

# 1

## Introdução

Em muitas aplicações civis, a distribuição e o transporte de derivados de petróleo (óleo, gasolina, álcool...), utilizam redes de tubulações de aço-carbono. Porém, essas tubulações apresentam algumas desvantagens intrínsecas. Pode-se destacar, primeiramente, que devido ao seu material, esses dutos têm a desvantagem de sofrer corrosão. Segundo, apresentam uma superfície interna rugosa que produz perda de carga. Para encontrar uma solução técnica aos problemas encontrados nesses tubos, as sociedades distribuidoras incentivaram o desenvolvimento de trabalhos de pesquisa sobre diferentes materiais de substituição. Entre esses, os tubos de plástico aparecem como uma alternativa muito interessante.

Em comparação com os metais, os plásticos oferecem, de fato, muitas vantagens. Em primeiro lugar não sofrem do fenômeno de corrosão, mesmo em ambientes úmidos. Assim, esses tubos podem manter sempre uma superfície muito mais lisa, sinônimo de perdas de pressão reduzidas. Apresentam também, em comparação dos metais, uma densidade menor o que facilita sua instalação ou manutenção. Outro ponto muito interessante é que apresentam um custo menor de fabricação. De fato, excetuando o preço da matéria prima, requerem, de acordo com o formato final desejado, processos de transformação (rotomoldagem, enrolamento filamentar, extrusão...) mais baratos que os empregados para os metais. [1]

É interessante notar que na atualidade, vários setores econômicos já utilizam tubos de plástico para transportar vários líquidos:

- ↳ A indústria química emprega dutos plásticos para o transporte dos combustíveis líquidos e gasosos.
- ↳ O setor da saúde usa dutos de pequeno diâmetro (<5 mm) para transportar líquidos farmacêuticos aquosos,
- ↳ A distribuição e o tratamento de água está frequentemente baseada em encanamentos subterrâneos.

Entretanto, o emprego crescente desses tubos não quer dizer que esses materiais estão isentos de defeitos. Por exemplo, o uso em condições reais mostrou que os tubos plásticos apresentam uma estabilidade estrutural ruim, que requer o emprego de mais suportes. Além de terem uma susceptibilidade a ambientes severos tais como exposição aos raios ou à luz solar ultravioleta, pobre resistência ao fogo, diminuição da resistência em temperaturas elevadas, e produção dos gases tóxicos liberados por alguns materiais durante a queima.

Quer sejam boas ou ruins, todas estas características anteriormente mencionadas se devem à natureza química dos plásticos, que são diferentes dos metais. O termo “plásticos” caracteriza materiais que fazem parte da família dos polímeros. Este último termo (do grego *polys*, ‘muitos’, e *meros*, ‘partes’) foi introduzido em 1827 por Jons Jakob Berzelius para denominar substâncias de alta massa molecular formadas a partir da repetição e união (*polimerização*) de **monômeros**, moléculas com massa molecular baixa.

Por um longo período, os homens processaram polímeros naturais, como lã, couro e borracha natural, para obter materiais úteis. Mas o verdadeiro desenvolvimento do uso dos materiais poliméricos foi dado pelos progressos da petroquímica, que permitiram o desenvolvimento rápido dos polímeros sintéticos. A grande maioria desses polímeros, obtidos por reações químicas controladas tem esqueleto de ligações carbono-carbono. Este fenômeno se deve a que os átomos de carbono têm habilidade excepcional de formar ligações fortes e estáveis entre si [2].

O termo “plásticos” define aos polímeros que amolecem quando são sujeitos a um aumento de temperatura (termoplásticos). Mas, os polímeros compreendem também:

- ↪ os materiais termorrígidos que apresentam a faculdade de endurecer se são submetidos a temperatura, e de não poderem ser remodelados,
- ↪ e os elastômeros (= borrachas), mais flexíveis, e que depois de serem esticados ou dobrados, retornam à forma original quando é retirada a força aplicada (desde que não seja ultrapassado seu limite elástico).

Os materiais termoplásticos e termorrígidos podem ser empregados na fabricação de tubulações em substituição aos metais. No campo dos polímeros

termorígidos, a resina epoxi é na maioria dos casos misturada com fibras de vidro, neste caso, a fabricação dos dutos é baseada na técnica do processo de enrolamento filamentar [3]. Os materiais poliméricos termoplásticos permitem uma escolha mais ampla. Assim, encontram-se tubos feitos com polietileno (PE), poli(cloreto de vinila) (PVC) ou seu derivado, o poli (cloreto de vinila) clorado (CPVC).

A seleção de um material é dada pelas propriedades requeridas para a aplicação, mas também pelas condições de uso. Por exemplo, as matrizes ricas em cloro (PVC ou CPVC) são privilegiadas para aplicações em meios ambientes ricos em bactérias (dutos enterrados ou imersos em água do mar...) [4]. Em temperaturas ambiente, as tubulações de PE podem ser empregadas apesar de serem menos rígidas que as de PVC. A tubulação feita de PE tem uma resistência mecânica relativamente baixa, mas exibe uma boa resistência química e sua flexibilidade é geralmente satisfatória para o uso em temperatura abaixo de 50 °C. A limitação da temperatura, entretanto, é contrabalançada pela boa retenção da flexibilidade em temperaturas de até -55 °C.

É evidente que as propriedades físicas e químicas dependem antes de tudo da natureza do monômero. São também influenciadas por vários fatores estruturais tais como:

- ↪ o peso molecular,
- ↪ a estrutura linear ou ramificada,
- ↪ sua morfologia espacial (amorfa, ou desordenada, ou então, ao contrário, cristalina),
- ↪ sua orientação molecular

Assim, as propriedades mecânicas dos polímeros são muito mais complexas que as dos metais. De fato, devido a sua natureza macromolecular, exibem propriedades mecânicas intermediárias entre as de um sólido elástico e de um líquido viscoso. Essas características, que são qualificadas de “viscoelásticas” dependem de muitos fatores como [7]:

- ↪ a temperatura,
- ↪ o tempo ou a frequência de solitação,

- ↪ a taxa e a amplitude de tensão ou deformação,
- ↪ o tipo de deformação (cisalhamento, tensão biaxial),
- ↪ sua história térmica,
- ↪ a natureza da atmosfera circundante,
- ↪ a pressão.

O dito anteriormente, demonstra que escolher uma formulação polimérica para uma aplicação não é simples e precisa haver freqüentemente a realização de estudos preliminais. Nossa pesquisa se inscreve nesta lógica científica porque visa avaliar o comportamento físico-químico de um duto de PEAD destinado ao transporte de derivados de petróleo. Para obter resultados científicos viáveis, foi elaborado um plano de trabalho onde, em uma primeira etapa, é feita a fabricação de corpos de prova mais compatíveis a realização de ensaios de laboratório que o tubo inicial. Essas amostras foram submetidas a um envelhecimento em contato com dois fluidos modelos extraídos do petróleo. O primeiro líquido é o Marcol 52, que nos permitirá conhecer os possíveis efeitos das unidades químicas parafínicas naturalmente presentes no petróleo. O segundo, o Diesel, nos ajudará a discriminar a influência dos grupos aromáticos. Evidentemente, cada envelhecimento será exclusivamente conduzido em um único meio químico. Para acelerar os fenômenos das interações polímero-líquido, duas temperaturas foram empregadas (20 °C e 50 °C). As conseqüências físicas e químicas desses envelhecimentos serão analisadas por diferentes técnicas de laboratório, a saber:

- ↪ A cinética de absorção dos derivados de petróleo pelos dutos de PEAD, será determinada pelo método de gravimetria, que consiste em medir regularmente o peso de um corpo de prova durante a etapa de envelhecimento. Essa mesma metodologia nos permitirá determinar os coeficientes de difusão e o valor de absorção máxima de líquido (Marcol ou Diesel) pela matriz polimérica. Os resultados experimentais provenientes dos ensaios de absorção serão modelados matematicamente, empregando os modelos de difusão de Fick.
- ↪ Por outro lado, análises de termogravimetria (TGA), nos ajudarão a verificar os resultados obtidos por gravimetria, mas sobre tudo permitirão determinar o tipo de interação (físico ou químico).

- ↳ As mudanças estruturais dentro do PEAD, causadas pelo envelhecimento serão analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo superficial (ATR).
- ↳ As conseqüências macroscópicas do envelhecimento serão medidas a partir de técnicas reológicas. Em particular, ensaios de fluência mecânica que permitirão analisar as mudanças da resposta mecânica induzidas pelo envelhecimento termoquímico (rigidez, distribuição de tempo de relaxação...)

A presente dissertação de mestrado está organizada em seis capítulos e 2 anexos.

O primeiro capítulo descrito anteriormente é a Introdução.

O segundo capítulo é consagrado as propriedades gerais do polietileno. Um foco é feito sobre as aplicações do PE empregado na fabricação de tubulações.

O terceiro capítulo apresenta a caracterização físico-química inicial do duto de PEAD antes da elaboração dos corpos de prova avaliados na presente pesquisa. Este capítulo reúne também a caracterização físico-química dos fluídos modelos usados para o envelhecimento.

O quarto capítulo descreve a elaboração técnica e a caracterização físico-química dos corpos de prova extraídos do duto de polietileno de alta densidade antes da etapa do envelhecimento.

O quinto capítulo é consagrado aos resultados obtidos durante o envelhecimento do PEAD em contato com os derivados de petróleo (Marcol e Diesel), para o qual empregamos as técnicas anteriormente citadas.

A sexta parte apresenta as conclusões finais da presente pesquisa e as sugestões para trabalhos futuros.

Os resultados desta pesquisa têm como objetivo garantir a viabilidade do emprego de dutos de PEAD para o transporte de derivados de petróleo, determinando o tempo de vida em serviço, bem como visando garantir a integridade dos dutos atualmente em serviço.