

4.

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1.

Materiais

O polímero utilizado para a realização deste trabalho foi a resina IA59 que é um polietileno de alta densidade (PEAD), fabricado em pellets (Figura 37), pelo processo de solução, pela empresa BRASKEM.



Figura 37. Apresentação em pellets do PEAD.

Algumas propriedades do material empregado, fornecidas pelo fabricante, são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades do PEAD empregado neste trabalho fornecidos pela empresa BRASKEM.

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez	D 1238	g/10 min	7,3
Densidade	D 792	g/cm ³	0,96
Resistência ao escoamento	D 638	MPa	28
Resistência à ruptura	D 638	MPa	25

Os meios de envelhecimento utilizados neste trabalho foram: água corrente e três tipos de óleos lubrificantes, a saber: um óleo padrão de denominação LUBRAX BASIC OB 440, e dois óleos derivados deste denominados, EXTERRAM 150 e LUBRAX CI – 01.

4.2.

Métodos Experimentais

4.2.1.

Fabricação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram fabricados utilizando a máquina extrusora (Figura 38a) *Micro 5 cc Twin Screw Compounder*, marca *DSC Xplore 5-08-20*, que opera com atmosfera inerte de gás de arraste (argônio ou nitrogênio) sob pressão de 5 bar e a micro injetora (Figura 38b) *Micro 5,5 cc Injection Moulding Machine*, marca *DSC Xplore 4-11-10* e sob pressão de injeção de nitrogênio de 7 bar.

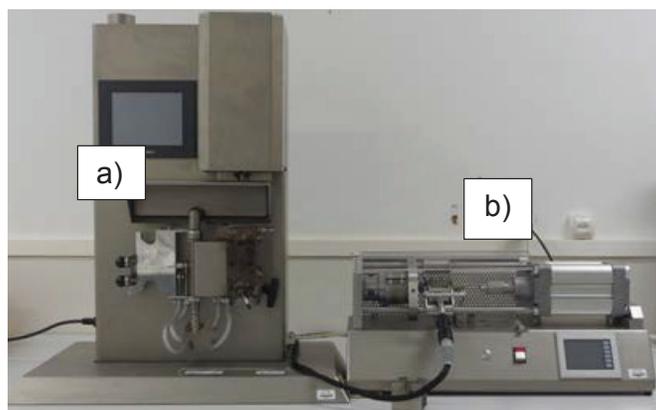
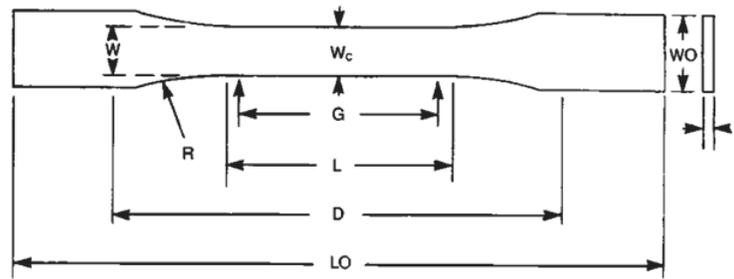


Figura 38. Equipamento utilizado na fabricação dos corpos de prova: a) Extrusora e b) micro injetora empregadas neste trabalho.

As dimensões dos corpos de prova utilizados neste trabalho estão baseadas na norma ASTM D 638 (Figura 39).



DIMENSÕES	TIPO V, $T \leq 4$ (mm)
W	3.18 ± 0.5
L	9.53 ± 0.5
Wo	9.53 ± 3.18
Lo	63.5
G	7.62 ± 0.25
D	25.4 ± 5
R	12.7 ± 1.0

Figura 39. Formato esquemático dos corpos de prova, segundo a Norma ASTM D638 [40].

O processo de fabricação começa com os pellets como matéria prima (Figura 37), os quais são depositados na extrusora previamente aquecida até 190 °C temperatura maior à temperatura de fusão (T_f) do PEAD, onde o polímero fundido é homogeneizado pela ação das roscas da extrusora durante um tempo de aproximadamente 5 minutos.

Após a massa fundida estar homogeneizada ela é alimentada ao barril da injetora, previamente aquecido a 190 °C. A injeção foi realizada sob pressão de N_2 de 7 bar, sendo o polímero fundido injetado no molde com o formato do corpo de prova. O corpo de prova é posteriormente retirado do molde, conforme mostrado na Figura 40.

Os corpos de prova foram fabricados no Laboratório de Microcaracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC – Rio.



Figura 40. Molde aberto com o corpo de prova injetado.

4.2.2.

Métodos de Envelhecimento

Os corpos de prova fabricados foram submetidos a diferentes tipos de envelhecimento e em diferentes meios:

4.2.2.1.

Envelhecimento em Óleo e Água aquecidos sob Pressão (atmosférica, 7, 14 e 17 bar)

Os ensaios de envelhecimento em óleo e água aquecidos sob pressão foram realizados em um reator (autoclave) de 100 W, com capacidade de 0,5 L, dotado de um controlador de temperatura, que permite regular rampas de aquecimento e resfriamento (Figura 41).



Figura 41. Autoclave utilizada neste trabalho.

Para simular as condições no serviço do PEAD na indústria do petróleo, as amostras foram colocadas na autoclave previamente preenchida com água ou com o óleo padrão LUBRAX BASIC OB 440 (Básico). A autoclave foi então aquecida nas temperaturas de 50 e 70 °C respectivamente e as amostras foram submetidas a diferentes valores de pressão, a saber: atmosférica, 7 e 14 bar para a água; atmosférica, 7, 14 e 17 bar para o óleo.

Devido ao efeito catalisador da pressão e temperatura juntos, o tempo de exposição na água foi de 1 e 2 semanas e com o óleo o tempo escolhido foi de 1, 2 e 5 semanas para cada valor de pressão nas duas temperaturas. As amostras retiradas foram ensaiadas à tração e à fluência.

Os ensaios de envelhecimento foram realizados no Laboratório de Fabricação de Compósitos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC – Rio.

4.2.2.2.

Envelhecimento por Radiação Ultravioleta (UV)

A fim de simular a radiação UV, os corpos de prova foram introduzidos na câmara U.V SL – 204, a qual possui 2 lâmpadas emissoras de raios UV; sendo 1 lâmpada com comprimento de onda de 254 nm, e 1 lâmpada com comprimento de onda de 365 nm (Figura 42).

Embora as duas lâmpadas estejam na faixa de comprimento de onda da radiação U.V ($\lambda = 400 - 15 \text{ nm}$), para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada a lâmpada que emite a onda com menor comprimento de onda ($\lambda = 254 \text{ nm}$), pois possui maior energia radiante, o que contribui para acelerar o processo de degradação do polímero.

As amostras inseridas na câmara foram extraídas em intervalos de tempo de 8, 12 e 18 semanas, a fim de obter resultados relevantes que permitam apreciar o efeito de degradação sobre o PEAD. As amostras retiradas foram ensaiadas à tração e à fluência.



Figura 42. Câmara de radiação UV utilizada neste trabalho.

4.2.2.3.

Envelhecimento em Óleos Aquecidos sob Pressão Atmosférica

No envelhecimento nos óleos aquecidos sob pressão atmosférica, os corpos de prova foram submersos em béqueres, contendo três tipos de óleo: o padrão LUBRAX BASIC OB 440 (Básico) e os óleos EXTERRAM 150 (Exterram) e LUBRAX CI – 01 e (Lubrax).

Os béqueres foram colocados em três banhos-maria, para regular as temperaturas desejadas. As temperaturas aplicadas sobre os corpos de prova foram escolhidas com a finalidade de simular as condições mais próximas e extremas de calor, durante o serviço do material no transporte óleo e gás. Assim, foram escolhidas as temperaturas de 50, 70 e 90 °C, sabendo-se a partir de dados técnicos da utilização de tubulações, que o PEAD utilizado tem uma temperatura de emprego máxima de 130 °C. As amostras inseridas nos banhos-maria foram retiradas em intervalos de tempo de 1, 2, 3, 4 e 6 meses, com a finalidade de se obter resultados relevantes que permitam avaliar o efeito da temperatura junto com o efeito físico e/ou químico fornecido pelo contato com o óleo sobre o PEAD. As amostras retiradas foram ensaiadas à tração e à fluência.

4.3.

Métodos de Caracterização

4.3.1.

Ensaio de Tração e Fluência

As propriedades mecânicas das amostras foram determinadas por ensaios de tração e fluência, realizados na máquina universal de ensaios modelo AME – 2 KN, com capacidade de 200 Kgf fabricada pela empresa Oswaldo Filizola (Figura 43). Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. A máquina é controlada pelo software *DynaView Standard ProM*, o qual registrava os valores da força e tempo para o ensaio de tração e valores de força e alongamento para o ensaio de fluência. Os ensaios mecânicos de tração foram realizados baseados na norma ASTM D 638 – 10 e os de fluência na Norma ASTM D 2990 – 01.



Figura 43. Máquina de ensaio de tração.

Para o ensaio de tração, a velocidade empregada nos ensaios foi de 50 mm/min e a separação inicial das garras foi de 26,74 mm \pm 0,5 mm. Para o ensaio fluência a velocidade inicial do ensaio, para alcançar instantaneamente uma carga constante, foi de 15 mm/min. A separação entre garras de 26,74 mm \pm 0,5 mm.

Nos ensaios de fluência foram utilizadas três cargas alvos principais de 31, 61 e 71 N e mais duas secundárias de 91 e 121 N, a fim

de exercer uma tensão nas amostras de 3, 6, 7 MPa, referente às cargas principais e de 9 e 12 MPa para as secundárias, respectivamente.

As dimensões como largura, espessura e área transversal dos corpos prova foram medidas com um paquímetro com precisão de 0,01 mm, e foram determinadas a partir de uma média de três medidas.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microcaracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC – Rio, em ambiente climatizado a temperatura em torno de 23 °C e umidade de 50 %.

4.3.2.

Difração de Raios X

As amostras de PEAD antes e após envelhecidas nas diferentes condições experimentais foram analisadas pela técnica de difração de raios X, que permite avaliar a estrutura do polímero de forma quantitativa e qualitativa, incluindo o grau de cristalinidade, através da radiação eletromagnética. Para isso foi utilizado um difratômetro *BRUKER*, série D8 *DISCOVER*, com detector *LYNXEYE* (Figura 44) operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A varredura foi feita entre ângulos $2\theta = 15^\circ$ e 40° com passo de $0,02^\circ$ e tempo entre passo de 0,3 segundos.



Figura 44. Difratômetro BRUKER, série D8 Discover, utilizado neste trabalho.

As análises quantitativas das porcentagens das fases cristalina e amorfa das curvas obtidas foram realizadas pelo programa de ajuste de curva *ORIGIN 8.5*. Essa avaliação foi feita por deconvolução das curvas experimentais usando a função Gaussiana, como está exemplificado na Figura 45.

Essa técnica de análise das curvas consiste na simulação das curvas baseada nos pontos mais altos dos picos de interesse. A partir da curva experimental obtida (curva preta, Figura 45), o software mencionado, faz uma “limpeza” de ruído desta simulando, assim, uma aproximação da curva experimental, porém mais definida (curva vermelha, Figura 45) e estabelece também uma linha base (linha verde horizontal, Figura 45) sobre a qual são gerados os picos de interesse simulados (curva verde, Figura 45).

Após terem sido definidos os picos, o software determina as áreas destes, por integração matemática. Os valores atribuídos às áreas são somados e utilizados para determinar a porcentagem relativa de cada uma delas em relação às outras.

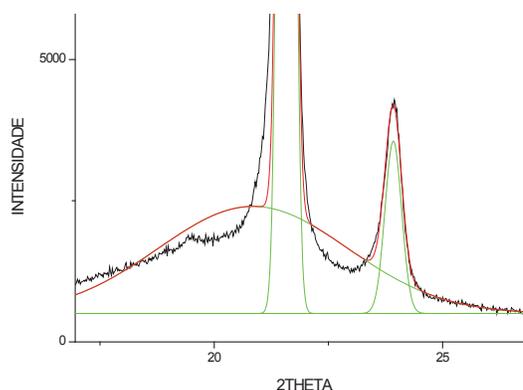


Figura 45. Diagrama esquemático da análise dos difratogramas por deconvolução gaussiana.

4.3.3.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) visa avaliar a estabilidade térmica das amostras de PEAD e dos óleos utilizados como meios reagentes. Essas análises foram realizadas em um analisador térmico simultâneo, marca Perkin Elmer, modelo STA 6000. As análises foram realizadas na faixa de temperatura entre 27 e 700 °C, com atmosfera de nitrogênio, com vazão de 20 ml/min e com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As massas iniciais das amostras foram de aproximadamente 5 mg.

As curvas obtidas foram analisadas utilizando-se o software Pyris versão 11.1.1.0492, tendo sido determinadas a temperatura de início de degradação (T_{onset}) e a temperatura da máxima degradação.

4.3.4.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O ensaio de DSC foi realizado utilizando o mesmo analisador térmico simultâneo descrito no item 4.3.3. Os dados foram obtidos na região de 25 °C a 250 °C, usando-se as mesmas condições experimentais listadas no item 4.3.3. Ou seja, atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min e amostras com massas iniciais de aproximadamente 5 mg.

Por esse ensaio foi avaliado o grau de cristalinidade das amostras de PEAD e, para os óleos, foi avaliada a temperatura de ebulição e o calor de ebulição. O valor do calor de fusão para o PEAD foi obtido através da área dos picos de fusão e o percentual de cristalinidade foi calculado pela razão entre o valor da entalpia de fusão (ΔH) das amostras e a entalpia de fusão de uma amostra de polietileno 100 % cristalina. A seguinte equação é usada para avaliar o grau de cristalinidade [21]:

$$W_{c,h} = \frac{\Delta H_{fusão}}{\Delta H_{fusão,c}} \times 100\% \dots \dots \dots (4.1)$$

Nessa equação $W_{c,h}$ é grau de cristalinidade, e $\Delta H_{fusão}$ e $\Delta H_{fusão,c}$ são respectivamente a entalpia ou calor de fusão da amostra e o calor de fusão do polietileno totalmente cristalino respectivamente.

No caso do polietileno, o valor geralmente utilizado para a entalpia de fusão da amostra 100% cristalina é 69 cal/g, que foi o valor utilizado nos cálculos [21].

Os métodos de caracterização apresentados nos itens 4.3.2, 4.3.3, e 4.3.4 foram realizados no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC – Rio.

4.3.5.

Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com o fim de avaliar possíveis alterações nos grupos funcionais presentes no PEAD e a formação de novas ligações depois do envelhecimento, foi realizado o ensaio de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os respectivos espectros das amostras ensaiadas foram obtidos pela técnica pontual em um equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 (Figura 46) com uma resolução de 2 cm^{-1} e 4 varreduras. A faixa do espectro analisada variou entre 450 e 4000 cm^{-1} , que corresponde à região do infravermelho médio. A velocidade de varredura foi de 0,2 cm/s e utilizou-se o acessório de refletância total atenuada (ATR).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Química da PUC-Rio.



Figura 46. Espectrômetro infravermelho Perkin Elmer, modelo Spectrum 400.

4.3.6.

Espectroscopia RAMAN

A espectrometria Raman é uma técnica utilizada na química dos materiais para o estudo dos modos vibracionais, rotacionais e outros de baixa frequência em um sistema. Essa técnica está baseada na dispersão inelástica, ou dispersão Raman, da luz monocromática.

Assim como a técnica de FTIR, a espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar alterações ou formação de novas ligações no PEAD antes e depois de ser envelhecido. Os espectros foram obtidos pela técnica pontual em um equipamento Perkin Elmer, modelo Raman Itatian 400, com uma resolução de 4 cm^{-1} e 4 varreduras (Figura 47). A faixa do espectro analisada variou entre 3000 e 200 cm^{-1} , utilizando-se um tempo de exposição de 4 segundos.

Os ensaios foram feitos no Laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Química da PUC-Rio.



Figura 47. Espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Raman Itatian 400. Utilizado neste trabalho.

4.3.7.

Índice de Fluidez (MFI)

O índice de fluidez é definido como sendo a quantidade, em gramas, de um polímero que flui através de um capilar de diâmetro determinado, sob condições normalizadas de carga aplicada e temperatura [9]. As amostras utilizadas para o ensaio de fluidez estavam na forma de pellets, tanto para o material original quanto para as amostras envelhecidas previamente em temperatura, pressão e radiação U.V.

Nesse trabalho foi empregado o plastômetro de extrusão *Melt Flow Indexer - Tinius Olsen* modelo MFI – 410 (Figura 48), com temperatura de até 400 °C, onde é possível determinar a taxa de fluidez baseada no método do peso (MFR) e no método do volume (MVR). O ensaio realizado foi baseado no procedimento A e B de medição manual e automática respectivamente, segundo a Norma ASTM D1238 para determinar a taxa de fluidez, de acordo com o método do peso MFR [41].

Seis gramas de amostra em pellets foram depositados no forno do plastômetro e foram empregadas inicialmente duas condições de ensaio, segundo a Norma ASTM D 1238:

- T: 190 °C/Carga: 2,16 Kg. /Intervalo de tempo de corte: 30-240 seg.
- T: 190 °C/Carga: 10,0 Kg./Intervalo de tempo de corte: 120 seg.

O equipamento pode cortar de forma manual e automática o material extrudado, em tempos de corte previamente programados (Norma ASTM D 1238), até obter um mínimo de 5 cortes por amostra ensaiada (original, envelhecido, etc). Após serem extrudadas, as fatias do material obtidas foram coletadas e pesadas em uma balança analítica com 0,0001g. O valor de cada peso obtido foi inserido no software do plastômetro para obter o valor de MFI.



Figura 48. Plastômetro de extrusão *Melt Flow Indexer- Tinius Olsen* modelo MFI – 410, empregado neste trabalho.

O cálculo do MFI é realizado automaticamente empregando a expressão:

$$MFI = \frac{\text{Peso (g)} \times 10}{\text{Tempo (minutos)}} \dots \dots \dots (4.2)$$

Isto corresponde ao peso do polímero que é extrudado em um período de 10 minutos, de acordo com a norma ASTM D1238.

Os testes para determinar os índices de fluidez foram realizados no Laboratório de Fabricação de Compósitos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC – Rio.

4.3.8.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – EDX) e Microscopia Óptica.

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma das técnicas mais versáteis para a avaliação de superfícies. Essa análise foi realizada para as amostras do PEAD original e envelhecido com o fim de avaliar se o contato dos corpos de prova com os meios nos quais foram imersos alterou macroscopicamente a superfície das amostras e, ainda, correlacionar esses aspectos superficiais com o comportamento mecânico.

As análises morfológicas das superfícies correspondente às amostras originais, como envelhecidas foram realizadas no MEV – EDS marca JEOL modelo JSM 6510 LV. A voltagem de aceleração dos elétrons utilizada foi na faixa entre 15 e 20 kV e o vácuo empregado foi da ordem de 0,5 Torr. A análise por Microscopia Óptica foi realizada utilizando uma lupa, *Stereo Discovery*, modelo V8, dotada de uma câmera para captura de imagens. Foram utilizados aumentos entre 6,3X e 50,4X.

A análise no MEV foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC – Rio.