

3

Caracterização físico-química do duto de PEAD e dos fluidos modelos

3.1

Generalidades

Como indicado na parte da introdução, esta pesquisa tem como objetivo avaliar um duto de PEAD empregado para o transporte de fluídos derivados do petróleo.

O capítulo I mostrou que as propriedades físico-químicas do polietileno são influenciadas por vários fatores, tais como sua morfologia (ou estrutura química), e seu grau de cristalinidade, o qual se relaciona com a densidade. Todas estas características permitem que se proponha para uma determinada aplicação uma grande variedade de polietilenos (PEAD, PEBD, UHMWPE...). Cada um pode ainda ter diferentes pesos moleculares para satisfazer aplicações variadas. Em outras palavras, as propriedades físico-químicas de um polietileno podem variar bastante de uma especificação (*grade*) para outra. Assim, a primeira etapa de nosso trabalho consistiu em determinar com precisão estas propriedades com duas finalidades:

- i) estabelecer o “perfil” do tubo antes de sua transformação em corpos de prova adequados para experiências de laboratório,
- ii) examinar a homogeneidade das características químicas nas partes interior e exterior do tubo.

Assim sendo, este capítulo introduzirá algumas das técnicas que serão empregadas mais tarde. Logicamente, nesse capítulo serão caracterizados também os dois fluidos utilizados para modelar as interações entre os derivados do petróleo e o PEAD.

3.2

Análises químicas por espectroscopia FTIR

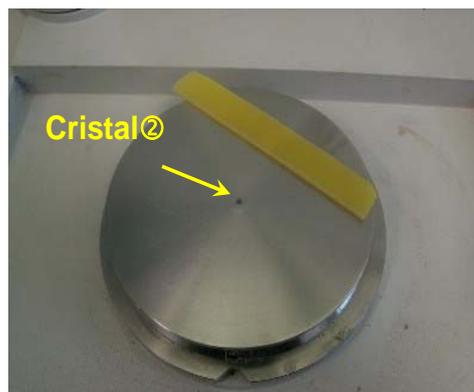
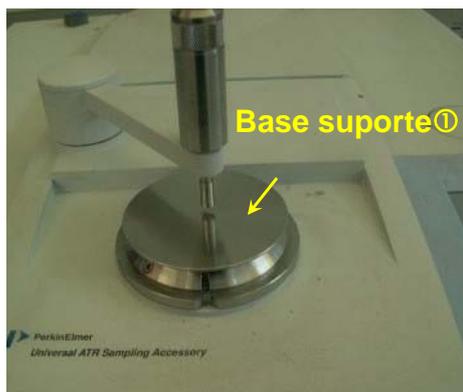
A técnica de espectroscopia Infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) de um material consiste em registrar as frequências características

devidas a interação de uma onda electromagnética com as ligações químicas constitutivas do material. Em nosso trabalho, as estruturas químicas do PEAD e dos fluidos modelo foram caracterizadas em modo ATR (análise superficial). Assim, o equipamento utilizado permitiu a caracterização direta das diferentes amostras sem nenhum tratamento preliminar. O princípio e a teoria desta técnica são detalhados no Anexo I.

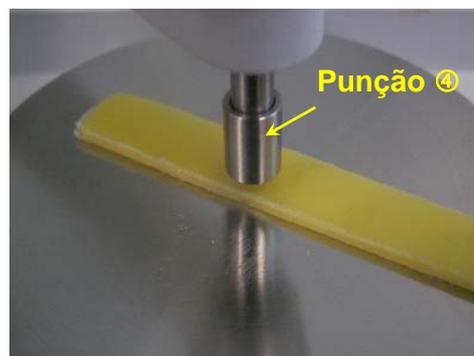
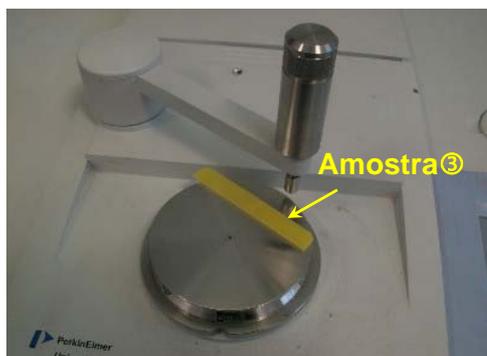
3.2.1 Método de ensaio

A seguinte metodologia foi aplicada para a realização do análise FTIR em absorbância dos materiais sólidos.

- A amostra é colocada sobre uma base suporte de aço inoxidável^①, que protege na sua parte central um cristal de ZnSe^② (zona de análise).



- A seguir, a amostra^③ é pressionada contra este cristal com um punção^④ para permitir um bom contacto físico e assim obter um espectro FTIR de qualidade, ou seja com picos de absorbância bem definidos.



- Este método permite uma análise direta do material sem necessidade de uma nova preparação do corpo de prova. É importante dizer que esta técnica é apropriada para analisar uma zona exata da superfície do material. Mais precisamente, a espessura da camada analisada é cerca de 2 μm .

Nos casos onde a amostra é um líquido o uso do punção não é necessário, a gota do líquido a analisar é diretamente colocada sobre o cristal de ZnSe.

3.2.2 Caracterização espectroscópica FTIR do duto de PEAD

3.2.2.1 Fundamento teórico

Como afirmado no anexo I, uma ligação química pode apresentar três bandas de absorvância diferentes. Cada uma é característica de um modo de vibração (stretching, bending ou rocking), [33]. Sim, a frequência característica depende dos átomos constitutivos da ligação, pode ser também influenciada pelo ambiente químico do material. No caso do PEAD, formado pela repetição do grupo $-(\text{CH}_2)-$, teríamos, então, que encontrar diferentes bandas de absorvância características das ligações simples C-H do tipo sp^3 , e ligações covalentes C-C.

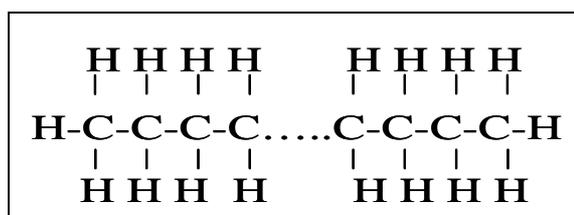


Figura 3.1: Fórmula química do polietileno

O uso de uma tabela que reúne as frequências das principais funções químicas (Anexo I), nos informa que a ligação C-H apresenta três regiões de absorção. Cada uma corresponde a um modo de vibração como mencionado no princípio do FTIR (Anexo I)

- valência ou “*stretching*” previsto por um número de onda entre 2950 e 2850 cm^{-1} ,
- pêndulo ou “*bending*” por um número de onda entre 1350 e 1450 cm^{-1}

- torção ou “rocking”, que tem um número de onda aproximado de 700 cm^{-1}

A mesma tabela nos indica que a ligação C-C vibra em modo “stretching” em um número de onda entre 1000 e 1250 cm^{-1} .

3.2.2.2 Resultados experimentais

O resultado da caracterização FTIR do tubo de referência Brastubo está apresentado na Figura 3.2. Esta primeira análise pertence à parede interna do duto. Consideramos de maior importância essa análise porque esta zona do duto fica em contato direto com os líquidos a serem transportados, notadamente derivados de petróleo.

Como descrito anteriormente, este espectro mostra as três bandas de absorção associadas aos três modos de vibração da ligação C-H. Podemos observar, que os valores dos números de onda se situam nas regiões espectrais que foram citadas no fundamento teórico correspondente ao PEAD.

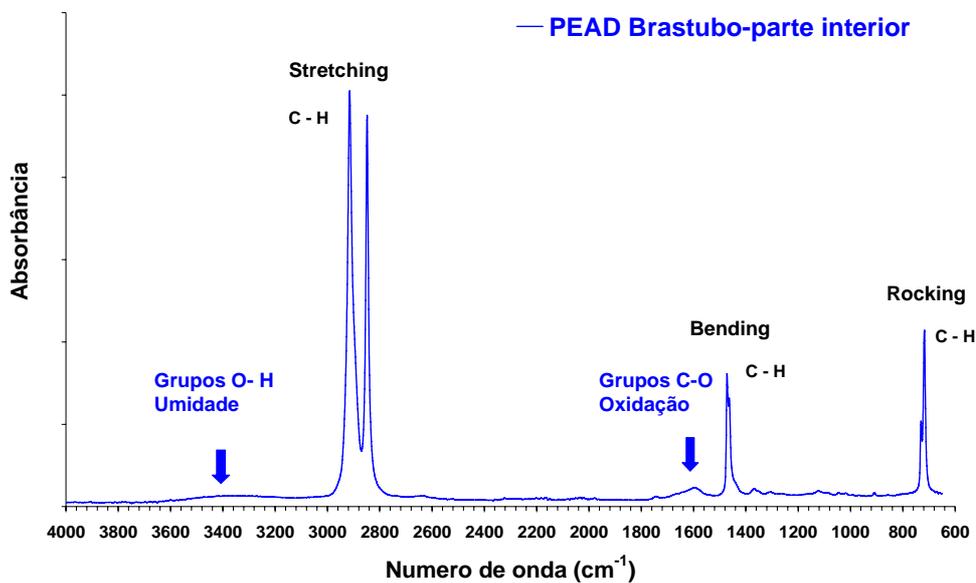


Figura.3.2: Espectro infravermelho do PEAD-Brastubo parte interior

Uma vista mais detalhada indica que cada banda é formada por dois picos (Figuras 3.3 a 3.5).

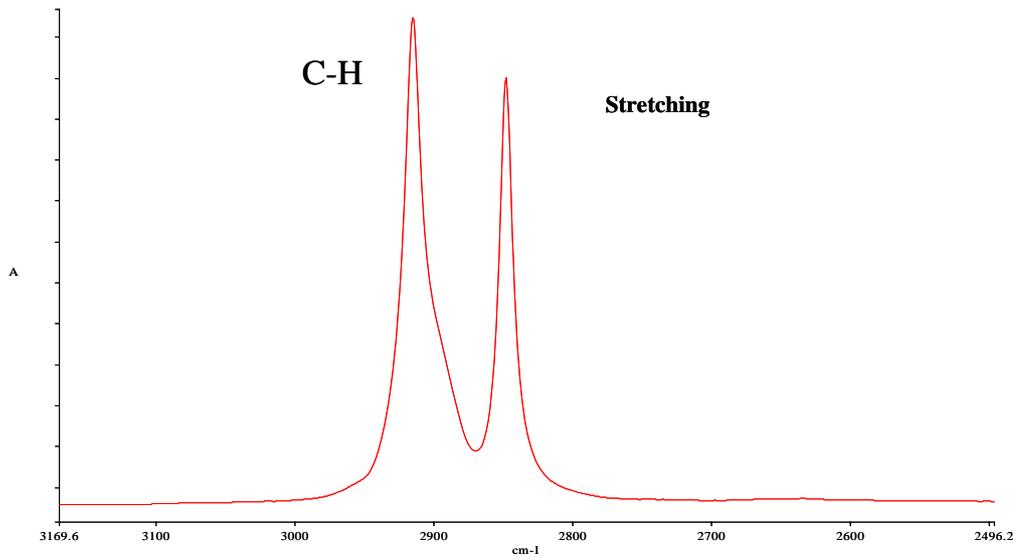


Figura.3.3: Detalhe do espectro infravermelho do PEAD-Brastubo na região [2500 - 3200 cm^{-1}].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521456/CA

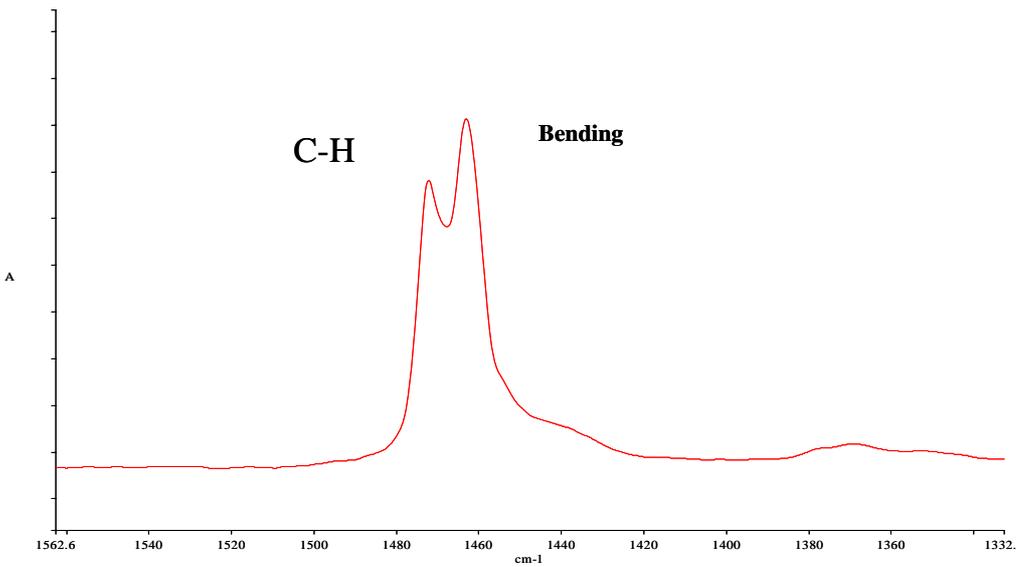


Figura.3.4: Detalhe do espectro infravermelho do PEAD-Brastubo na região [1300 - 1550 cm^{-1}].

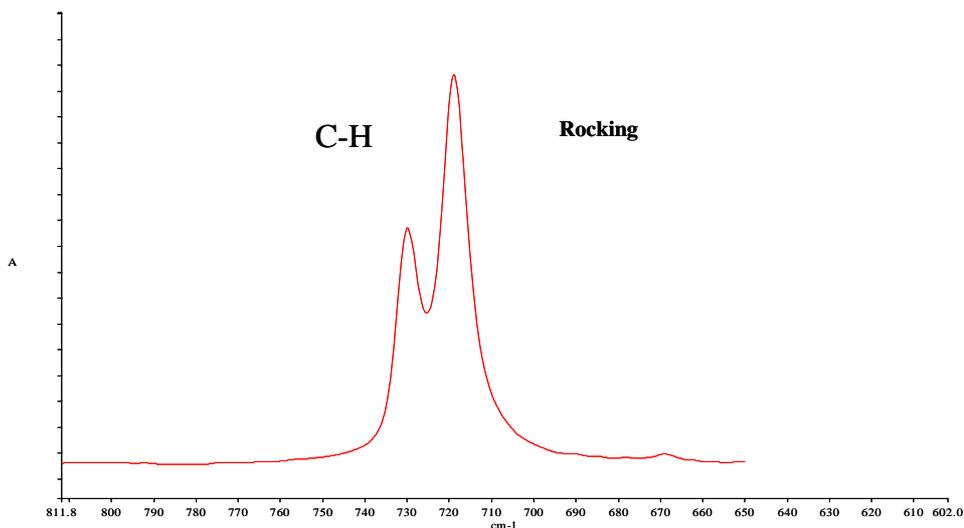


Figura.3.5: Detalhe do espectro infravermelho do PEAD-Brastubo na região [600 - 800 cm-1].

Este fenômeno pode ser explicado facilmente se lembramos que a frequência de vibração de uma ligação depende do meio que a envolve. Em resumo, a cada pico corresponderá uma configuração C-H particular (Figura. 3.6). Uma é típica das ligações dentro da cadeia polimérica(②), e a outra corresponde à ligação C-H nas extremidades da cadeia polimérica (①). [34]

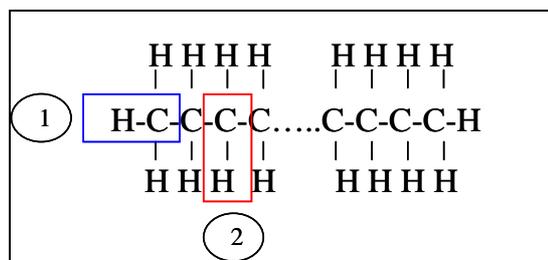


Figura.3.6: Fenômeno dos picos de absorvância dos diferentes modos de vibração

A amplitude relativa de um pico sobre o outro depende de dois fatores:

- a importância relativa de cada tipo de ligação, que depende do tamanho da cadeia polimérica: um PEAD com um peso molecular de 2 milhões apresentará uma razão de ligações C-H ②/① maior que um PEAD de peso molecular de 100000.

- a grau de vibração de cada ligação: é evidente que cada um deles não pode apresentar a mesma liberdade de movimento.

Como mencionado anteriormente, o PEAD também apresenta as ligações C-C que são normalmente observadas nos materiais com pico(s) de absorbância dentro de um número de onda de $1000-1250\text{ cm}^{-1}$, [35]. Mas, analisando o espectro do PEAD mostrado na Figura 3.2, observamos que não há presença dessas vibrações. Este resultado é devido a dois fatores:

1. a simetria da cadeia polimérica do polietileno que induz à simetria das vibrações C-H.
2. a pequena massa dos grupos laterais que não pode produzir por inércia o movimento do carbono (Figura. 3.7).

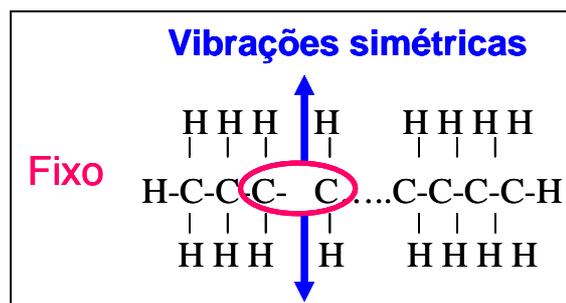


Figura 3.7: Fenômeno da vibração C-C

Em outras palavras, a ligação C-C será observada em polímeros que :

- apresentam uma assimetria da cadeia, como no caso do polipropileno o do poliestireno,
- tenham uma estrutura simétrica mas com grupos pesados como no caso do PTFE. [36,37,38].

Por outro lado podemos observar também no espectro do PEAD, a presença exclusiva de duas regiões largas de absorbância.

- o primeiro domínio espectral entre $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ é característico dos grupos OH (hidroxilas) e destaca a presença de umidade no tubo. [39, 40, 41, 42]. A moldagem realizada em alta temperatura, seguido do

armazenamento dos corpos de prova em uma atmosfera seca, permitiu eliminar a água presa dentro do PEAD.

- o segundo domínio espectral presente entre $1550\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, revela a existência de unidades carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) dentro do polímero. Esses grupos químicos ocorrem, provavelmente, por uma ligeira oxidação produzida pelo processo de extrusão do duto.[43, 44, 45 ,46]. Esse fenômeno fica confinado na superfície do duto e fica diluído após a fabricação das amostras.

Numero de onda (cm^{-1})	Interpretação molecular
2840 e 2920	C-H (<i>stretching</i>)
1465 e 1475	C-H (<i>bending</i>)
715 e 732	C-H (<i>rocking</i>)
3200-3400	O-H (<i>stretching</i>): umidade
1600	C=O (<i>stretching</i>): oxidação

Tabela.3.1: Interpretação das bandas de absorvância FTIR do PEAD (parte interna do duto Brastubo)

A segunda análise foi feita da parte externa do duto. O espectro FTIR ilustrado na Figura 3.8, apresenta os mesmos fenômenos que os descritos previamente (presença de umidade e oxidação superficial). Mas, alguns novos picos podem ser observados de uma maneira muito nítida.

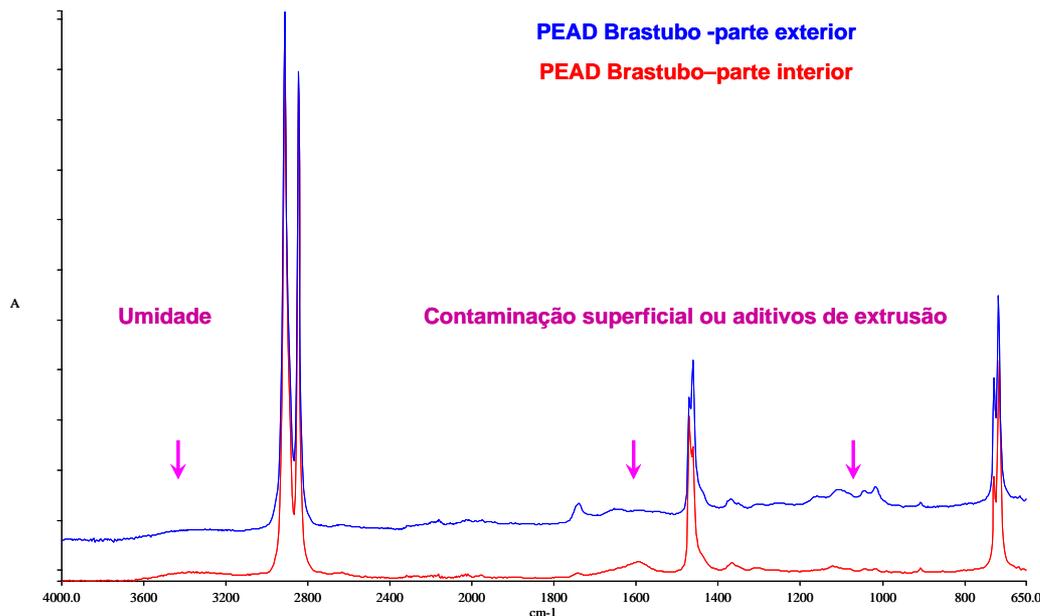


Figura 3.8: PEAD Brastubo inicio parte exterior e interior

Diferentes hipóteses podem ser propostas para interpretar o origem dessas últimas bandas de absorbância assinaladas pelas flechas:

- i) a primeira possibilidade consiste em atribuir esses picos a aditivos utilizados para melhorar o fluxo do polímero fundido dentro da ferramenta da extrusora utilizada para a fabricação do duto. Os aditivos são formados de moléculas pequenas, apresentando uma baixa viscosidade. Portanto podem migrar à superfície do duto onde atuam como lubrificantes;
- ii) a segunda possibilidade é a presença de um outro componente químico colocado na superfície do duto para permitir a deposição de tintas;
- iii) a última possibilidade é de atribuir esses picos a contaminação superficial do duto.

Entre as hipóteses anteriores, a primeira parece a menos provável porque os aditivos “lubrificantes” teriam que ser detectados também na superfície interna do duto. A última pode ser eliminada também porque uma limpeza da superfície do duto não mudou nosso resultado. As diferenças entre o interior e o exterior do duto parecem dados por a tinta empregada por sua marcação física. Finalmente, é mais interessante lembrar que os corpos de prova apresentam

características químicas muito parecidas às do interior do duto, normalmente em contacto com os fluidos transportados.

3.3

Caracterização espectroscópica FTIR dos fluidos modelos utilizados para o envelhecimento.

O objetivo principal deste trabalho é analisar o envelhecimento de PEAD em contato com petróleo. Mas, esse líquido é composto de vários componentes químicos muito diferentes. Alguns pertencem à família das parafinas, outros são derivados aromáticos. [47, 48, 49, 50, 51].

Para conhecer a influência de cada tipo de componente, dois fluidos modelos foram escolhidos. Um deles é o Marcol 52 que permitirá modelar o comportamento das unidades parafínicas. O outro fluido é o Diesel que será utilizado para determinar os efeitos dos produtos químicos a base de anéis aromáticos.

3.3.1

Marcol 52

De acordo com as informações da companhia Esso, o Marcol 52 apresenta uma ampla faixa de aplicações industriais (farmacêutica, petrolífera, alimentícia...). Esse produto é formulado a base de óleos parafínicos, derivados do petróleo, com um alto grau de refino.[52, 53, 54].

As parafinas são grupos químicos lineares constituídos exclusivamente por grupos metílicos (CH_2). Essa estrutura química nos faz lembrar à do polietileno, porém as parafinas apresentam menor peso molecular. Assim sendo, o espectro FTIR do Marcol apresenta bandas de absorção características dos três modos de vibrações da ligação C-H, como descrito no caso do PEAD Brastubo (Figura 3.9).

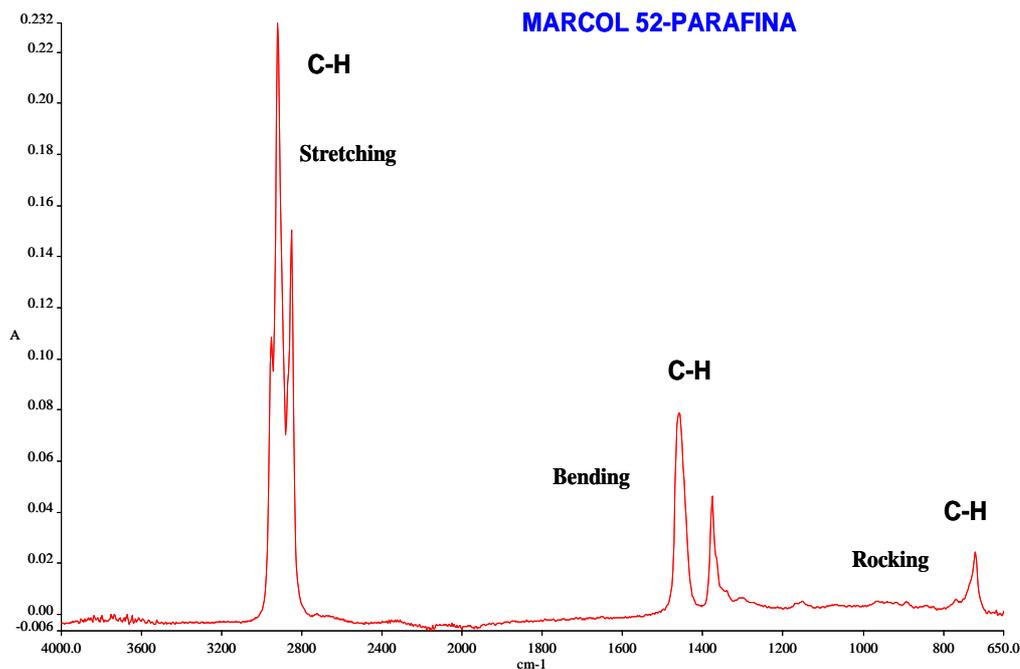


Figura 3.9: Espectro IRTF do Marcol 52

Mais precisamente:

- valência ou *stretching*, localizado entre 2800 e 3000 cm^{-1} ;
- pêndulo ou *bending*, entre os 1350 e 1500 cm^{-1} ; e
- torção ou *rocking* a 700 cm^{-1} .

A semelhança das estruturas químicas do Marcol e do PEAD, nos leva a pensar que as pequenas moléculas do solvente deveriam se difundir facilmente dentro do polímero. Os ensaios gravimétricos nos permitirão verificar este ponto.

3.3.2 O Diesel

Como colocado anteriormente, o diesel foi escolhido para modelar o comportamento dos componentes aromáticos do petróleo. O fluido diesel é um combustível fóssil derivado do petróleo constituído basicamente por hidrocarbonetos, porém mais “pesados” que os que compõem a gasolina. São formados por moléculas que compreendem 9 a 35 átomos de carbono, unidos aos átomos de hidrogênio.[55, 56, 57, 58].

O diesel tem também baixas concentrações de enxofre (0,35% em massa), nitrogênio e oxigênio. Essas concentrações são selecionadas de acordo com as

características de ignição e de escoamento adequadas ao funcionamento dos motores diesel. [59, 60, 61, 62, 63].

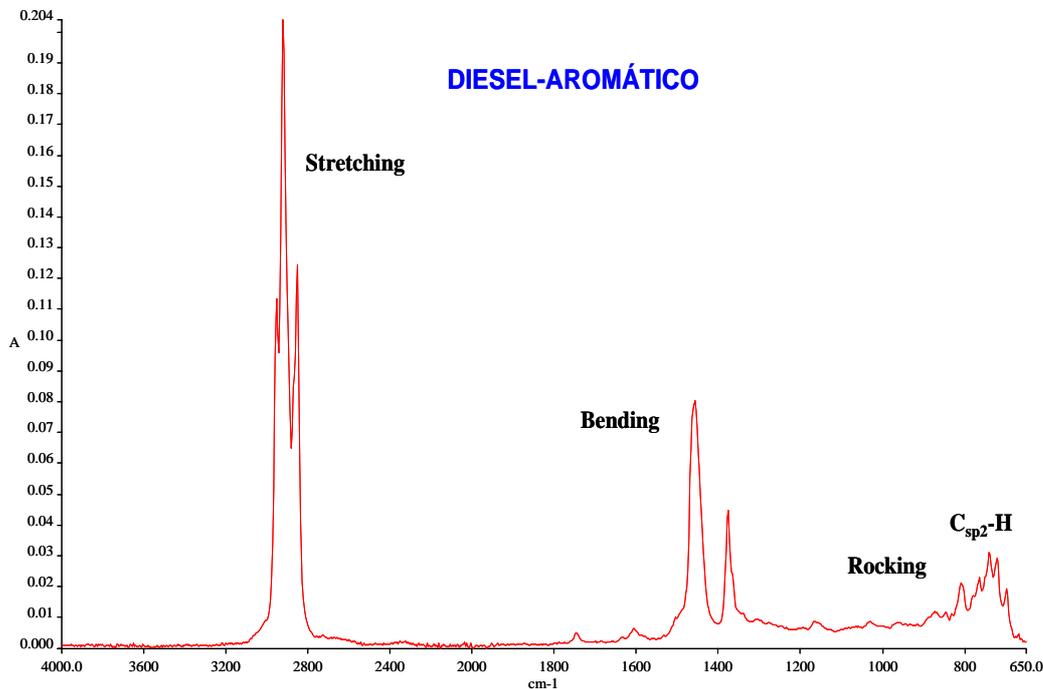


Figura 3.10: Espectro FTIR do diesel

A análise FTIR do Diesel (Figura. 3.10) é muito interessante porque nos demonstra que o espectro desse fluido difere pouco do espectro do Marcol.

As diferenças mais importantes são:

- a presença de uma nova banda de absorção a 1600 cm^{-1} (dada pela presença de unidades carbonílicas)
- a formação de uma larga região de absorção de $650\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$, característica da vibração em modo “rocking” das ligações C-H (sp^2) dos anéis aromáticos.

De maneira geral, a difusão das pequenas moléculas do diesel teriam que ser significativamente altas dentro da matriz polimérica do PEAD. De fato, os dois sistemas apresentam fórmulas químicas parecidas, ou seja, compatíveis.

3.4

Análises termogravimétricas (TGA).

Estas experiências consistem em registrar as variações de peso de um material exposto a uma determinada atmosfera sob temperatura. Por exemplo, durante um aumento de temperatura, a perda de peso de um polímero pode revelar a eliminação de unidades voláteis (solvente, líquido sorvido...). [64, 65, 66, 67]. Pode também permitir a determinação da temperatura de degradação térmica do polímero. De fato, os polímeros podem apresentar, quando submetidos a um tratamento térmico, mudanças estruturais, caracterizadas por ruptura de ligações químicas nas cadeias macromoleculares e consecutivamente pela eliminação de produtos voláteis [68, 69, 70].

Em nosso trabalho, as primeiras análises foram utilizadas para determinar o domínio da estabilidade térmica do PEAD. Mas, o perfil termogravimétrico obtido nos servirá também de referência antes do envelhecimento. Assim, as futuras experiências de TGA empregadas sobre o PEAD envelhecido permitirão quantificar a sorção de solvente (Marcol e Diesel) pela matriz polimérica.

3.4.1

Método de ensaio

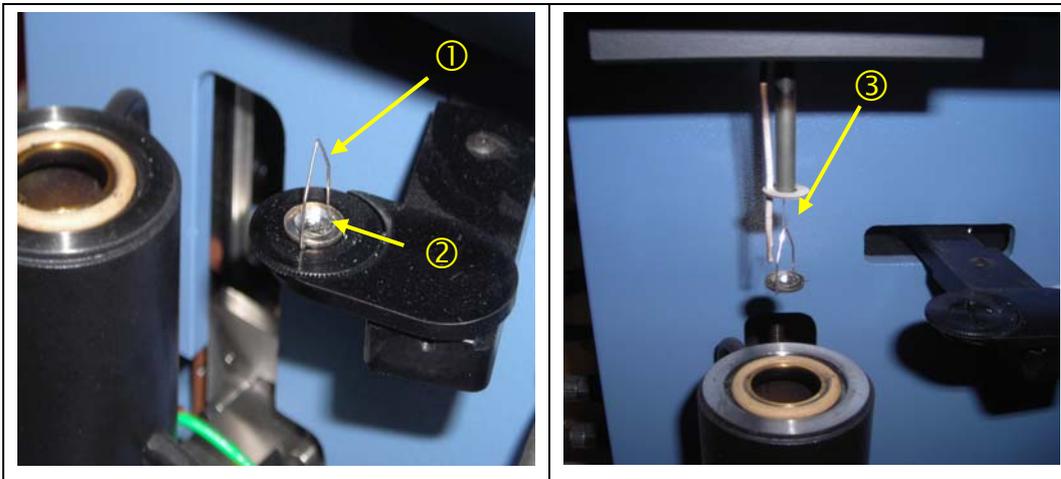
O princípio de funcionamento desta técnica está apresentado com mais detalhes no Anexo I. Para realizar as análises termogravimétricas dos solventes e do PEAD, antes e durante o envelhecimento, empregaram-se os seguintes parâmetros:

- As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio em função da temperatura e do tempo.
- Foram realizadas desde a temperatura ambiente até 550 °C, a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

A metodologia empregada para a análise foi a seguinte:

- Em um cadinho feita de platina (①), se coloca uma cápsula de alumínio(②). Os dois elementos são colocados em uma microbalança (③) e são pesados simultaneamente no momento de fazer a tara no equipamento
- Uma vez efetuada a tara, se coloca uma pequena quantidade de amostra no interior da cápsula de alumínio.

- Em seguida pode-se dar início a análise, considerando os parâmetros mencionados anteriormente.



3.4.2 Análise termogravimétrica do PEAD

A Figura 3.11 apresenta a curva termogravimétrica do PEAD, quer dizer a evolução da massa relativa do polímero em função da temperatura. Para por mais em destaque as diferentes temperaturas críticas, representamos nessa mesma Figura a curva da derivada da massa (DTG) do PEAD.

Na curva termogravimétrica do PEAD são identificadas duas temperaturas que podem ser importantes: T_i e T_f . A primeira, $T_i = 300$ °C, é definida como a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa (1%). Ou seja, até essa temperatura o polímero fica estável termicamente.

A outra, $T_f = 490$ °C, é a maior temperatura. Esta última temperatura indica que o processo responsável pela variação de massa foi concluído: o polímero totalmente degradou-se e desapareceu completamente.

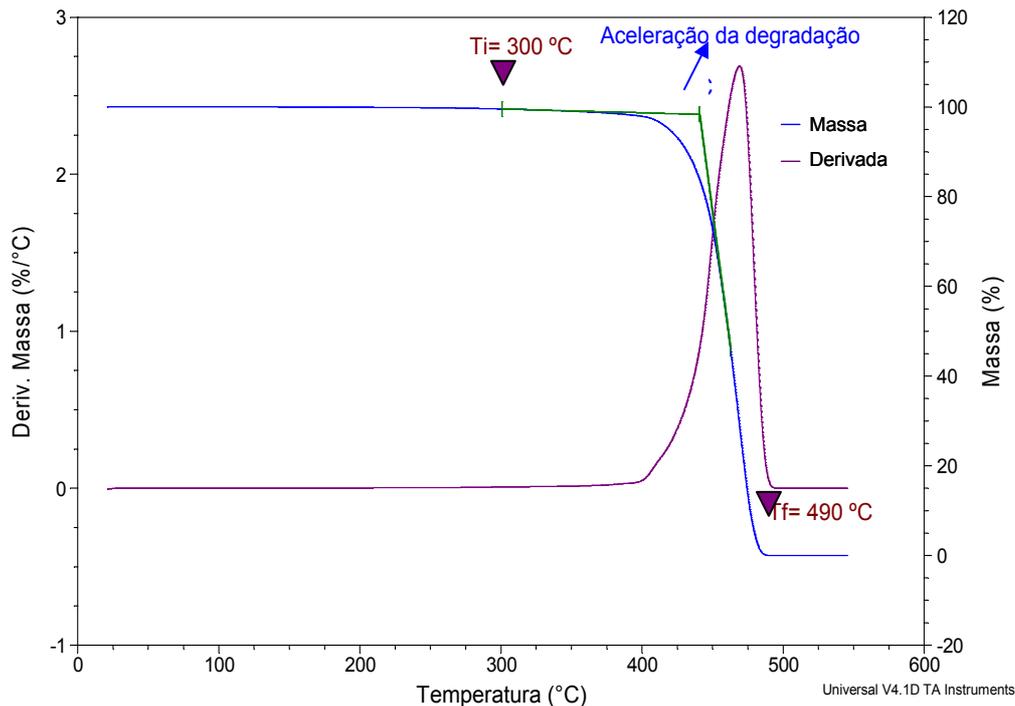


Figura. 3.11: Curva termogravimétrica do PEAD (N_2 - $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

Entre a faixa de temperaturas mencionadas anteriormente, 300 a 490 $^\circ\text{C}$, dois fatos importantes podem ser observados:

- i) O primeiro, é a degradação do PEAD, onde uma perda de massa de 99% é registrada,
- ii) O segundo, é a temperatura na qual o fenômeno de degradação do polímero se acelera, esta temperatura é obtida com a tangente da inclinação da curva (*onset point*); para o caso do PEAD, esta temperatura está situada a 460 $^\circ\text{C}$. Esta temperatura corresponde ao máximo do pico de derivada do peso. Toda esta zona térmica corresponde à ruptura termolítica das cadeias macromoleculares do polímero. As unidades químicas produzidas são voláteis a esta temperatura e induzem a perda irreversível de peso.

De um ponto de vista prático, esta análise nos dá a faixa da temperatura à qual o polímero não pode ser exposto, em particular durante a etapa de transformação em amostras de laboratório.

3.4.3 Análise termogravimétrica do Marcol 52

A Figura 3.12, apresenta a curva termogravimétrica do Marcol 52. Na mesma Figura está representada a curva da derivada da massa (DTG) do Marcol.

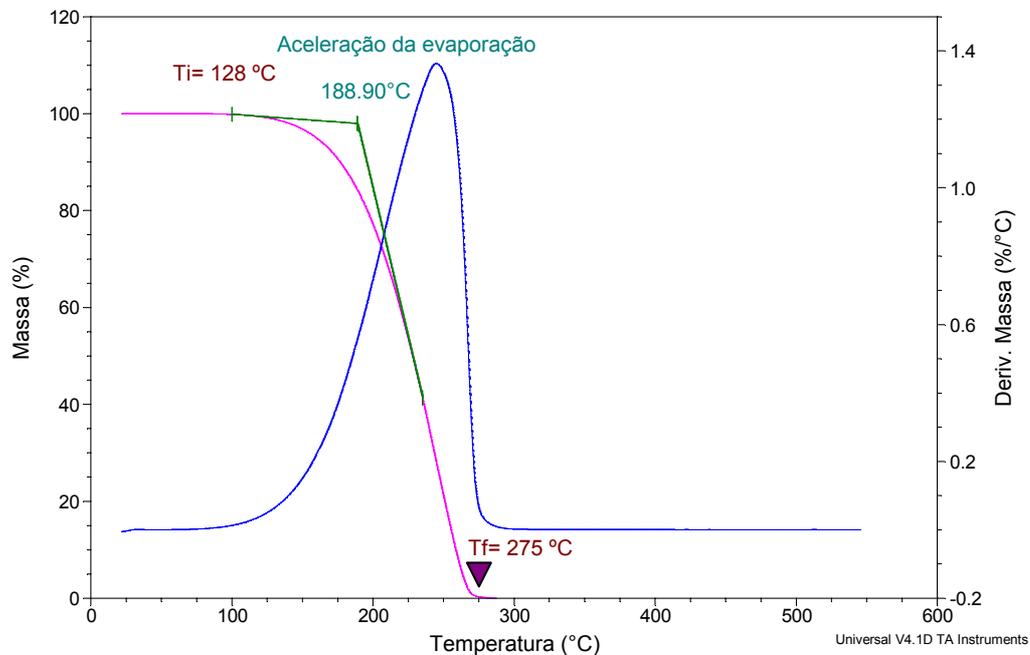


Figura. 3.12: Curva termogravimétrica do Marcol 52 (N_2 - $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

Na curva termogravimétrica do Marcol 52, observamos que entre a temperatura ambiente e $100\text{ }^\circ\text{C}$, há uma perda de massa de 1%. A partir desta última temperatura crítica, a inclinação da curva indica o início da evaporação do Marcol 52. O fenômeno é acelerado para $T > 188\text{ }^\circ\text{C}$. Conforme colocado anteriormente, essa temperatura é obtida com o cálculo da tangente da inclinação da curva. Por outro lado, a curva da derivada de massa (DTG) do Marcol, apresenta um pico, cujo máximo se encontra a uma temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ o que nos indica a máxima velocidade de evaporação do Marcol. Para $T > 275\text{ }^\circ\text{C}$, a volatilização do Marcol é quase completa.

3.4.4 Análise termogravimétrica do Diesel

A Figura 3.13 ilustra a curva termogravimétrica do Diesel, onde da mesma maneira representaremos nesta Figura a curva da derivada de massa (DTG).

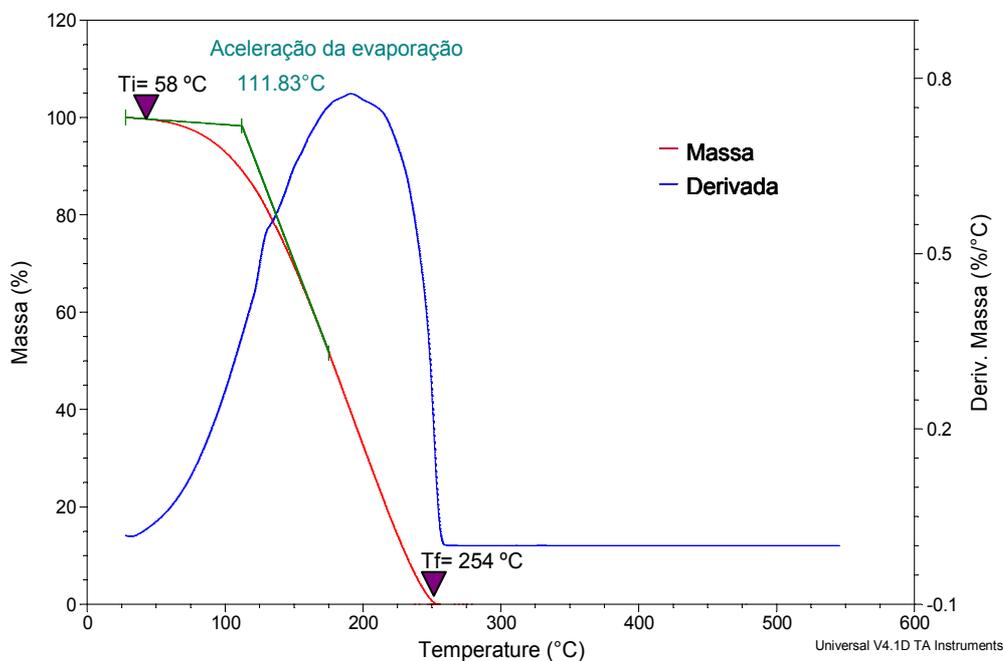


Figura. 3.13: Curva termogravimétrica do Diesel (N_2 - $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

Nesta análise, observamos que a temperatura de início da volatilização do Diesel se encontra a 58°C , com uma perda em massa de Diesel de 1%. A evaporação do Diesel é acelerada a uma temperatura de 111°C . Com a curva da derivada de massa (DTG) podemos determinar que a máxima temperatura de volatilização se encontra a 200°C .

Em seguida, a uma temperatura de 254°C , ocorre a volatilização de todas as moléculas constituintes do Diesel.

3.5 Conclusão

A análise comparativa dos diferentes resultados de TGA demonstra, como previsto, que os fluidos modelo evaporam-se à uma temperatura inferior à temperatura característica da degradação do PEAD. Mediante as análises IRTF, observamos que o fluido Diesel apresenta em sua estrutura química, grupos C-

H, e grupos aromáticos, enquanto o fluido Marcol é formado somente por grupos C-H. Geralmente, os grupos aromáticos, por terem uma configuração sp^2 (ligações duplas) oferecem uma maior estabilidade térmica. Assim, poderíamos ter pensado que o fluido Marcol apresentaria características térmicas menores que as do Diesel. Em contraste, as análises termogravimétricas mostram o contrário. Em particular, observamos que a temperatura associada com a volatilização completa do Diesel é inferior à do Marcol. Este fenômeno pode ser devido a que o tamanho das moléculas do Diesel formadas por grupos C-H, inclusive as constituídas por grupos aromáticos, apresentam um peso molecular mais baixo que as moléculas constituintes do Marcol. Além disso, o exame detalhado da TGA de cada fluido mostra que o Diesel é também feito de uma grande variedade de espécies químicas (lineares ou aromáticas). De fato, o fenômeno de evaporação produz-se em um domínio de temperatura muito mais ampla [58-254 °C] que aquele observado com o Marcol [128-275 °C].

As fórmulas químicas dos fluidos, pouco diferentes das do polietileno, nos indicam que a difusão de cada fluido dentro da matriz polimérica é possível. Assim, será muito interessante examinar, na seqüência desta pesquisa as diferenças de comportamento do PEAD com cada fluido modelo. Em particular, teremos que determinar se a presença de unidades químicas de baixo peso molecular no Diesel provocarão uma difusão mais rápida do fluido no PEAD.

Através da análise comparativa dos efeitos do Marcol e do Diesel, será também muito importante saber qual será a ação específica dos grupos aromáticos sobre as propriedades do PEAD.