

Amelia Angélica Ulloa Torres

**Envelhecimento físico químico de tubulações de
polietileno de alta densidade empregadas em redes de
distribuição de derivados de petróleo**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e
Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: José Roberto Moraes d'Almeida

Rio de Janeiro
abril de 2007

Amelia Angélica Ulloa Torres

**Envelhecimento físico químico de tubulações de
polietileno de alta densidade empregadas em redes de
distribuição de derivados de petróleo**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-
Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Roberto Moraes d’Almeida

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Jean Pierre Habas

Co - orientador

Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères – UPPA – Pau (France).

Profa. Veronica Calado

Escola de Química - UFRJ

Prof. Marcos Lopes Dias

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Professor José Eugenio Leal

Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 13 de abril de 2007

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Amelia Angélica Ulloa Torres

Graduou-se em Engenharia de Materiais na Faculdade de Processos na Universidade Nacional de San Agustín - UNSA (Arequipa, Perú) em 2002.

Ficha Catalográfica

Ulloa Torres, Amelia Angélica

Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo / Amelia Angélica Ulloa Torres ; orientador: José Roberto Moraes d'Almeida. – 2007.

180 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

Inclui bibliografia

1. Ciência dos materiais e metalurgia – Teses. 2. Polietileno alta densidade. 3. Tubos. 4. Petróleo. 5. Envelhecimento. 6. Fluência. 7. Difusão. 8. Extração. 9. Reologia. 10. Termogravimetria. 11. Análise FTIR. I. d'Almeida, José Roberto Moraes. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título

CDD: 669

Dedicado a meu esposo Jean Pierre, meu
filho Matheo e a meu prezado amigo
Dimitri pelo apoio e confiança

Agradecimentos

Agradeço ao Senhor meu Deus pelas inúmeras bênçãos que recebo a cada instante de minha vida.

Agradeço a meu orientador Professor José Roberto Moraes D'Almeida pela oportunidade oferecida para poder realizar uma Dissertação de mestrado, pela sua confiança, dedicação, paciência e apoio para poder realizar uma parte deste estudo na França.

Ao meu co-orientador e esposo Professor Jean Pierre Habas por toda sua ajuda, estímulo, por compartilhar seus conhecimentos, sua perseverancia, e principalmente seu amor sincero e compreensão nos momentos mais difíceis durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, para a elaboração deste trabalho.

Aos meus pais, pela educação, atenção, dedicação, palavras de incentivo e carinho de todas as horas.

A Dimitri, pelos momentos de alegria e seu carinho infinito.

A todos os amigos e familiares que de alguma forma agregaram em meu enriquecimento pessoal, me estimularam ou me ajudaram.

Resumo

Ulloa Torres A. A.; Moraes d'Almeida J. R.; Habas J. P.. **Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo.** Rio de Janeiro, 2007. 180p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As tubulações de aço carbono são amplamente usadas em muitas redes de distribuição de transporte de derivados de petróleo. Estas apresentam dois inconvenientes (corrosão e perda da pressão devido à rugosidade interna elevada). Porém, diversas distribuidoras tentaram substituir as tubulações metálicas pelos tubos poliméricos. Entre o material não metálico, o polietileno de alta densidade (PEAD) parece ser uma alternativa mais viável e econômico. Não obstante, sua aplicação industrial tem mostrado já alguns problemas, tais como inchamento e microfissuras, especialmente nas linhas de distribuição do álcool, óleo e combustível. Assim, nossa pesquisa foi dedicada ao estudo físico químico do envelhecimento do PEAD em contato com derivados do petróleo. Dois líquidos modelos (Diesel e Marcol[®]) foram usados para analisar a influência da espécie aromática e parafínica no envelhecimento do polímero durante 150 dias a T=20°C e 50°C. Primeiramente, fizemos a caracterização do PEAD e dos líquidos modelos antes do envelhecimento, para entender as interações do polímero-líquido. No estudo de envelhecimento, as medidas gravimétricas com experiências TGA fazem possível avaliar a difusão do fluido dentro do PEAD. Os resultados mostraram que apesar da composição aromática, o diesel, solubilizou as cadeias de baixo peso molecular do polímero. Foram realizados também testes de fluência para investigar os efeitos macroscópicos durante o envelhecimento do PEAD. Para períodos muito curtos de envelhecimento, a flexibilidade do PEAD foi devida à sorção do fluido, para tempos maiores de exposição no gasoil, a plastificação do PEAD é reduzida significativamente devido à extração de unidades poliméricas pequenas, mesmo na temperatura ambiente.

Palavras-chave

Polietileno alta densidade, tubos, petróleo, envelhecimento, fluência, difusão, extração, reologia, termogravimetria, análise FTIR.

Abstract

Ulloa Torres A. A.; Moraes d'Almeida J. R.; Habas J. P. **Physicochemical ageing of HDPE pipes assigned to the transportation of petroleum derivatives**, Rio de Janeiro, 2007. 180p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Carbon steel pipes are widely used for the transportation of petroleum derivatives in many distribution networks. However, these pipes present two important drawbacks (corrosion, pressure loss due to high internal roughness...) For these reasons, several petroleum furnishers have examined the opportunity to substitute metallic pipes by polymeric tubes. Among the non-metallic material, high density polyethylene (HDPE) represent a good alternative from a technical and economic point of view. Nevertheless, its application at the industrial scale has already shown some problems such as swelling and microcracks especially in lines assigned to the distribution of alcohol, oil and fuel. Our research work was devoted to the physicochemical study of the ageing of HDPE samples in contact with petroleum derivatives. Two model fluids (gasoil and Marcol®) were used to analyse the influence of aromatic and paraffinic species on the polymer ageing during 150 days at different temperatures ($T=20^{\circ}\text{C}$ and 50°C). First, we made the characterization of the polymer and of the model fluids before ageing for understand the polymer-liquid interactions. In the ageing study, the gravimetric measurements with TGA experiments made it possible to evaluate the fluid diffusion inside the polymeric matrix. Important discrepancies were shown between gasoil and Marcol® actions. In spite of its aromatic composition, the former was more powerful to solubilize low weight polymer chains. Creep tests were performed to investigate the macroscopic effects on the ageing on the HDPE. For very short periods of ageing time, the HDPE flexibilization was due to the fluid sorption. For higher exposure times in gasoil, the HDPE plasticization is significantly reduced because of the occurrence of the extraction of small polymeric units even at room temperature.

Keywords

high-density polyethylene, pipes, oil, ageing, creep, diffusion, extraction, rheology, thermogravimetry, FTIR analysis.

Sumário

1. Introdução geral	20
2 Propriedades gerais do polietileno e sua aplicação atual na fabricação de tubulações	25
2.1. Processo de fabricação do Polietileno	25
2.2. Morfologia molecular do polietileno	27
2.3. Propriedades físicas do polietileno	30
2.4. Propriedades químicas do polietileno.	33
2.5. Detalhe sobre as propriedades das tubulações de polietileno	33
2.5.1. Densidade	34
2.5.2. Módulo de elasticidade	35
2.5.3. Resistência aos agentes químicos	35
2.5.4. Comportamento face a microorganismos e roedores	36
2.5.5. Resistência às radiações	36
2.5.6. Estabilidade às intempéries	37
2.5.7. Comportamento face à ação das chamas	37
2.5.8. Características térmicas	37
2.5.9. Características elétricas	38
2.5.10. Comportamento mecânico em função do tempo	38
2.6. Critérios para escolher o PE para a fabricação de tubulações	38
2.7. Vantagens do polietileno empregado em tubulações	39
2.7.1. Preço	39
2.7.2. Facilidade de união	39
2.7.3. Flexibilidade	40
2.7.4. Inexistência de corrosão	41
2.8. Conclusão	41
3. Caracterização físico-química do duto de pead e dos fluidos modelos	42
3.1. Generalidades	42
3.2. Análises químicas por espectroscopia FTIR	42
3.2.1. Método de ensaio	43
3.2.2. Caracterização espectroscópica FTIR do duto de PEAD	44
3.2.2.1. Fundamento teórico	44

3.2.2.2. Resultados experimentais	45
3.3. Caracterização espectroscópica FTIR dos fluidos modelos	51
3.3.1. Marcol 52	51
3.3.2. O Diesel	52
3.4. Análises termogravimétricas (TGA).	54
3.4.1. Método de ensaio	54
3.4.2. Análise termogravimétrica do PEAD	55
3.4.3. Análise termogravimétrica do Marcol 52	57
3.4.4. Análise termogravimétrica do Diesel	58
3.5. Conclusão	58
 4. Elaboração e caracterização físico-química dos corpos de prova extraídos do tubo inicial de PEAD	 59
4.1. Generalidades	59
4.2. Elaboração dos corpos de Prova	59
4.3. Análises químicas por espectroscopia FTIR	66
4.3.1. Espectro FTIR do PEAD-Brastubo depois da moldagem	66
4.3.2. Análises Comparativas	68
4.3.2.1. Tubo PEAD depois da moldagem vs. PEAD e PEBD virgens	68
4.3.2.2. PEAD Brastubo depois da moldagem com resfriamento	70
4.4. Análises reológicas	71
4.4.1. Análise termomecânica do PEAD	73
4.4.2. Análise espectromecânica do PEAD	76
4.4.2.1. Curva espectromecânica a T=30 °C	77
4.4.2.2. Curvas espectromecânicas entre T=60 °C e 110 °C	79
4.4.2.3. Curvas espectromecânicas para T > 120°C	85
4.4.2.4. Curvas de equivalência tempo-temperatura na zona de fluxo	89
4.5. Análises de Fluência	94
4.5.1. Método de ensaio	94
4.5.2. Análise de fluência do PEAD	95
4.5.3. Modelização da fluência do PEAD	101
4.6. Conclusão	106
 5. Efeitos do envelhecimento sobre as propriedades físicas é-químicas dos corpos de prova de PEAD.	 107
5.1. Envelhecimento de um polímero	107

5.1.1. Mecanismos de envelhecimento	107
5.1.1.1. Envelhecimento químico	108
5.1.1.2. Envelhecimento físico	109
5.1.2. Metodologia geral proposta para o envelhecimento do PEAD	111
5.2. Avaliação do envelhecimento do PEAD mediante gravimetria	112
5.2.1. Preâmbulo	112
5.2.2. Protocolo experimental	113
5.2.3. Descrição dos resultados gravimétricos do PEAD no Diesel	113
5.2.4. Análise de gravimetria do PEAD no Marcol 52®	115
5.2.5. Análise comparativa das gravimétrias do PEAD	116
5.3. Análise Termogravimétrica do PEAD envelhecido.	120
5.3.1. Preâmbulo	120
5.3.2. Caracterização TGA do PEAD envelhecido no Diesel a 20 °C	121
5.3.3. Comparação das TGA do PEAD envelhecido no Diesel a 20 e 50°C	123
5.3.4. Comparação das TGA do PEAD envelhecido no Marcol a 20 e 50°C	124
5.3.5. Análise TGA comparativa do PEAD envelhecido em Marcol e Diesel	125
5.4. Caracterização FTIR da estrutura química do PEAD envelhecido.	126
5.4.1. Preâmbulo	126
5.4.2. Análise FTIR do PEAD envelhecido no Diesel e no Marcol	127
5.5. Fluência do PEAD envelhecido.	132
5.5.1. Condições experimentais	132
5.5.2. Fluência do PEAD depois do envelhecimento no Diesel	132
5.5.3. Fluência do PEAD depois envelhecimento no Marcol	136
5.6. Conclusão.	137
6. Conclusão geral	139
6.1. Sugestões para trabalhos futuros	141
7 Referências bibliográficas	143
A. Técnicas experimentais	154
B. Teoria do envelhecimento	173

Lista de figuras

Figura 2.1. Representação esquemática da polimerização por adição do polietileno [9].....	26
Figura 2.2. Representação esquemática de alguns tipos de polietilenos.[10].....	27
Figura 2.3. Modelo representando a estrutura da molécula do polietileno.....	27
Figura 2.4. Morfologia de um polímero semicristalino [2].....	28
Figura 2.5. Representação da estrutura de uma esferulita.[12].....	28
Figura 2.6. Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de PE [13].....	29
Figura 2.7. Um segmento de cadeia de polietileno [2].....	30
Figura 2.8. Ilustração esquemática do PEBD (esquerda) e do PEAD (direita) [2].....	32
Figura 2.9. Instalação de uma tubulação de PEAD [15].....	34
Figura 2.10. Solda de uma tubulação de Polietileno [32].....	40
Figura 3.1. Fórmula química do polietileno.....	44
Figura 3.2. Espectro infravermelho do PEAD-Brastubo parte interior.....	45
Figura 3.3. Detalhe do espectro infravermelho do PEAD-Brastubo na região $[2500 - 3200 \text{ cm}^{-1}]$	46
Figura 3.4. Detalhe do espectro infravermelho do PEAD-Brastubo na região $[1300 - 1550 \text{ cm}^{-1}]$	46
Figura 3.5. Detalhe do espectro infravermelho do PEAD-Brastubo na região $[600 - 800 \text{ cm}^{-1}]$	47
Figura 3.6. Fenômeno dos picos de absorbância dos diferentes modos de vibração.....	47
Figura 3.7. Fenômeno da vibração C-C.....	48
Figura 3.8. PEAD Brastubo início parte exterior e interior.....	50
Figura 3.9. Espectro IRTF do Marcol 52.....	52
Figura 3.10. Espectro FTIR do diesel.....	53
Figura 3.11. Curva termogravimétrica do PEAD ($\text{N}_2 - 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$).....	56
Figura 3.12. Curva termogravimétrica do Marcol 52 ($\text{N}_2 - 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$).....	57
Figura 3.13. Curva termogravimétrica do Diesel ($\text{N}_2 - 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$).....	58

Figura 4.1. Etapas do corte do duto inicial.....	61
Figura 4.2. Material empregado para a elaboração dos corpos de prova	62
Figura 4.3. Etapas da manufatura dos corpos de prova.....	63
Figura 4.4. Esquema do ciclo térmico empregado na manufatura dos corpos de prova.....	64
Figura 4.5. Corpos de prova a analisar.....	65
Figura 4.6. Espectro infravermelho do PEAD-Brastubo depois do moldagem.....	66
Figura 47 Espectro infravermelho do PEAD-Brastubo antes e depois da moldagem.....	67
Figura 4.8. Espectros comparativos, PEAD-Brastubo, PEAD virgem e PEBD virgem.....	69
Figura 4.9. PEAD Brastubo depois da moldagem com resfriamento lento e rápido.....	70
Figura 4.10. Evolução das propriedades viscoelásticas do PEAD com a deformação imposta ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\omega = 10\text{ rad s}^{-1}$).....	72
Figura 4.11. Evolução das propriedades termomecânicas do PEAD ($\omega = 10\text{ rad s}^{-1}$).....	74
Figura 4.12. Evolução das propriedades termomecânicas do PEAD ($\omega = 10\text{ rad s}^{-1}$).....	75
Figura 4.13. Representação esquemática da morfologia macromolecular do PEAD.....	76
Figura 4.14. Determinação da região da reologia linear do PEAD ($T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\omega=10\text{ rad s}^{-1}$).....	77
Figura 4.15. Curva espectromecânica do PEAD ($T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$).....	78
Figura 4.16. Curvas espectromecânicas do PEAD ($T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$).....	78
Figura 4.17. Curvas espectromecânicas do PEAD ($T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$)..	81
Figura 4.18. Comparação dos comportamentos espectromecânicos do PEAD a $T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T= 110\text{ }^{\circ}\text{C}$	81
Figura 4.19. Tentativa de construção de uma curva mestra para $30\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 110\text{ }^{\circ}\text{C}$	82
Figura 4.20. Análise calorimétrica do PEAD na região $[-100\text{ }^{\circ}\text{C}; 270\text{ }^{\circ}\text{C}]$	84
Figura 4.21. Detalhe da análise calorimétrica do PEAD na região $[0\text{ }^{\circ}\text{C}; 100^{\circ}\text{C}]$	84
Figura 4.22. Análise dos comportamentos espectromecânicos do PEAD a $T= 123\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T= 127\text{ }^{\circ}\text{C}$	85

Figura 4.23. Análise espectromecânica do PEAD à 130 °C.....	86
Figura 4.24. Análise espectromecânica do PEAD à 160 °C.....	87
Figura 4.25. Análise espectromecânica do PEAD à 190 °C.....	88
Figura 4.26. Análise Infravermelhos efeitos da exposição termica do PEAD à 190 °C	89
Figura 4.27. Curva mestre do PEAD na zona de fluxo (Tref=130 °C).....	90
Figura 4.28. Representação da curva mestre do PEAD no diagrama Cole-Cole (Tref=130 °C).....	91
Figura 4.29. Curva mestre do PEAD. aplicação do modelo a de Cole-Cole.....	93
Figura 4.30. Curva mestre do PEAD. aplicação do modelo Havriliak-Negami	94
Figura 4.31. Curvas de deformabilidade do PEAD para varias tensões..	96
Figura 4.32. Curvas de fluência do PEAD a T=30 °C.....	97
Figura 4.33. Curvas de fluência do PEAD a T=100 °C.....	98
Figura 4.34. Curvas de fluência do PEAD a T=120 °C.....	98
Figura 4.35. Efeitos da temperatura nas curvas de fluência do PEAD com $\sigma_0 = 0.1$ MPa.....	99
Figura 4.36. Efeitos da temperatura nas curvas de fluência do PEAD com $\sigma_0 = 0.5$ MPa.....	100
Figura 4.37. Efeitos da temperatura nas curvas de fluência do PEAD com $\sigma_0 = 1$ MPa.....	100
Figura 4.38. Representação analítica do modelo de Kelvin-Voigt.....	101
Figura 4.39. Comparação das curvas de fluência de um sólido elástico e de um material viscoelástico descrito por o modelo de Kelvin-Voigt....	102
Figura 4.40. Modelo de Kelvin-Voigt generalizado.....	103
Figura 4.41. Aplicação do modelo de Kelvin-Voigt geralizado 1 tempo...	104
Figura 4.42. Análise comparativa dos modelos de Kelvin-Voigt a 2 tempos.....	105
Figura 5.1. Representação esquematica de difusão de um líquido dentro de um polímero.....	109
Figura 5.2. Imagen das amostras e do forno empregado para o envelhecimento.....	11
Figura 5.3. Análise gravimétrica do PEAD-Diesel, a 50 e 20 °C até 150 dias de envelhecimento.....	114
Figura 5.4. Analise gravimétrica do PEAD-Marcos 52® em 150 dias de	

envelhecimento.....	115
Figura 5.5. Efeito da natureza do líquido modelo sobre a gravimetria do PEAD a 20 °C.....	116
Figura 5.6. Efeito da natureza do líquido modelo sobre a gravimetria do PEAD a 50 °C.....	117
Figura 5.7. Determinação prática dos coeficientes de difusão do Diesel no PEAD a 50 e 20 °C.....	118
Figura 5.8. Determinação prática dos coeficientes de difusão do Marcol no PEAD a 50 e 20 °C.....	119
Figura 5.9. Curvas TGA do PEAD imerso no Diesel (35 dias de envelhecimento a 20 °C).....	121
Figura 5.10. Curvas TGA do PEAD imerso no Diesel (ref e 84 dias de envelhecimento a 20 °C).....	122
Figura 5.11. Curvas termogravimetricas comparativas do PEAD-Diesel a 20 e 50 °C.....	123
Figura 5.12. Curvas TGA do PEAD-Marcol a 20 e 50 °C (84 dias).....	124
Figura 5.13. Curvas termogravimetricas comparativas do PEAD depois imersão no Diesel ou Marcol a 20 °C.....	125
Figura 5.14. Curvas termogravimetricas comparativas do PEAD depois imersão no Diesel ou Marcol a 20 °C.....	126
Figura 5.15. Espectros infravermelhos do PEAD-Diesel 50 °C durante o envelhecimento.....	127
Figura 5.16. Detalhe dos espectros FTIR do PEAD-Diesel 50 °C na região 3000 a 2600 cm ⁻¹	128
Figura 5.17. Detalhe dos espectros FTIR do PEAD-Diesel 50 °C na região 2000 a 1100 cm ⁻¹	129
Figura 5.18. Espectros infravermelho mostrando o efeito da temperatura durante o envelhecimento do PEAD-Diesel na região 3100 e 2600 cm ⁻¹	130
Figura 5.19. Espectro infravermelho mostrando o efeito dos fluidos empregados para o envelhecimento do PEAD a 20 °C na região de 3100e 2600 cm ⁻¹	131
Figura 5.20. Efeito do tempo de envelhecimento sobre a curva de fluência do PEAD-Diesel-20 °C ($\sigma = 0.5$ MPa).....	133
Figura 5.21. Efeito do tempo de envelhecido sobre a curva de fluência do PEAD-Diesel-50 °C ($\sigma = 0.1$ MPa).....	134

Figura 5.22. Influência da temperatura de envelhecimento do PEAD-Diesel em pequenos tempos de imersão ($\sigma = 0.5$ MPa).....	135
Figura 5.23. Influência da temperatura de envelhecimento do PEAD-Diesel a maiores tempos de imersão ($\sigma = 0.1$ MPa).....	135
Figura 5.24. Efeito do tempo de envelhecimento sobre a curva de fluência do PEAD-Marcos 20 °C ($\sigma = 1$ MPa).....	136
Figura 5.25. Efeito do tempo de envelhecimento sobre a curva de fluência do PEAD-Marcos-50 °C ($\sigma = 0.5$ MPa).....	137
Figura A 1 Representação esquemática dos diferentes modos de vibração.....	155
Figura A-2: Vista Geral do Espectrômetro Infravermelho FTIR.....	157
Figura A-3: Vista Geral do Analizador Termogravimétrico, TGA.....	159
Figura A-4 Princípio de funcionamento do DSC.....	160
Figura A-5: Representação esquemática de uma mola.....	162
Figura A-6: Representação esquemática de um amortecedor.....	163
Figura A-7: modelos de Maxwell (esquerda) e de Kelvin-Voigt (direita)	164
Figura A-8: Modelo de Maxwell geral (esquerda) e de Kelvin-Voigt (direita).....	164
Figura A-9 comportamento viscoelástico característico dos polímeros...	166
Figura A-10 Esquema das diferentes geometrias disponíveis.....	169
Figura A-11: Etapas de fluência e retirada de tensão para os diferentes tipos de materiais.....	171
Figura A-12: Fluência em um polímero viscoelástico.....	172
Figura. B1: Efeitos do envelhecimento químico.....	175
Figura B-2: Mecanismos de Difusão do solvente na amostra, ① amostra impregnada com o solvente na superfície, ② amostra imersa no solvente.....	178

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Variação das propriedades do polietileno em função do grau de cristalinidade. [14].....	31
Tabela 2.2. Algumas propriedades de diferentes tipos de Polietilenos [14].....	33
Tabela 2.3. Resistência química de tubulações de PE a alguns fluidos [18].....	35
Tabela.3.1. Interpretação das bandas de absorbância FTIR do PEAD (parte interna do duto Brastubo).....	49
Tabela 4.1. Interpretação das bandas de absorbância do PEAD moldado.....	67
Tabela 4.2. Parâmetros do modelo de Kelvin-Voigt generalizado a 1 tempo para $\sigma = 1$ MPa.....	104
Tabela 4.3. Parâmetros do modelo de Kelvin-Voigt generalizado a 2 tempos para $\sigma = 1$ MPa.....	105
Tabela 5.1. Parâmetros térmico-químicos de envelhecimento.....	111
Tabela 5.2. Valores coeficientes de difusão do Diesel e do Marcol no PEAD a 20 e 50 °C.....	119
Tabela 5.3. Valores dos coeficientes de difusão de aqua no PP a 20 e 50 °C [95].....	120

Lista de símbolos

t	tempo
T	temperatura
T_i	temperatura inicial
T_f	temperatura final
T_g	temperatura de transição vítrea
δ	ângulo de fase
σ	tensão
$\sigma(\omega)$	tensão de cisalhamento alternada
ω	frequência de cisalhamento
ω_c	frequência angular
γ_o	amplitude de deformação
$\gamma(\omega)$	deformação resultante
G''	módulo de perda
G'	módulo de armazenamento
α_c	relaxação mecânica das zonas amorfas “forçadas”
α	relaxação das zonas amorfas clássicas
a_T	fator de deslocamento horizontal
b_T	fator de deslocamento vertical
τ	tempo de relaxação
G_0	amplitude do módulo de cisalhamento
$G^*(\omega)$	módulo complexo de cisalhamento
$\eta^*(\omega)$	viscosidade complexa
η	viscosidade
η/G	tempo de retardo
η_0	viscosidade no estado fundido

η_1 e η_2	viscosidades limites
α_1 e α_2	índices de distribuição
$\gamma(t)$	deformação resultante
$J(t)$	compliância
G	rigidez
$f(t)$	função fluência
k	constante de Boltzmann
ν	frequência de radiação
h	constante de Planck
χ_{sp}	coeficiente de interação
V	volumen molar do solvente
R	constante dos gases perfeitos
δ_s	parâmetro de solubilidade do solvente
δ_p	parâmetro de solubilidade do polímero
χ_s	termo de entropia
M_w	massa do polímero com o solvente
M_0	massa inicial do polímero
D	coeficiente de difusão
M_∞	quantidade de fluido absorvida
M_t	quantidade de fluido absorvida no tempo t
L	esspesura da amostra
P	inclinação

Lista de siglas

DSC	Análise diferencial de varredura
FTIR	Fourier Transformed InfraRed spectroscopy
ATR	Reflectância Total Atenuada
TGA	Análise termogravimétrica
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria derivativa
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
XLPE.....	Polietileno reticulado ou entrecruzado
PTFE	Politetra fluoro etileno
PVC	Policloreto de vinil
CPVC	Policloreto de vinil clorado
UV	Ultravioleta