



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Natalia Nogueira Coelho

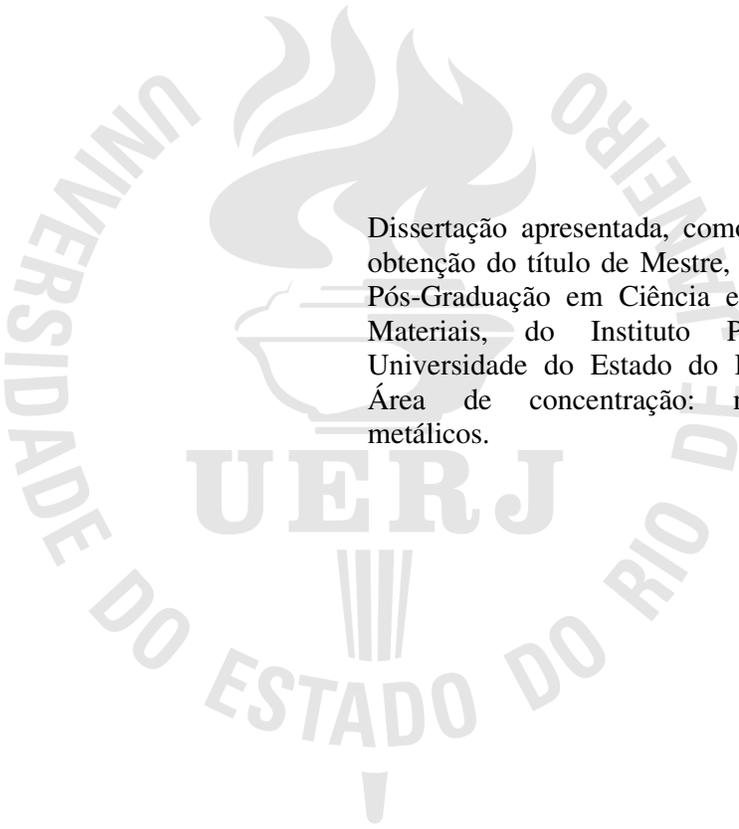
Estudo do envelhecimento de dutos de polietileno de alta densidade (PEAD)

Nova Friburgo

2018

Natalia Nogueira Coelho

Estudo do envelhecimento de dutos de polietileno de alta densidade (PEAD)



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: materiais não-metálicos.

Orientadores: Profa. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha
Prof. Dr. José Roberto D’Almeida

Nova Friburgo

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

C672 Coelho, Natalia Nogueira.
Estudo do envelhecimento de dutos de polietileno de alta densidade (PEAD) / Natalia Nogueira Coelho. - 2018. 103 f. : il.

Orientadores: Marisa Cristina Guimarães Rocha e José Roberto D'Almeida.

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polietileno – Teses. 2. Tubos – Teses. 3. Desgaste mecânico – Teses. 4. Termoplásticos - Propriedades mecânicas – Teses. 5. Compositos poliméricos - Teses. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. D'Almeida, José Roberto. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 678.742.2:620.17

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Natalia Nogueira Coelho

Estudo do envelhecimento de dutos de polietileno de alta densidade (PEAD)

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Área de concentração: materiais não-metálicos

Aprovada em ___ de _____ de 20__.

Banca examinadora:

Prof.^a Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha (Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. José Roberto D’Almeida (Co-Orientador)
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva
Petrobrás - CENPES

Prof. Dr. Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira
Instituto Politécnico - UERJ

Nova Friburgo

2018

DEDICATÓRIA

Aos meus amigos e família.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha família por estar presente em todos os momentos.

Aos meus amigos e namorado que contribuíram com apoio e motivação para realizar esse projeto.

Ao TECPOL por fornecer os equipamentos que tornaram possível a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Macromoléculas, pela realização dos ensaios de raios-X.

Ao Laboratório de Biomateriais do IPRJ/UERJ pela realização dos ensaios de DSC, TGA e FTIR.

À FAPERJ pela bolsa concedida para a realização dos meus estudos de mestrado.

A todos, que de alguma forma, me ajudaram na realização deste trabalho.

Em momentos de crise, só a imaginação é mais importante que o conhecimento.

Albert Eisnten

RESUMO

COELHO, Natalia Nogueira. *Estudo do envelhecimento de dutos de polietileno de alta densidade (PEAD)*. 2018. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2018.

O uso do polietileno como material de tubulação se deu a partir da década de 50 na América do Norte e desde então vem ganhando espaço no mercado. Entre os polietilenos utilizados, destaca-se o polietileno de alta densidade (PEAD). Apesar de suas excelentes propriedades, o PEAD pode ter seu tempo de uso limitado em muitas situações dependendo da sua área de aplicação. Conhecer os diferentes mecanismos que atuam sobre um material polimérico ajuda a prevenir e a controlar o modo e o momento de falha. O objetivo desse trabalho é a caracterização do Polietileno de Alta Densidade usado na fabricação de dutos, antes e após o envelhecimento, por ação do óleo LUBRAX OB 440, sob temperatura ambiente e na temperatura de 50°C, durante os intervalos de tempo de uma, três, seis e doze semanas. As propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaios mecânicos de tração e impacto. A caracterização das amostras também foi efetuada através de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), determinações de índice de fluidez (MFI), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), gravimetria e pela determinação da absorção de óleo pelas amostras durante o tempo de imersão. Os resultados obtidos demonstraram que a temperatura é uma variável que exerce influência significativa no processo de envelhecimento do polímero no óleo, visto que as propriedades mecânicas do PEAD envelhecido a temperatura ambiente, quase não sofreram variações durante o período de imersão. As amostras submetidas ao envelhecimento a 50°C, entretanto, apresentaram um aumento na resistência ao impacto e tendência a diminuição do módulo de elasticidade. O resultado dos ensaios de DSC das amostras envelhecidas mostrou que as amostras submetidas ao processo de envelhecimento em óleo apresentaram um aumento do índice de cristalinidade, independente da temperatura utilizada. Esse resultado foi corroborado pelo ensaio de DRX. A análise termogravimétrica, a gravimetria e o FTIR mostraram que o fenômeno de difusão do óleo na amostra é fortemente influenciado pela temperatura. As análises de FTIR para as amostras envelhecidas à temperatura ambiente e à temperatura de 50°C apresentaram um pico em 1377 cm⁻¹ correspondente à difusão do óleo LUBRAX na matriz polimérica. A microscopia eletrônica de varredura do PEAD envelhecido, mostrou o efeito mais acentuado do envelhecimento a 50°C, com a presença de buracos e regiões com rachaduras.

Palavras-Chave: Polietileno de alta densidade. Tubos. Envelhecimento. Temperatura. Óleo LUBRAX OB 440. Difusão.

ABSTRACT

COELHO, Natalia Nogueira. *Study of ageing pipelines, high density polyethylene (HDPE)*. 2018. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2018.

The use of polyethylene to produce pipes began in the 1950s, in North America, and since this time, it has been gaining market space, whether in the sanitation, oil and gas or mining industry. High-density polyethylene (HDPE) is the most used polyethylene grade for this application, because offers an excellent choice from both an economical and a technical point of view. However, despite its excellent properties, HDPE may have limited use time in many situations, depending on its area of application due to its low temperature resistance and contact with various fluids. The study of the ageing of this polymer in the different fluids becomes quite interesting, because the physical and chemical changes that can occur contribute to the reduction of the useful life of the parts in service. Knowing the different mechanisms that act on a polymeric material helps prevent and control the mode and time of failure. The objective of this work is the characterization of the High Density Polyethylene used in the production of pipelines, before and after aging, by the action of LUBRAX OB 440 oil, at room temperature and at 50 °C, during the time intervals of one, three, six and twelve weeks, respectively. The mechanical properties in tensile and impact mode were evaluated by using standard tests. The samples were also characterized by infrared spectroscopy (FTIR), melt flow index (MFI) determinations, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), gravimetry and oil absorption determinations. The results showed that the temperature exerts a significant influence on the aging process of the polymer in the oil, since the mechanical properties of the HDPE aged at room temperature did not change during the immersion period. The samples submitted to aging at 50 °C, however, showed an increase in the impact strength and a trend to decrease the modulus of elasticity. The results of the DSC tests of the aged samples showed that the samples submitted to the aging process in oil showed an increase in the crystallinity degree, regardless of the temperature used. This result was corroborated by the obtained XRD data. The thermogravimetric analysis, gravimetry and FTIR showed that the diffusion phenomenon of the oil in the sample is strongly influenced by temperature. The FTIR analysis for samples aged at room temperature and at 50 °C showed a peak at 1377 cm⁻¹ corresponding to the diffusion of LUBRAX oil in the polymer matrix. Scanning electron microscopy of the samples showed that the most pronounced effect of aging occurred at 50 °C, with the presence of holes and regions with cracks in the micrographs.

Keywords: High-density polyethylene. Pipes. Ageing. Temperature. Oil. Diffusion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da polimerização do polietileno	17
Figura 2 - Tipos de ramificação presentes no PELBD e no PEBD	19
Figura 3 - Estrutura do PEAD	21
Figura 4 - Mercado de tubulações de PEAD no Brasil	25
Figura 5 - Representação da difusão de um líquido em um polímero	30
Figura 6 - Reações de radicais livres do polietileno	33
Figura 7 - Ciclo de oxidação do polietileno	34
Figura 8 - Representação esquemática da etapa de iniciação da fotooxidação	35
Figura 9 - Tubo de PEAD	42
Figura 10 - Serra ACRA usada para cortar o tubo de PEAD	44
Figura 11 - Amostras retangulares obtidas dos segmentos do tubo.....	45
Figura 12 - Fresadora Roland para usinagem dos corpos de prova.....	45
Figura 13 - Corpos de prova para os ensaios mecânicos	46
Figura 14 - Prensa hidráulica CARVER	47
Figura 15 - Corpos de prova para o ensaio de gravimetria	47
Figura 16 - Corpo de prova para Difração de raios x	48
Figura 17 - Corpos de prova imersos em óleo.....	49
Figura 18 - Envelhecimento a temperatura ambiente	49
Figura 19 - Envelhecimento na estufa a 50°C.....	50
Figura 20 - Limpeza e secagem dos corpos de prova	50
Figura 21 - Plastômetro de extrusão	52
Figura 22 - Máquina de Ensaio universais	53
Figura 23 - Máquina de ensaio de impacto	54
Figura 24 - Corpo de prova sendo seco em papel absorvente	55
Figura 25 - Dessecador DRY BOX empregado para condicionamento das amostras.....	55
Figura 26 - PerkinElmer STA 6000.....	56
Figura 27 - PerkinElmer Frontier.....	57
Figura 28 - Microscópio eletrônico de varredura de bancada (TM 3000)	58
Figura 29 - Índice de fluidez do PEAD antes e após o envelhecimento.....	60
Figura 30 - Resistência ao impacto do PEAD antes e após o envelhecimento	63
Figura 31 - Módulo de elasticidade do PEAD antes e após o envelhecimento.....	65

Figura 32 - Tensão de escoamento do PEAD antes e após o envelhecimento	66
Figura 33 - Curva DSC para o PEAD não envelhecido	69
Figura 34 - Curva DSC para o PEAD envelhecido a temperatura ambiente	69
Figura 35 - Curva DSC para o PEAD envelhecido a temperatura de 50°C	69
Figura 36 - Curvas de TG e DTG do PEAD não envelhecido	72
Figura 37 - Curvas TG do PEAD antes e após o envelhecimento a temperatura ambiente.....	72
Figura 38 - Curvas TG do PEAD antes e após o envelhecimento a temperatura de 50°C	72
Figura 39 - Espectro FTIR do PEAD não envelhecido.....	74
Figura 40 - Espectro do PEAD com 12 semanas de envelhecimento a temperatura ambiente e a temperatura de 50°C.....	75
Figura 41 - Curvas gravimétricas do PEAD imerso no óleo LUBRAX OB 440 por um período de 12 semanas a temperatura ambiente e a 50°C	76
Figura 42 - Difractogramas de raios X do PEAD não envelhecido e envelhecido por 12 semanas a temperatura ambiente e a 50°C.....	78
Figura 43 - Difração de Raios X para o Polietileno.....	79
Figura 44 - Micrografia das amostras do PEAD antes e após o envelhecimento.....	81
Figura 45 - Curva DSC para PEAD não envelhecido.....	90
Figura 46 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 1 semana a temperatura ambiente.....	90
Figura 47 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 3 semanas a temperatura ambiente	91
Figura 48 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 6 semanas a temperatura ambiente	91
Figura 49 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura ambiente ...	92
Figura 50 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 1 semana a temperatura de 50°C	92
Figura 51 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 3 semanas a temperatura de 50°C.....	93
Figura 52 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 6 semanas a temperatura de 50°C.....	93
Figura 53 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura de 50°C.....	94
Figura 54 - TGA do PEAD não envelhecido	95
Figura 55 - PEAD envelhecido por 1 semana a temperatura ambiente	95
Figura 56 - PEAD envelhecido por 3 semanas a temperatura ambiente.....	95
Figura 57 - PEAD envelhecido por 6 semanas a temperatura ambiente.....	96
Figura 58 - PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura ambiente.....	96
Figura 59 - PEAD envelhecido por 1 semana a temperatura de 50°C.....	96
Figura 60 - PEAD envelhecido por 3 semanas a temperatura de 50°C	97
Figura 61 - PEAD envelhecido por 6 semanas a temperatura de 50°C	97
Figura 62 - PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura de 50°C	97

Figura 63 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 1 semana a temperatura ambiente.....	98
Figura 64 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 3 semanas a temperatura ambiente	98
Figura 65 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 6 semanas a temperatura ambiente	99
Figura 66 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura ambiente ..	99
Figura 67 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 1 semana a temperatura de 50°C	100
Figura 68 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 3 semanas a temperatura de 50°C..	100
Figura 69 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 6 semanas a temperatura de 50°C...	101
Figura 70 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura de 50°C.	101
Figura 71 - Espectro FTIR do óleo LUBRAX	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais propriedades dos diferentes tipos de polietileno	20
Tabela 2 - Propriedades do PEAD	22
Tabela 3 - Propriedades do tubo de PEAD fornecidas pelo fabricante.....	42
Tabela 4 - Propriedades do LUBRAX OB 440 fornecidas pelo fabricante	43
Tabela 5 - Identificação das amostras estudadas	59
Tabela 6 - Índice de fluidez do PEAD antes e após o envelhecimento	60
Tabela 7 - Resistência ao impacto do PEAD antes e após o envelhecimento.....	62
Tabela 8 - Propriedades mecânicas em tração do PEAD antes e após o envelhecimento	64
Tabela 9 - Propriedades térmicas do PEAD antes e após o envelhecimento	68
Tabela 10 - Termogravimetria do PEAD antes e após o envelhecimento	71
Tabela 11 - Grau de cristalinidade obtido por Raios X para o PEAD não envelhecido e envelhecido por 12 semanas a temperatura ambiente e a temperatura de 50°C .	80

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.1	Polietileno	16
1.2	Polietileno de Alta Densidade (PEAD)	19
1.3	Uso de polietilenos em tubulações	22
1.4	Envelhecimento	26
1.5	Tipos de processos de degradação do polietileno	28
1.5.1	<u>Degradação térmica</u>	28
1.5.2	<u>Degradação mecânica</u>	28
1.5.3	<u>Degradação química</u>	29
1.5.3.1	Solvólise	29
1.5.3.2	Oxidação	31
1.5.4	<u>Termo – oxidação</u>	32
1.5.5	<u>Fotodegradação/ Foto-oxidação</u>	34
1.6	Estudos de envelhecimento no polietileno	36
2	METODOLOGIA	41
2.1	Materiais	41
2.1.1	<u>Polietileno de Alta Densidade</u>	41
2.1.2	<u>Óleo LUBRAX OB 440</u>	43
2.2	Fabricação dos corpos de prova (CP)	43
2.2.1	<u>Preparação dos corpos de prova para os ensaios de tração e impacto</u>	43
2.2.2	<u>Corpos de prova para avaliação do envelhecimento por gravimetria</u>	46
2.2.3	<u>Corpos de prova para microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	47
2.2.4	<u>Corpos de prova para Difração de Raios X</u>	47
2.3	Método de envelhecimento	48
2.4	Caracterização antes e após o envelhecimento	50
2.4.1	<u>Índice de Fluidez (MFI)</u>	50
2.4.2	<u>Resistência à tração</u>	51

2.4.3	<u>Resistência ao impacto</u>	52
2.4.4	<u>Avaliação do envelhecimento por gravimetria</u>	53
2.4.5	<u>Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Análise termogravimétrica (TGA)</u>	55
2.4.6	<u>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</u>	56
2.4.7	<u>Difração de Raios X</u>	57
2.4.8	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	57
3	ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	58
3.1	Índice de Fluidez (MFI)	58
3.2	Propriedades mecânicas	61
3.2.1	<u>Propriedades mecânicas de Impacto</u>	61
3.2.2	<u>Propriedades Mecânicas em Tração</u>	63
3.3	Propriedades térmicas	66
3.3.1	<u>Propriedades térmicas obtidas através da Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</u>	67
3.3.2	<u>Análise termogravimétrica (TGA)</u>	70
3.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	73
3.5	Gravimetria	75
3.6	Difração de Raios X	77
3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	79
	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE A – Curvas TGA para o PEAD não envelhecido e envelhecido à 50°C e à temperatura ambiente	88
	APÊNDICE B – Curvas TGA para o PEAD não envelhecido e envelhecido à 50°C e à temperatura ambiente.....	93
	APÊNDICE C - Espectros FTIR do PEAD envelhecido e do óleo LUBRAX	96

INTRODUÇÃO

A utilização de polímeros em tubulações industriais cresce de forma considerável. O emprego desses materiais vem aumentando muito nos últimos anos, especialmente como substitutos para os metais não ferrosos e aços inoxidáveis (TELLES, 2001; BECERRA, 2015). Utilizados no mundo todo, os polímeros ocupam fatias crescentes de mercado devido a sua versatilidade, baixo custo, conformação em geometrias complexas, baixa densidade, alta resistência química e boa resistência mecânica (CALLISTER, 2008). Além disso, o aumento permanente dos preços dos materiais metálicos, a constante melhoria dos plásticos e o baixo custo de fabricação tendem a expandir ainda mais o uso dos materiais poliméricos (TELLES, 2001; BECERRA, 2015).

Os materiais poliméricos mais comumente utilizados em tubulações são o polietileno, o poli(cloreto de vinila) (PVC), o terpolímero (acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS), os hidrocarbonetos fluorados, a resina epóxi e os poliésteres fenólicos (TELLES, 2001). Entre os polímeros utilizados, destaca-se o polietileno de alta densidade (PEAD), que proporciona uma excelente escolha tanto do ponto de vista econômico, quanto do ponto de vista técnico (BECERRA, 2015).

O uso do polietileno como material de tubulação se deu a partir da década de 50 na América do Norte. No início, os tubos foram utilizados para aplicações industriais e em seguida para transporte de água em zonas rurais. Essas tubulações mais tarde chegaram a indústria de petróleo devido a sua flexibilidade, resistência, leveza e alta resistência a corrosão (PLASTICS PIPE INSTITUTE®, 2009). O PEAD é o material mais utilizado na indústria de óleo e gás dos Estados Unidos, onde cerca de 95% das novas tubulações são deste polímero. Já no mercado distribuidor de água, ocupa cerca de 65% (VIEBEN et al., 2009).

Apesar de suas excelentes propriedades, o PEAD pode ter sua vida útil limitada em muitas situações dependendo da sua área de aplicação, devido a sua baixa resistência a temperatura e emprego de fluidos diversos que podem contribuir e acelerar sua degradação. O emprego dos dutos a base desse polímero, também apresenta alguns problemas, como inchamento e microfissuras, especialmente na distribuição de álcool, óleo e outros combustíveis (TORRES, 2007, TORRES, 2010).

No processo de degradação desses dutos, os fatores que mais influenciam são: radiação ultravioleta (UV), temperatura, ação dos fluidos ou gases que são transportados, esforços mecânicos ou a pressão interna dos dutos e a umidade. Além do que, esses dutos são

fabricados para serem expostos por longos períodos de tempo aos fatores listados anteriormente, o que pode danificar o material (BECERRA, 2015). Assim, o envelhecimento em um polímero é qualquer processo degradativo provocado pela interação do material com um ambiente físico ou químico (TORRES, 2007; DEL CARPIO, 2009; BORRELLY, 2002).

O envelhecimento na maioria das vezes é sinônimo de degradação. Geralmente o termo degradação é utilizado apenas para reações que levam à redução do grau de polimerização, conservando basicamente a estrutura química original. A perda de propriedades devido a efeitos ambientais que modificam a estrutura ou o grau de polimerização é denominada de envelhecimento (GONZÁLEZ-PROLONGO, 1997). As mudanças provocadas pelo envelhecimento em um polímero podem ser observadas em propriedades de engenharia, como a força e a tenacidade, em características físicas, como a densidade, ou em características químicas, como a reatividade para produtos químicos agressivos (WHITE, 2006).

No âmbito industrial, esse assunto é bastante interessante, pois as mudanças físicas e químicas contribuem para a diminuição da vida útil de uma peça em serviço. Conhecer os diferentes mecanismos que atuam sobre um material polimérico ajuda a prevenir e a controlar o modo e o momento de falha (TORRES, 2010). Assim, vários estudos vêm sendo realizados para controlar o tempo de vida útil de materiais poliméricos. Diante disso, diversos grupos de pesquisa têm avaliado o efeito da influência do envelhecimento acelerado. Muitos desses projetos se referem ao envelhecimento ao ar, onde a fotodegradação é o principal foco. Porém, a técnica mais comum para o estudo do envelhecimento é utilizando temperaturas elevadas.

Tucunduva (2017) realizou um estudo sobre a caracterização de tubos de polietileno de alta densidade antes e após o envelhecimento em água. As amostras de polietileno a temperatura ambiente sofreram aumento em sua rigidez, aumentaram sua resiliência e reduziram sua resistência ao impacto, ao escoamento e ao amortecimento. Já as amostras de PEAD envelhecidas a 70°C apresentaram uma redução na sua rigidez e na sua tensão de escoamento, no entanto, houve aumento na sua resistência ao impacto e na sua resiliência.

Becerra (2015) avaliou a influência das condições e meios de envelhecimento nas propriedades mecânicas, térmicas, estruturais e químicas do PEAD. Os resultados encontrados nos ensaios de tração e fluência após o envelhecimento em água e óleo foram fortemente influenciados pela pressão, temperatura e tempo de imersão, sendo muito semelhantes os resultados encontrados em óleo e água. A análise dos espectros de FTIR e Raman mostraram a formação de novos compostos gerados no PEAD, dependendo dos diferentes meios de

envelhecimento impostos. O aparecimento desses novos compostos provoca variações no desempenho térmico e mecânico do PEAD dependendo do meio e das condições impostas. Os resultados de FTIR e Raman foram justificados e corroborados pelos ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Índice de Fluidez (MFI) e Difração de Raios X. Os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Óptica, mostraram que dependendo do meio de exposição foram observados sinais de degradação na superfície do material, como: pequenas trincas, desgaste nas bordas, regiões heterogêneas e erosão, que colaboraram nas mudanças das propriedades mecânicas do polímero.

Torres (2007) efetuou o estudo físico químico do envelhecimento do polietileno de alta densidade em contato com Diesel e Marcol®. A caracterização do PEAD e dos fluidos foi realizada para elucidar as interações do polímero com os fluidos. O ensaio de gravimetria em conjunto com a análise termogravimétrica (TGA) possibilitou verificar a difusão do fluido no polímero. As consequências mecânicas do envelhecimento em cada fluido foram muito diferentes. Quando o polímero foi imerso no Marcol®, inchou ligeiramente, apresentou maior flexibilidade e foi mais suscetível ao fenômeno de fluência. Quando o PEAD foi colocado em contato com o Diesel, sofreu inicialmente o fenômeno de plastificação. Porém, a perda de cadeias de baixo peso molecular induziu a rigidez progressiva do material.

Estudos têm sido efetuados com o objetivo de estudar o envelhecimento de tubos de polietileno de alta densidade com óleo LUBRAX OB 440. Os espectros de FTIR de PEAD envelhecidos nesse óleo apresentaram a formação de novos compostos. O aparecimento desses novos compostos acarretaram em variações no desempenho mecânico e térmico do PEAD. Há, entretanto, a necessidade de obtenção de mais dados de forma a se obter maior compreensão do tema.

Objetivo

O objetivo deste trabalho é avaliar o envelhecimento de tubos de polietileno de alta densidade em contato o óleo LUBRAX OB 440 utilizando uma ampla variedade de técnicas de caracterização. Com esse objetivo, as propriedades dos tubos foram avaliadas após a imersão dos corpos de prova nas temperaturas ambiente e a 50°C durante os intervalos de tempo de uma, três, seis e doze semanas. As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios mecânicos de tração e impacto. Em adição outras técnicas de caracterização como: a

espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), índice de fluidez (MFI), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de Raios-x (DRX) e de gravimetria foram também efetuadas.

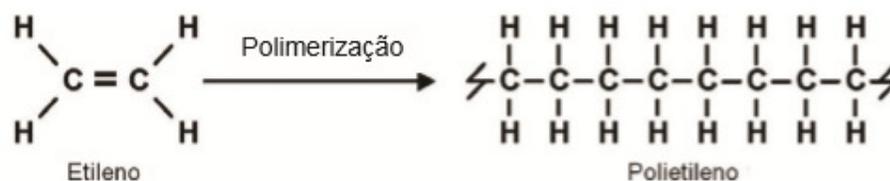
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Polietileno

As poliolefinas constituem aproximadamente 60% da demanda de termoplásticos no mundo devido a sua gama de aplicações e propriedades interessantes. No Brasil, o mercado das poliolefinas representa 65%, do qual 43% é representado pelos polietilenos. O polietileno é um dos polímeros mais utilizados atualmente devido ao baixo custo e facilidade de processamento (COUTINHO et al., 2003; DOMÍGUEZ, 2009; BECERRA, 2015).

O polietileno é um polímero termoplástico sintético, semicristalino, quimicamente inerte, normalmente branco e opaco e que possui a estrutura mais simples conhecida. É derivado do etileno (C_2H_4) e só possui carbono e oxigênio na sua composição (Figura 1). Esse monômero é simétrico, pequeno e plano. As lamelas desse polímero são planares e perpendiculares ao plano da cadeia principal e são dobradas em zig-zag. Suas propriedades dependem diretamente da sua estrutura molecular, ou seja, são dependentes da quantidade relativa das fases cristalinas e amorfas, do seu tamanho, orientação e forma existentes no polímero (CALLISTER, 2002; BECERRA, 2015).

Figura 1 - Representação da polimerização do polietileno



Fonte: BECERRA, 2015.

Reprojetado em função da globalização, o polietileno ganhou novo perfil em volume e quantidade, e com isso o mercado brasileiro passou a ter maiores ofertas e “grades” com melhores desempenhos e produtividade para a indústria de transformação. Os principais tipos de polietileno se diferenciam pela presença de ramificações na cadeia polimérica. As ramificações podem ser formadas pelos diferentes tipos de polimerização (COUTINHO et al., 2003).

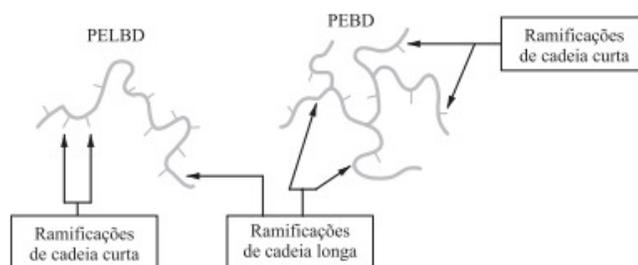
No início, somente o polietileno de baixa densidade (PEBD) era produzido comercialmente. Esse polímero é altamente ramificado, produzido via radicais livres e seu processo demanda altas pressões. A presença de ramificações longas e curtas influenciam as propriedades desse material, reduzindo a sua viscosidade, seu grau de cristalinidade e a sua temperatura de transição vítrea. Com o surgimento dos catalizadores Ziegler- Natta mais tarde, o polietileno produzido dessa forma, apresentou-se praticamente sem ramificações. Assim, o polietileno de alta densidade (PEAD) apresenta elevado grau de cristalinidade, temperaturas de fusão e transição vítrea maiores do que as do PEBD, em decorrência do baixo teor de ramificações. As suas propriedades mecânicas também são superiores ao polietileno de baixa densidade (COUTINHO et al., 2003).

A partir de então, outros tipos de polietileno foram sintetizados sempre buscando melhores propriedades. Cinco tipos diferentes de polietileno são produzidos dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado (COUTINHO et al., 2003). Dessa forma, há no mercado:

- a) Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE);
- b) Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE);
- c) Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE);
- d) Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE);
- e) Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE).

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) se difere por ser um copolímero de etileno com uma α -oleofina. Sua polimerização é catalisada por metais de transição a temperaturas e pressões baixas. O PELBD possui estrutura molecular de cadeias lineares e ramificações curtas. Sua distribuição de peso molecular é estreita quando comparada com o PEBD (COUTINHO et al., 2003). A Figura 2, apresenta os tipos de ramificação presentes no PELBD e no PEBD.

Figura 2 - Tipos de ramificação presentes no PELBD e no PEBD



Fonte: COUTINHO et al., 2003.

As ramificações de cadeia curta têm influência no PEBD e no PELBD, atuando sobre a morfologia e algumas propriedades físicas, como: rigidez, densidade, resistência a tração e dureza. A estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impossibilita o arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Já no PEBD, as ramificações de cadeia longa apresentam um efeito mais acentuado sobre a reologia do fundido devido ao aumento de entrelaçamentos e redução do tamanho molecular (COUTINHO et al., 2003).

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é sintetizado na presença de um catalizador Ziegler-Natta semelhante ao utilizado na síntese do PEAD convencional. A temperatura não ultrapassa os 200°C e a pressão utilizada é baixa. O sistema catalítico empregado é um catalisador sólido, constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e utiliza como co-catalisador um trialquilalumínio. A sua estrutura química se assemelha ao PEAD, sendo ambos de cadeia linear. A elevada massa do PEUAPM confere a esse polímero melhores propriedades físicas (COUTINHO et al., 2003).

O polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) é um copolímero de etileno e 1-octeno com teores maiores que 20% em massa de comonômero. É sintetizado na presença de catalisadores metalocênicos. Esse tipo de catalisador, quando empregado na polimerização do eteno, apresenta alta capacidade de incorporação de comonômeros α -olefínicos na cadeia polimérica. Por causa deste comportamento, esse catalisador dá origem a homopolímeros de etileno com ramificações longas. É um polietileno com densidade aproximadamente igual a 0,865 g/cm³ e oferece maior resistência, maior flexibilidade e melhores propriedades ópticas que o PELBD. O PEUBD é muito utilizado como resina modificadora do PEAD e do PEBD. A adição de PEUBD a esses polietilenos melhora a resistência ao impacto, flexibilidade e a resistência ao rasgamento desses polímeros (COUTINHO et al., 2003).

As principais propriedades dos diferentes tipos de polietileno podem ser encontradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais propriedades dos diferentes tipos de polietileno

Tipo	Peso Molecular	Massa Específica (g/cm ³)	Tm (°C)	Tg (°C)	Cristalinidade (%)
PEBD	5000	0,92/0,94	109/125	-20/-30	Até 60
PEAD	200000	0,94/0,97	130/135	-100/-125	Até 95
PELBD	-	0,92/0,94	120/130	-	-
PEUAPM	3000000/6000000	0,93/0,94	135	-100/-125	45
PEUBD	-	0,865	-	-	-

Fonte: FERREIRA, 2007.

1.2 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

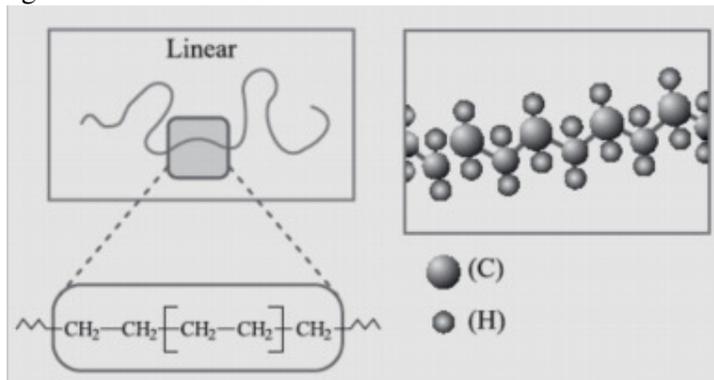
Em 1953, Ziegler e seus colaboradores descobriram que a combinação de certos compostos de metais de transição e compostos organometálicos conseguiram polimerizar o etileno a baixas pressões e temperaturas e dessa forma, desenvolveram o polietileno de alta densidade (PEAD) (SILVA, 2012). Sob a ação dos catalizadores Ziegler-Natta, a polimerização acontece sob pressões de etileno na faixa de 10 a 15 atm e em temperaturas na faixa de 20 a 80°C em meio de hidrocarbonetos parafínicos, na presença de um composto alquil-alumínio e um sal de Ni, CO, Ti ou Zr. Esses iniciadores são ativos o suficiente para permitir que ocorra a reação, inclusive, a temperaturas abaixo de 100°C e a pressão atmosférica. Em produção industrial, o peso molecular do polímero é controlado na faixa de 50 a 100 mil (Mn) por processo de transferência de cadeia, geralmente com hidrogênio (COUTINHO et al., 2003).

Há ainda outros processos que empregam outros catalisadores, tais como o processo Phillips, que utiliza um catalizador a base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina e o processo da *Standard Oil of Indiana*, que usa óxido de níquel suportado em carvão (COUTINHO et al., 2003).

O polietileno de alta densidade é o polímero mais próximo quimicamente, em sua estrutura molecular, ao polietileno puro. Sua cadeia principal quase não possui ramificações e defeitos, o que atribui a esse polímero um alto grau de cristalinidade (acima de 90%). O PEAD contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal

(Figura 3), assim as moléculas conseguem se organizar, porque existem poucas restrições para o alinhamento das cadeias. O empacotamento e alinhamento das cadeias moleculares ocorrem onde as forças de van der Waals conseguem agir mais intensamente para produzir um arranjo atômico ordenado (COUTINHO et al., 2003).

Figura 3 - Estrutura do PEAD



Fonte: COUTINHO et al., 2003.

A temperatura de fusão cristalina do PEAD é próxima dos 132°C e sua temperatura de transição vítrea é aproximadamente -90°C. A sua densidade é em torno de 0,96 g/cm³ e seu peso molecular numérico médio se encontra na faixa de 50 a 250 mil (COUTINHO et al., 2003; BECERRA, 2015).

Assim como os outros polietilenos, o PEAD é um polímero termoplástico, que funde por aquecimento e se solidifica por resfriamento em um processo reversível (COUTINHO et al., 2003).

As propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pelo peso molecular. Já as propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pelo peso molecular, pelo teor de ramificações, pela estrutura morfológica e pela orientação. O peso molecular influencia as propriedades desse polímero principalmente pelo efeito que exerce na cinética de cristalização, cristalização final e no caráter morfológico da amostra. O efeito do peso molecular vai depender da extensão. O PEAD de baixa massa molar é frágil e quebra em baixas deformações, sem desenvolver pescoço no ensaio de tração. Já no PEAD comercial, com peso molecular na faixa de 80.000 a 1.200.000, sempre ocorre a formação de “pescoço”. O peso molecular também influencia na resistência ao impacto. As amostras que possuem baixo peso molecular são frágeis, enquanto as que possuem peso molecular na faixa de 5×10^5 a 10^6 apresentam a resistência ao impacto bastante alta (COUTINHO et al., 2003).

O aumento no teor de ramificações diminui a cristalinidade e é acompanhado por mudanças significativas nas características mecânicas, visto que provoca o aumento do alongamento na ruptura e redução da resistência a tração (COUTINHO et al., 2003). A Tabela a seguir, apresenta algumas características mecânicas do polietileno de alta densidade.

Tabela 2 - Propriedades do PEAD

	Propriedade
Módulo de flexão (MPa)	1000 – 1551
Módulo de tensão (MPa)	1069 – 1379
Limite elástico (MPa)	18 – 31
Limite de ruptura (MPa)	22 – 31
Alongamento (%)	10 – 1500

Fonte: PEACOCK, 2010.

O PEAD geralmente apresenta baixa reatividade química. As regiões mais reativas das moléculas deste polímero são as duplas ligações finais e as ligações terciárias em ramificações. É estável em soluções alcalinas, salinas e ácidos orgânicos (COUTINHO et al., 2003).

O polietileno de alta densidade não é solúvel em nenhum solvente conhecido a temperatura ambiente. No entanto, alguns solventes apolares podem provocar inchamento. O PEAD é relativamente resistente ao calor. Processos químicos a altas temperaturas, em meios inertes ou no vácuo, resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Em temperaturas mais altas, o oxigênio ataca o polímero, reduzindo o seu peso molecular. Sob baixas temperaturas pode ocorrer a degradação foto-oxidativa, principalmente com a luz de comprimento de onda (λ) < 400 nm (COUTINHO et al., 2003).

Esse polímero apresenta grande aceitação na indústria por apresentar elevada rigidez, resistência ao impacto, fluência, abrasão e ao tensofissuramento sob tensão química e ambiental. É o polietileno que apresenta a maior demanda mundial e seus produtos podem ser fabricados através dos processos de extrusão, sopro e injeção (MARCONDES, 2016; COUTINHO et al., 2003).

No processo de extrusão, é utilizado no revestimento de tubulações metálicas e tubos para rede de distribuição de gás, além de isolamentos de fios telefônicos, sacolas de lixo e supermercados. Através do processo de sopro são obtidos tanques de combustíveis, bombonas, tambores para produtos químicos e óleos lubrificantes. E por último, através do

processo de injeção, o PEAD é amplamente utilizado para fabricação de brinquedos, potes e baldes (MARCONDES, 2016; COUTINHO et al., 2003).

Atualmente, os materiais poliméricos vêm ganhando destaque na produção de tubos. Os polímeros vêm substituindo cada vez mais o aço, porque além de apresentar perda de pressão devido a rugosidade interna, o aço apresenta problemas com corrosão. Entre os materiais poliméricos, o polietileno é um dos mais desenvolvidos para esta aplicação. A grande produção de tubos de PEAD se deve fundamentalmente a perfeita combinação de baixo custo, grande durabilidade e facilidade de instalação e manutenção (TUCUNDUVA, 2015).

1.3 Uso de polietilenos em tubulações

A utilização de polímeros em tubulações industriais cresce de forma considerável. O emprego desses materiais vem aumentando muito nos últimos anos, especialmente como substituto para os metais não ferrosos e aços inoxidáveis. O aumento permanente dos preços dos materiais metálicos e a constante melhoria dos plásticos tendem a expandir ainda mais o uso dos materiais poliméricos (TELLES, 2001; BECERRA, 2015).

Em geral, os materiais plásticos apresentam inúmeras vantagens (TELLES, 2001), como:

- a) Pouco peso, densidade na faixa de 0,9 a 2,2;
- b) Alta resistência à corrosão;
- c) Custo bem mais baixo, se comparado a outros materiais com resistência a corrosão equivalente, como aços inoxidáveis, ligas de níquel e titânio;
- d) Coeficiente de atrito muito baixo;
- e) Facilidades de fabricação e de manuseio;
- f) Baixa condutividade térmica e elétrica;
- g) Cor própria e permanente que dispensa pintura, permite que adotem códigos de cores para identificar as tubulações.

Os polímeros apresentam um comportamento completamente diferente dos metais quanto à corrosão. Nos polímeros é raro que aconteça a corrosão lenta e progressiva, características dos materiais metálicos. Por esse motivo, ou o plástico resiste

indeterminadamente ao ambiente corrosivo ou é rapidamente atacado e destruído, não tendo sentido a sua aplicação. A destruição dos plásticos ocorre por dissolução ou reação química direta (TELLES, 2001).

Os materiais plásticos mais importantes para as tubulações são o polietileno, o poli(cloreto de vinila) (PVC), o terpolímero (acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS), os hidrocarbonetos fluorados, a resina epóxi e os poliésteres fenólicos. Dentre os materiais citados, o polietileno se destaca por ser o mais leve, o mais barato e possuir excelente resistência mecânica aos ácidos minerais, aos álcalis e aos sais (TELLES, 2001).

O uso do polietileno como material de tubulação se deu a partir de meados da década de 50 na América do Norte. No início, foi utilizado para aplicações industriais e em seguida para transporte de água em zonas rurais. Posteriormente, as tubulações de PE chegaram a indústria de petróleo devido a sua flexibilidade, resistência e leveza. O sucesso dos tubos de polietileno nessas instalações, fizeram com que sua utilização na distribuição de gás natural fosse bem aceita, pois um material livre de corrosão poderia assegurar uma instalação livre de vazamentos (PLASTICS PIPE INSTITUTE®, 2009).

Nos últimos 50 anos ocorreu uma evolução significativa nas propriedades das tubulações de polietileno desde a sua introdução no transporte de água nos Estados Unidos. O avanço crescente na ciência e engenharia de materiais, os aditivos utilizados para melhorar a resistência aos raios UV e a produção dos tubos através da extrusão tornaram os materiais de hoje muito diferentes daqueles de meio século atrás (OLIPHANT, CONRAD, CHUNG, 2011; LUCAS, 2015). Com isso, as tubulações de polietileno se tornaram um material de escolha para muitas aplicações que se beneficiam de sua combinação única de propriedades (ASTM STP 1093, 1990).

Na Europa, por exemplo, a participação de tubos pressurizados de PEAD nas redes, ramais, adutoras de água e esgotos cresce de maneira notável (MARCONDES, 2016; ASTM STP 1093, 1990). Nas adutoras e centros de captação de água, que possuem tubos com diâmetros externos de até 2000 mm, o PEAD vem substituindo as tubulações de ferro e aço que anteriormente dominavam este mercado. O custo das tubulações comparado com os materiais tradicionais apresenta vantagens imediatas (MARCONDES, 2016).

O polietileno (PE) apresenta uma boa inércia química tanto para o ambiente externo, como para o contato direto com o gás natural. Testes extensivos e mais de 45 anos de experiência de campo bem-sucedidas confirmam que a resistência a longo prazo do polietileno não é afetada pelo gás natural e seus constituintes (PLASTIC PIPE INSTITUTE®, 2013). Praticamente todas as novas redes de distribuição de gás utilizam o polietileno nos

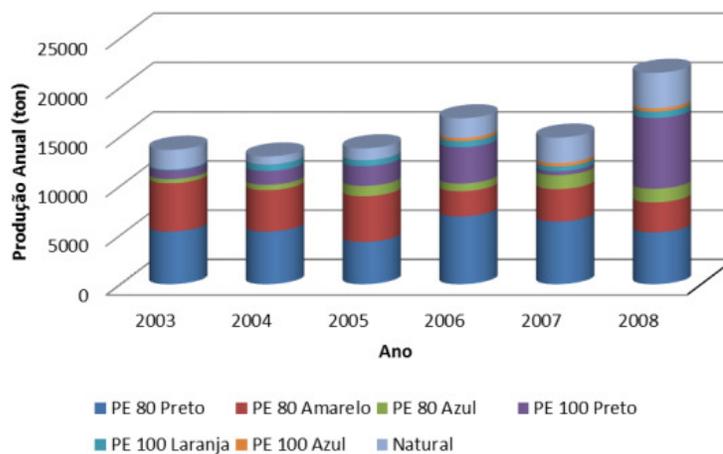
grandes centros urbanos do mundo. Isso ocorre devido a facilidade de instalação de tubos de PEAD sem a necessidade de aberturas de vala. Isso proporciona recuperação de antigas redes de forma rápida, econômica e segura (ABPE, 2012).

O crescimento da venda de tubulações de PEAD pode ser percebido em vários lugares do mundo, principalmente pela combinação perfeita de baixo custo, grande durabilidade e fácil instalação (DOMÍGUEZ, 2009).

O PEAD é o material mais utilizado na indústria de óleo e gás dos Estados Unidos, onde cerca de 95% das novas tubulações são produzidas a partir deste polímero. Já no mercado distribuidor de água, ocupa cerca de 65% (VIEBEN et al., 2009).

No Brasil, a situação não é muito diferente. No ano de 2008, a produção de tubos lisos de polietileno passou das 20000 toneladas. A Figura 4, mostra o mercado de tubulações de PEAD no Brasil de 2003 a 2008 (MARCONDES, 2016).

Figura 4 - Mercado de tubulações de PEAD no Brasil



Fonte: MARCONDES, 2016.

Além das tubulações de polietileno, o revestimento de tubulações metálicas com poliolefinas vêm sendo muito utilizado. Os tubos com revestimento são empregados quando não é possível a utilização de tubos plásticos maciços devido ao diâmetro, pressão ou condições de segurança exigidas. Assim, quando os polímeros são utilizados como material de revestimento, aproveita-se a sua resistência química, sendo empregados em tubulações para transporte de ácidos, álcalis, soluções salinas e outros produtos químicos agressivos. O revestimento também é utilizado quando a pureza do fluido transportado é necessária, como acontece com produtos alimentícios, farmacêuticos e água deionizada (TELLES, 2001;

SAMIMI, ZARINABADI, 2012). A combinação de aço e materiais poliméricos, como o polietileno, resulta em tubos fortes, duráveis, resistentes a corrosão e com uma parede lisa interna (KHATRI et al., 2015).

Os materiais mais utilizados nas tubulações de polietileno são o PE 100 e o PE 80 (BECERRA, 2015). A norma ABNT NBR 15802 para projeto de tubulações informa que essas tubulações são projetadas para terem uma vida útil de 50 anos (ABNT NBR 15802, 2010). Porém, projetistas e usuários de tubulações desejam saber como e sob quais condições a vida útil da tubulação de PE pode ser limitada por algum mecanismo análogo à corrosão dos metais. Além disso, é necessário saber como selecionar e especificar um sistema durável. Enquanto a maioria das tubulações de polietileno instaladas há mais de 5 décadas não apresentaram nenhum tipo de problema, outras apresentaram falhas em serviço como resultado do envelhecimento (ASTM STP 1093, 1990).

1.4 Envelhecimento

O envelhecimento em um polímero é qualquer processo degradativo provocado pela interação do material com um ambiente físico ou químico (temperatura, radiação, poluentes, umidade, etc) (TORRES, 2007; DEL CARPIO, 2009; BORRELLY, 2002). O termo envelhecimento é muito utilizado na ciência e engenharia de polímeros, quando as propriedades dos materiais poliméricos mudam ao longo de um período de tempo. As mudanças podem ser observadas em propriedades de engenharia, como a força e a tenacidade, em características físicas, como a densidade, ou em características químicas, como a reatividade para produtos químicos agressivos (WHITE, 2006).

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (1996), o envelhecimento em um material polimérico ocorre durante um período de tempo especificado e geralmente resulta em mudanças em sua estrutura física e/ou química e em valores das propriedades do material.

Esse tema vem sendo muito estudado, já que o envelhecimento pode diminuir a vida de um material, alterando suas propriedades, podendo ocasionar verdadeiras tragédias (TORRES, 2007; DEL CARPIO, 2009).

Assim, o envelhecimento dos polímeros é as vezes sinônimo de degradação. Geralmente o termo degradação é utilizado apenas para reações que levam à redução do grau

de polimerização, conservando basicamente a estrutura química original. A perda de propriedades para efeitos ambientais que modificam a estrutura ou o grau de polimerização é chamada de envelhecimento. Degradação pode ser térmica, mecânica, fotoquímica e química, ou seja, produzida por agentes químicos, sendo as mais importantes a oxidação e a hidrólise. Os agentes químicos e físicos também podem promover o envelhecimento por reticulação. A degradação pode causar mudanças nas propriedades físicas, sendo capaz de provocar a deterioração total do material (GONZÁLEZ-PROLONGO, 1997)

A degradação em materiais poliméricos pode acontecer em uma ampla variedade de ambientes e condições de serviço. Ocorre como resultado de um ataque químico ou físico dependendo do ambiente, frequentemente causado por uma combinação de agentes de degradação e pode envolver vários mecanismos químicos e mecânicos. Por exemplo, muitos polímeros são propensos à degradação causada por intemperismo em que reações fotoquímicas envolvendo a radiação solar e o oxigênio atmosférico levam à cisão da cadeia polimérica. As reações químicas podem ser aceleradas por temperaturas elevadas causadas pelo aquecimento solar. Alternativamente ou adicionalmente, as reações químicas podem ser aceleradas pela presença de tensões aplicadas externamente ou tensões residuais do processamento, ou ainda por gradientes de temperatura (WHITE, TURNBULL, 1994).

Uma das principais causas da degradação em polímeros é sua composição química. Vale ressaltar, que a presença de certos grupos químicos, presentes na cadeia principal ou nas ramificações, favorecem a degradação. Então, ao reagir quimicamente com o meio, pode ocorrer a quebra de ligações covalentes (SAN ANDRÉS, 2010). No polietileno, um fator determinante é a forma como os grupos químicos estão unidos de forma repetitiva ao longo da cadeia e próximos entre si. Esse arranjo pode favorecer a reação entre os mesmos grupos (reações intermoleculares) dando lugar a estruturas cíclicas. A cristalinidade dificulta a disseminação dos reagentes encarregados pela degradação química do PEAD. Dessa forma, para uma determinada composição química, os polímeros semicristalinos ou cristalinos serão mais estáveis do que os que apresentam uma estrutura amorfa (BECERRA, 2015).

Os polietilenos são propensos à degradação causadas por intempéries, envolvendo oxigênio atmosférico, temperatura, luz ultravioleta do sol e umidade relativa. Com isso, os mecanismos de degradação provocam mudanças irreversíveis nas propriedades. As modificações podem ser temporárias ou permanentes e ocorrem no aspecto visual, ou nas propriedades físicas químicas ou mecânicas. Na aparência, os efeitos aparecem como perda de cor, surgimento de manchas, trincas e etc. Já nas propriedades, são gerados pela diminuição

das massas moleculares, provocando a redução das propriedades mecânicas e o aumento da fragilidade do polímero (RIBEIRO, 2004; BUSTAMANTE, 2005; CANEVAROLO, 2007).

Geralmente, a degradação é um processo indesejável, pois as propriedades dos polímeros variam notavelmente. Com isso, o uso de aditivos antidegradantes é muito utilizado para aumentar a vida útil desses materiais. O negro de fumo, por exemplo, é muito utilizado como aditivo no polietileno de alta densidade para proporcionar resistência a luz solar (RIBEIRO, 2004; BUSTAMANTE, 2005).

1.5 Tipos de processos de degradação do polietileno

1.5.1 Degradação térmica

A degradação térmica tida como pura (sem a ação de outros fatores de degradação) ocorre quando um polímero é exposto a temperaturas elevadas em atmosfera inerte (BUSTAMANTE, 2005; PIELCHOWSKI, NJUGUNA, 2005, RABELLO, 2000). A temperatura de degradação térmica dependerá da energia das ligações químicas que compõe o polímero. Essa energia de ligação é influenciada por alguns fatores, como: substituintes ao longo da cadeia, pelo número de ramificações da cadeia do polímero e pela presença ou não de co-mônômeros (DE PAOLI, 2008).

O tempo de exposição a uma determinada temperatura e a velocidade de aquecimento exercem efeitos marcantes na estabilidade térmica de um polímero. A exposição de filmes de polietileno a 50°C durante um período de alguns minutos não provocará nenhuma reação de degradação. No entanto, quando o polímero estiver no estado fundido, durante o processamento, o tempo de residência torna-se uma variável importante para a degradação térmica (DE PAOLI, 2008).

1.5.2 Degradação mecânica

A degradação mecânica está relacionada com os efeitos macroscópicos que levam à fratura e/ou deformação pela aplicação de forças, bem como as alterações químicas induzidas pelos esforços mecânicos. Neste processo, as rupturas das ligações entre os átomos na cadeia principal podem surgir durante o processamento ou nas condições normais de uso (BUSTAMANTE, 2005). De um modo geral, existem 3 tipos de deformações que podem ser aplicadas (DE PAOLI, 2008):

- a) Cisalhamento simples: deformação pela mudança de forma, sem alteração do volume;
- b) Compressão ou dilatação: mudança de volume e não da forma;
- c) Combinação dos efeitos anteriores: alteração de volume e forma.

Quando um polímero é estirado a frio, ocorre o alinhamento das cadeias na direção do estiramento seguido de ruptura. No caso dos polímeros fundidos, ocorre deformação cisalhante quando ele escoar em canais de matrizes, moldes ou roscas. Mas, quando o polímero fluido escoar em canais convergentes, divergentes ou é estirado a quente, ocorre compressão ou dilatação (DE PAOLI, 2008).

A degradação mecânica é representada de maneira genérica pelas mudanças químicas induzidas por esforços de cisalhamento, independente da temperatura. O esforço mecânico causará fratura em operações de mistura a frio, moagem ou mastigação. Pode acontecer também durante operações de modificação de forma, como corte, serragem, usinagem ou furação. Quando ocorre aquecimento do polímero para aumentar a fluidez, teremos efeitos termo-mecânicos e esses efeitos acontecem principalmente durante o processamento por extrusão, injeção, fiação e calandragem (DE PAOLI, 2008).

1.5.3 Degradação química

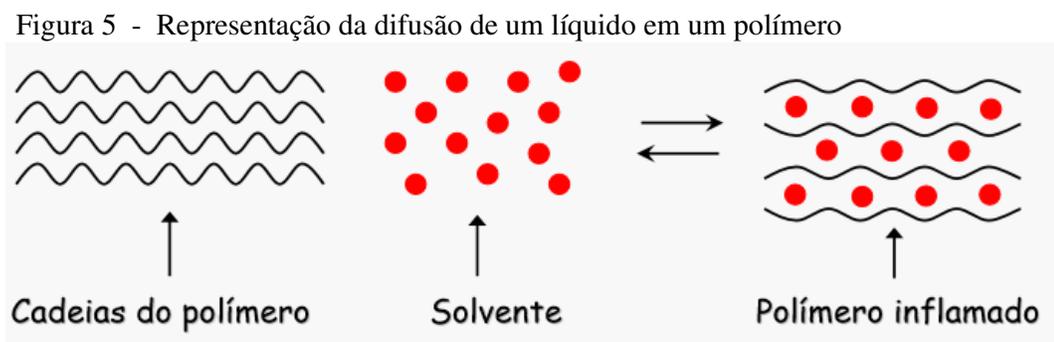
A degradação química se refere exclusivamente aos processos que são induzidos por influência de reagentes químicos, como ácidos, bases, solventes, gases reativos, água e óleos

que entram em contato com a estrutura do polímero (BUSTAMANTE, 2005, BECERRA, 2015).

1.5.3.1 Solvólise

A solvólise é ocasionada pela ação de reações químicas em razão da presença de água, ácidos e bases fortes. Ainda pode acontecer como o resultado de uma interação física entre o polímero e o líquido. O polímero pode aumentar de volume e depois se dissolver ou ainda ocorrer os dois fenômenos ao mesmo tempo, mesmo que a estrutura molecular fique intacta. Quando o solvente utilizado é a água, o processo denomina-se hidrólise (BECERRA, 2015).

Na hidrólise ocorre a ruptura das ligações C-X da cadeia molecular, sendo X designado por heteroátomos (O₂, N, P, S, H ou grupos halogenados). Esse é um processo que ataca lentamente os materiais. As reações podem ocorrer na superfície, sendo necessária a absorção de água pelo polímero (BECERRA, 2015). O material pode ficar inflamado, como mostrado na Figura 5.



Fonte: TORRES, 2007.

A difusão do solvente no polímero depende dos seguintes fatores:

- a) Morfologia: A difusão está relacionada com o volume livre do polímero, isto é: quanto maior a cristalinidade, menor será o espaço livre, diminuindo assim a difusão (TORRES, 2007).
- b) Polaridade da cadeia polimérica: A assimetria de uma cadeia polimérica está associada com a polaridade dela. Assim, um polímero polar possui uma

cadeia assimétrica ocasionando maior espaço livre. Sendo assim, os polímeros apolares que possuem uma cadeia simétrica e menor espaço livre são menos suscetíveis a difusão (TORRES, 2007).

- c) Interação líquido - polímero: A interação entre um polímero e um líquido pode ser dada pela seguinte equação (TORRES, 2007):

$$\chi_{sp} = \frac{V}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 + \chi_s \quad (1)$$

Onde:

χ_{sp} = Coeficiente de interação que traduz a afinidade de um polímero (P) com um solvente (S);

V = volume molar do solvente;

R = constante dos gases perfeitos;

δ_s = Parâmetro de solubilidade do solvente (cal cm⁻³)^{1/2};

δ_p = Parâmetro de solubilidade do polímero (cal cm⁻³)^{1/2};

χ_s = Termo de entropia (~ 0,34);

T = Temperatura (K).

Assim, se $(\delta_s - \delta_p)^2$ for pequena, a interação líquido-polímero será alta, facilitando a difusão. Mas se a diferença $(\delta_s - \delta_p)^2 \gg 0$ a difusão será reduzida. Quanto menor o valor de χ_{sp} , maior será a interação líquido-polímero e, conseqüentemente, o envelhecimento. A difusão será favorecida, então, tanto pelo aumento de temperatura, como pela diferença de δ_s e δ_p (TORRES, 2007).

1.5.3.2 Oxidação

A degradação provocada por oxidação se refere à deterioração do polímero pela ação principal do oxigênio molecular e de gases presentes na atmosfera. Dentro desses processos, se destacam a ação combinada da temperatura com o oxigênio (termooxidação) e foto-oxidação, que nada mais é que o processo de decomposição do material ocasionada pelo oxigênio juntamente com a radiação solar (BUSTAMANTE, 2005, BECERRA, 2015, GONZÁLEZ-PROLONGO, 1997).

A fase inicial do processo oxidativo para o PE deve resultar principalmente do ataque direto do oxigênio aos pontos mais vulneráveis e irregulares da sua estrutura, tais como as vizinhanças dos pontos de insaturação e os átomos com carbonos terciários (ligações triplas). Quando o polietileno contém hidrogênios reativos, a probabilidade da reação inicial ocorrer é maior. Em algumas condições de serviço, a velocidade de oxidação do polietileno pode ser baixa em função da baixa taxa de radicais livres. Dessa forma, o início do processo de oxidação pode ser acelerado pela ação da luz ultravioleta e da temperatura (RIBEIRO, 2004).

A resistência de um polímero a oxidação depende em primeiro lugar de sua estrutura química. Os grupos químicos mais suscetíveis a oxidação são os insaturados ou com ligações duplas, que estão presentes na maioria dos elastômeros. Já os saturados são mais resistentes a oxidação, como é o caso do polietileno que não se oxida a temperatura ambiente pela presença de oxigênio (GONZÁLEZ-PROLONGO, 1997).

O comportamento do PE diante desta degradação pode apresentar diferenças em função das ligações químicas, dos grupos químicos e dos tipos de cadeia presentes na estrutura do polímero, além de impurezas provenientes da etapa de processamento. Pequenas quantidades de íons metálicos podem estar presentes nas máquinas de processamento ou em resíduos de catalisadores, e provocam grandes efeitos na degradação oxidativa porque não são consumidos no processo (RIBEIRO, 2004, BORRELLY, 2002).

O aumento da temperatura e a radiação solar podem acelerar os processos de degradação. Outro fator importante é a temperatura de transição vítrea (T_g). Se a T_g do polímero for alta, a oxidação será pequena a temperatura ambiente. Como os deslocamentos moleculares estarão congelados, a propagação das reações oxidativas será dificultada (GONZÁLEZ-PROLONGO, 1997).

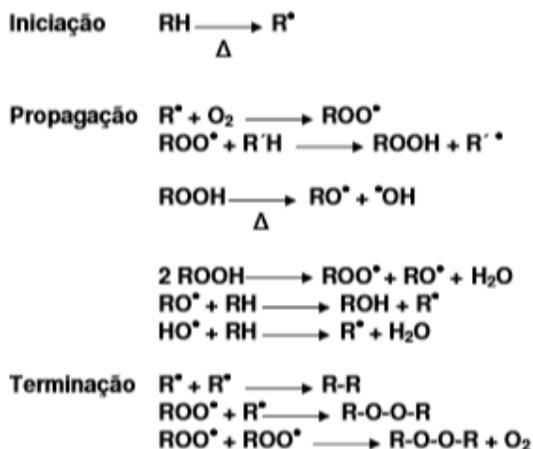
A degradação oxidativa reduz as propriedades físicas e mecânicas dos materiais, pois, com o decorrer do processo, o polímero apresenta perda de sua coloração e de suas propriedades mecânicas (BUSTAMANTE, 2005).

1.5.4 Termo – oxidação

A termo-oxidação é a degradação por oxigênio atmosférico ou outros oxidantes iniciada por processos térmicos, ocorrendo geralmente durante o uso em temperaturas elevadas ou durante o processamento. Essa degradação depende da presença de grupos químicos e ligações facilmente oxidáveis na molécula. A formação de radicais livres necessita da absorção de oxigênio, da reação direta entre o oxigênio molecular e o polímero em determinada temperatura (RABELLO, 2000).

Na maioria dos polímeros a oxidação ocorre via radicais livres. A Figura 6 apresenta alguns tipos de reações que podem acontecer com o polietileno.

Figura 6 - Reações de radicais livres do polietileno

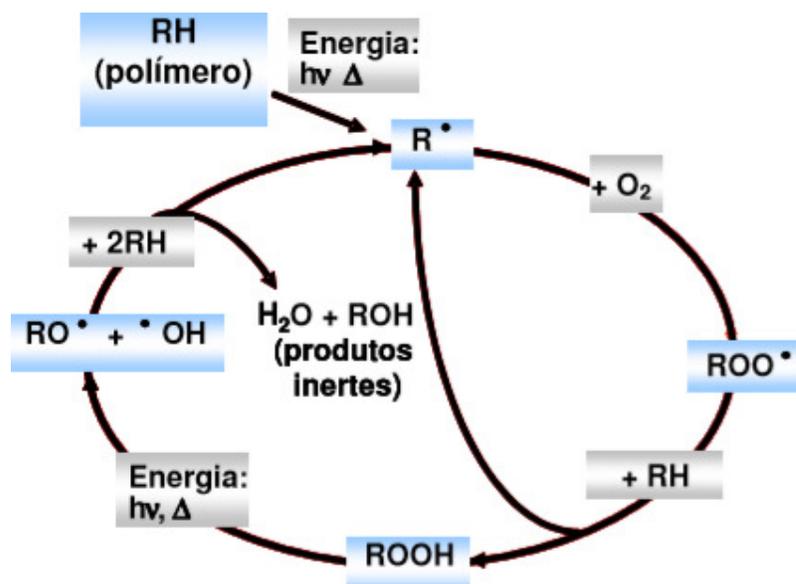


Fonte: RABELLO, 2000.

Onde R é o radical polimérico e o \bullet indica que se trata de uma molécula de radical livre altamente reativa. Dos produtos obtidos das reações mostradas, apenas o ROH e o R-R são estáveis (RABELLO, 2000).

Outra forma de exemplificar o processo de degradação termo-oxidativa é o ciclo de oxidação mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Ciclo de oxidação do polietileno



Fonte: MESQUITA, 2010.

Para compreender o processo termo-oxidativo do polietileno, é importante seguir as etapas mostradas na Figura 7. Inicialmente, ocorre a formação de radicais alquila a partir do polímero (RH), que podem reagir rápido com o oxigênio, se disponível, gerando os radicais peróxi (ROO•). Os radicais formados podem abstrair o hidrogênio do substrato polimérico para gerar os hidroperóxidos (ROOH). Em temperaturas elevadas, os hidroperóxidos rapidamente se decompõem para formar radicais alcoxil (RO•) e hidroxil (•OH). Esses compostos podem abstrair hidrogênio do substrato polimérico para gerar novos radicais alquila. Esse processo leva a uma série de reações, como o desproporcionamento de radical livre para gerar cetonas ou grupos insaturados ao longo da cadeia polimérica.

Durante o processo de termo-oxidação, como apresentado na Figura 7, ocorrem os mecanismos de cisão e reticulação. A reticulação prevalece a temperaturas mais baixas enquanto a cisão, em temperaturas mais altas (RIBEIRO, 2004).

As causas do processo termo-oxidativo podem ser (RIBEIRO, 2004):

- a) O próprio polímero e produção inerente (resíduos catalisadores/ impurezas, cadeias irregulares, carbono terciário e razão de cristalinidade e regiões amorfas);
- b) Influência do processo (força cisalhante, oxigênio e temperatura);

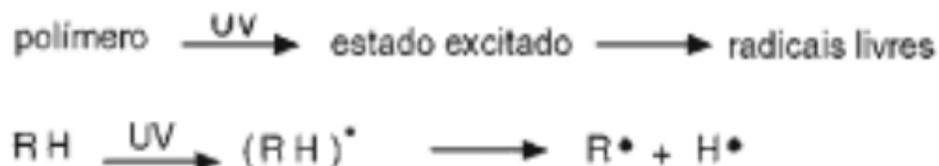
- c) Influência do meio (oxigênio, ozônio, contato direto com metais e temperatura).

1.5.5 Fotodegradação/ Foto-oxidação

A radiação ultravioleta (UV), que possui comprimento de onda entre 100 e 400 nm, é uma das principais fontes responsáveis pela degradação de polímeros e corresponde a cerca de 5% da radiação solar. Parte dessa radiação é filtrada pela camada de ozônio e outros integrantes da atmosfera e, dessa forma, o comprimento de onda mínimo de radiação ultravioleta que chega à superfície terrestre é 290 nm (RABELLO, 2000).

A absorção de radiação UV por grupos específicos do polímero provoca um aumento na excitação eletrônica, podendo ocasionar cisão molecular. A principal diferença entre a termo-oxidação e a fotooxidação é a etapa de iniciação. A Figura 8 mostra a representação esquemática da etapa de iniciação da fotooxidação.

Figura 8 - Representação esquemática da etapa de iniciação da fotooxidação



Fonte: RABELLO, 2000.

As etapas seguintes são as mesmas da termo-oxidação (RABELLO, 2000; TRAZZOLO, WINSLOW, 1968).

Os materiais poliméricos sofrem várias reações químicas sob a ação da luz UV e com isso podem sofrer falhas prematuras em serviço. As principais razões para a pequena vida útil do polímero são a cisão de emaranhados moleculares e cadeias de amarração e a formação de trincas superficiais (RABELLO, WHITE, 1997). Cada polímero possui uma sensibilidade espectral diferente em função de sua estrutura química e também em função de cargas e/ou aditivos específicos adicionados à matriz. O polietileno e o polipropileno, por exemplo, só absorvem fortemente a radiação ultravioleta em comprimentos de onda (λ) menores que 250 nm, que é bem inferior ao limite que atinge a superfície da Terra. Esses polímeros, entretanto,

são muito vulneráveis a fotodegradação. Uma possível explicação para a degradação desses materiais seria que substâncias geradas no processamento ou na síntese, como hidropéroxidos e carbonilas, atuam como iniciadores da fotodegradação (cromóforos). Em algumas situações, os lubrificantes, os pigmentos e os plastificantes também podem atuar como iniciadores na degradação do polímero (RABELLO, 2000).

A velocidade de fotodegradação/foto-oxidação em polímeros depende das seguintes condições (RABELLO, 2000, RIBEIRO, 2004, BECERRA, 2015):

- a) Condições ambientais, como: temperatura, intensidade e composição espectral UV, umidade e outros componentes da atmosfera;
- b) Estrutura física do polímero;
- c) Condições de síntese (resíduos de catalisadores);
- d) Degradação oxidativa anterior (grupos cromóforos);
- e) Composição (se o polímero possui algum aditivo que acelere ou retarde a fotodegradação);
- f) Transmissão de radiação ultravioleta por amostras espessas.

1.6 Estudos de envelhecimento no polietileno

Vários estudos vêm sendo realizados para avaliar o tempo de vida útil de materiais poliméricos em operação. Diante disso, diversos grupos de pesquisa têm avaliado o efeito do envelhecimento acelerado. Muitos desses projetos se referem ao envelhecimento ao ar, onde a fotodegradação é o principal foco. Porém, a técnica mais comum para o estudo do envelhecimento é utilizando temperaturas elevadas.

Carrasco et al. (2000) estudaram o envelhecimento artificial do polietileno de alta densidade exposto a radiação ultravioleta (UV), com comprimento de onda próximo a 350 nm. Essa radiação é um dos fatores ambientais que mais afetam o polietileno exposto ao tempo. O HDPE usado foi a resina GD4755 produzido pela Hoeschts. Os corpos de prova foram moldados em injetora de acordo com a norma ASTM D638 (tipo V). O envelhecimento artificial sofrido pelas amostras foi realizado em uma câmara de envelhecimento acelerado. Esse tipo de câmara utiliza irradiação UV simulando a irradiação solar, enquanto os outros parâmetros ambientais, como a temperatura e a umidade, permanecem sob controle (35-40°C e 50%, respectivamente). As amostras foram irradiadas em períodos de 15, 30, 60, 90 e 120

dias. As modificações estruturais e as alterações químicas experimentadas pelo polímero foram analisadas através da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e também pela evolução das propriedades mecânicas versus o tempo de irradiação. O PEAD sofre envelhecimento quando exposto à radiação UV na presença de ar e de umidade. Esse envelhecimento torna-se aparente nas mudanças estruturais e químicas e nas mudanças de suas propriedades mecânicas. Os resultados obtidos confirmaram modificações estruturais e químicas nas cadeias poliméricas do HDPE. Os mecanismos que provocaram a degradação do polietileno foram: a quebra de cadeia causada por dissociação hemolítica e heterolítica, ramificação, reticulação e fenômenos oxidativos, causados principalmente por auto-oxidação ou foto-oxidação. Com relação às propriedades mecânicas, deve-se enfatizar o aumento da rigidez do material à medida que o tempo de radiação aumenta, e com isso, a elevação do módulo de elasticidade.

Tucunduva (2017) realizou um estudo sobre a caracterização do polietileno de alta densidade antes e após o envelhecimento em água. O autor utilizou para este trabalho um tubo de PEAD produzido pela BRASKEM. Os corpos de prova para o ensaio de envelhecimento foram confeccionados por usinagem. O tempo de imersão do PEAD foi de 6 meses e as temperaturas utilizadas foram a temperatura ambiente e a 70°C. Para a caracterização do material foram realizados ensaios mecânicos de tração, impacto e de excitação por impulso sonoro. Os resultados obtidos após o envelhecimento foram comparados com o material original. As amostras de polietileno à temperatura ambiente sofreram aumento em sua rigidez, aumentaram sua resiliência e reduziram sua resistência ao impacto, ao escoamento e ao amortecimento. Já as amostras de PEAD envelhecidas a 70°C apresentaram uma redução na sua rigidez e na sua tensão de escoamento, no entanto, houve aumento na sua resistência ao impacto e na sua resiliência. Nas duas situações de envelhecimento o PEAD sofreu alteração em sua cor original. Dessa maneira, ficou evidenciado que o comportamento mecânico do polietileno foi influenciado pela temperatura. No caso das amostras envelhecidas a 70°C, o aumento da temperatura provoca maior flexibilidade das cadeias poliméricas, ocasionando aumento da difusão e solubilidade do polímero. Este processo acarreta a redução da energia mínima para a separação efetiva das cadeias pelo efeito do meio de submersão, o que aumenta a probabilidade da penetração no polímero. A água atua como lubrificante entre as cadeias poliméricas gerando a plastificação e tornando o material menos rígido. Já no caso das amostras submetidas ao envelhecimento a temperatura ambiente, o aumento da rigidez pode ter sido provocado pela presença de água, formando ligações secundárias, com efeito anti-plastificação.

Becerra (2015) avaliou a influência das condições e meios de envelhecimento nas propriedades mecânicas, térmicas, estruturais e químicas do PEAD utilizado para fabricação de tubulações para transporte de óleo e gás. O polietileno utilizado para o estudo foi a resina IA59, fabricada em pellets e produzida pela BRASKEM. Os corpos de prova foram produzidos utilizando uma extrusora. O envelhecimento se deu em diferentes condições. O primeiro grupo foi envelhecido com radiação UV e em tempos de exposição de 8, 12 e 18 semanas. Já o segundo grupo, foi envelhecido em temperaturas de 50, 70 e 90°C e em três tipos de óleo lubrificantes. O período de imersão foi de 2, 3, 4 e 6 meses. O terceiro grupo foi envelhecido sob pressão, e os corpos de prova foram submetidos a 7, 14 e 17 bar e imersos em água corrente a 50°C durante 1 e 2 semanas, e no óleo LUBRAX BASIC OB 440 a 70°C durante 1, 2 e 5 semanas. Os corpos de prova envelhecidos foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e Raman, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica, ensaios de tração e de fluência, índice de fluidez, microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica. Os resultados obtidos após o envelhecimento foram comparados com o PEAD virgem e demonstraram que o comportamento mecânico do polietileno envelhecido foi fortemente influenciado pela temperatura, pressão, meio e tempo de exposição. Os resultados encontrados nos ensaios de tração e fluência após o envelhecimento em água e óleo foram fortemente influenciados pela pressão, temperatura e tempo de imersão e foram muito semelhantes. A análise dos espectros de FTIR e Raman mostrou a formação de novos compostos gerados no PEAD, dependendo dos diferentes meios de envelhecimento impostos. O aparecimento desses novos compostos provoca variações no desempenho térmico e mecânico do PEAD dependendo do meio e das condições impostas. Os resultados de FTIR e Raman foram justificados e corroborados pelos ensaios de análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), índice de fluidez (MFI) e difração de Raios X. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica, mostraram que dependendo do meio de exposição foram observados sinais de degradação na superfície do material, como: pequenas trincas, desgaste nas bordas, regiões heterogêneas e erosão, que colaboraram nas mudanças das propriedades mecânicas do polímero.

Torres (2007) realizou o estudo físico-químico do envelhecimento do polietileno de alta densidade em contato com Diesel e Marcol®. O PEAD utilizado neste estudo encontrava-se em forma de tubo. O tubo foi cortado em uma serra equipada com discos de diamante em várias tiras e posteriormente os corpos de prova foram obtidos através de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica na temperatura de 210°C. A duração do ensaio de

envelhecimento durou 150 dias e as temperaturas utilizadas foram de 20 e 50°C. A caracterização do PEAD e dos fluidos foram feitas para compreender as interações polímero-líquido. O ensaio de gravimetria com a análise termogravimétrica (TGA) possibilitou avaliar a difusão do fluido no polímero. A confrontação dos dados de gravimetria com a TGA e a reologia mostrou que cada fluido interage com o PEAD de uma forma diferente. O Marcol® é capaz de se difundir no polímero, já o Diesel é capaz de se solubilizar e extrair cadeias de baixo peso molecular. As consequências mecânicas de cada envelhecimento foram muito diferentes. Quando o polímero foi imerso no Marcol®, inchou ligeiramente, apresentou maior flexibilidade e foi mais suscetível ao fenômeno de fluência. Quando o PEAD foi colocado em contato com o Diesel, sofreu inicialmente o fenômeno de plastificação. Porém, a perda de cadeias de baixo peso molecular induziu à rigidez progressiva do material.

Torres (2011) verificou os efeitos causados ao comportamento físico-químico de tubos de polietileno de alta densidade expostos ao Diesel, em função do tempo e da temperatura. Um tubo comercial de HDPE foi usado neste trabalho. As amostras de polietileno e Diesel foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por análise termogravimétrica (TGA). A absorção do Diesel pelo polímero foi avaliada pelo ensaio de gravimetria. Os corpos de prova foram imersos em Diesel em um período de 150 dias e nas temperaturas de 20 e 50°C. Os resultados gravimétricos e termogravimétricos mostraram que o envelhecimento foi mais relevante a 50°C. Em particular, dois fenômenos foram identificados. Primeiramente, a difusão do fluido para o polímero e a solubilização de cadeias moleculares de baixo peso. Em segundo lugar, a afinidade do fluido com o polímero, que contribui para os coeficientes de difusão razoavelmente altos. A análise de FTIR mostrou que a estrutura macromolecular do polímero não foi alterada, mesmo após longos períodos de tempo, uma vez que os espectros do polímero antes e após o envelhecimento foram semelhantes.

Es-saheb (1996) investigou os efeitos da temperatura em tubos de polietileno de alta densidade. Neste trabalho, a influência da temperatura nas características mecânicas e nas propriedades viscoelásticas dos tubos foram analisadas. Este estudo foi dividido em 2 grupos. O primeiro grupo continha o tubo HDPE de Classe (3) com diâmetros de 16 e 25 mm. A pressão de trabalho suportada é de 4 bars e a sua produção é feita por Saudi Plastic Products Co. Ltd., SAPPCO (Dammam, Arábia Saudita). O segundo grupo continha o tubo de PEAD de Classe (5) com os diâmetros de 20, 25 e 32 mm. Esses tubos são produzidos por Mais Co., (Riyadh, Arábia Saudita) e suportam uma pressão de trabalho de 10 bars. Todos os testes foram realizados em uma faixa de temperatura de 23 a 80°C, para simular as condições

ambientais de Kingdom, na Arábia Saudita. Os resultados desta investigação mostraram que as propriedades mecânicas de ambos os tipos de tubos, exceto o alongamento, foram degradadas em cerca de 50 % a medida que a temperatura do teste aumentava. Os tubos de Classe 5 apresentaram propriedades mecânicas superiores as dos tubos de Classe 3. Assim, a espessura do tubo se mostrou importante na degradação e deve ser incluída nos critérios de seleção dos tubos de PEAD. As altas temperaturas impulsionaram o comportamento viscoelástico desses materiais, provocando a diminuição do limite de escoamento e da tensão de escoamento. Para todas as amostras testadas, o efeito viscoelástico foi mais evidenciado nas amostras dos tubos com menores diâmetros.

Gardette et al. (2013) investigaram o comportamento do polietileno sob fotooxidação, com comprimento de onda (λ) > 300 nm e por termooxidação, a uma temperatura de 100°C. Os materiais utilizados neste trabalho foram dois tipos de polietileno produzidos pela TVK. A amostra (A), um copolímero de etileno/1-hexeno, sintetizada por um catalisador do tipo Philips e a amostra (B), um copolímero de etileno/1-buteno, com um catalisador do tipo Ziegler-Natta. Essas duas amostras apresentavam diferentes números de grupos vinil e trans-vileno e quantidades de insaturações de vinilideno. A oxidação foi estudada por FTIR. A fotooxidação e a termooxidação do polietileno produziram quase os mesmos produtos de oxidação, mas suas concentrações relativas foram diferentes. As reações de Norrish que ocorrem na fotooxidação são responsáveis por essas diferenças. Os mesmos produtos carbonílicos se formam em ambos os casos, mas não nas mesmas quantidades. Cetonas e cetonas conjugadas se acumulam durante a termodegradação, enquanto desaparecem para produzir novas insaturações na fotodegradação. Insaturações de vinil e vinileno podem desaparecer na fotodegradação através de reações de Norrish. Sob as condições de fotooxidação, a concentração inicial de insaturações não tem influência na taxa de oxidação. Já na termooxidação, as insaturações desempenham um papel decisivo, mostrado pela diferença nas taxas de oxidação determinadas para a amostra (A) e a amostra (B). As amostras com alto teor de vinil degradaram mais rapidamente sob condições térmicas do que sob efeito da fotooxidação.

2 METODOLOGIA

Neste item, os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento desse estudo de envelhecimento serão descritos.

2.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo estão relacionados a seguir.

2.1.1 Polietileno de Alta Densidade

O PEAD utilizado neste trabalho tem a especificação comercial GP100ORXP. É um composto de PEAD com elevada massa molar especialmente desenvolvido para a fabricação de tubos para gás. Possui excelente resistência à pressão interna, boas propriedades mecânicas e resistência ao tensofissuramento (ESC). Os tubos são produzidos na cor laranja e com aditivação contra a radiação ultravioleta, assegurando resistência a fotodegradação (BRASKEM, 2017). Seu diâmetro externo nominal é de 110 mm e sua espessura de 10 mm. A Figura 9, apresenta o duto de PEAD utilizado.

Figura 9 - Tubo de PEAD



Fonte: O autor, 2018.

As propriedades desse material se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades do tubo de PEAD fornecidas pelo fabricante

Propriedades de Controle			
	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190/5,0)	D 1238	g/10 min	0,25
Massa Específica	D 792	g /cm ³	0,948
Resistência à Tração no escoamento	D 638	MPa	24
Resistência à tração na Ruptura	D 638	MPa	38
Alongamento na Ruptura	D 638	%	1510
Resistência ao impacto Izod	D 256	J/m	NB

Fonte: BRASKEM, 2017.

2.1.2 Óleo LUBRAX OB 440

O óleo lubrificante LUBRAX OB 440 foi utilizado para imergir os corpos de prova de PEAD durante o período de envelhecimento. Esse óleo é denominado de óleo básico porque serve como base para a composição de graxas e outros óleos lubrificantes. É capaz de ser empregado quando for necessário um óleo sem qualquer aditivação (LUBRAX OB 440, 2015).

As propriedades físicas e químicas deste óleo são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades do LUBRAX OB 440 fornecidas pelo fabricante
Propriedades Físicas e Químicas

Aspecto (estado físico, forma, cor)	Líquido límpido, coloração transparente a amarelado
Odor	Inodoro
Ponto de fusão/ ponto de congelamento	0°C
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição	371-538 °C
Ponto de fulgor (Vaso aberto)	326°C
Densidade (@20/4°C)	0,9023
Solubilidade(s)	Insolúvel em água e miscível em solventes de hidrocarbonetos
Viscosidade (40°C)	502,1
Viscosidade (100°C)	32,46

Fonte: PETROBRÁS, 2015.

2.2 Fabricação dos corpos de prova (CP)

2.2.1 Preparação dos corpos de prova para os ensaios de tração e impacto

O material que foi avaliado neste trabalho encontrava-se na forma de tubo. Com isso, foi necessário a realização de cortes para a elaboração dos corpos de prova. Assim, inicialmente, a serra ACRA modelo SBS-7126 (Figura 10) do laboratório de mecânica do IPRJ/UERJ foi utilizada para cortar o tubo em segmentos.

Figura 10 - Serra ACRA usada para cortar o tubo de PEAD



Fonte: O autor, 2018.

Após o corte do tubo em segmentos, amostras retangulares foram obtidas conforme é mostrado na Figura 11.

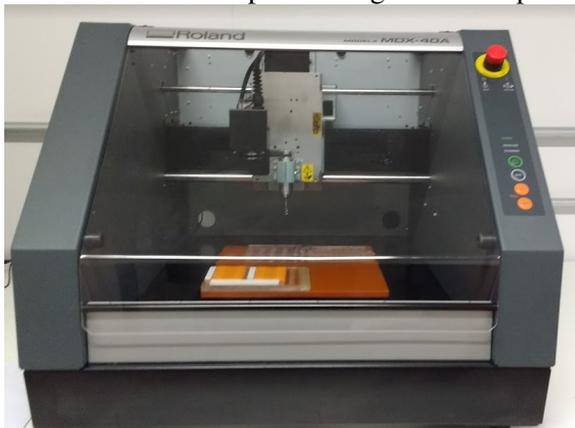
Figura 11 - Amostras retangulares obtidas dos segmentos do tubo



Fonte: O autor, 2018.

A seguir, para a obtenção dos corpos de prova de tração e impacto foi utilizada uma fresadora modelo Roland MDX- 40A do Laboratório de Elastômeros do IPRJ/UERJ (Figura 12).

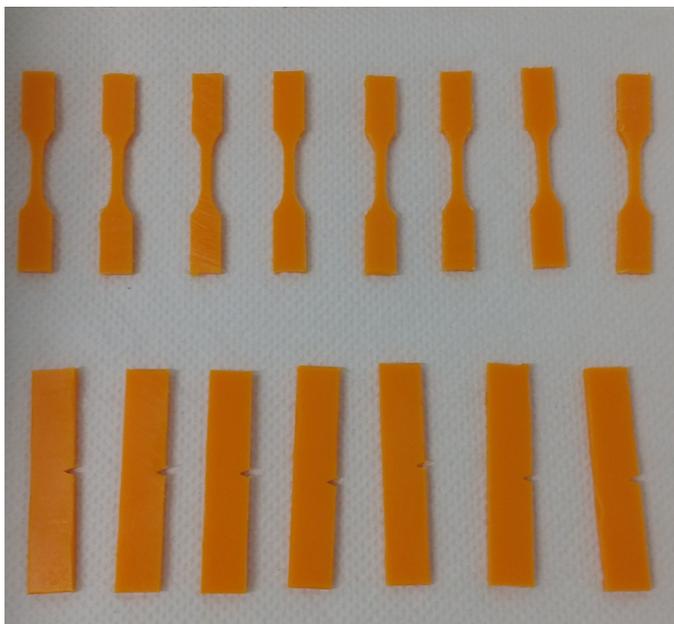
Figura 12 - Fresadora Roland para usinagem dos corpos de prova



Fonte: O autor, 2018.

Para a confecção dos corpos de prova, as amostras retangulares foram desbastadas até atingirem a espessura informada pela norma. Para os ensaios de resistência à tração foram fresadas de acordo com a norma ASTM D638 (Tipo V) e para o ensaio de resistência ao impacto foram fresados de acordo com a norma ASTM D256. Os entalhes realizados nos corpos de prova de impacto foram realizados utilizando a entalhadora da máquina de impacto CEAST 9050. Os corpos de prova para estes ensaios são apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Corpos de prova para os ensaios mecânicos



Fonte: O autor, 2018.

2.2.2 Corpos de prova para avaliação do envelhecimento por gravimetria

Para o ensaio de gravimetria, os corpos de prova foram obtidos através da moldagem por compressão de amostras retangulares do tubo. Uma prensa hidráulica CARVER modelo 3851-0C (Figura 14) do Laboratório de Tecnologia de Polímeros TECPOL/IPRJ foi utilizada. A temperatura de 160°C foi empregada durante 7 minutos, sendo os primeiros 5 minutos sem aplicação de pressão. Nos minutos restantes, foi aplicada uma carga de 10 toneladas. Após esse tempo, a pressão foi mantida e o aquecimento desligado. Os corpos de prova permaneceram ali até a temperatura chegar próxima aos 30°C.

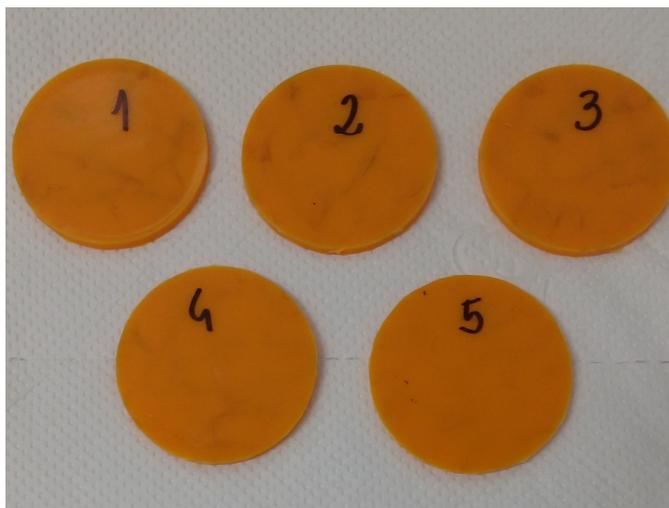
Figura 14 - Prensa hidráulica CARVER



Fonte: O autor, 2018.

Os corpos de prova para o ensaio de gravimetria obtidos por esse procedimento possuíam o diâmetro de 50,8 mm e a espessura de 3,2 mm (Figura 15).

Figura 15 - Corpos de prova para o ensaio de gravimetria



Fonte: O autor, 2018.

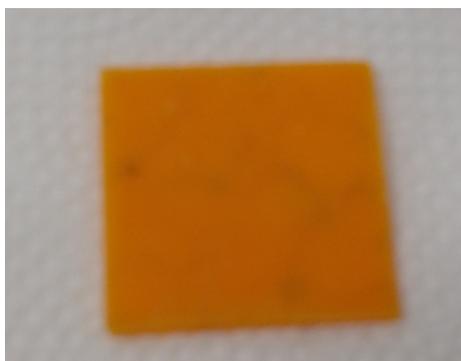
2.2.3 Corpos de prova para microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Essa análise foi realizada a fim de avaliar se o envelhecimento em óleo Lubrax OB 440 alterou macroscopicamente a superfície das amostras. Os corpos de prova utilizados para esse ensaio foram os mesmos que os utilizados para o teste de impacto. As amostras foram submersas em nitrogênio líquido por 3 minutos e depois fraturadas manualmente. Esse procedimento é importante, afim de manter a integridade de sua microestrutura. Cada fragmento a ser analisado foi recoberto por uma fina camada de material condutor, no caso o ouro (Au).

2.2.4 Corpos de prova para difração de raios X

A placa para a obtenção dos corpos de prova para difração de raios X foi obtida através da moldagem por compressão de pedaços do tubo em uma prensa hidráulica Carver, obedecendo os mesmos padrões de temperatura, pressão e tempo dos corpos de prova para gravimetria. Após essa etapa, a placa obtida foi cortada na Fresadora Roland (Figura 12). O corpo de prova para este ensaio apresentava as seguintes dimensões 29,8 x 29,8 x 1,8 mm (Figura 16). Essas dimensões são devido ao suporte (placa de metal), utilizado para prender o corpo de prova durante o ensaio de raios X.

Figura 16 - Corpo de prova para Difração de raios x



Fonte: O autor, 2018.

2.3 Procedimento de envelhecimento

Os ensaios de envelhecimento foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros – TECPOL/IPRJ. Os corpos de prova de prova do duto do PEAD foram submersos em Óleo Lubrax OB 440 e separados em dois grupos. Um grupo para envelhecimento a temperatura ambiente e outro grupo para envelhecimento em estufa Quimis Q – 317B242 a 50°C. Os corpos de prova de cada grupo de envelhecimento foram imersos em óleo conforme mostra a Figura 17.

Figura 17 - Corpos de prova imersos em óleo



Fonte: O autor, 2018.

Os potes de vidro contendo os corpos de prova foram colocados em uma caixa, onde foram envelhecidos a temperatura ambiente (Figura 18) e na estufa, onde foram envelhecidos a temperatura de 50°C (Figura 19).

Figura 18 - Envelhecimento a temperatura ambiente



Fonte: O autor, 2018.

Figura 19 - Envelhecimento na estufa a 50°C



Fonte: O autor, 2018.

Os corpos de prova foram envelhecidos por um período de até 12 semanas em cada condição. Durante esse período de tempo, corpos de prova foram retirados com uma, três, seis e doze semanas para realização das análises de envelhecimento.

Todos os corpos de prova submetidos ao envelhecimento foram retirados com uma pinça, limpos e secos em papel absorvente para eliminação do óleo residual, como mostra a Figura 20.

Figura 20 - Limpeza e secagem dos corpos de prova



Fonte: O autor, 2018.

2.4 Caracterização antes e após o envelhecimento

2.4.1 Índice de Fluidez (MFI)

A determinação do índice de fluidez (MFI), tanto do material original quanto do material envelhecido, foi obtida através de um plastômetro de extrusão CEAST 7021 (Figura 21) de acordo com a norma ASTM D1238. A temperatura utilizada foi de 190°C e a carga total, incluindo o pistão, foi de 21,6 kg. As massas das amostras para a análise foram em torno de 6 gramas. A massa foi colocada no orifício superior do plastômetro de extrusão e então esperou-se 6 minutos para fusão e equilíbrio térmico do material. Após esse período, os corpos de prova foram cortados em períodos de 30 segundos, obtendo-se um mínimo de 8 cortes por amostra ensaiada. Posteriormente, os corpos de prova foram pesados. Os ensaios foram realizados em triplicata. O MFI é obtido pelo fluxo do material sob imposição de carga normalizada. Seu valor é expresso pela quantidade de material extrusado por 10 minutos (g/10 min).

Figura 21 - Plastômetro de extrusão



Fonte: O autor, 2018.

2.4.2 Resistência à tração

O ensaio de tração foi realizado em Máquina de Ensaio Universal SHIMADZU AG-X Plus (Figura 22) equipada com garras para tração com distância de 25,4 mm e célula de carga de 5 kN. A velocidade utilizada durante o ensaio foi de 20 mm/min. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 e os corpos de prova foram confeccionados de acordo com o padrão do tipo V. Para a realização dos testes, 10 corpos de prova foram condicionados por 40 horas na temperatura de 21°C e umidade relativa do ar próxima a 50%.

Figura 22 - Máquina de Ensaio universal



Fonte: O autor, 2018.

2.4.3 Resistência ao impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados com os corpos de prova fresados e posteriormente entalhados. A norma ASTM D256 foi seguida e o teste de impacto tipo Izod foi executado em máquina de impacto CEAST 9050 (Figura 23). Os 10 corpos de prova utilizados no ensaio foram condicionados em temperatura de 21°C por 40 horas e com umidade relativa do ar próxima a 50%. O martelo utilizado foi o de 5,5 J.

Figura 23 - Máquina de ensaio de impacto



Fonte: O autor, 2018.

2.4.4 Avaliação do envelhecimento por gravimetria

Para a avaliação do envelhecimento por gravimetria, 5 corpos de prova foram imersos em óleo Lubrax OB 440 na temperatura ambiente e na temperatura de 50°C por um período de 12 semanas. Os corpos de prova foram retirados do óleo toda semana, secos em papel absorvente (Figura 24) e pesados em balança analítica com precisão de 0,0001g. O processo de absorção do óleo pelo polímero foi avaliado de acordo com as recomendações da norma ASTM D570.

Figura 24 - Corpo de prova sendo seco em papel absorvente



Fonte: O autor, 2018.

Para obter dados confiáveis, a primeira pesagem foi realizada 30 minutos depois da secagem. Após esse procedimento, os corpos de prova eram levados a um dessecador DRY BOX (Figura 25) e mantidos lá por mais 30 minutos e novamente pesados. Esse ciclo de ida ao dessecador e pesagem aconteceu mais duas vezes para garantir que o peso da amostra ficasse estável e, com isso, o solvente da superfície evaporasse.

Figura 25 - Dessecador DRY BOX empregado para condicionamento das amostras



Fonte: O autor, 2018.

Os resultados foram obtidos através da equação a seguir:

$$M_s (\%) = \left(\frac{M_w - M_o}{M_o} \right) * 100 \quad (2)$$

onde,

M_s = variação de massa relativa;

M_w = massa do polímero com óleo;

M_o = massa inicial do polímero.

2.4.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Análise termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) foram realizadas no Laboratório de Biomateriais do IPRJ/UERJ em um equipamento PerkinElmer STA 6000 (Figura 26) sob fluxo de nitrogênio e vazão de 20 ml/min. Esse ensaio foi realizado em triplicata e a última corrida foi utilizada para o cálculo das propriedades térmicas.

As condições utilizadas para este ensaio estão detalhadas a seguir:

- a) Aquecimento de 30°C a 250°C a taxa de 40°C/min;
- b) Isotherma a 250°C durante 5 minutos;
- c) Resfriamento de 250°C até 30°C a taxa de 10°C/min;
- d) Aquecimento de 30°C até 700°C a taxa de 10°C/min.

Figura 26 - PerkinElmer STA 6000



Fonte: O autor, 2018.

O grau de cristalinidade do material antes do envelhecimento, assim como após o envelhecimento, foi determinado através da seguinte equação:

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} \right) * 100\% \quad (3)$$

onde:

χ_c = grau de cristalinidade em porcentagem;

ΔH_m = entalpia de fusão obtida por DSC;

$\Delta H_{100\%}$ = entalpia de fusão para o PEAD 100% cristalino (293 J/g) (CANEVAROLO, 2006).

2.4.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier foram realizadas no Laboratório de Biomateriais do IPRJ/UERJ em um espectrofotômetro da PerkinElmer, modelo Frontier (Figura 27). As condições utilizadas foram: faixa de comprimentos de onda de 4000 a 700 cm^{-1} ; resolução de 4 cm^{-1} e velocidade de varredura de 0,2 cm/s . O acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) foi utilizado, o que permitiu que as amostras fossem posicionadas diretamente em cima do sensor do equipamento. Antes de cada amostra ser analisada, foi realizado um espectro de background do ar, sendo o mesmo utilizado para descontar a influência dos componentes do ar no espectro.

Figura 27 – PerkinElmer Frontier



Fonte: O autor, 2018.

2.4.7 Difração de raios X

As análises de raios X foram realizadas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ) em um equipamento Rigaku Ultima IV nas condições padrão de 2-80° e passo de 0,05°/s.

2.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização deste ensaio, um corpo de prova de impacto foi fraturado em nitrogênio líquido. Em seguida, a região fraturada foi metalizada com ouro, em um equipamento Ball Tec SDC 005 no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

As análises morfológicas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura de bancada HITACHI TM 3000 (Figura 28), com tensão de aceleração de 15 kV. As micrografias foram realizadas com ampliações de 500 e 1000x.

Figura 28 - Microscópio eletrônico de varredura de bancada (TM 3000)



Fonte: O autor, 2018.

3 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Nessa seção, os principais resultados obtidos nesse estudo serão apresentados e discutidos. A título de facilitar a compreensão do texto pelo leitor, a Tabela 5 apresenta o código utilizado para identificar as amostras.

Tabela 5 - Identificação das amostras estudadas

Nome da amostra	Legenda utilizada
PEAD não envelhecido	PEAD
PEAD envelhecido a temperatura ambiente durante uma semana	PEAD 1 AMB
PEAD envelhecido a temperatura ambiente durante 3 semanas	PEAD 3 AMB
PEAD envelhecido a temperatura ambiente durante 6 semanas	PEAD 6 AMB
PEAD envelhecido a temperatura ambiente durante 12 semanas	PEAD 12 AMB
PEAD envelhecido a temperatura de 50°C durante uma semana	PEAD 1 50
PEAD envelhecido a temperatura de 50°C durante 3 semanas	PEAD 3 50
PEAD envelhecido a temperatura de 50°C durante 6 semanas	PEAD 6 50
PEAD envelhecido a temperatura de 50°C durante 12 semanas	PEAD 12 50

Fonte: O autor, 2018.

As barras de desvio apresentadas nas figuras a seguir são referentes ao desvio padrão.

3.1 Índice de Fluidez (MFI)

Neste trabalho, o índice de fluidez de todas as amostras envelhecidas na presença de óleo, em diversas condições experimentais foi determinado, inclusive o do tubo de PEAD

antes do envelhecimento, para que todos os resultados pudessem ser analisados e comparados. A Tabela 6 apresenta os valores de índice de fluidez de todas as amostras estudadas.

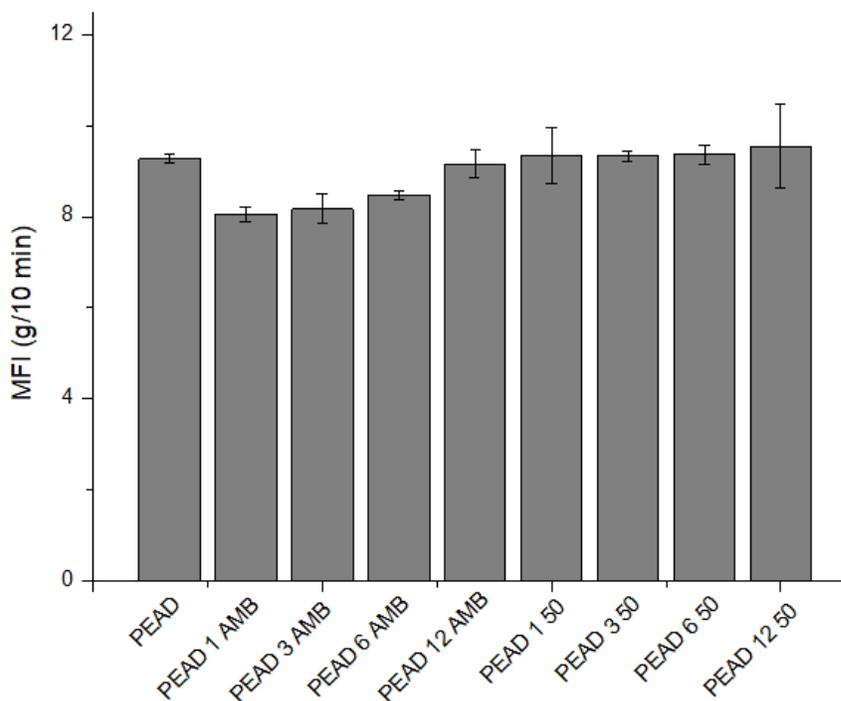
Tabela 6 - Índice de fluidez do PEAD antes e após o envelhecimento

Amostra	Índice de fluidez (g/10 min)
PEAD	9,27 ± 0,10
PEAD 1 AMB	8,05 ± 0,16
PEAD 3 AMB	8,17 ± 0,33
PEAD 6 AMB	8,47 ± 0,11
PEAD 12 AMB	9,16 ± 0,30
PEAD 1 50	9,34 ± 0,61
PEAD 3 50	9,33 ± 0,11
PEAD 6 50	9,36 ± 0,20
PEAD 12 50	9,55 ± 0,93

Fonte: O autor, 2018.

A Figura 29 apresenta os resultados obtidos através do ensaio de índice de fluidez.

Figura 29 - Índice de fluidez do PEAD antes e após o envelhecimento



Fonte: O autor, 2018.

Analisando os resultados, pode-se verificar que as amostras envelhecidas a temperatura ambiente em 1, 3 e 6 semanas apresentaram uma diminuição do MFI. No entanto, a amostra envelhecida a temperatura ambiente por 12 semanas apresentou um aumento na sua fluidez, alcançando um valor similar ao apresentado pelo PEAD. A redução do índice de fluidez observada nessas amostras não era esperada e talvez possa ser atribuída a dispersão experimental. O índice de fluidez é um parâmetro empírico, comumente utilizado pela indústria de polímeros para selecionar o método e as condições de processamento adequadas para um dado polímero, assim como para o controle de qualidade desses materiais. É inversamente proporcional à viscosidade do polímero em uma taxa específica de cisalhamento, mas é dependente das condições de medida, assim como de efeitos decorrentes da viscoelasticidade dos polímeros. De uma forma geral, é esperado que o índice de fluidez aumente, conforme a degradação do polímero ocorra, ou em virtude de outros efeitos relacionados a redução da viscosidade. À medida que o tempo de envelhecimento cresce, maior é o contato do polímero com o óleo, aumentando a sua penetração. A presença de óleo atua como um lubrificante entre as cadeias poliméricas, gerando plastificação e tornando o polímero mais deformável (TORRES, 2010; MARTINS et al., 2015).

O índice de fluidez das amostras envelhecidas à temperatura de 50°C mostraram uma tendência ao aumento do MFI quando comparadas com polímero não envelhecido. O aumento da fluidez desses polímeros pode ser explicado pela teoria do volume livre, pois quanto maior a temperatura, maior é o volume livre entre as moléculas e menor é a viscosidade, ou seja, mais fácil será seu escoamento (BRETAS, D'ÁVILA, 2005). Há a possibilidade também, do aumento da temperatura estar promovendo a maior degradação do polímero, e o erro experimental associado com o ensaio efetuado com as amostras a 50°C não esteja possibilitando a visualização desse efeito.

Becerra (2015) realizou o ensaio de MFI para caracterizar o PEAD antes e após o envelhecimento. Neste estudo, foram utilizados os óleos Básico, Exterram e Lubrax durante um período de 6 meses, nas temperaturas de 50, 70 e 90°C. O autor percebeu que o efeito da temperatura, da presença de óleo e do tempo de envelhecimento influenciaram no comportamento do índice de fluidez. O índice de fluidez de todas as amostras aumentaram significativamente com o aumento da temperatura e com o aumento do tempo de exposição. A elevação do índice de fluidez foi atribuída ao efeito da degradação promovida pela energia térmica combinada ao efeito químico e físico do óleo.

3.2 Propriedades mecânicas

O comportamento mecânico em tração e sob impacto, antes e após o envelhecimento em óleo nas diferentes condições experimentais, foi avaliado. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos a seguir.

3.2.1 Propriedades mecânicas de impacto

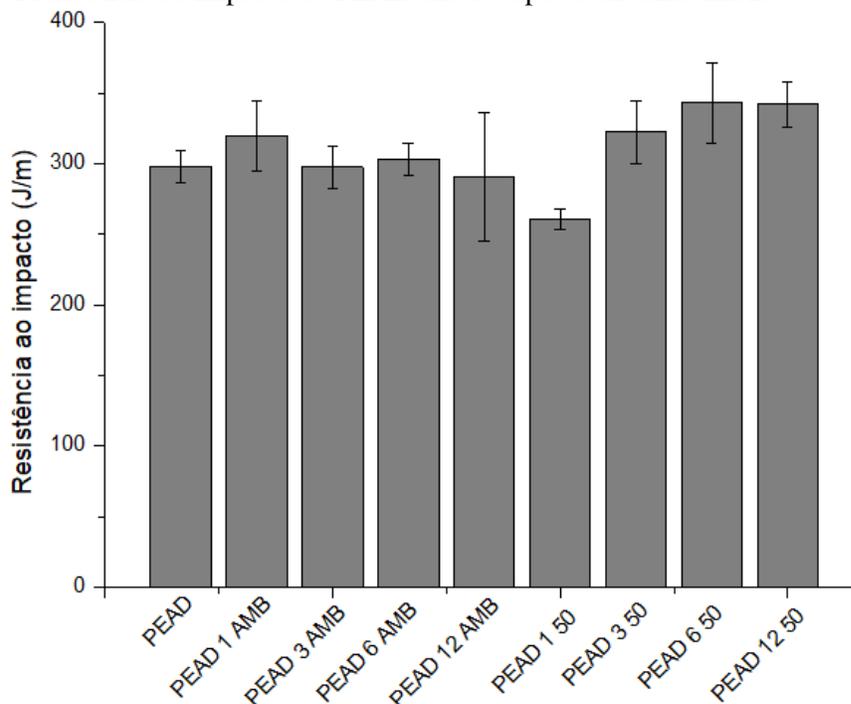
Os ensaios de impacto do tipo Izod foram realizados em temperatura ambiente e possibilitaram a avaliação da resistência ao impacto das diferentes amostras. A Tabela 7 e a Figura 30 apresentam esses resultados.

Tabela 7 - Resistência ao impacto do PEAD antes e após o envelhecimento

Amostra	Resistência ao Impacto (J/m)
PEAD	298,25 ± 11,36
PEAD 1 AMB	319,81 ± 25,11
PEAD 3 AMB	297,72 ± 14,94
PEAD 6 AMB	303,23 ± 11,03
PEAD 12 AMB	290,5 ± 45,5
PEAD 1 50	260,65 ± 7,15
PEAD 3 50	322,27 ± 22,74
PEAD 6 50	343,22 ± 28,67
PEAD 12 50	342,02 ± 16,37

Fonte: O autor, 2018.

Figura 30 - Resistência ao impacto do PEAD antes e após o envelhecimento



Fonte: O autor, 2018.

De acordo com a Figura 30, observa-se que a resistência ao impacto do PEAD envelhecido à temperatura ambiente se manteve praticamente estável durante todo o ensaio. Já os corpos de prova envelhecidos a 50°C apresentam no período curto de uma semana de envelhecimento, uma redução significativa na resistência ao impacto e posteriormente uma tendência ao aumento da resistência ao impacto de acordo com o aumento do tempo de envelhecimento. A redução inicial da resistência ao impacto no período de uma semana talvez possa ser atribuída ao fato de que nesse curto espaço de tempo a penetração do óleo não tenha sido significativa e os efeitos da degradação térmica das cadeias de alta massa molecular do polímero tenham sido preponderantes. Esse aumento da resistência ao impacto, quando os corpos de prova são sujeitos ao envelhecimento à temperatura de 50°C, comprova a ação plastificante do óleo, aumentando o volume livre da matriz polimérica e aumentando a capacidade do material de absorver energia (BRETAS, D'ÁVILA, 2005, MARTINS et al.,2015).

Tucunduva (2017) estudou o envelhecimento do polietileno de alta densidade em água, durante 6 meses, à temperatura ambiente e à temperatura de 70°C. Em seu estudo, o autor percebeu que, quando os corpos de prova foram envelhecidos à temperatura ambiente houve uma pequena variação na resistência ao impacto, indicando um possível aumento em

sua rigidez. Esse aumento de rigidez pode ser justificado pela presença de água formando ligações secundárias e gerando um efeito anti-plastificante. Porém, quando os corpos de prova foram submetidos ao envelhecimento a 70°C, houve uma redução na rigidez do material, sendo evidenciado o aumento na resistência ao impacto. Esse comportamento foi atribuído pelos autores à plastificação do polímero ocasionada pela água.

Martins et al. (2015) verificaram a influência de óleo lubrificante em embalagens recicladas de polietileno de alta densidade. Nesse trabalho, as amostras analisadas foram formuladas com teores de óleo iguais a 0, 1,6, 2,4, 3,2, 7,7, 14,3, 25 e 29,4 %. Segundo os autores, a resistência ao impacto aumentou ligeiramente na embalagem com teor de óleo de 7,7% e esse aumento se tornou mais pronunciado, quando os teores de óleo foram iguais a 14,3, 25 e 29,4 %. O aumento da resistência ao impacto comprovou a ação plastificante do óleo, com o aumento do seu teor no polímero, aumentando assim, a eficiência do material em absorver energia.

3.2.2 Propriedades Mecânicas em Tração

Os valores das propriedades mecânicas em tração são apresentados na Tabela 8. Neste trabalho, foram determinados o módulo de elasticidade e a tensão no escoamento do PEAD não envelhecido e das amostras envelhecidas a temperatura ambiente e a 50°C.

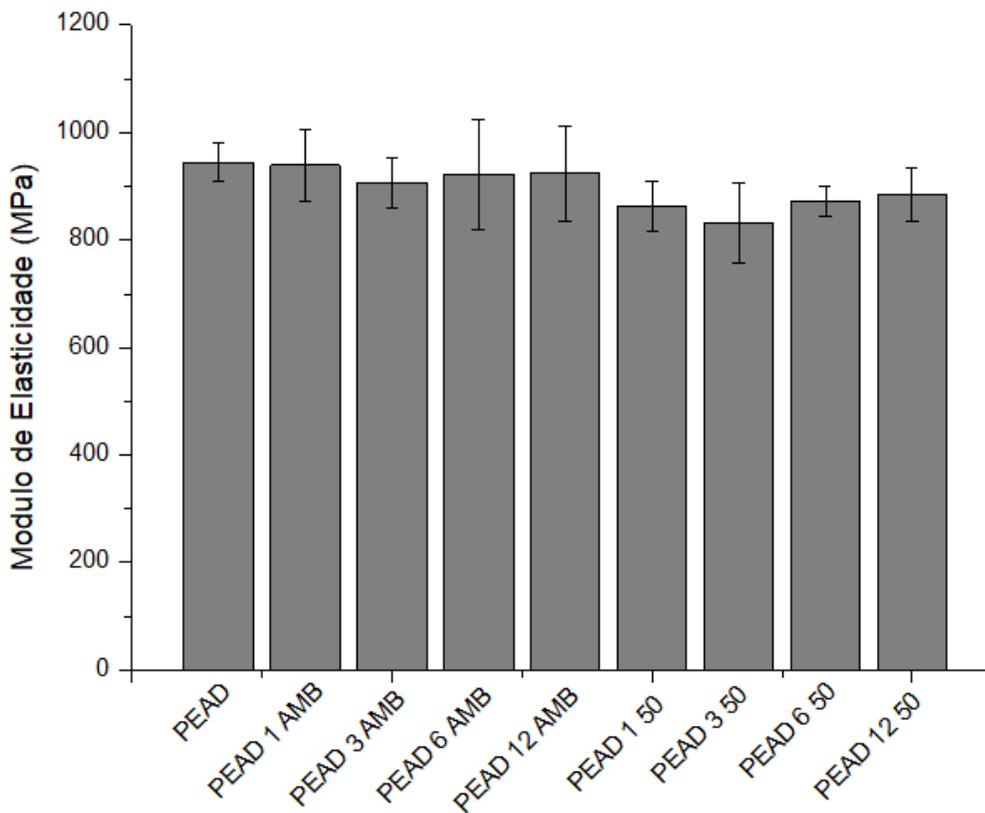
Tabela 8 - Propriedades mecânicas em tração do PEAD antes e após o envelhecimento

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)
PEAD	944,34 ± 36,46	25,88 ± 0,68
PEAD 1 AMB	939,22 ± 65,74	25,81 ± 1,16
PEAD 3 AMB	906,28 ± 47,36	24,59 ± 0,33
PEAD 6 AMB	922,40 ± 102,55	24,76 ± 0,66
PEAD 12 AMB	923,79 ± 89,05	24,97 ± 0,37
PEAD 1 50	862,58 ± 47,62	24,21 ± 0,38
PEAD 3 50	833,07 ± 74,20	24,73 ± 1,53
PEAD 6 50	872,49 ± 27,06	25,26 ± 1,20
PEAD 12 50	884,84 ± 50,45	24,54 ± 1,29

Fonte: O autor, 2018.

A Figura 31 apresenta o módulo de elasticidade em tração das amostras estudadas.

Figura 31 - Módulo de elasticidade do PEAD antes e após o envelhecimento



Fonte: O autor, 2018.

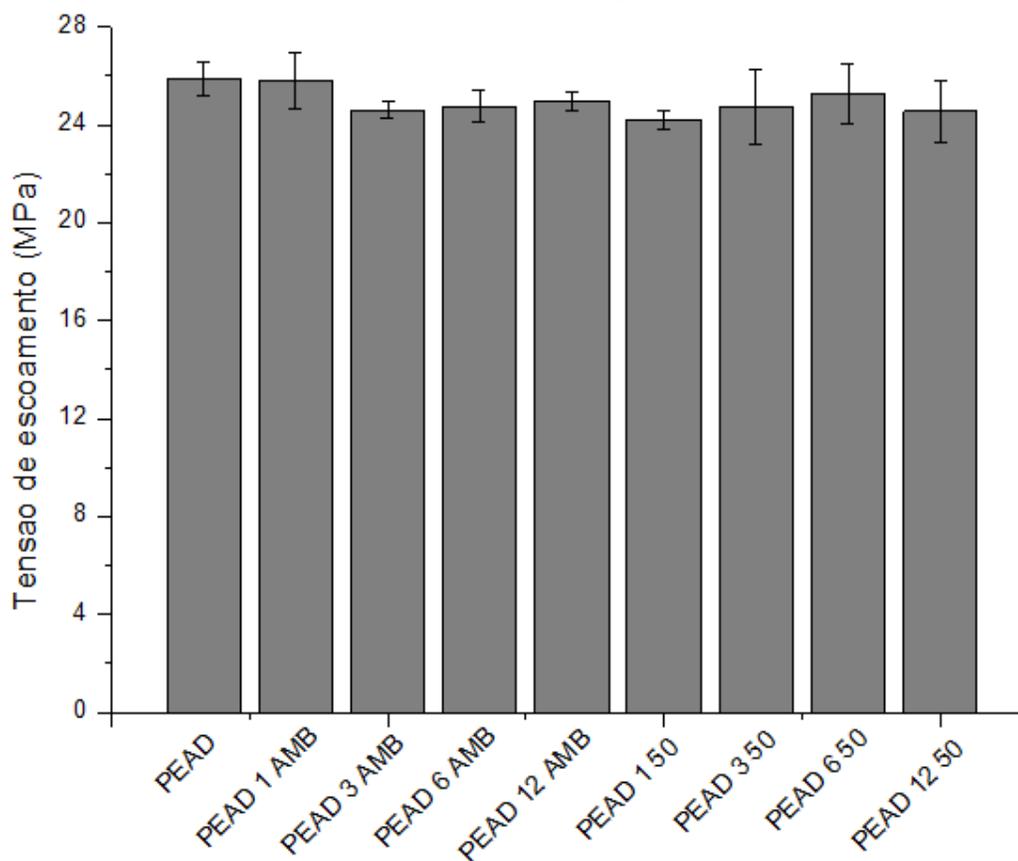
Observa-se que o módulo de Young praticamente não apresentou variação significativa para as amostras envelhecidas à temperatura ambiente. Porém, as amostras envelhecidas à temperatura de 50°C apresentaram uma tendência a diminuição do módulo, evidenciando que a temperatura é a variável que exerce maior efeito no comportamento do módulo de elasticidade. Esse resultado reforça o efeito plastificante do óleo na matriz polimérica. Plastificantes são inseridos entre as macromoléculas do polímero, favorecendo o escorregamento e a mobilidade molecular, afetando as propriedades mecânicas. O efeito plastificante está geralmente associado a diminuição do módulo de Young (RABELLO, 2000; DE PAOLI, 2008).

Tucunduva (2017), Es-Saheb (1996) e Abbès et al. (2017) também perceberam durante seus estudos, que o módulo de Young é fortemente influenciado pelo aumento do tempo e da temperatura, quando expostos ao envelhecimento. Segundo Becerra (2015), a temperatura

aumenta a flexibilidade das cadeias poliméricas, ocasionando o aumento da difusão e solubilidade do polímero. Este processo acarreta a redução da energia mínima para a separação efetiva das cadeias pelo efeito do meio de submersão e também reduz a viscosidade do óleo, o que aumenta a probabilidade da penetração no polímero. O óleo então atua como lubrificante entre as cadeias poliméricas, gerando a plastificação e tornando o material menos rígido.

Os valores obtidos da tensão de escoamento são apresentados na Figura 32.

Figura 32 - Tensão de escoamento do PEAD antes e após o envelhecimento



Fonte: O autor, 2018.

Os resultados sugerem que não houve variações significativas ao longo do período de envelhecimento, embora uma tendência a redução dessa propriedade tenha sido observada nas amostras submetidas ao envelhecimento tanto em temperatura ambiente, quanto em temperatura de 50°C, com exceção da amostra envelhecida por 1 semana. Outros trabalhos, entretanto, nos quais o envelhecimento foi efetuado em tempos maiores, demonstraram que a tensão de escoamento foi reduzida tanto após envelhecimento à temperatura ambiente quanto

em temperaturas mais elevadas. Tucunduva (2017) percebeu que o material envelhecido à temperatura de 70°C apresentava uma redução na tensão de escoamento, reduzindo, assim, a tensão máxima que o material suporta ainda no regime elástico. Já o material envelhecido a temperatura ambiente, sofreu uma pequena redução na sua tensão de escoamento, não comprometendo o emprego do material na prática, já que essa pequena variação deve estar dentro da faixa do fator de segurança do projeto.

Guermazi et al. (2008) estudaram o efeito do envelhecimento em revestimentos de PEAD utilizados para aplicação em dutos durante 6 meses, à temperatura de 70°C e imersos em água do mar sintética e em água destilada. Os autores perceberam que as propriedades mecânicas foram relativamente deterioradas durante o período de envelhecimento. A tensão de escoamento das amostras imersas em água do mar diminuíram em 13,5%. Já as amostras que ficaram 6 meses em contato com a água destilada tiveram uma redução de até 21% quando comparadas com as amostras não envelhecidas. Os autores atribuíram esse resultado a penetração do solvente na estrutura do polímero, que plastifica o material e diminui suas propriedades mecânicas. Já o efeito menos pronunciado ocasionado pela degradação em água do mar sintética foi explicado pela diminuição do potencial químico da água em tal solução, seguida pela redução da capacidade de penetração em revestimentos poliméricos envelhecidos.

3.3 Propriedades térmicas

Muitos trabalhos utilizam a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a análise termogravimétrica (TGA) isoladamente ou concomitantemente em estudos de degradação de polímeros. Através dessas técnicas, é possível avaliar a faixa de estabilidade térmica do material, mudanças na temperatura de fusão, calor de fusão e cristalinidade (GULMINE, 1999). Nas seções a seguir, as propriedades térmicas de amostras de PEAD não envelhecidas e de polietileno submetidas ao envelhecimento serão apresentadas e analisadas.

3.3.1 Propriedades térmicas obtidas através da calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os resultados obtidos através do ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) são apresentados na Tabela 9. O grau de cristalinidade (χ_c) das amostras foram calculados através da Equação 3, anteriormente citada (página 56). As curvas de DSC são apresentadas no APÊNDICE A.

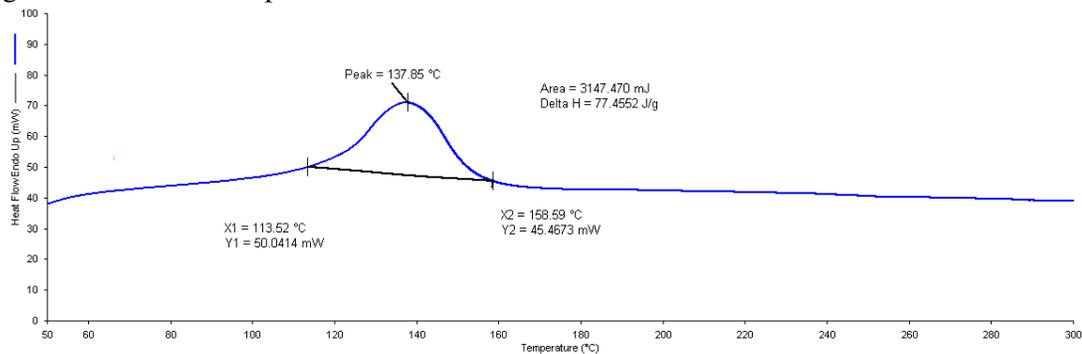
Tabela 9 - Propriedades térmicas do PEAD antes e após o envelhecimento

Amostras	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$\chi_c (\%)$
PEAD	137,85	77,45	104,37	26,43
PEAD 1 AMB	140,51	77,14	102,34	26,32
PEAD 3 AMB	137,58	89,16	105,56	30,43
PEAD 6 AMB	137,83	82,92	107,08	28,30
PEAD 12 AMB	136,78	105,01	104,96	35,83
PEAD 1 50	134,15	93,02	109,56	31,74
PEAD 3 50	135,22	87,30	107,25	27,30
PEAD 6 50	138,70	101,07	104,16	34,49
PEAD 12 50	133,60	112,29	107,94	38,32

Fonte: O autor, 2018.

A Figura 33 mostra a curva de DSC para o PEAD não envelhecido, indicando nela a transição de fusão, que é utilizada para determinar a temperatura e a entalpia de fusão. A fusão do material é caracterizada por um pico endotérmico com um máximo de temperatura de 137,85°C e uma entalpia de fusão de 77,45 J/g.

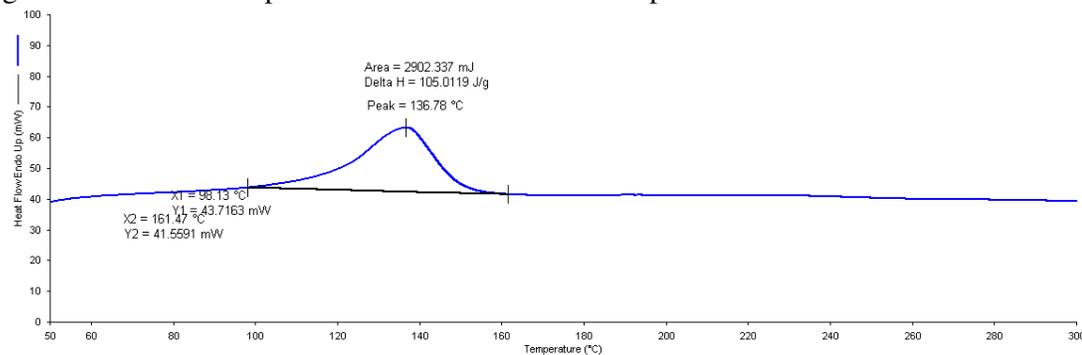
Figura 33 - Curva DSC para o PEAD não envelhecido



Fonte: O autor, 2018.

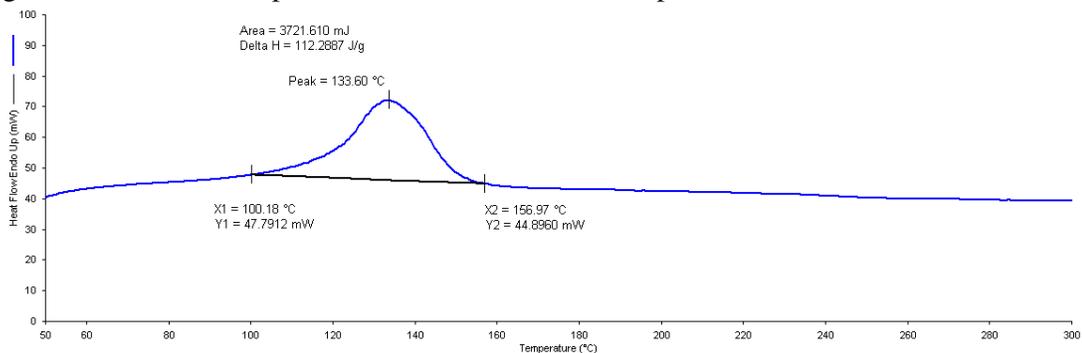
As Figuras 34 e 35 apresentam as curvas de DSC para as amostras de PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura ambiente e a temperatura de 50°C.

Figura 34 - Curva DSC para o PEAD envelhecido a temperatura ambiente



Fonte: O autor 2018.

Figura 35 - Curva DSC para o PEAD envelhecido a temperatura de 50°C



Fonte: O autor 2018.

De uma forma geral, os resultados obtidos para a temperatura de fusão das amostras envelhecidas à temperatura ambiente não variaram. No entanto, o valor de T_m diminuiu ou tendeu a diminuir em 12 semanas. Nas amostras envelhecidas a 50°C, o valor de T_m variou aleatoriamente com o tempo de imersão do PEAD no óleo. A temperatura de cristalização (T_c) das amostras envelhecidas à temperatura ambiente se comportou de forma aleatória ao longo do período de envelhecimento. Já as amostras submetidas ao envelhecimento a 50°C apresentaram uma tendência ao aumento da temperatura de cristalização. Os gráficos apresentados no Anexo A mostraram um aumento na área do pico de fusão conforme o tempo de envelhecimento avança. É possível avaliar o conteúdo cristalino do polímero dividindo o ΔH_m pelo calor de fusão do PE cristalino (293 J/g) (CANEVAROLO, 2006). Quanto maior a área do pico, maior é a porcentagem de cristalinidade (GULMINE, 1999, WEON, 2010). A ΔH_m também tem o seu valor aumentado conforme o envelhecimento avança, evidenciando que a forma do pico de fusão depende diretamente do tempo de envelhecimento (FERHOUM et al., 2013). O aumento do teor de cristalinidade das amostras indica possivelmente a quebra das cadeias do PEAD ao longo da região amorfa do material. Com a quebra das cadeias, as partes que sofreram o processo de cisão, formaram segmentos livres, resultando na cristalização (FARIA, 2016). Muitos trabalhos na literatura concordam que o componente cristalino é preservado durante o envelhecimento e apenas a parte amorfa é degradada, ocasionando assim, o aumento da cristalinidade (MONTES et al., 2012, MENDES et al., 2002, HASSINEN et al., 2003, YU et al., 2011). O aumento da cristalinidade foi mais notável no envelhecimento realizado por 12 semanas, evidenciando que a interação polímero-óleo contribui para o fenômeno de degradação. A energia mínima para a separação total das cadeias poliméricas diminui à medida que o óleo penetra no polímero, sendo degradado com menos energia térmica (BECERRA, 2015), justificando a diminuição da temperatura de fusão ao longo do envelhecimento.

Han, Lee, Han (1999) perceberam que no caso de polímeros lineares como o HDPE, a degradação provoca uma redução do peso molecular e uma diminuição do comprimento da cadeia, resultante da quebra da cadeia do polímero.

Luzuriaga, Kovarova, Fortelny (2006) durante o estudo da degradação de polímeros pré-envelhecidos expostos a reciclagem simulada perceberam que o PEAD permaneceu muito estável durante o período de 10 meses de envelhecimento a 100°C. Os autores notaram que durante o envelhecimento térmico ocorrem simultaneamente de forma competitiva, as reações de ligações cruzadas e de cisão de cadeias. O aumento da cristalinidade observado no PEAD indicou que a cisão de cadeia prevaleceu sobre a reticulação.

3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) registra a perda de massa de uma amostra durante um aumento de temperatura, geralmente a uma taxa de 10°C/min. Assim, essa análise permite registrar as temperaturas de degradação do polímero, assim como fornece informações sobre teores de voláteis, como umidade e solventes, teores de carga minerais incorporadas a matrizes poliméricas, entre outras (TORRES, 2007). O gráfico resultante da análise contempla duas curvas: a curva termogravimétrica (TG) e a curva termogravimétrica derivada (DTG). A TG fornece informações sobre as etapas nas quais ocorrem perda de massa com o aumento progressivo da temperatura ou do tempo, devido a processos, como: degradação, decomposição térmica, liberação de materiais voláteis, perda de umidade devido às reações de desidratação, dentre outras. A DTG fornece informações da derivada da variação da massa em relação ao tempo ou temperatura e indica com precisão as temperaturas nas quais a velocidade de perda de massa do material é máxima. Essa velocidade é chamada de taxa máxima de conversão.

Os dados obtidos através da análise termogravimétrica do PEAD antes do envelhecimento e do material envelhecido são apresentados na Tabela 10. As curvas de TGA são apresentadas no APÊNDICE B.

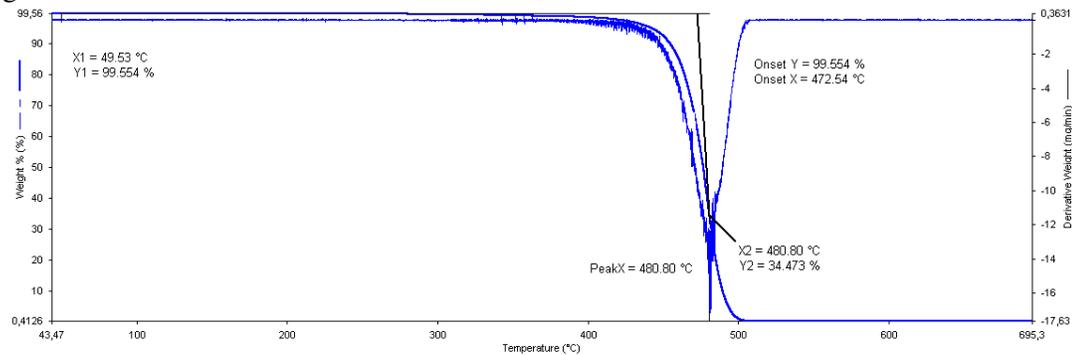
Tabela 10 - Termogravimetria do PEAD antes e após o envelhecimento

Amostras	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)	Resíduos (%)
PEAD	472,54	480,80	0,41
PEAD 1 AMB	463,65	474,95	0,40
PEAD 3 AMB	459,33	481,30	0,46
PEAD 6 AMB	459,65	478,23	0,03
PEAD 12 AMB	462,67	478,63	0,00
PEAD 1 50	463,76	477,76	0,09
PEAD 3 50	460,80	472,19	0,38
PEAD 6 50	459,69	474,78	0,51
PEAD 12 50	462,30	480,64	0,39

Fonte: O autor, 2018.

A Figura 36 mostra as curvas termogravimétrica e termogravimétrica derivada do PEAD não envelhecido.

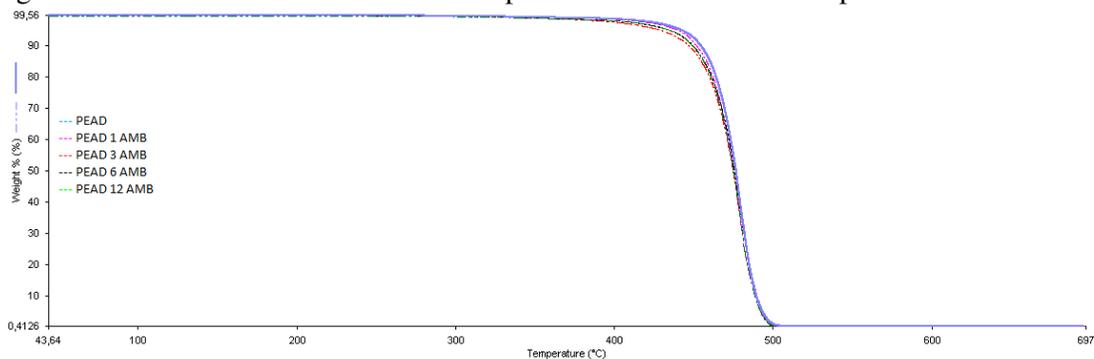
Figura 36 - Curvas de TG e DTG do PEAD não envelhecido



Fonte: O autor, 2018.

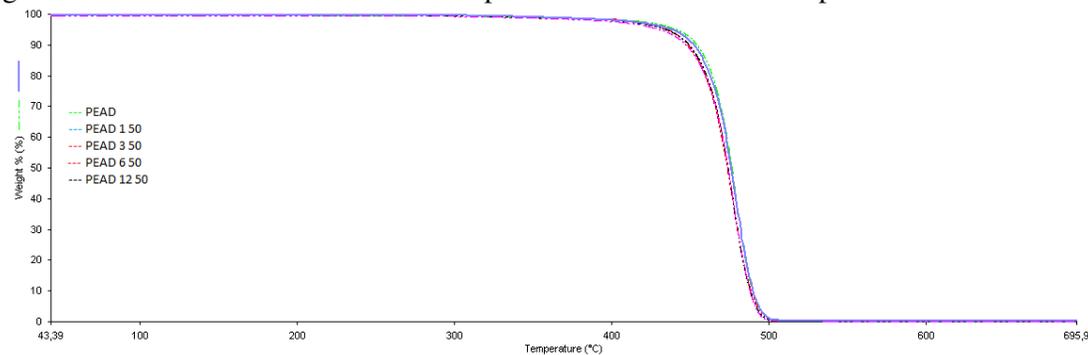
As Figuras 37 e 38 apresentam as curvas do PEAD antes e após o envelhecimento.

Figura 37 - Curvas TG do PEAD antes e após o envelhecimento a temperatura ambiente



Fonte: O autor, 2018.

Figura 38 - Curvas TG do PEAD antes e após o envelhecimento a temperatura de 50°C



Fonte: O autor, 2018.

Através da análise da Tabela 10 e das Figuras 36, 37 e 38, pode-se observar que o PEAD envelhecido apresentou início de perda de massa (T_{onset} ou $T_{\text{início}}$) para temperaturas menores do que a temperatura de degradação do PEAD antes do envelhecimento. Este resultado demonstra que o envelhecimento promove a perda de estabilidade térmica do polímero. Em tempos de envelhecimento maiores (12 semanas), observa-se que a temperatura para o início da perda de massa diminui cerca de 10°C , quando comparada com o PEAD original. Esse resultado era esperado, uma vez que o aumento do tempo de envelhecimento, leva a uma maior absorção do óleo pelo polímero. A temperatura de pico das amostras envelhecidas também tende a aumentar com o aumento do tempo de envelhecimento, principalmente as amostras envelhecidas a 50°C , já que, a maiores temperaturas os óleos se tornam menos viscosos e as cadeias dos polímeros mais flexíveis, permitindo aumento da difusão (FILYANOV et al, 1974). Esses resultados divergem de Becerra (2015), que envelheceu o PEAD em diferentes óleos nas temperaturas de 50 , 70 e 90°C e percebeu que o PEAD envelhecido aumentava a temperatura de pico independente da temperatura utilizada em seu estudo e atribuiu esse fato a provável formação de compostos mais estáveis termicamente, durante a própria degradação do polímero pela interação com óleo. O teor de resíduos encontrados durante o processo de envelhecimento apresentou grande variação em função da temperatura de envelhecimento utilizada. As amostras envelhecidas a temperatura ambiente não apresentaram resíduos ao final de 12 semanas de observação. O envelhecimento, entretanto, que ocorreu durante o mesmo tempo, na temperatura de 50°C deu origem a um teor de resíduos similar ao apresentado pelo PEAD. Segundo Candian e Dias (2009), essa pequena porcentagem de resíduos encontrada, pode corresponder à pigmentação inorgânica ou a um aditivo lubrificante. Em uma resina virgem, a pigmentação pode corresponder a até 3% da massa.

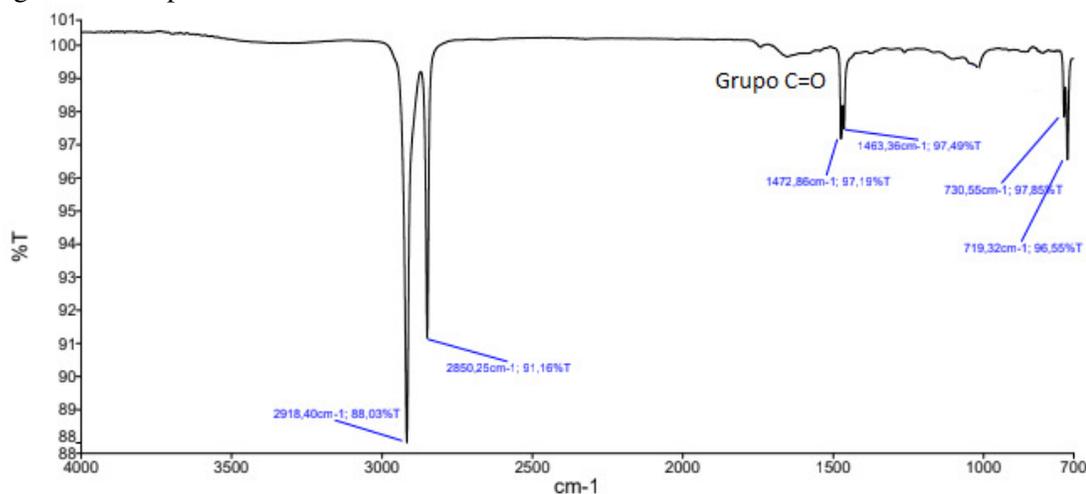
Torres (2007) em seu estudo sobre o envelhecimento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo percebeu durante a comparação entre as curvas de TGA do PEAD envelhecido no Diesel a 20 e a 50°C que para um período de envelhecimento de 35 dias a temperatura tem grande influência. A perda de massa do PEAD envelhecido no Diesel a 50°C foi de 7,7%, enquanto a perda de massa do PEAD envelhecido a 20°C foi de 6,2%. Segundo o autor, esse fenômeno acontece porque o coeficiente de difusão do Diesel a 50°C é maior do que a 20°C , de modo que uma maior quantidade de óleo é absorvida quando a temperatura aumenta. O Diesel nesse caso, provoca a solubilização e a extração de cadeias de baixo peso molecular. Assim, o

PEAD se degrada a temperaturas maiores, pois só ficam as cadeias maiores caracterizadas por uma maior estabilidade térmica.

3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) permite analisar a composição química de um material, além de identificar seus grupos químicos constitutivos. Essa técnica é muito utilizada para identificar mudanças na estrutura da cadeia polimérica. Nesse estudo, os espectros FTIR permitiram visualizar as possíveis alterações ocorridas após o envelhecimento. O espectro FTIR do PEAD antes do envelhecimento é apresentado na Figura 39.

Figura 39 - Espectro FTIR do PEAD não envelhecido



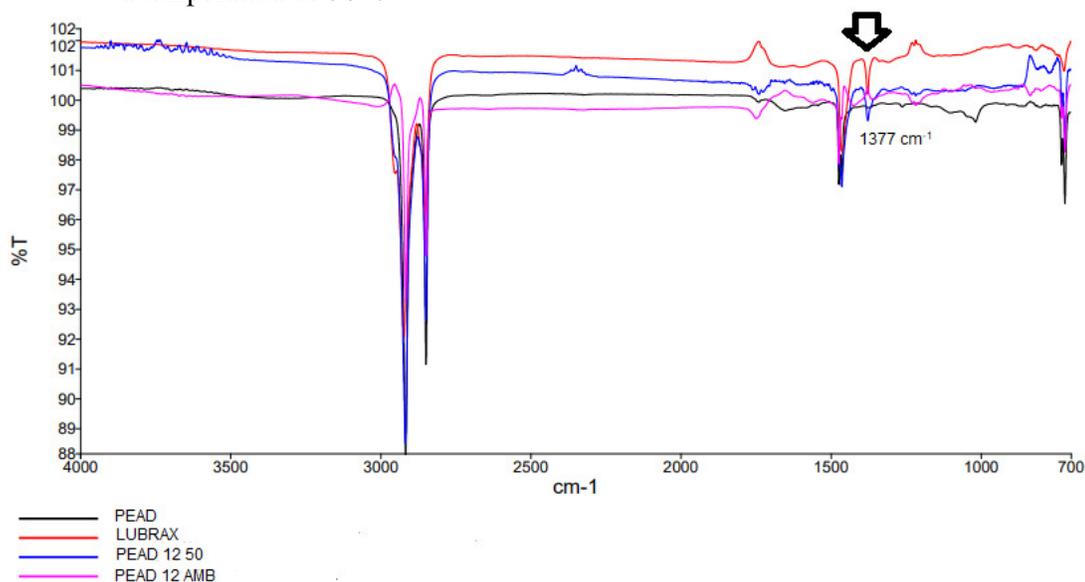
Fonte: O autor, 2018.

Na Figura 39, se observa a banda de deformação axial assimétrica (2918 cm^{-1}) e a banda de absorção simétrica (2850 cm^{-1}) dos grupamentos metileno (CH_2). As quatro vibrações de deformação angular do grupamento metileno que aparecem no espectro correspondem a vibrações de deformação angular simétrica no plano que aparece em torno de 1465 cm^{-1} e a vibrações de deformação angular assimétrica no plano que aparece em torno de 720 cm^{-1} . As absorções de deformação angular assimétrica e simétrica no plano ocorrem entre 1350 e 1450 cm^{-1} . As bandas entre 1550 - 1700 cm^{-1} são atribuídas a existência de grupos

carbonila (C=O) e esse grupo químico ocorre devido a uma possível oxidação durante a extrusão do duto.

Os espectros resultantes das amostras de PEAD envelhecidas à temperatura ambiente e à temperatura de 50°C durante um período de 12 semanas são apresentadas na Figura 40. Os espectros obtidos para cada período de envelhecimento e temperatura, assim como do óleo LUBRAX encontram-se no Anexo C.

Figura 40 - Espectro do PEAD com 12 semanas de envelhecimento a temperatura ambiente e a temperatura de 50°C



Fonte: O autor, 2018.

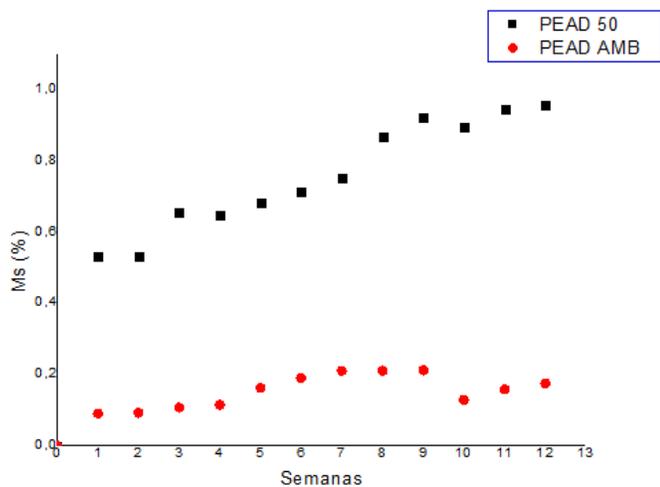
De acordo com a Figura 40 podemos observar que o espectro do PEAD é muito semelhante com o do óleo Lubrax, exceto pelo aparecimento de uma banda em 1377 cm^{-1} , característica da vibração simétrica do grupamento CH_3 . Esse resultado era esperado, uma vez que o óleo LUBRAX OB 440 é um óleo mineral de base parafínica. Essa semelhança estrutural entre o óleo e o polímero indica que o processo de difusão das moléculas pequenas do óleo no polímero é favorecido. Não foi possível observar mudanças quanto a posições das bandas após o envelhecimento, ou seja, a morfologia do polímero não foi afetada. A banda de carbonila aparece nos espectros de forma não muito pronunciada, e já havia sido detectada antes do período do envelhecimento. Pode-se observar ao longo do envelhecimento, principalmente no envelhecimento que foi realizado a temperatura de 50°C, o aparecimento de um pico em 1377 cm^{-1} . Esse pico encontra-se bem marcado no espectro do óleo Lubrax e o

surgimento dele no polímero envelhecido indica o mecanismo de difusão. Esse fenômeno acontece devido à presença de fluido na matriz polimérica. Resultados anteriores já demonstravam que o fenômeno de difusão era fortemente influenciado pela temperatura e o FTIR confirmou essa teoria com o aparecimento mais acentuado do pico característico do óleo Lubrax no espectro das amostras envelhecidas a 50°C.

3.5 Gravimetria

O estudo da gravimetria tem como objetivo avaliar a quantidade de fluido absorvido pelo polímero durante um determinado período de tempo. Essa técnica consiste em medir periodicamente a massa de um corpo de prova em função do tempo de imersão. O cálculo de ganho de massa foi realizado através da Equação 2 citada anteriormente. A Figura 41 ilustra as curvas gravimétricas do PEAD imerso no óleo LUBRAX OB 440 por um período de 12 semanas a temperatura ambiente e a 50°C.

Figura 41 - Curvas gravimétricas do PEAD imerso no óleo LUBRAX OB 440 por um período de 12 semanas a temperatura ambiente e a 50°C



Fonte: O autor, 2018.

A Figura 41 demonstra que o ganho de massa dos corpos de prova imersos no óleo LUBRAX a 50°C é bem maior do que o ganho de massa dos corpos de prova imersos a temperatura ambiente. Os corpos de prova imersos em óleo a 50°C apresentaram durante a primeira semana um ganho de massa de 0,53% e um valor máximo de 0,96% no final do

período de imersão. Já os corpos de prova imersos em óleo à temperatura ambiente atingiram um valor máximo de 0,21% em 9 semanas, e em seguida, apresentaram uma perda de massa na 10ª semana, chegando a 0,12%. Porém, no final do período do envelhecimento, as amostras envelhecidas a temperatura ambiente apresentaram um ganho de massa de 0,18%. Diferentes fatores podem explicar o maior ganho de massa a temperatura de 50°C ao longo das 12 semanas. Entre eles, a maior difusão do óleo no polímero. Isso acontece, porque com o aumento da temperatura a viscosidade do óleo diminuiu e a difusão do líquido é mais rápida. O maior volume livre do PEAD a 50°C, devido à dilatação da amostra, também acelera o processo de difusão.

A difusão é um processo de transporte que pode ocasionar o envelhecimento físico quando um polímero, como o PEAD, entra em contato com solventes orgânicos. A interação do polímero com o solvente faz com que as moléculas de solvente se difundam no volume livre existente entre as cadeias da matriz polimérica sem que ocorra reação química. O mecanismo de difusão depende principalmente da morfologia, do grau de cristalinidade e de reticulação do polímero (PEREIRA, 2014).

Obasi et al. (2009) estudaram as características da difusão de tolueno em misturas de polietileno linear de baixa densidade com borracha natural nas temperaturas de 35, 55 e 65°C por 7 horas e também perceberam o aumento do ganho de massa com o aumento da temperatura.

Torres (2007) também notou que o ganho de massa era mais expressivo em temperaturas mais altas. O autor submergiu o PEAD em Diesel e Marcol por 150 dias nas temperaturas de 20 e 50°C e notou que as taxas de absorção do líquido pelo polímero eram maiores a 50°C. Os ganhos de massa do polímero imerso em Marcol a 50°C chegaram a 6%, enquanto o ganho de massa a 20°C ficaram abaixo dos 4%. Já os ganhos de massa do polímero submerso em Diesel atingiram valores superiores a 7% a 50°C e próximos de 6% a 20°C. Ele atribuiu esse resultado ao aumento do volume dos corpos de prova e ao aumento do volume livre com o acréscimo da temperatura.

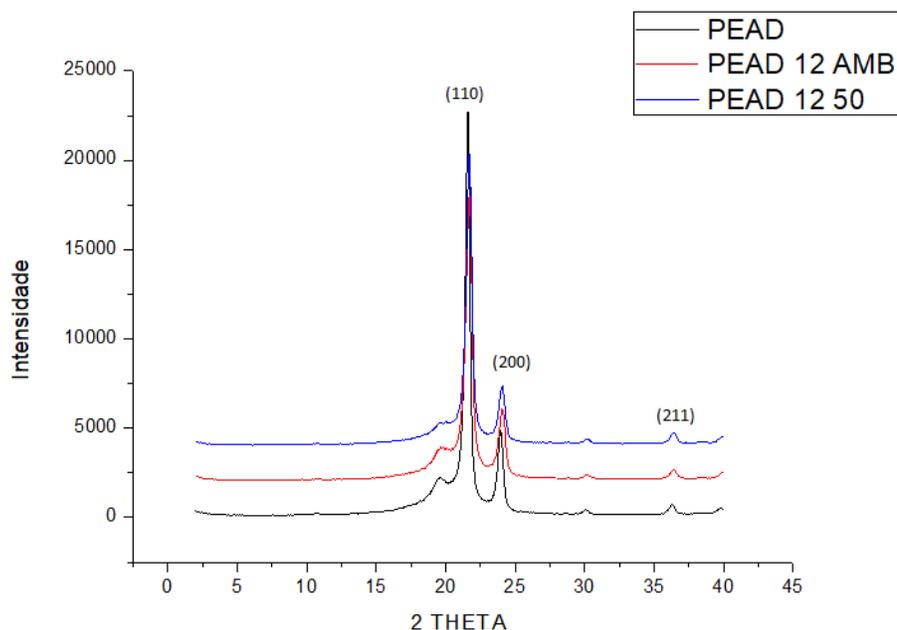
Pereira et al. (2014) perceberam que a natureza do solvente também influencia no mecanismo de difusão. Os autores estudaram o comportamento do polietileno de alta densidade e do polipropileno imersos em n-heptano, n-decano, n-tetradecano e tolueno por 150 dias nas temperaturas de 25, 50 e 80°C. O tolueno apresentou a maior taxa de ganho de massa. Já o tetradecano apresentou a maior resistência a absorção. Esses resultados demonstram que o volume molar dos líquidos em contato com o polímero influencia na

velocidade de difusão do óleo na matriz polimérica, de maneira que moléculas menores e planares possuem mais facilidade de se difundir no polímero.

3.6 Difração de raios X

O ensaio de difração de raios X tem como objetivo determinar o arranjo cristalino do PEAD, podendo identificar mudanças na rede cristalina antes e após o envelhecimento. Para esta análise, foram escolhidas as amostras com maior tempo de envelhecimento, ou seja, o material envelhecido por 12 semanas nas temperaturas ambiente e a 50°C. A Figura 42 apresenta o difratograma das amostras ensaiadas.

Figura 42 – Difratogramas de raios X do PEAD não envelhecido e envelhecido por 12 semanas a temperatura ambiente e a 50°C



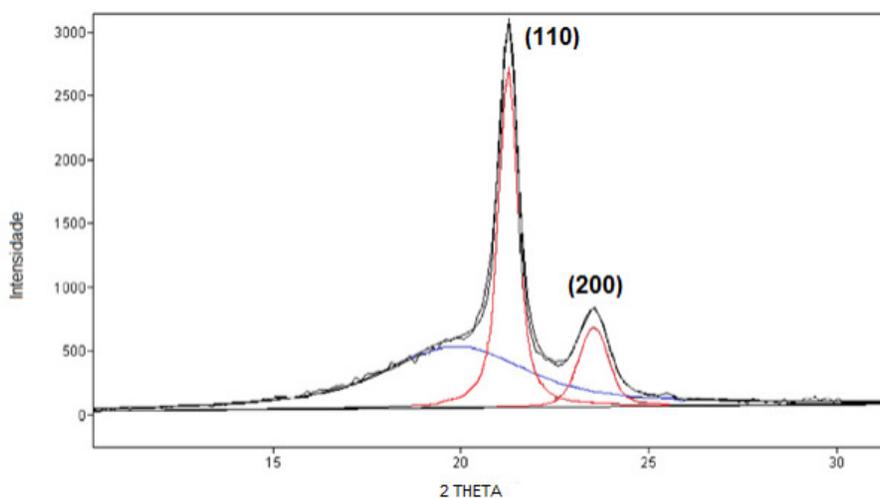
Fonte: O autor, 2018.

Conforme pode ser observado através da Figura 42, o halo da região amorfa do PEAD está localizado próximo dos 19° (2 THETA) e os picos da região cristalina estão localizados nos ângulos de difração de 21,8°, 23,9° e 36° (2 THETA). O pico de maior intensidade em 21,8° corresponde a estrutura ortorrômbica do polietileno, já os picos em 23,9° e 36°, correspondem aos planos (200) e (211). Os resultados encontrados neste trabalho estão de

acordo com resultados obtidos por Becerra (2015), Faria (2016), Caminiti, Pandolfi, Ballirano (2000) e Ferhoum et al. (2013). O comportamento do PEAD submerso em óleo LUBRAX na temperatura ambiente e na temperatura de 50°C apresentaram um aumento na área dos picos de interesse para a avaliação da cristalinidade do material correspondentes aos planos (110), (200) e (211), porém não houve variação da posição em relação ao PEAD não envelhecido.

O cálculo da cristalinidade foi obtido através do software *Origin 8.5*. Essa avaliação foi realizada por deconvolução das curvas usando a função Gaussiana. A Figura 43 demonstra uma difração genérica para o polietileno. O cálculo da cristalinidade foi feito através da divisão da área abaixo da curva vermelha, que é correspondente a região cristalina do material, pela área da curva preta, que é a difração total do material. A região abaixo da curva azul corresponde a região amorfa do polímero.

Figura 43 - Difração de Raios X para o Polietileno



Fonte: Adaptado de FREITAS, 2014.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11. As amostras de PEAD envelhecido apresentaram uma tendência ao aumento da cristalinidade, como já era previsto, com o aumento da área dos picos.

Tabela 11 - Grau de cristalinidade obtido por Raios X para o PEAD não envelhecido e envelhecido por 12 semanas a temperatura ambiente e a temperatura de 50°C

Amostras	Área Cristalina	Área Total	Grau de Cristalinidade (%)
PEAD	12222,3	28340,0	43,1
PEAD 12 AMB	10874,9	25030,0	43,4
PEAD 12 50	10874,9	21500,0	47,7

Fonte: O autor, 2018.

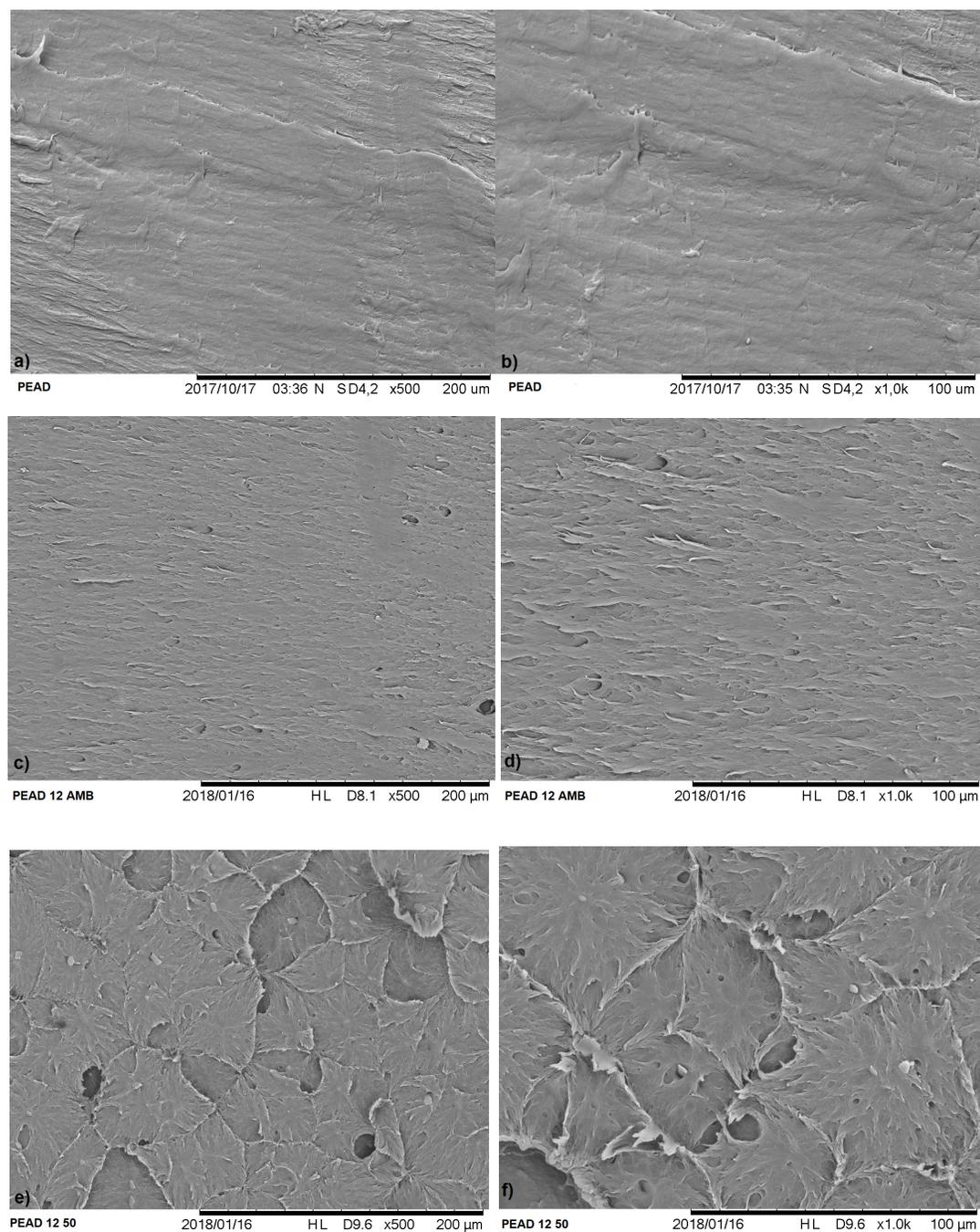
Esse aumento do teor de cristalinidade das amostras obtidos por raios X (DRX) corrobora para a possível quebra das cadeias do PEAD ao longo da região amorfa do material, como discutido anteriormente.

Nesse trabalho, observa-se que o grau de cristalinidade medido por raios X é maior que o grau de cristalinidade medido por DSC. Alguns trabalhos na literatura também apresentaram diferenças entre a porcentagem de cristalinidade calculada pelo raios X e por DSC (BAKER, WINDLE, 2000, ROE, GIENIEWSKI, 1973). Segundo Novoa (2014), isso ocorre porque o ensaio de raios X é realizado a uma temperatura próxima da temperatura ambiente e a calorimetria diferencial de varredura envolve mudanças conformacionais ocorridas devido ao aquecimento do material.

3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais utilizadas para avaliação de superfícies. Esse ensaio foi realizado no PEAD não envelhecido e nas amostras envelhecidas por 12 semanas nas temperaturas ambiente e a 50°C. Essa análise teve a finalidade de avaliar se o contato dos corpos de prova com óleo, no caso do envelhecimento a temperatura ambiente, e o contato dos corpos de prova com óleo e temperatura, no caso do envelhecimento a temperatura de 50°C, alterou macroscopicamente a superfície das amostras estudadas. A Figura 44 apresenta as micrografias do PEAD não envelhecido e das amostras submetidas ao envelhecimento por 12 semanas.

Figura 44 - Micrografia das amostras do PEAD antes e após o envelhecimento



Legenda: (a, b) - PEAD não envelhecido; (c,d) - envelhecido a 12 semanas a temperatura ambiente; (e, f) - envelhecido a 12 semanas a 50°C; a diferentes aumentos 500x e 1000x, respectivamente.

Fonte: O autor, 2018.

Na análise do MEV (Figura 44a) pode-se observar no PEAD não envelhecido uma superfície lisa, sem rachaduras e livre de defeitos, porém sob o aumento de 1000x (Figura 44b) observa-se marcas superficiais de baixo relevo, que podem ser consideradas pouco

relevantes em relação a topografia da superfície. As Figuras 44c e 44d mostram o PEAD envelhecido a temperatura ambiente e pode-se observar a presença de fibrilações e buracos. Já as Figuras 44e e 44f mostram um efeito mais pronunciado do envelhecimento sob o efeito da temperatura de 50°C, onde é possível notar a presença de buracos e regiões com rachaduras. Becerra (2015) e Tucunduva (2017) também notaram que as micrografias de suas amostras apresentavam maiores defeitos conforme a temperatura empregada para o envelhecimento aumentava. Dessa forma, a temperatura é um parâmetro importante no processo de degradação das propriedades do polietileno, uma vez que com o aumento da temperatura, as cadeias poliméricas se tornam mais flexíveis, contribuindo para o aumento do volume livre. Com isso, a difusão do óleo, especialmente na fase amorfa do PEAD, aumenta e leva a uma rápida plastificação.

Porém, Rabaev et al. (2014) perceberam em seu estudo sobre o envelhecimento a longo prazo de filmes multicamadas à base de LLDPE expostos a luz solar e a combustível de aviação que as amostras envelhecidas por 10 anos apresentaram maiores quantidades de rachaduras quando expostas a combustíveis de aviação e que essas rachaduras indicavam uma deterioração acentuada do filme. Segundo os autores, esse resultado mostrou que o polímero é muito mais propenso a rachadura com o aumento do tempo de envelhecimento e que isso era recorrente do aumento da cristalinidade encontrada no ensaio de DSC. Já Fayolle et al. (2008) atribuíram a existência das rachaduras a vários processos de envelhecimento interconectados, como o aumento da cristalinidade, a perda de aditivos e a cisão das cadeias poliméricas que leva a diminuição do peso molecular.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que a temperatura exerce um efeito significativo no envelhecimento das amostras de PEAD em óleo, facilitando a sua difusão nas amostras. As amostras envelhecidas a 50°C apresentaram em tempo curto de envelhecimento (1 semana) redução na resistência ao impacto e em tempos maiores, um aumento dessa propriedade com o aumento do tempo de envelhecimento. O módulo de Young dessas amostras, entretanto, tende a se reduzir com o envelhecimento. Esse resultado assim como os derivados das determinações de índice de fluidez (MFI) indica que o óleo exerce um efeito plastificante na matriz polimérica, reduzindo as interações intermoleculares. Os ensaios de DSC e de difração de raios X, entretanto, mostraram um aumento no grau de cristalinidade das amostras envelhecidas, independentemente da temperatura empregada, que pode ser atribuído a degradação do PEAD, ao longo da região amorfa do material, gerando moléculas de massa molecular mais baixa e mais propensas ao processo de cristalização. Sendo assim, os resultados sugerem que o envelhecimento a temperatura de 50°C provocou alteração na estrutura da molécula do polímero e portanto não pode ser considerado somente um envelhecimento físico. Análises, como a cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) devem ser efetuadas para elucidar essa questão. A análise de FTIR para as amostras envelhecidas à temperatura ambiente e à temperatura de 50°C apresentaram um pico em 1377 cm^{-1} correspondente à difusão do óleo LUBRAX na matriz polimérica. As micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura mostram o efeito mais pronunciado do envelhecimento nas amostras envelhecidas a 50°C evidenciando a presença de buracos e regiões com rachaduras.

TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um tempo maior de envelhecimento, afim de analisar o efeito nas propriedades mecânicas e térmicas do PEAD.
- Realizar o envelhecimento na temperatura de 70°C, que é a temperatura de deflexão do polietileno.
- Avaliar o efeito da água salgada nas propriedades mecânicas, térmicas, físicas e químicas do polietileno.
- Aumentar o tempo de envelhecimento para 6 meses. Podendo assim, observar maiores mudanças físicas dos corpos de prova, como descoloração e inchamento.

REFERÊNCIAS

- ABBÉS, F. et al. Modelling of the degradation of mechanical properties of high-density polyethylene based-packaging exposed to amyl acetate solution. *Polymer Testing*, 2017.
- ABNT NBR 15802. Sistemas enterrados para distribuição e adução de água e transporte de esgotos sob pressão – requisitos para projetos de tubulação de polietileno PE 80 e PE 100 de diâmetro externo nominal entre 63 mm e 1600mm. 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TUBOS POLIOLEFÍNICOS E SISTEMAS – ABPE. Apresentação. 2014.
- ASTM STP 1093. Buried Plastic Pipe Technology. USA, 1990.
- BAKER, A., WINDLE, A. The effects of branching and fibre drawing on the crystal structure of polyethylene. *Polymer Elsevier Science*, Cambridge, United Kingdom, 2000.
- BECERRA, A.F.C. *Caracterização de PEAD antes e após envelhecimento em diferentes meios e condições*. Tese (Mestre em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontíficia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, 2015.
- BORRELLY, D. F. Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial. Tese (Mestre em Engenharia) – Universidade de São Paulo – USP, 2002.
- BRASKEN. Folha de dados. Polietileno de alta densidade GP100ORXP, 2017.
- BRETAS, R. E. S. D'ÁVILA, M. A. Reologia de polímeros fundidos. Editora da UFsCar, são Carlos, 2005.
- BUSTAMANTE, B. P. La degradación de los plasticos. Universidad Eafit, Bogota Colombia, Vol. 94, 2005.
- CALLISTER, W.D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 705 p, 2008.
- CAMINITI, R. PANDOLFI, L.; BALLIRABO, P.. Structure of polyethylene from X-Ray powder diffraction: Influence of the amorphous fraction on data analysis. *Journal of Macromolecular Science*, 2000.
- CANDIAN, L. M, DIAS, A. A. ESTUDO DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE RECICLADO PARA USO EM ELEMENTOS ESTRUTURAIS. *Cadernos de Engenharia de Estruturas*, USP, São Carlos, 2009.
- CANEVAROLO, S. V. JR. *Ciência dos polímeros*. 2. ed. São Paulo, 2006, 282 p.
- CARRASCO, F. et al. Artificial aging of high-density polyethylene by ultravioleta irradiation. *European Polymer Journal*, 2001.

COUTINHO, M.B. et al. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.13, nº 1, p. 1-13, 2003.

DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. Chenkeys, Editado por João Carlos de Andrade, 2ª versão on-line (revisada), 2008.

DEL CARPIO, D. C. F. Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo. Tese (Mestre em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, 2009.

DOMINGUEZ, C. Estudio del proceso de crecimiento lento de grieta em el polietileno de alta densidad para su aplicación em tubería. Dissertação para título de Doutor. Universidad Rey Juan Carlos, 2009.

ES-SAHEB, M. The temperature effects on high density polyethylene (HDPE) pipes. JKAU: Eng. Sci, vol. 8, p. 47-60, 1996.

FARIA, I. P. Desenvolvimento de protótipos e avaliação do desempenho de invólucros de PEAD para aplicação em para-raios de distribuição. Tese (Doutor em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Itajubá, 2016.

FAYOLLE, B. et al. Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. J Mater Sci, 2008.

FERHOUM, R. et al. Analysis of thermal ageing effect (hold time – crystallinity rate – mechanical property) on high density polyethylene (HDPE). International Journal of Material Science and Applications, 2013.

FERREIRA, F. C. M. Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado. Tese (Mestre em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia – IME, 2007.

FILYANOV, E. et al. Effect of Hydrostatic Pressure on the Water Absorption of Epoxy Polymers. Polymer Mechanics, 1974.

FREITAS, R. L. M. Efeito da temperatura de resfriamento sobre propriedades de polímeros amorfos e semicristalinos. Trabalho de conclusão de curso (graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2014.

GARDETTE, M. et al. Photo- and thermal oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 2013.

GONZÁLEZ-PROLONGO, M. Propiedades químicas y físicas de polímeros. Universidade Politécnica de Madrid, Madrid, 2005.

GUERMAZI, N. et al. Aging effect on thermal, mechanical and tribological behavior of polymeric coatings used for pipeline application. Journal of materials processing technology, 2008.

GULMINE, J. V. Análise do polietileno submetido ao envelhecimento acelerado. Tese (Mestre em Engenharia e Setor de Tecnologia) – Universidade Federal do Paraná – UFPR, 1999.

HAN, S.O.; LEE, D. W.; HAN, O.H.. Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 1999.

HASSINEN, J. et al. Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, 2004.

IUPAC. Definitions of terms relating to degradation, aging, and related chemical transformations of polymers. *Pure & Appl. Chem.* Vol. 68, No. 12, pp. 2313-2323, 1996.

KHATRI, D. K. et al. Laboratory evaluation of installation of a steel-reinforced high-density polyethylene pipe in soil. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2015.

LAZURIAGA, S. KOVAROVA, J. FORTELNY, I. Degradation of pre-aged polymers exposed to simulates recycling: Properties and thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*, 2006.

PETROBRÁS. LUBRAX OB 440. Ficha de informações de segurança de produtos químicos – FISPQ. [S.L.]: Petrobras, 2015.

LUCAS, T.C. Estudo da viabilidade do uso de tubulações poliolefnicas na indústria química. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, 2015.

MARCONDES, R. A. C. Estudo do uso das tubulações de PEAD em sistemas de distribuição de água no Brasil. Tese (Mestre em ciências) - Universidade de São Paulo – USP, 2016.

MARTINS, H. M. et al. Influence of lubricant oil residual fraction on recycled high density polyethylene properties and plastic packaging reverse logistics proposal. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.25, p. 461-465, 2015.

MENDES, L. C. et al. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City. *Polymer Degradation and Stability*, 2003.

MESQUITA, F. A. Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão. Tese (Mestre em engenharia) – Universidade de São Paulo – USP, 2010.

MONTES, J. C. et al. Ageing of polyethylene at raised temperature in contact with chlorinated sanitary hat water. Part I – Chemical Aspects. *Polymer Degradation and Stability*, 2012.

NOVOA, D, M, C. Avaliação físico-química do polietileno de alta densidade processado pelo método de impressão 3D por moldagem por fusão e deposição FDM. Tese (Mestre em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, 2014.

- OBASI, H. C. et al. Diffusion Characteristics of Toluene into Natural Rubber/Linear low Density Polyethylene Blends. *International Journal of Polymer Science*, 2009.
- OLIPHANT, K. CONRAD, M. CHUNG, S. Polyethylene (PE) pipe performance in potable water distribution systems: past, present and future. *TECHNICAL REPORT*, Jana laboratories, 2011.
- PEACOCK, A. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications*. Marcel Dekker, Inc. Exxon Chemical Company, USA, 2000.
- PEREIRA, T. M. C. et al. Efeito dos solventes orgânicos sobre o comportamento físico-químico do polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP). *Polímeros*, 2014.
- PIELICHOWSKI, K. NJUGUNA, J. *Thermal degradation of polymeric materials*. 1ª edição. Ed. Rapra Technology Limited Crewe, Vol. 1, 2005.
- PLASTIC PIPE INSTITUTE®. *Polyethylene piping distribution systems for components of liquid petroleum gases*, 2013.
- PLASTIC PIPE INSTITUTE®. *Handbook of polyethylene pipe*. Second edition, 2009.
- RABAEV, M. et al. Long term aging of LLDPE based multi-layer film by exposure to light hydrocarbons. *Polymer Degradation and Stability*, 2014.
- RABELLO, M. *Aditivacão de Polímeros*. Editora artliber. 2ª edição, São Paulo, 2000.
- RABELLO, M. S. WHITE, J. R. *Fotodegradação do polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.13, p. 47-57, 1997.
- RIBEIRO, M. V. *Procedimentos para avaliação da degradação de reservatórios de polietileno para água potável expostos às intempéries*. Tese (Mestre em Engenharia) – Universidade de São Paulo – USP, 2004
- ROE, R.; GIENIEWSKI, C. *Small-Angle X-RD Study of Chlorinated Polyethylene Crystallized from Melt*. *Macromolecules-Bell Lab*. New, Jersey, 1973.
- SAMINI, A. ZARINABADI, S. *Application polyurethane as coating in oil and gas pipelines*. *International Journal of Science and Engineering Investigations*, vol. 1, 2012.
- SAN ANDRÉS, M et al. *Factores Responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados em conservación: Primeiros Resultados*. Universidad Nacional de Medellin, 2010.
- SILVA, A. C. *Resinas metalocênicas de polietileno: controle das variáveis de processo*. Trabalho de conclusão de curso (Curso superior de Técnico em Polímeros) - Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO, 2012.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 6ª Ed, New York, John Wiley & Sons, 1996.

TELLES, P. C. S. Tubulações Industriais: Materiais, Projeto, Montagem. 10.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 266 p.

TORRES, A. A. U. Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo. Tese (Mestre em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, 2007.

TORRES, A. A. U. et al. Avaliação do efeito de um óleo parafínico sobre o comportamento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.20, p. 331-338, 2010.

TORRES, A. H. U. et al. Aging of HDPE pipes exposed to diesel lubricant. *Polymer- Plastics Technology an Engineering*, vol. 50, p. 1594-1599, 2011.

TROZZOLO, A. M. WINSLOW, F.H. A mechanism for the oxidative photodegradation of polyethylene. *Macromolecules*, 1968.

TUCUNDUVA, R. C. Caracterização da Poliamida 12 e Polietileno de Alta Densidade antes e depois do envelhecimento em água e diferentes temperaturas. Tese (Mestre em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, 2016.

VIBIEN, P. et al. Long-Term performance of polyeththlene piping materials in potable water applications. *Jana Reports*, 2009.

WEON, J-II. Effects in thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe. *Polymer Degradation and Stability*,2010.

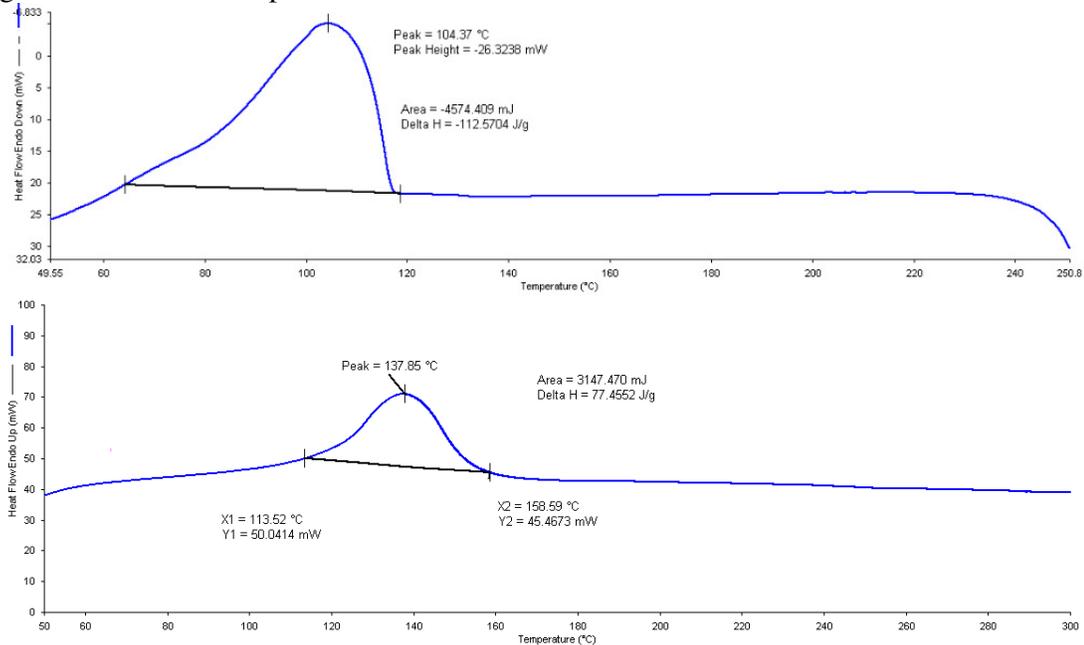
WHITE, J. R. Polymer ageing: physycs, chemitry or engineering? Time to reflect. *Comptes Rendus Chimi*, 2006.

WHITE, J. R., TURNBUL, A. Review weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modeling. *Journal of materials science*, 1994.

YU, W. et al. Deterioration of polyethylene pipes exposed to water containing chlorine dioxide. *Polymer Degradation and Stability*, 2011.

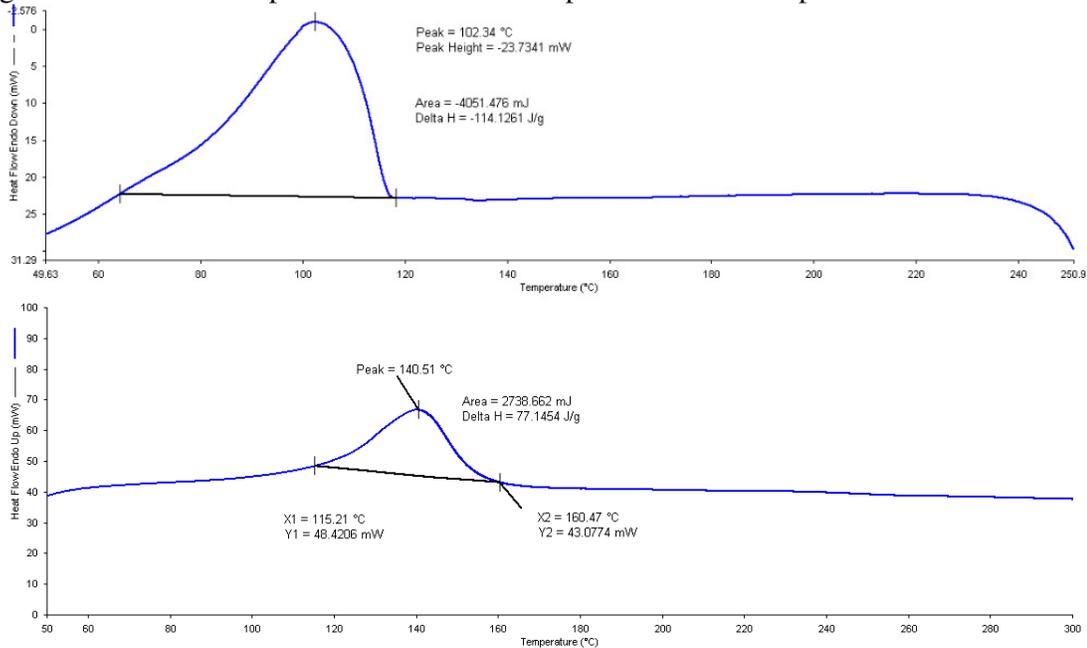
APÊNDICE A – Curvas DSC para PEAD antes e após o envelhecimento

Figura 45 - Curva DSC para PEAD não envelhecido



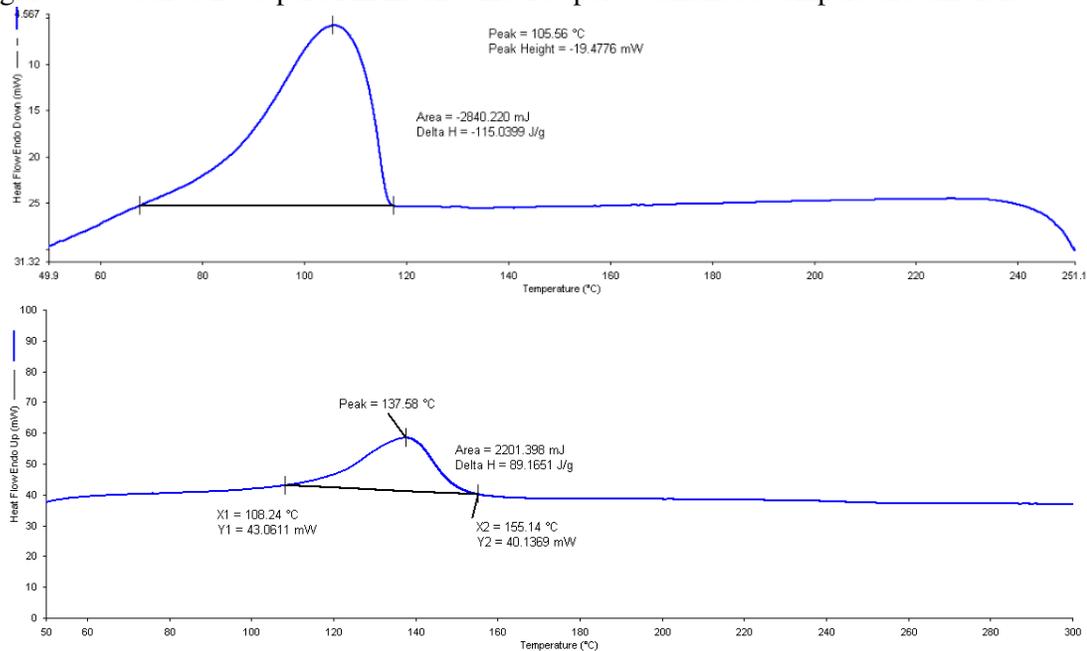
Fonte: O autor, 2018.

Figura 46 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 1 semana a temperatura ambiente



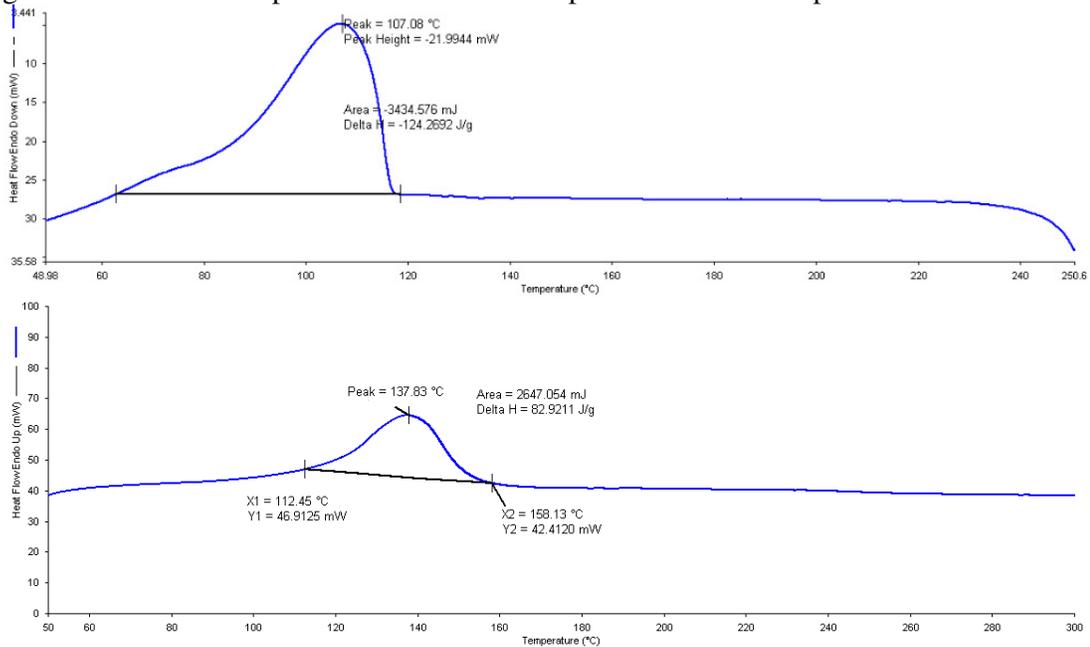
Fonte: O autor, 2018.

Figura 47 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 3 semanas a temperatura ambiente



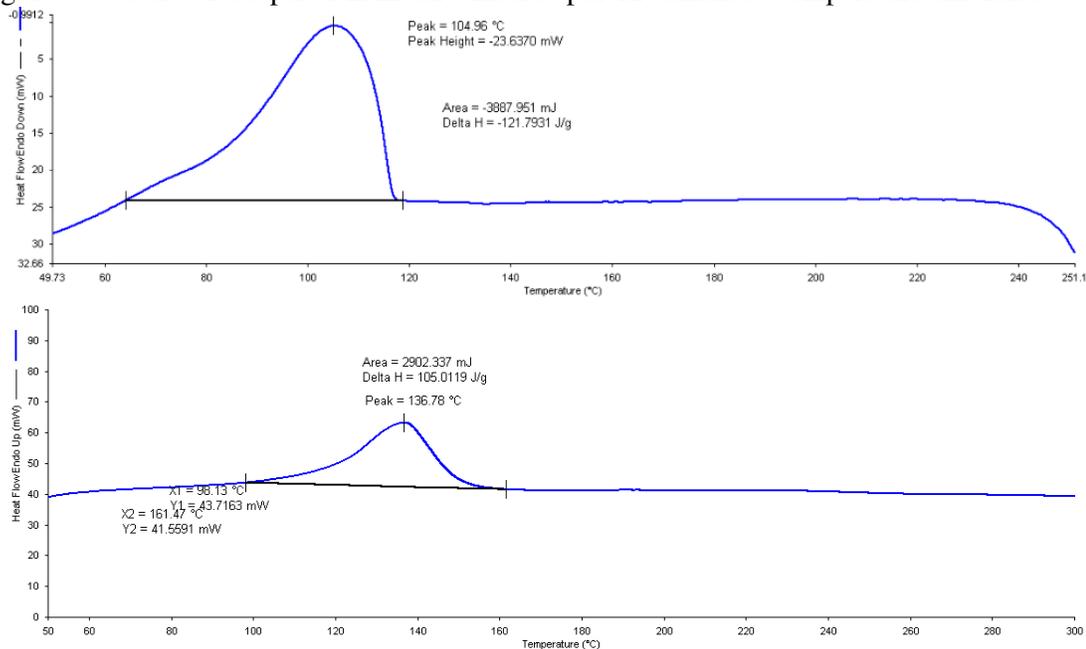
Fonte: O autor, 2018.

Figura 48 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 6 semanas a temperatura ambiente



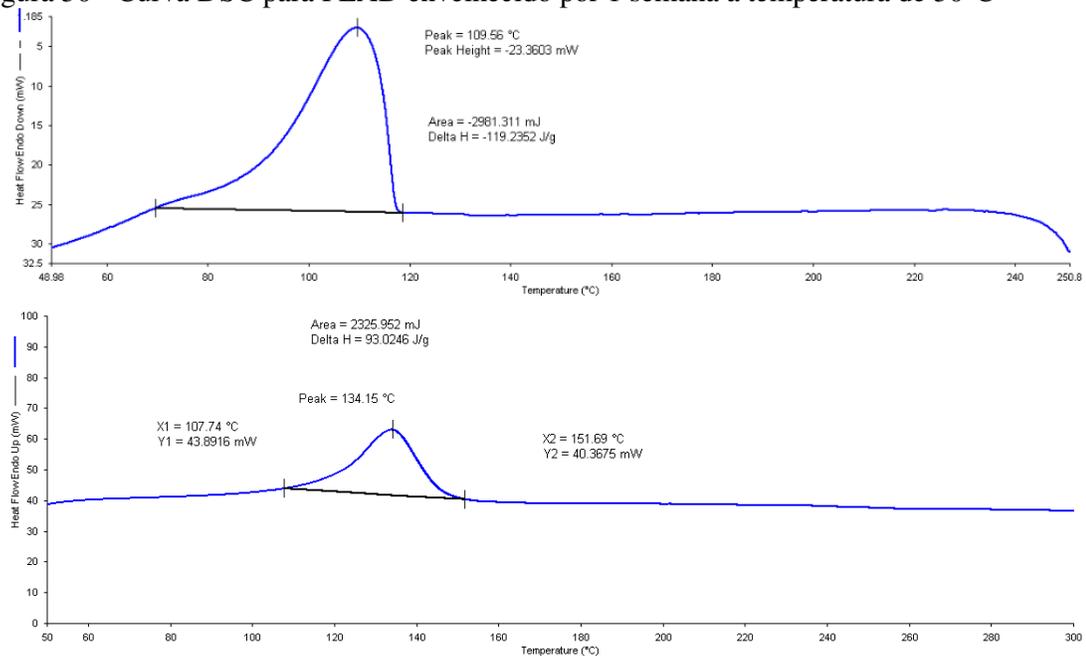
Fonte: O autor, 2018.

Figura 49 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura ambiente



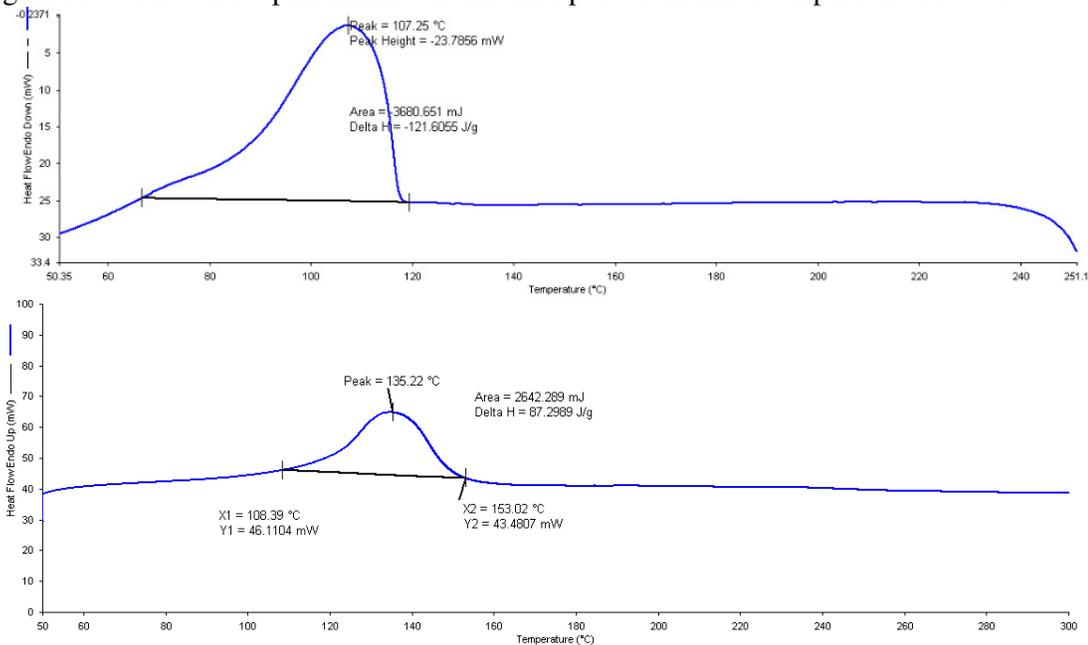
Fonte: O autor, 2018.

Figura 50 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 1 semana a temperatura de 50°C



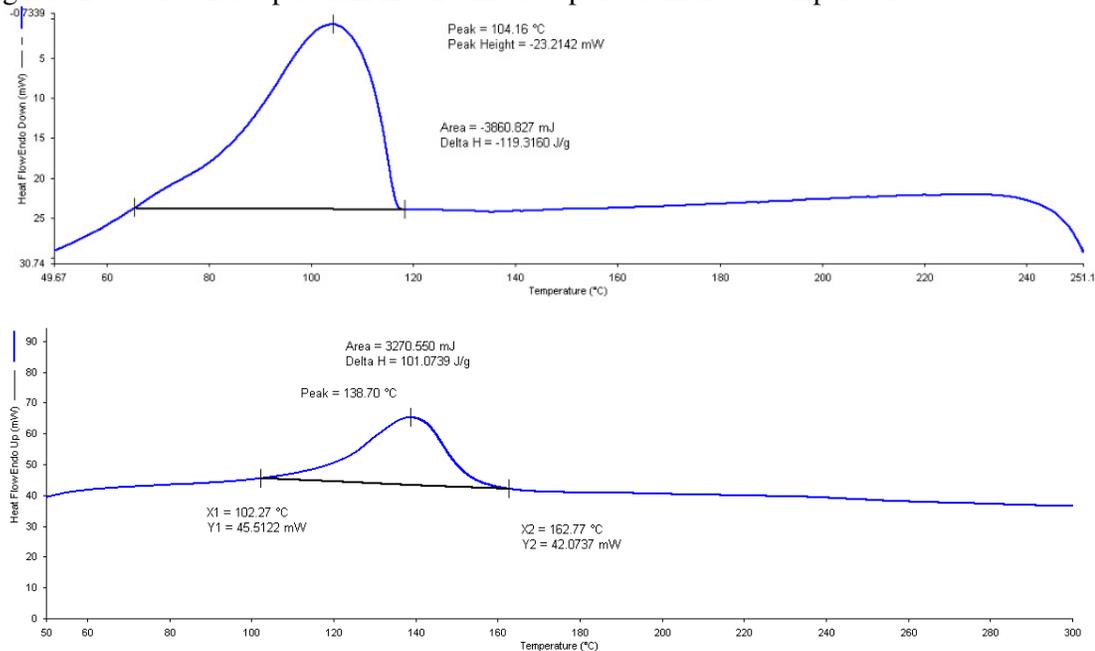
Fonte: O autor, 2018.

Figura 51 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 3 semanas a temperatura de 50°C



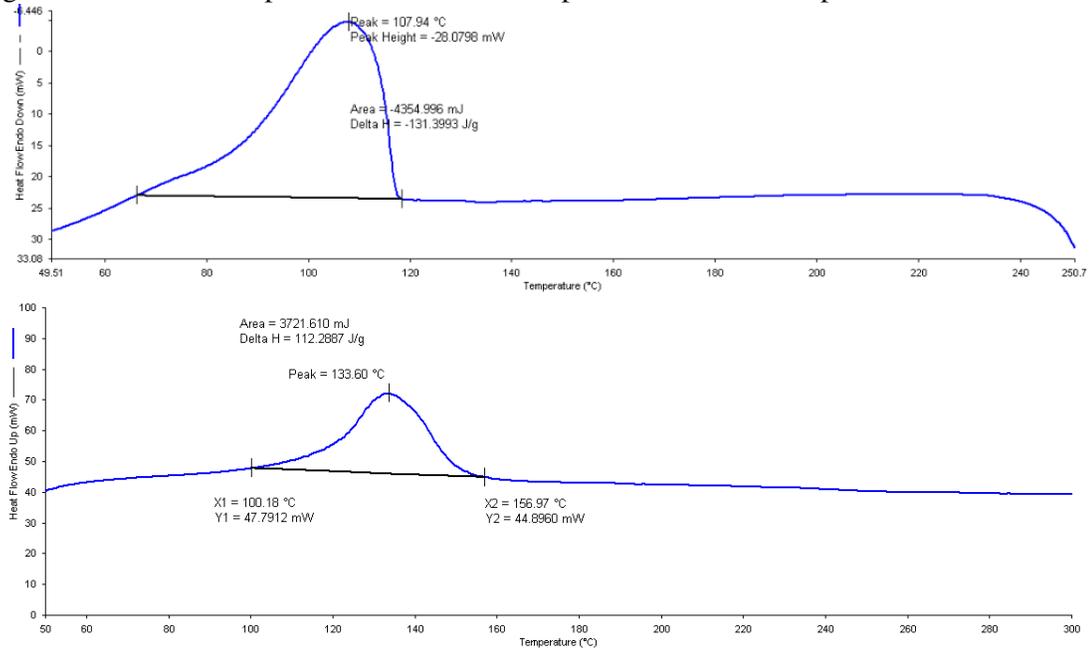
Fonte: O autor, 2018.

Figura 52 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 6 semanas a temperatura de 50°C



Fonte: O autor, 2018.

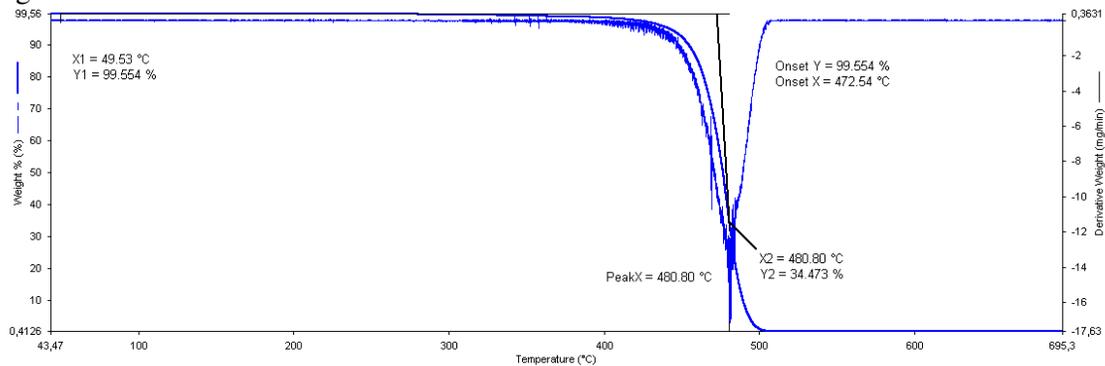
Figura 53 - Curva DSC para PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura de 50°C



Fonte: O autor, 2018.

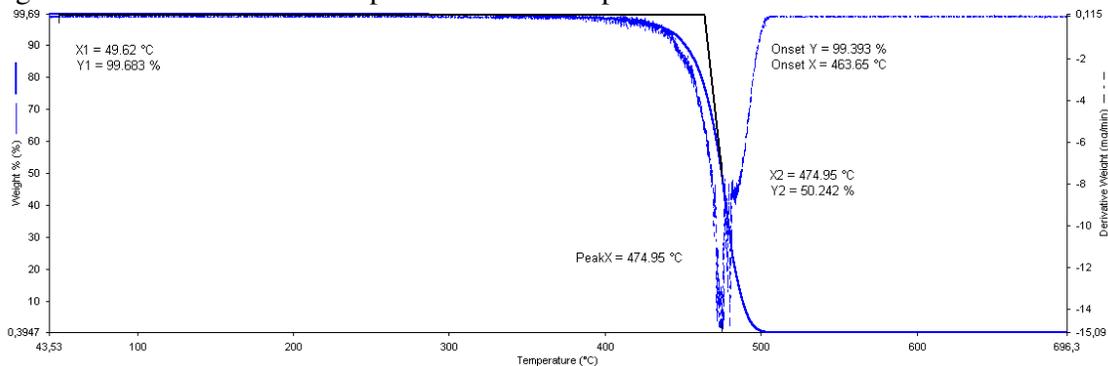
APÊNDICE B – Curvas TGA para o PEAD não envelhecido e envelhecido à 50°C e à temperatura ambiente

Figura 54 - TGA do PEAD não envelhecido



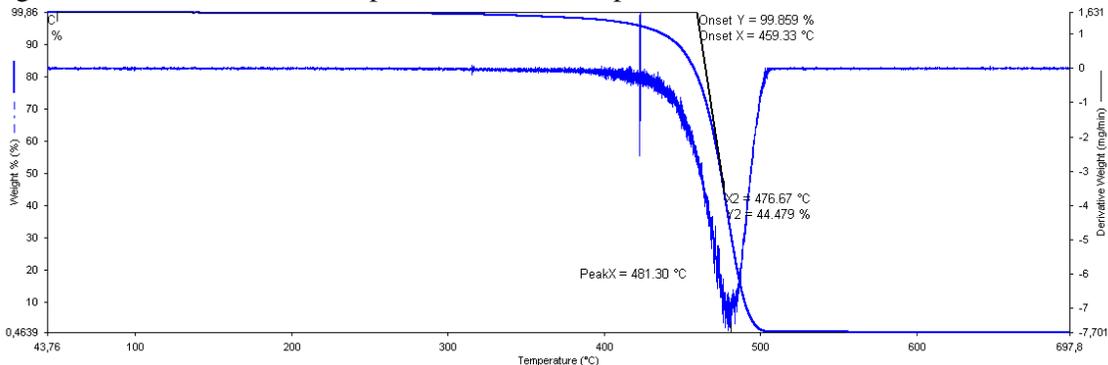
Fonte: O autor, 2018.

Figura 55 - PEAD envelhecido por 1 semana a temperatura ambiente



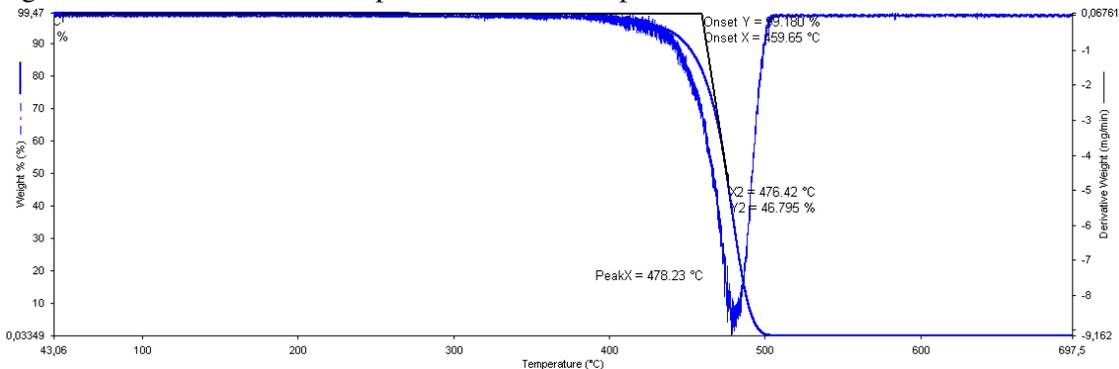
Fonte: O autor, 2018.

Figura 56 - PEAD envelhecido por 3 semanas a temperatura ambiente



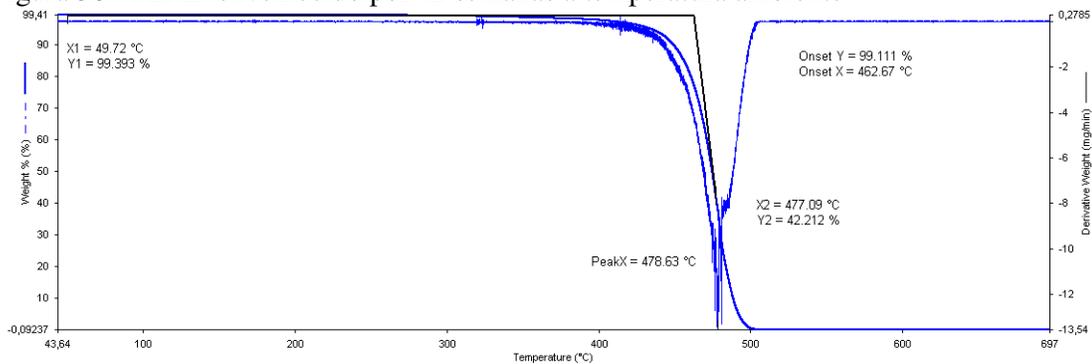
Fonte: O autor, 2018.

Figura 57 - PEAD envelhecido por 6 semanas a temperatura ambiente



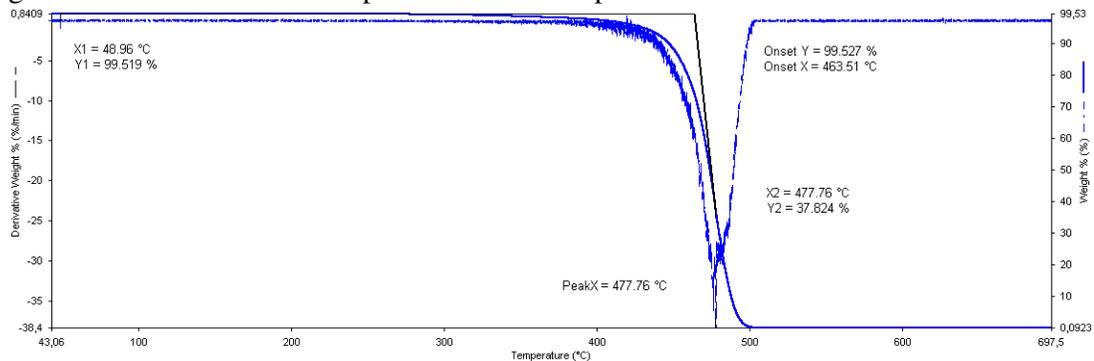
Fonte: O autor, 2018.

Figura 58 - PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura ambiente



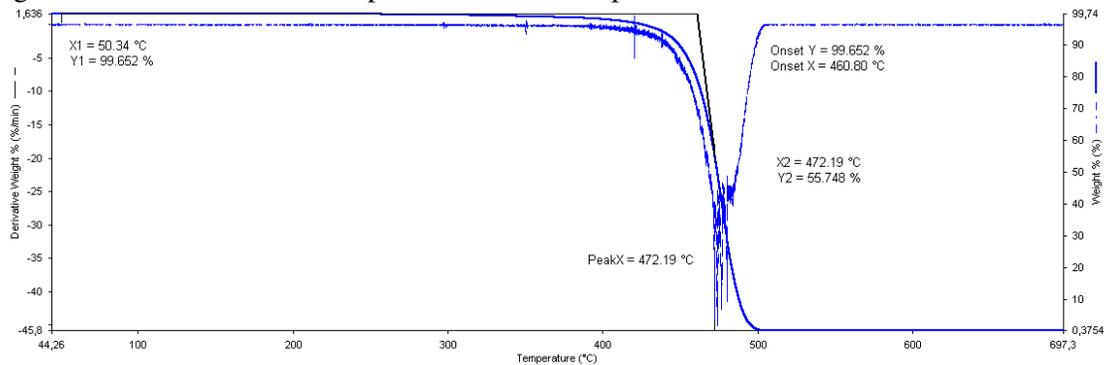
Fonte: O autor, 2018.

Figura 59 - PEAD envelhecido por 1 semana a temperatura de 50°C



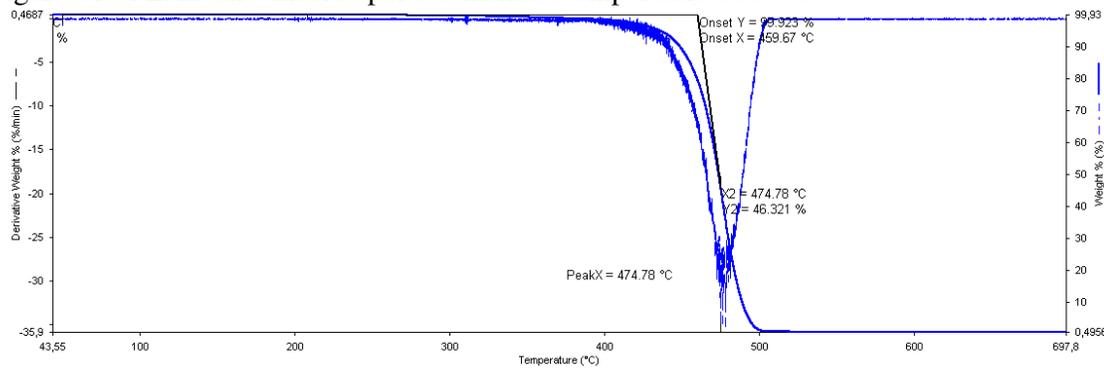
Fonte: O autor, 2018.

Figura 60 - PEAD envelhecido por 3 semanas a temperatura de 50°C



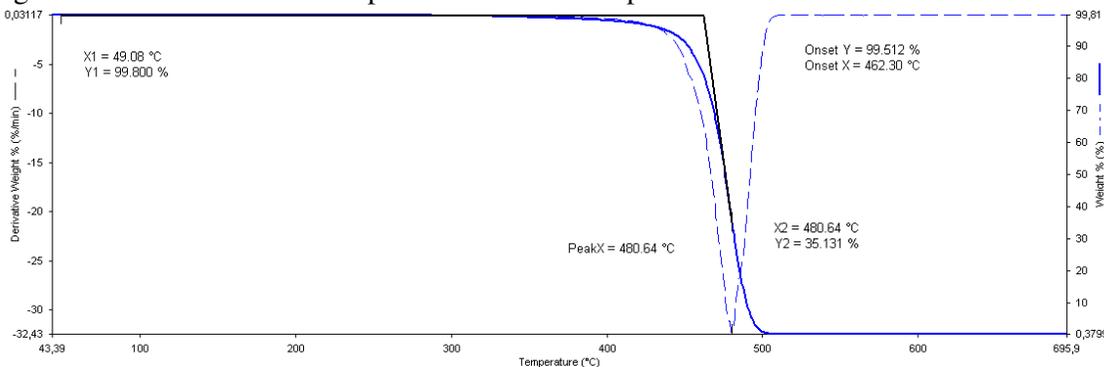
Fonte: O autor, 2018.

Figura 61 - PEAD envelhecido por 6 semanas a temperatura de 50°C



Fonte: O autor, 2018.

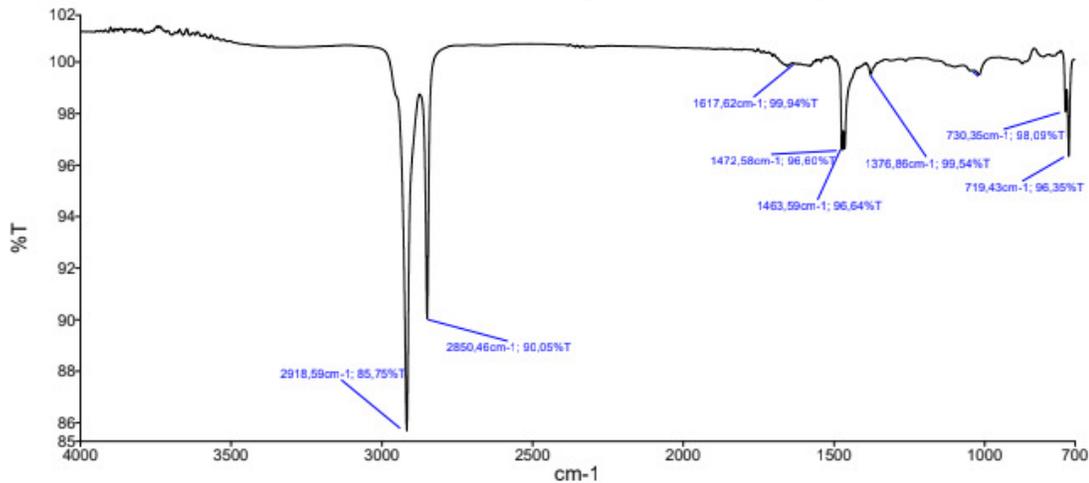
Figura 62 - PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura de 50°C



Fonte: O autor, 2018.

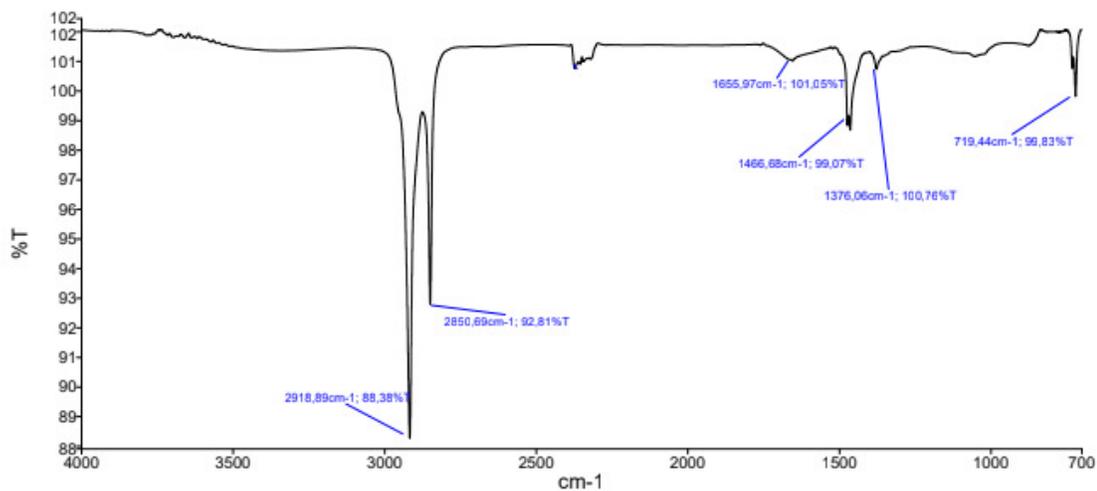
APÊNDICE C - Espectros FTIR do PEAD envelhecido e do óleo LUBRAX

Figura 63 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 1 semana a temperatura ambiente



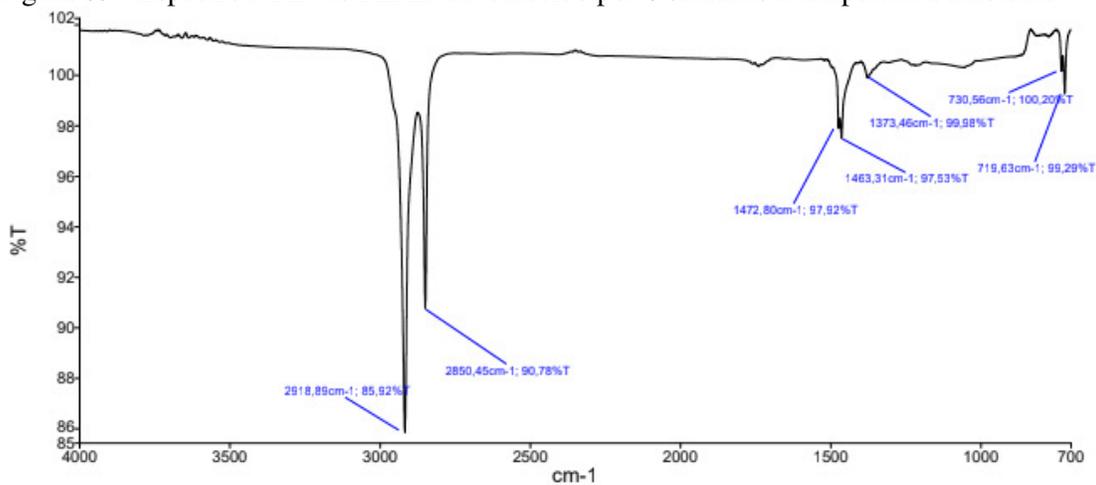
Fonte: O autor, 2018.

Figura 64 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 3 semanas a temperatura ambiente



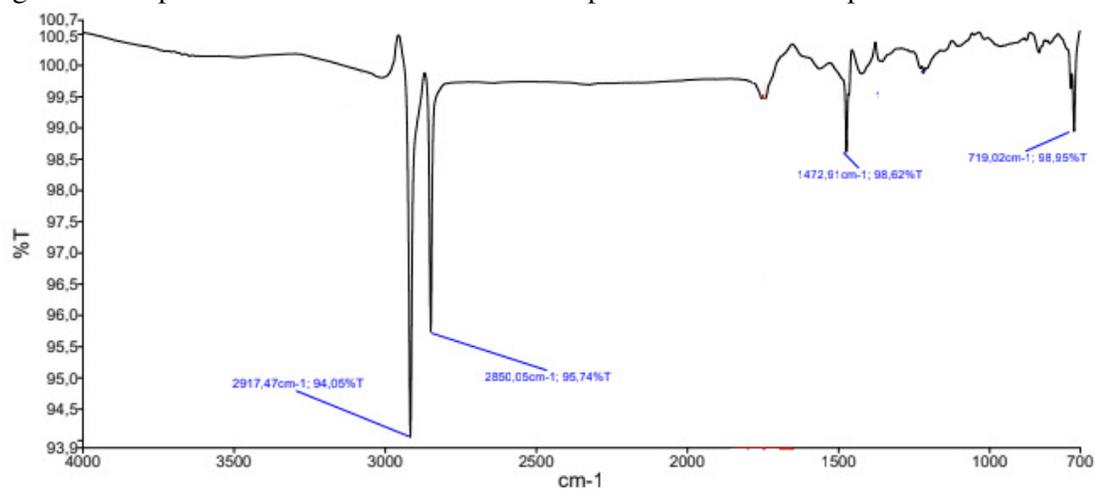
Fonte: O autor, 2018.

Figura 65 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 6 semanas a temperatura ambiente



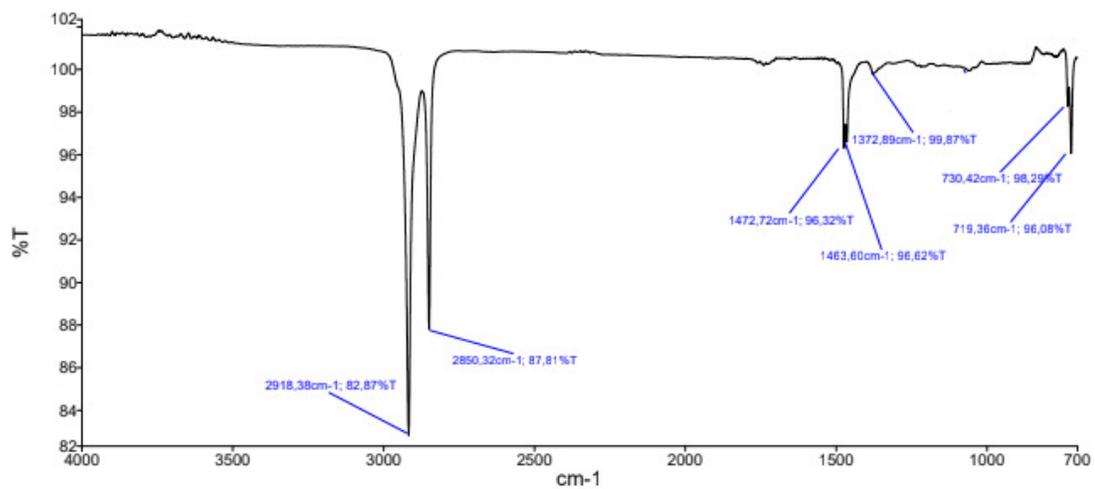
Fonte: O autor, 2018.

Figura 66 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura ambiente



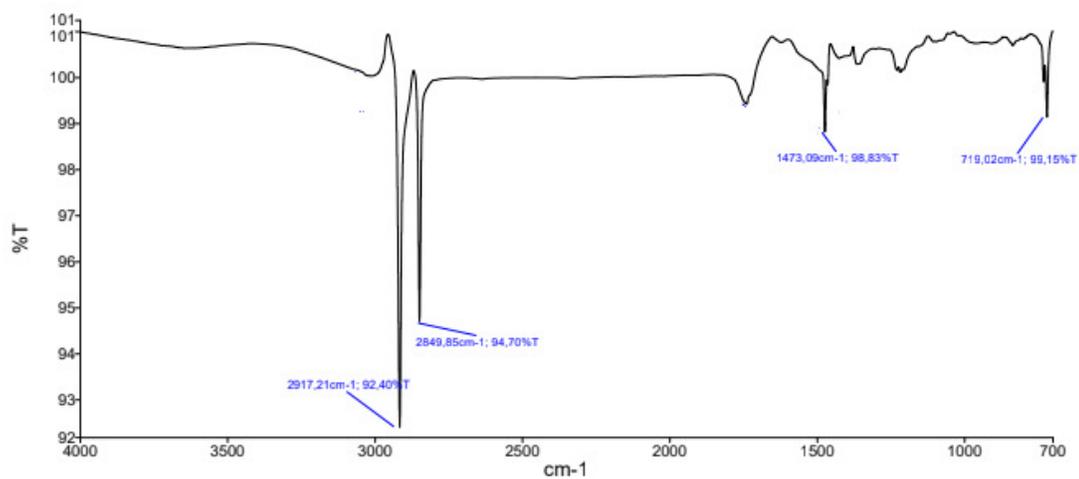
Fonte: O autor, 2018.

Figura 67 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 1 semana a temperatura de 50°C



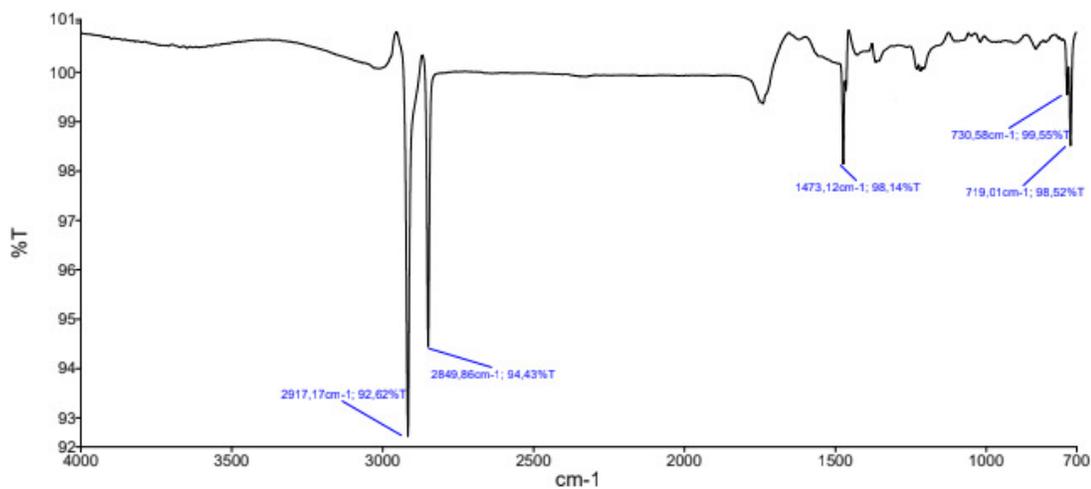
Fonte: O autor, 2018.

Figura 68 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 3 semanas a temperatura de 50°C



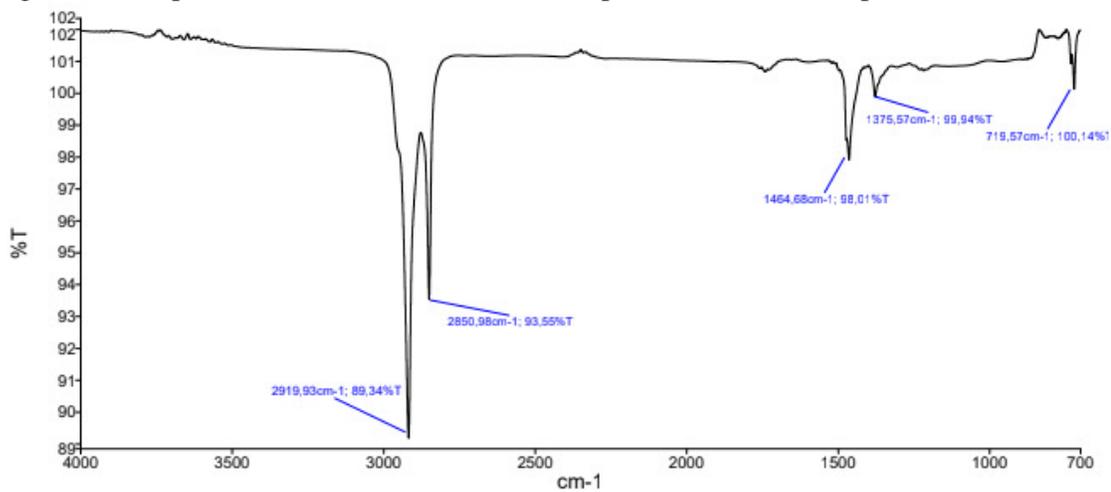
Fonte: O autor, 2018.

Figura 69 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 6 semanas a temperatura de 50°C



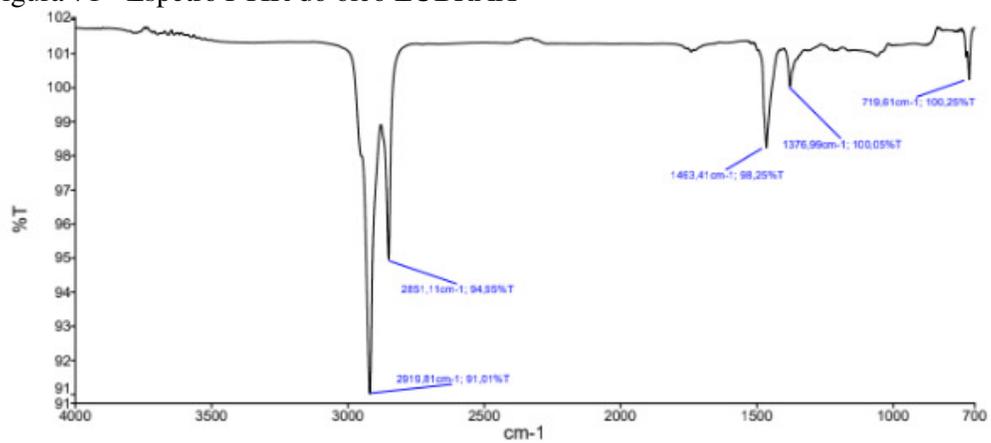
Fonte: O autor, 2018.

Figura 70 - Espectro FTIR do PEAD envelhecido por 12 semanas a temperatura de 50°C



Fonte: O autor, 2018.

Figura 71 - Espectro FTIR do óleo LUBRAX



Fonte: O autor, 2018.