6 Conclusão geral

O estudo proposto dentro desta dissertação de mestrado tinha como objetivo inicial avaliar a viabilidade do emprego de dutos de PEAD para o transporte de derivados de petróleo. A primeira etapa do trabalho foi de investigar quais são as características gerais dos diferentes tipos de polietileno. Nossa pesquisa bibliográfica permitiu de explicar que, no campo da aplicação desejada, o melhor candidato era um polietileno de alta densidade (PEAD). De fato, este polímero apresenta o melhor compromisso de propriedades físicas e químicas. Em particular, em comparação ao polietileno de baixa densidade, este polímero tem uma morfologia mais cristalina que favorece uma alta rigidez mecânica e uma sensibilidade reduzida a numerosos fluidos. O capítulo I sublinhou que diferentes aplicações técnicas utilizam o PEAD para o transporte de líquidos, mas a grande maioria está voltada à condução de fluidos aquosos ou alimentícios. A experiência do uso do PEAD em linhas de distribuição de derivados de petróleo é muito mais limitada e apesar da ocorrência de alguns problemas já encontrados, poucos estudos foram destinados à descrição e compreensão dos mecanismos de falha.

O petróleo pode ser qualificado de fluido complexo porque é feito por uma grande variedade de espécies químicas. No âmbito de nossa pesquisa, dois fluidos modelo foram selecionados para discriminar a ação das unidades aromáticas e parafínicas. A segunda etapa de nosso trabalho foi logicamente voltada ao estudo das propriedades físico-químicas dos dois líquidos modelos (Diesel e Marcol). O mesmo capítulo foi também reservado à caracterização de um tubo industrial de PEAD. As análises FTIR mostraram que os fluidos têm estruturas químicas semelhantes ao do PEAD. Depois da interpretação, essas semelhanças foram julgadas suficientemente significativas para prognosticar a futura afinidade dos fluidos com o PEAD. As experiências termogravimétricas foram muito úteis para discriminar os dois fluidos. O Diesel foi identificado por ter uma ampla variedade de unidades químicas lineares e aromáticas, enquanto que o Marcol é constituído por moléculas lineares de maior peso molecular.

Além disso, a análise termogravimétrica do tubo permitiu a identificação da temperatura de degradação do PEAD. Assim, o duto de PEAD pôde ser remoldado em corpos de prova mais convenientes para a etapa futura de envelhecimento. No capítulo III, as diferentes caracterizações reológicas do PEAD moldado forneceram muitas informações práticas e úteis. Em particular, a realização de diferentes experiências espectromecânicas, em uma ampla faixa de temperaturas, serviu para construir a curva mestre do PEAD estudado. Mas, a boa descrição desta curva mestre com modelos a distribuição temporal indicou, sobretudo, que o polietileno estudado era constituído por cadeias de pesos moleculares muito diferentes. A ampla distribuição dos pesos moleculares foi também verificada pela exploração teórica dos dados de experiências de fluência com um modelo de Kelvin-Voigt generalizado baseado em 2 tempos de retardo.

A última parte de nosso trabalho foi consagrada à caracterização físico-química do envelhecimento dos corpos de prova de PEAD imersos em os dois líquidos modelos. As etapas de envelhecimento foram realizadas em duas temperaturas diferentes para estudar a ativação térmica dos possíveis fenômenos de degradação. Uma abordagem multidisciplinar baseada em técnicas experimentais muito complementares permitiu a definição de mecanismos de interação entre o PEAD e os líquidos modelos. As medidas de gravimetria dos corpos de prova envelhecidos confirmaram a grande afinidade do Diesel e do Marcol com a matriz polimérica. A confrontação dos dados gravimétricos com os resultados obtidos por outras técnicas (TGA, reologia) permitiu revelar que cada fluido interage com o PEAD seguindo mecanismos diferentes:

- Devido à semelhança da suas estruturas químicas, o Marcol difunde na matriz do polietileno. A posição do ponto de equilíbrio, quer dizer seu tempo característico, e a quantidade relativa de fluido absorvido, são determinadas pela temperatura utilizada durante a fase de imersão do material polimérico. Ao nível das propriedades mecânicas, o fenômeno de migração do Marcol no PEAD induz uma plastificação importante da peça plástica.
- O Diesel é também capaz de difundir-se no PEAD. Mas a temperatura fixa, o fenômeno de difusão do Diesel no polímero é mais importante que no caso do Marcol, quer seja em amplitude ou velocidade. Esta disparidade de comportamento entre o Marcol e o Diesel se justifica pela

presença exclusiva de pequenas unidades químicas no Diesel. Além disso, depois do ponto de saturação, o Diesel tem a capacidade de solubilizar e extrair cadeias poliméricas de baixo peso molecular. Assim, nos primeiros momentos do envelhecimento, o PEAD apresenta uma flexibilidade mecânica crescente (plastificação). Mas, quando a amplitude do mecanismo de extracção ultrapassa o da difusão, a massa do corpo do prova diminui e a rigidez mecânica aumenta de novo. Em escala da aplicação industrial, este fenômeno induzirá a formação de fissuras que sejam sinônimo de falha mecânica ou de vazamentos.

Qual seja o líquido considerado (Marcol o Diesel), os mecanismos de envelhecimento envolvidos não implicam nenhuma alteração química das cadeias macromoleculares do PEAD. Os procesos descritos podem ser qualificados de “envelhecimentos físicos”.

6.1

Sugestões para futuros trabalhos.

- Realização de um análise de cromatografia líquida de cada um dos fluidos empregados no envelhecimento, para assim obter uma melhor compreensão e interpretação das diferenças de afinidade com o polímero.
- Submeter a secado em um forno, a uma temperatura de 140 °C os corpos de prova envelhecidos, para volatilizar o líquido da matriz polimérica. Assim, pela medida do peso depois de 24 horas, analisar o caráter irreversível ou reversível e a natureza química o física do envelhecimento.
- Com a realização de um período de envelhecimento maior que o empregado no presente trabalho (150 dias), poderá-se observar maiores mudanças físicas dos corpos de prova de PEAD, (fisuração, decolaração, inchamento...)
- Realizar periodicamente análises DSC durante o envelhecimento, para observar a mudança da temperatura de transição vítrea, devido à difusão do líquido nas zonas amorfas da matriz polimérica.

- Assim mesmo a realização de análises reológicas depois do envelhecimento nos diferentes fluidos, mostraram as mudanças do comportamento dinâmico do polímero.
- Para avaliar as mudanças das propriedades mecânicas sugere-se a realização da análises de tração e de impacto aos corpos de prova expostos e não expostos no Marcol e Diesel. Estes ensaios serão baseados em normas ASTM.
- Propoer o desarrollo de novas formulações de PEAD menos sensíveis aos fluidos empregados neste estudo. Uma perspectiva poderia consistir em analisar a maneira de limitar o fenomeno de difusão sim mudar a natureza dos fluidos o do polímero. Em particular, qual é o interese do uso de cargas inertes. Podermos tambem examinar as diferencias do comportamento de dutos com maior cristalinidade ou de maior peso molecular.