

## 2

# Propriedades gerais do polietileno e sua aplicação atual na fabricação de tubulações

### 2.1

#### Processo de fabricação do Polietileno

Durante muitos anos foram levadas a cabo inúmeras experiências para converter o etileno em combustível líquido para motores, onde eram empregadas pressões elevadas, as quais o etileno se prestava pelo fato de ser um gás. Nestas pesquisas não se chegou a obter o procurado combustível líquido. Em contrapartida obteve-se um novo plástico denominado POLIETILENO.

A obtenção do polietileno, segundo este processo, apresenta sérias dificuldades, em consequência das altas pressões (1.000 a 1.500 atm.) e temperaturas requeridas (250 a 300 °C) com o inconveniente da reação ser exotérmica.

Em 1953, o professor Ziegler na Alemanha conseguiu obter um polietileno à pressão atmosférica e a temperaturas muito inferiores, em torno de 50 °C a 70 °C, com o emprego dos catalisadores metálicos de titânio (tal como o  $TiCl_4$ ). Ao polietileno obtido através deste processo dá-se o nome de Polietileno de Alta Densidade. [8].

A fabricação do polietileno convencionalmente ocorre a partir do monômero etileno ( $C_2H_4$ ), que se encontra no estado gasoso. Nessa reação, a dupla ligação em cada molécula de etileno 'abre' e dois dos elétrons originalmente nessa ligação são usados para formar uma nova ligação simples  $C - C$  com duas outras moléculas de etileno, de forma a se poderem obter macromoléculas de massa molecular elevada (polímero), Figura 2.1.

A polimerização que ocorre pelo acoplamento de monômeros usando suas ligações múltiplas é chamada *polimerização por adição*.

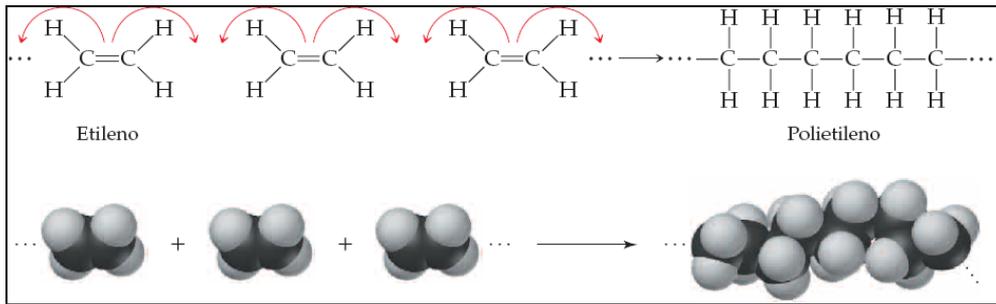
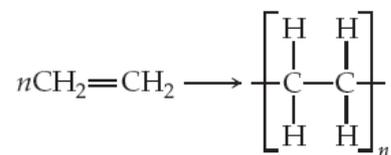


Figura 2.1.Representação esquemática da polimerização por adição do polietileno [9]

Podemos escrever a equação para a reação de polimerização como segue:



Onde a letra *n* representa o número grande—de centenas a muitos milhares—de moléculas monoméricas (nesse caso, o etileno) que reagem para formar uma molécula polimérica grande. Um polímero é a repetição de uma unidade elementar (representada entre colchetes) e que aparece ao longo de toda a cadeia. As pontas da cadeia são arrematadas por ligações carbono–hidrogênio ou qualquer outra, de forma que os carbonos laterais tenham quatro ligações.

Por outro lado, o polietileno reticulado ou entrecruzado (XLPE) é obtido por reação de reticulação do polietileno, realizada por iniciadores que provocam ligações químicas entre as macromoléculas do polietileno, formando uma rede tridimensional termofixa, não podendo ser processado ou dissolvido sem que ocorra a degradação do polímero. Logo, este material é mais estável frente às variações de temperatura.

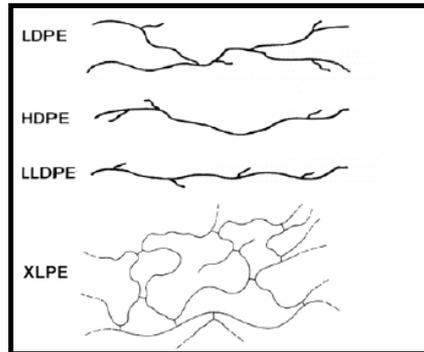


Figura 2.2: Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de Polietilenos. [10].

## 2.2 Morfologia molecular do polietileno

A estrutura do polietileno é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos. Sua estrutura plana na fase cristalina obedece a conformação zig-zag, sendo constituída pela repetição do monômero  $-(CH_2)_n-$  e finalizada com grupos  $CH_3$ .

O comprimento das ligações de carbono é cerca de 0,154 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), e o ângulo de ligação entre os mesmos é de  $109,5^\circ$ .

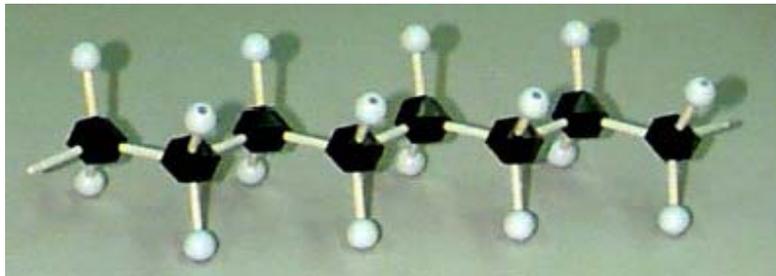


Figura 2.3: Modelo representando a estrutura da molécula do polietileno, onde as esferas escuras são átomos de carbono, e as esferas claras são átomos de hidrogênio. [11 ]

O polietileno é encontrado como um polímero semicristalino, ou seja, apresenta uma combinação de zonas amorfas, onde as cadeias macromoleculares são desordenadas e zonas cristalinas onde as cadeias poliméricas são organizadas, Figura 2.4.

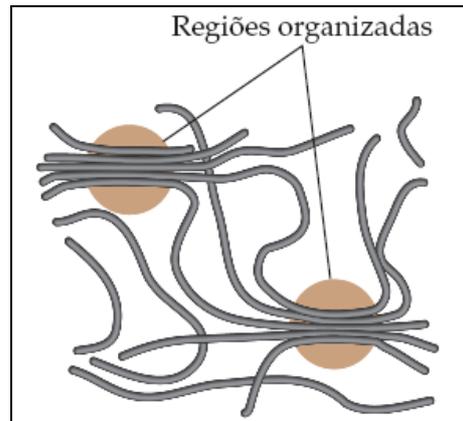


Figura 2.4 Morfologia de um polímero semicristalino[2]

Mais precisamente, o polietileno possui uma macroestrutura conhecida como esferulítica. A parte cristalina é constituída de moléculas regularmente organizadas dentro de lamelas, tal como mostrado na Figura 2.5.

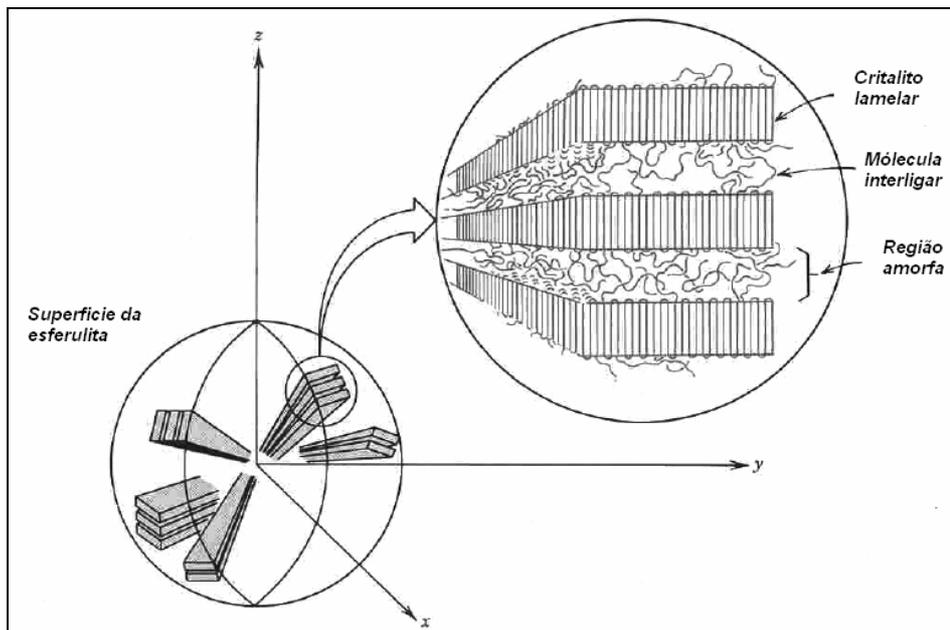


Figura 2.5, Representação da estrutura de uma esferulita.[12].

O cristal do polietileno exibe polimorfismo e pode apresentar-se com estrutura cristalina hexagonal, ortorrômbica ou monoclinica. As dimensões da célula unitária

ortorrômbica nas condições normais de temperatura e pressão são,  $a=0,741$  nm,  $b=0,494$  nm e  $c=0,255$  nm (Figura 2.6).

O comprimento e a espessura da lamela do polietileno são, respectivamente, da ordem de 10 nm e  $10\text{-}20 \times 10^{-9}$  m. As lamelas são interconectadas por moléculas de interligação, as quais formam pontes interlamelares que constituem as regiões amorfas. As lamelas, por sua vez, são agrupadas em esferulitos. O esferulito possui um diâmetro de aproximadamente  $10 \times 10^{-6}$  m. [9].

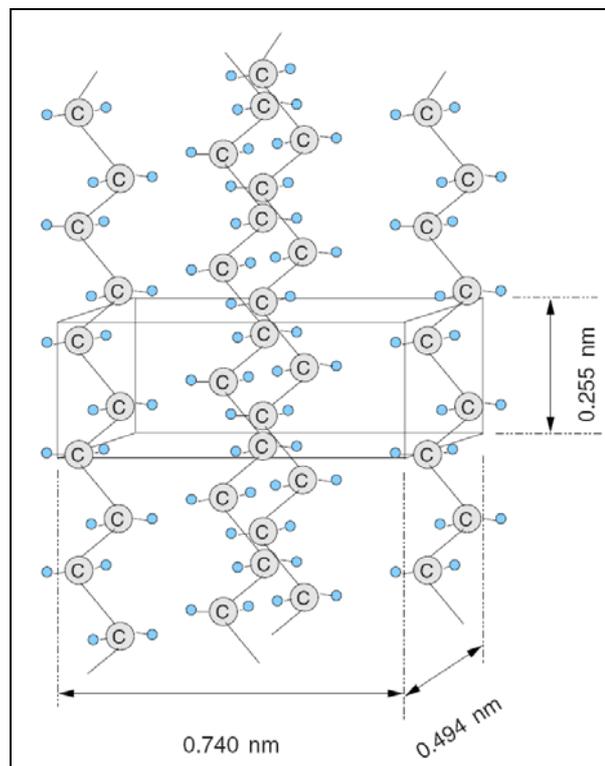


Figura 2.6. Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de PE [13]

As fórmulas estruturais ortorrômbica simples dadas para o polietileno são enganosas. Como cada átomo de carbono está rodeado por quatro ligações, os átomos são arranjados de maneira tetraédrica, de forma que a cadeia não seja reta como tínhamos representado. Além disso, os átomos estão relativamente livres para girar ao redor das ligações simples C—C. Em vez de serem retas e rígidas, as cadeias podem ser flexíveis (Figura 2.7). De fato, a flexibilidade nas cadeias

moleculares depende muito da energia interna. A baixa temperatura, a flexibilidade é reduzida mas aumenta com o incremento da temperatura.

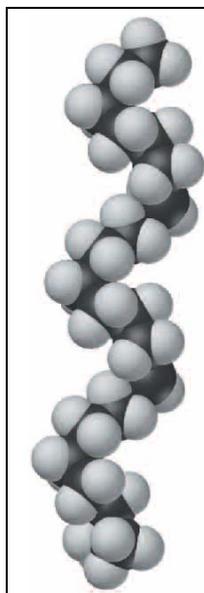


Figura 2.7 Um segmento de cadeia de polietileno [2]

### 2.3 Propriedades físicas do polietileno

Como dito anteriormente, o polietileno é um polímero semicristalino, e seu modo de síntese condiciona o tipo de polietileno obtido (alta ou baixa densidade); o grau de cristalinidade depende também da história térmica do polímero.

De fato, um polietileno resfriado lentamente do estado líquido até o estado sólido será mais cristalino que o mesmo polietileno resfriado rapidamente (têmpera térmica). Esse fenômeno pode se explicar facilmente, já que em geral a cristalização dos polímeros é um fenômeno cinético: no estado fundido todas as cadeias poliméricas estão desordenadas (amorfas), e necessitam de tempo para se organizar em regiões ordenadas (cristalinas).

Por outro lado, o grau de cristalinidade do polietileno, pode ser também afetado por processos mecânicos. Por exemplo, um estiramento mecânico permitirá alinhar as cadeias poliméricas e assim mesmo aumentar o nível de cristalinidade.

A Tabela 2.1 mostra como as propriedades do polietileno variam à proporção que o grau de cristalinidade aumenta.

Propriedades do polietileno como função da cristalinidade					
	Cristalinidade				
	55%	62%	70%	77%	85%
Ponto de fusão (°C)	109	116	125	130	133
Densidade (g / cm <sup>3</sup> )	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96
Rigidez (MPa x10 <sup>-3</sup> )	17.2	32.4	51.7	82.7	11.4
Resistência (MPa)	11.72	17.24	22.75	28.96	35.16

Tabela 2.1 variação das propriedades do polietileno em função do grau de cristalinidade. [14]

Muitas propriedades físicas e químicas do polietileno mudam com o grau de cristalinidade:

- Já que a cristalização é sinônimo de organização, o número de cadeias por unidade de espaço aumentará com um incremento de cristalinidade. Em outras palavras, a densidade do polietileno aumentará com um incremento da cristalinidade.
- Nas regiões cristalinas, as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas são mais intensas. Portanto, um polietileno muito cristalino apresentará uma rigidez mecânica maior, a tensão de ruptura aumentará também com o grau de cristalinidade, mas a alongamento à ruptura diminuirá.
- De um ponto de vista térmico, a intensificação das mesmas forças intermoleculares provocará o incremento da temperatura de fusão.
- As zonas cristalinas apresentam um espaço intermolecular (volume livre) menor que o das zonas amorfas. Então, a difusão de um líquido será mais difícil nas regiões organizadas. Assim também, o efeito produzido pelas forças intermoleculares fará com que o polietileno de alta cristalinidade tenha uma menor sensibilidade aos solventes.

A forte relação entre a cristalinidade e as propriedades físicas ou químicas dos polímeros semicristalinos, faz que cada tipo de polietileno tenha seu próprio campo de aplicação.

O pequeno grau de cristalinidade do polietileno de baixa densidade (PEBD) é dado pela presença de ramificações de cadeia amplas. Ou seja, existem cadeias laterais fora da cadeia principal do polímero, como ramos curtos que se dividem a partir da linha férrea principal. (Figura 2.8).

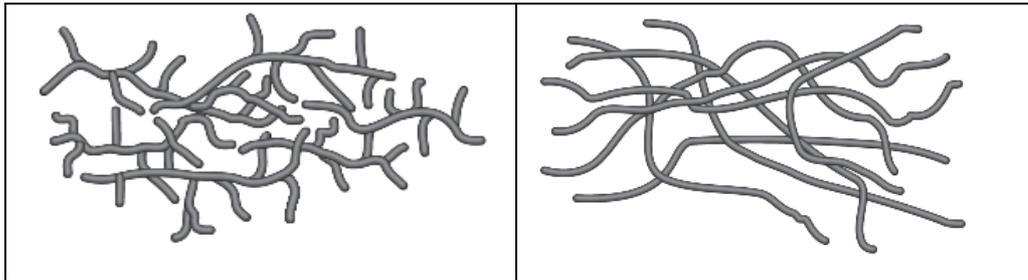


Figura 2.8: Ilustração esquemática do PEBD (esquerda) e do PEAD (direita) [2]

Esses ramos inibem a formação de regiões cristalinas no estado sólido e provocam uma grande deformabilidade do polímero no estado borrachoso. Esta propriedade permite a transformação do PEBD pelo processo de extrusão soprada. Assim, não somente este tipo de polietileno é destinado à fabricação de todo tipo de filmes ou sacos plásticos. O polietileno de alta densidade, cujo grau de cristalinidade pode alcançar porcentagens de até 85 % é inadequado para este tipo de aplicação. Ao contrário, se prestará bem ao processo de extrusão para fabricar tubos com uma superfície muito lisa em comparação com a de outros materiais. É também processado por injeção para obter objetos de geometrias mais complexas.

Em conclusão, a maior diferença entre as propriedades de uso dos polietilenos ramificados e os lineares pode ser atribuída à diferença de cristalinidade. Polietilenos lineares são mais rígidos que os ramificados, possuem ponto de fusão mais alto, maior resistência e dureza. As propriedades físicas do PEBD são funções de três variáveis independentes: peso molecular, distribuição de peso molecular e tamanho da ramificação [10].

A forma e as condições de processamento dos materiais poliméricos influenciam na orientação das cadeias e na cristalinidade do polietileno, que estão diretamente ligadas ao comportamento mecânico do material. Desta forma, para uma mesma formulação, pode-se obter diferentes propriedades mecânicas.

Na Tabela 2.2 são mostradas algumas propriedades físicas para os diversos tipos de polietileno (LDPE, HDPE e XLPE)

Propriedades	LLDPE	LDPE	HDPE	UHMW-PE
Densidade (g / cm <sup>3</sup> )	0.910-0.925	0.915-0.935	0.941-0.967	0.93
Temperatura de Fusão (°C)	125	106-112	130-133	132
Tensão de ruptura (MPa)	14-21	6.9-17.2	18-30	20-41
Elongação até a ruptura (%)	200-1200	100-700	100-1000	300
Módulo de flexão (MPa)	248-365	415-795	689-1654	
Resistencia ao Impacto Izod (J/m)		0.67-21	27-160	Não quebra
Dureza (Shore D)	41-53	45-60	60-70	

Tabela 2.2 - Algumas propriedades de diferentes tipos de Polietilenos [14]

## 2.4 Propriedades químicas do polietileno.

As poliolefinas possuem uma boa estabilidade química. A temperaturas inferiores a 60 °C são praticamente insolúveis. Não são atacadas nem por ácidos (sais oxidantes) nem por as bases, nem soluções de sais. São insolúveis a água, e também são hidrofóbicas.

## 2.5 Detalhe sobre as propriedades das tubulações de polietileno empregadas atualmente

Há bastante tempo que se utiliza o polietileno (PE) para produção de tubos destinados ao transporte de fluidos sob pressão. Em particular observa-se nos últimos 10 anos um crescente desenvolvimento das redes de PE destinadas ao transporte ou distribuição de água. Com o decorrer do tempo, este produto converter-se-á muito provavelmente no mercado mais importante no campo do transporte de fluidos orgânicos pressurizados.

Logicamente, o PEAD é a poliolefina que oferece as perspectivas mais promissoras devido a sua maior resistência química como mencionado anteriormente.

A tubulação do PE pode, de fato, ser usada para um grande número de aplicações como:

1. transporte do gás natural, e do óleo;
2. linhas de água potável;
3. linhas de passagem secundaria;
4. linhas de excavação;
5. disposição de finos, e de rejeitos da mina.

Nestas aplicações, as tubulações apresentam as seguintes características:

### 2.5.1 Densidade

A densidade situada entre 0.93 e 0.96, oferece em consequência um material de baixo peso, que permite a fabricação de tubulações com grandes comprimentos, sem prejudicar a facilidade de instalação, Figura.2.9.



Figura 2.9: Instalação de uma tubulação de PEAD [15]

## 2.5.2

### Módulo de elasticidade

Está limitado entre 850 e 1200 MPa – ou seja, é muito baixo. Assim, permite a apresentação de tubos em bobinas. Consegue-se desta forma instalar a tubulação em troncos não retilíneos e possibilitar a utilização de técnicas de entubamento ou "*relining*".[15]

## 2.5.3

### Resistência aos agentes químicos

Por ser uma poliolefina, e portanto apresentar muito baixa polaridade, o polietileno apresenta uma resistência aos agentes químicos habituais que pode classificar-se de excelente. Esta ótima resistência aos agentes químicos, pode-se citar as seguintes:[16]

- É pouco sensível à água, inclusive a ferver, e à umidade, da qual absorve menos de 0,01 %. Esta qualidade mantém-se inclusive a temperaturas elevadas. [17]
- Sua resistência aos ácidos e bases é alta. Tiras estreitas de polietileno, submersas durante algumas horas a 100 °C em ácido nítrico e clorídrico concentrado a 50 % de soda cáustica, não apresentam nenhuma alteração.
- O polietileno é praticamente inerte na grande maioria dos solventes orgânicos e inorgânicos a 20 °C, começando a dissolver-se, embora em pequenas proporções, a 90 °C em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, assim como nos seus derivados halogenados. Como mostrado na Tabela 2.3

Thermoplastic Piping Materials: Chemical-Resistance Guide for Ambient Temperatures*								
Attacking chemicals	ABS	PVC		CPVC	PE	PB	PP	PVDF
		I	II					
<b>Inorganic compounds</b>								
Acids, dilute	G	G	L	G	G	G	G	G
Acids, concentrated 80%	L	L	L	G	L	L	L	G
Acids, oxidizing	L	P	P	L	P	P	P	G
Alkalies, dilute	G	G	G	G	G	G	G	G
Alkalies, concentrated 80%	L	G	L	G	G	G	G	G
Gases, acid (HCl and HF), dry	L	L	L	L	G	G	G	G
Gases, acid (HCl and HF), wet	L	G	L	G	G	G	G	G
Gases, ammonia, dry	L	G	L	G	G	G	G	G
Gases, halogens, dry	L	L	L	L	L	L	P	G
Gases, sulfur gases, dry	P	G	L	G	G	L	P	G
Salts, acidic	G	G	G	G	G	G	G	G
Salts, basic	G	G	G	G	G	G	G	G
Salts, neutral	G	G	G	G	G	G	G	G
Salts, oxidizing	L	L	L	L	G	G	G	G
<b>Organic compounds</b>								
Acids	G	G	G	L	G	G	G	G
Acid anhydrides	L	L	L	P	L	L	L	L
Alcohols, glycols	L	G	L	G	L <sup>†</sup>	G	G	G
Esters, ethers, ketones	P	P	P	P	L	L	L	L
Hydrocarbons, aliphatic	L	L	L	G	L	L	L	G
Hydrocarbons, aromatic	P	P	P	L	P	P	P	G
Hydrocarbons, halogenated	L	L	L	L	P	P	P	L
Natural gas (fuel)	G	G	G	G	G	G	G	G
Mineral oil	G <sup>†</sup>	G	G	G	L <sup>†</sup>	G	G	G
Oils, animal and vegetable	G <sup>†</sup>	G	G	G	L <sup>†</sup>	G	G	G
Synthetic gas (fuel)	L	L	L	L	L	L	L	G

\* G, good; P, poor; L, limited knowledge; determination requires precise knowledge of individual conditions.  
<sup>†</sup> Stress-crack-resistant grade should be used.

Tabela 2.3 Resistência química de tubulações de PE a alguns fluidos [18]

### 2.5.4 Comportamento face a microorganismos e roedores

A superfície redonda e lisa dos tubos de plástico não oferece área suficiente de contacto para os dentes dos roedores serem cravados.

Nos estudos realizados pelo Instituto Botânico da Escola Superior de Karlsruhe, ficou demonstrado que o polietileno de alta densidade não constitui terreno de cultivo adequado para a proliferação de bactérias, fungos e esporos. Por isso é resistente a qualquer corrosão microbiana. [19, 20, 21, 22]

### 2.5.5 Resistência às radiações

A maioria das águas residuais radioativas contém unicamente raios beta e gama, o que exclui o risco de activação. Os dutos de polietileno não se tornam radioativos, nem mesmo após muitos anos de serviço.[23]

### 2.5.6

#### Estabilidade às intempéries

Tal como a maioria dos produtos naturais e de plásticos, o polietileno pode deteriorar-se se permanece muito tempo exposto às intempéries, devido principalmente à componente ultravioleta da luz solar e ao oxigênio do ar, produzindo endurecimento e diminuição das suas propriedades.

Isto torna necessário o uso de antioxidantes, quando na sua utilização posterior vier a prever-se esta degradação. Felizmente, os antioxidantes são de absoluta eficácia durante um período de tempo muito prolongado. [24]

### 2.5.7

#### Comportamento face à ação das chamas

A combustibilidade do polietileno é corrente, incendiando-se sob a ação do fogo, continuando a arder com chama pouco brilhante, inclusive depois de retirado da fonte de calor, e soltando gotas de material inflamado. Como acontece durante toda a combustão de hidrocarbonetos, liberta-se CO, CO<sub>2</sub> e água, mas nenhum gás com resíduos corrosivos. [25, 26, 27, 28]

### 2.5.8

#### Características térmicas

O polietileno tem uma elevada resistência ao impacto inclusive a temperaturas muito baixas, pelo fato de que a temperatura de transição vítrea (imobilização praticamente total das moléculas) se situa à volta dos -120 °C. Isto é interessante nos casos em que os tubos devam ser instalados em condições climáticas desfavoráveis. Por outro lado, os aumentos de temperatura diminuem as propriedades mecânicas, acelerando o envelhecimento.

Deve salientar-se, ainda, que o polietileno tem um elevado coeficiente de dilatação térmica linear, da ordem dos  $1,3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , que deverá ter-se em consideração ao projetar-se instalações, para evitar sobretensões térmicas que encurtariam a vida do tubo. [29]

### 2.5.9

#### Características eléctricas

O polietileno é um bom isolante elétrico (resistividade transversal  $>10^{16}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ ), o que permite eliminar as proteções catódicas, pois não existe corrosão por este fato.

### 2.5.10

#### Comportamento mecânico em função do tempo

O comportamento do polietileno, como o de qualquer material plástico, sofre evolução ao longo do tempo. Nos plásticos, ao contrário dos metais, o dimensionamento deve ser calculado de forma a levar-se em consideração a perda lenta de características ao longo da sua vida útil, devendo os cálculos serem efetuados com base nas características extrapoladas para 50 anos. No nosso caso, ao submeter uma tubulação a esforços mecânicos, o material tende a ter deformações plásticas, de forma similar ao que sucede aos metais a alta temperatura. Por isso, para determinar o limite de resistência de um plástico a uma carga constante é necessário estabelecer curvas de regressão.[30]

## 2.6

### Critérios para escolher o polietileno para a fabricação de tubulações

Deve ter-se em conta um grande número de parâmetros na hora de selecionar um material para realização de um projeto. Cabe aqui mencionar os seguintes parâmetros:

- tipo de fluido a transportar.
- lugar (zona urbana ou agrícola)
- a natureza do solo (dureza, acidez, movimentos do solo)
- a pressão e a temperatura de serviço

Em todos os casos, cada instalação a estudar deve ser definida em todos os seus parâmetros, de tal forma que se possa determinar qual a opção mais adequada. As tubulações de PE são usadas em aplicações em que se deseja uma certa flexibilidade e/ou elevados coeficientes de segurança, a saber:

- transporte e distribuição de água

- transporte e distribuição de gás (a pressões baixas e médias)
- irrigação agrícola
- evacuação (por tubulações de instalação subterrânea ou por emissários submarinos)
- reacondicionamento dos tubos metálicos
- proteção de cabos

## 2.7

### Vantagens do polietileno empregado em tubulações

#### 2.7.1

##### Preço

O custo por unidade de comprimento de uma instalação de tubulações para distribuição de água ou gás implica a soma dos seguintes custos:

- movimento de terras
- escavação da vala
- enchimento
- colocação de tubos e acessórios
- material (tubos e acessórios)

Embora o preço do material seja mais ou menos equivalente a outros, devido às propriedades especiais do PE, a escavação de valas e montagem da rede implicam um custo francamente inferior.

#### 2.7.2

##### Facilidade de união

As tubulações de PE unem-se facilmente utilizando técnicas baseadas na fusão do polímero. Por outro lado, o sistema de fabricação por extrusão da matéria-prima permite, dentro de certos limites, que o comprimento dos tubos possa ser fixado para cada caso concreto. [31]

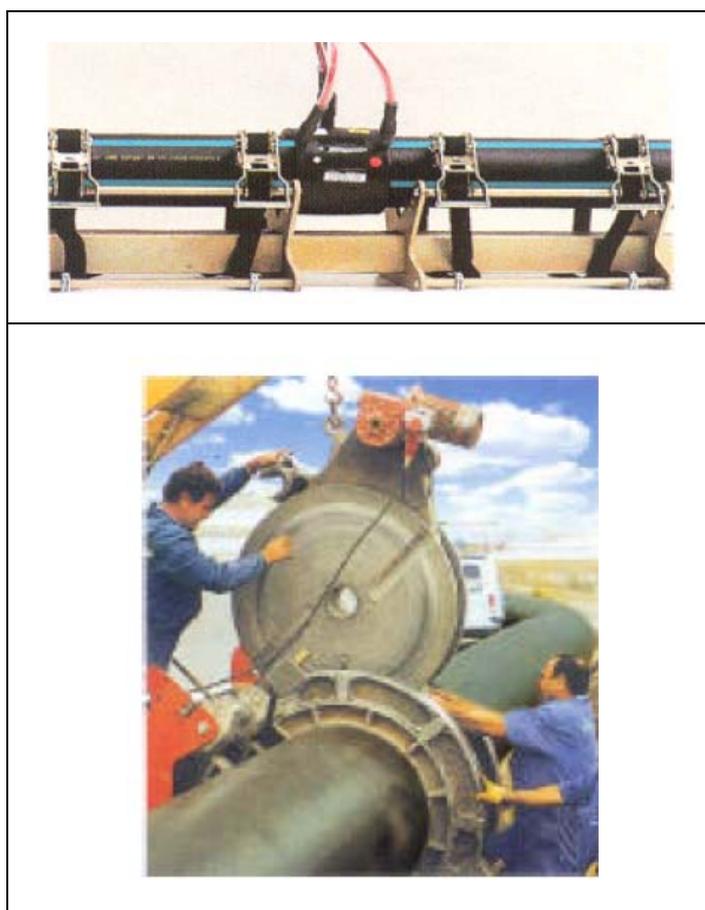


Figura 2.10: Solda de uma tubulação de Polietileno [32]

### 2.7.3 Flexibilidade

A flexibilidade dos tubos de PE apresenta uma tripla vantagem:

- Podem enrolar-se em bobinas de grande comprimento e podem desenrolar-se junto à vala;
- Não é necessário escavar valas rigorosamente retilíneas, já que os tubos podem adaptar-se com facilidade a um traçado curvo;
- Em caso de movimento moderado do solo, a tubulação de PE deforma-se mas não se rompe.

#### 2.7.4

#### Inexistência de corrosão

Ao contrário dos tubos de aço ou de ferro fundido dúctil, que podem apresentar corrosão sob a forma de "*pits*", por vezes de modo muito rápido (até 0,5 mm por ano), as tubulações de PE são quimicamente estáveis, em especial face à acidez do solo. Neste caso não é necessária, em consequência, qualquer proteção especial.

### 2.8

#### Conclusão

Nesse capítulo foram descritas as características dos diferentes tipos de polietileno. Em relação ao transporte de fluídos, o melhor candidato parece ser o "polietileno de alta densidade". De fato, esta poliolefina apresenta uma boa combinação de propriedades físicas (mecânicas, térmicas) e químicas (baixa sensibilidade a numerosos fluídos).

A maioria das aplicações industriais enfocam a condução de fluidos aquosos ou alimentícios e poucos estudos fazem referência ao comportamento do polietileno em contato com petróleo ou seus derivados.

Em vista que alguns problemas que já foram detectados nas linhas de distribuição para o transporte de derivados de petróleo atualmente instaladas, tal como inchamento e problema decorrentes da permeação dos derivados de petróleo no PEAD, o entendimento das propriedades físicas e químicas do PEAD é de fundamental importância nesta pesquisa, devido a que a interação PEAD-derivado do petróleo, influirá na composição química, bem como a estrutura molecular e supermolecular do polímero, podendo causar a deterioração do material polimérico.

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