



Rodrigo Campello Tucunduva

**Caracterização da Poliamida 12 e Polietileno de Alta
Densidade antes e depois do envelhecimento em água a
diferentes temperaturas**

Dissertação de mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Rio de Janeiro
Agosto de 2017



Rodrigo Campello Tucunduva

**Caracterização da Poliamida 12 e Polietileno de Alta
Densidade antes e depois do envelhecimento em água a
diferentes temperaturas**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Roberto Moraes D’Almeida

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC – Rio

Dr. Marcos Henrique de Pinho Maurício

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC – Rio

Prof. Flávio de Andrade Silva

Departamento de Engenharia Civil – PUC -Rio

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, Agosto de 2017

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

Rodrigo Campello Tucunduva

Engenheiro Mecânico formado na Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ, 2011

Ficha Catalográfica

Tucunduva, Rodrigo Campello

Caracterização da poliamida 12 e polietileno de alta densidade antes e depois do envelhecimento em água a diferentes temperaturas / Rodrigo Campello Tucunduva ; orientador: José Roberto Moraes d'Almeida. – 2017.

117 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Poliamida 12. 4. Polietileno de alta densidade. 5. Envelhecimento. 6. Temperatura. 7. Tração. I. D'Almeida, José Roberto Moraes. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Aos meus amigos e família.

Agradecimentos

A Deus,

Aos meus amigos que contribuíram com apoio e motivação para a realização desse trabalho.

Ao meu orientador e professor José Roberto d'Almeida pela disposição de ensinar, pela disponibilidade, pelos ensinamentos, pelo apoio durante o trabalho e impecável condução durante o trabalho.

À PUC-Rio pelo ensino, ajuda e orientação e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida para a realização de meus estudos de mestrado.

E a todas as pessoas que contribuíram diretamente e indiretamente.

Resumo

Tucunduva, Rodrigo Campello; d'Almeida, José Roberto Moraes. **Caracterização da Poliamida 12 e Polietileno de Alta Densidade antes e depois do envelhecimento em água a diferentes temperaturas.** Rio de Janeiro, 2017. 117p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nos últimos anos surgiram algumas alternativas para as tubulações de aço carbono que são a grande maioria no transporte de petróleo e gás, com grande destaque para os materiais poliméricos, principalmente por apresentarem baixa densidade em relação aos metais, boa resistência à corrosão e boa processabilidade. Além disso, os polímeros apresentam maior facilidade de manutenção e instalação, tornando-os economicamente viáveis. No entanto, esses materiais podem sofrer degradação quando expostos a produtos químicos e ao calor. O objetivo desse trabalho é avaliar a variação das propriedades mecânicas das poliamidas 12 e dos polietilenos de alta densidade quando envelhecidos em água durante 6 meses a temperatura ambiente e a 70 °C, tendo em vista que a temperatura de serviço desses materiais varia entre 70 a 80 °C. Para a caracterização do material foram realizados, ensaio mecânicos de tração, impacto e de excitação por impulso sonoro, como a caracterização por microscopia eletrônica. Os resultados das caracterizações das amostras após envelhecimento foram comparados com os resultados obtidos dos materiais originais, de forma a percebermos que todas as amostras sofreram variações em suas propriedades mecânicas. A temperatura ambiente as amostras de PEAD sofreram um aumento em sua rigidez, aumentando sua resiliência, reduzindo sua resistência ao impacto, reduzindo também a tensão de escoamento e reduzindo seu amortecimento. Já para as amostras de PEAD envelhecidas a 70 °C houve uma redução na sua rigidez e tensão de escoamento, no entanto houve um aumento em sua resistência ao impacto e na resiliência do material. Para as poliamidas 12 envelhecidas a temperatura ambiente houve uma significativa redução na sua rigidez, na sua tensão de escoamento e tensão máxima, houve um aumento na resiliência do material coerente com um aumento da resistência ao impacto e um aumento no amolecimento. A 70 °C a poliamida 12 mostrou uma redução na sua rigidez, tensão de escoamento e tensão máxima, houve um aumento na resiliência e na

resistência ao impacto, seguido de uma redução no amolecimento. Em todas as situações de envelhecimento as PEAD sofreram uma degradação na cor do material, o que não ficou tão visível para as poliamidas 12 principalmente para o envelhecimento a temperatura ambiente. Sendo assim o comportamento mecânico dos polímeros foi influenciado pela temperatura, sempre acarretando variações em suas propriedades mecânicas e dependendo da situação podendo ser mais ou menos relevante.

Palavras-chave

Poliamida 12; Polietileno de Alta Densidade; Envelhecimento; Temperatura; Tração; Excitação por Impulso; Água; MEV; Impacto.

Abstract

Tucunduva, Rodrigo Campello; d'Almeida, José Roberto Moraes (Advisor). **Polyamide 12 and High Density Polyethylene characterization before and after aging in water at different temperatures.** Rio de Janeiro, 2017. 117p. Dissertação de Mestrado - Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In recent years, some alternatives have emerged for carbon steel pipelines, which are the majority in the transport of oil and gas, with a great prominence for polymeric materials, mainly due to their low metal density, good corrosion resistance and good processability. In addition, the polymers present greater ease of maintenance and installation, making them economically viable. However, such materials may be degraded when exposed to chemicals and heat. The objective of this work is to evaluate the variation of the mechanical properties of polyamides 12 and high density polyethylenes when aged in water for 6 months at ambient temperature and at 70 °C, considering that the service temperature of these materials ranges from 70 to 80 °C. For the characterization of the material, mechanical tests of traction, impact and excitation by sonorous impulse were carried out, such as the characterization by electron microscopy. The results of the characterization of the samples after aging were compared with the results obtained from the original materials, in order to realize that all the samples suffered variations in their mechanical properties. At ambient temperature samples of HDPE increased their stiffness, increasing their resilience, reducing their impact resistance, also reducing the yield stress and reducing their damping. However, for HDPE samples aged 70 ° C, there was a reduction in their stiffness and yield stress, however, there was an increase in their impact strength and material resilience. For polyamides 12 aged at ambient temperature there was a significant reduction in stiffness, flow stress and maximum stress, there was an increase in the resilience of the material consistent with an increase in impact strength and an increase in softening. At 70 °C polyamide 12 showed a reduction in stiffness, yield stress and maximum stress, there was an increase in resilience and impact strength, followed by a reduction in softening. In all aging situations the HDPE suffered a degradation in the color of the material, which was not so

visible for the polyamides 12 mainly for aging at ambient temperature. Thus, the mechanical behavior of the polymers was influenced by temperature, always leading to variations in their mechanical properties and depending on the situation, being more or less relevant.

Keywords

Polyamide 12; High density polyethylene; Aging; Temperature; Traction; Impulse Excitation; Water; MEV; Impact.

Sumário

1.	Introdução	21
2.	Objetivo:	24
3.	Revisão Bibliográfica	25
3.1	Polímeros	26
3.1.1	Polietileno	26
3.1.1.1	Polietileno de Alta Densidade (PEAD)	27
3.1.2	Poliamida	28
3.1.2.1	Poliamida 12	29
3.1.2.2	Aplicações da Poliamida 12	30
3.1.3	Comparação entre a Poliamida 12 e o Polietileno de Alta Densidade	31
3.2	Degradação dos materiais poliméricos	31
3.3	Principais motivos das falhas nos materiais poliméricos	32
3.3.1	Environmental Stress Cracking (ESC)	34
3.3.2	Fadiga Dinâmica	34
3.3.3	Ruptura estática por entalhe	35
3.3.4	Fluência e Relaxação	35
3.3.5	Ataque químico	36
3.3.6	Degradação por UV	36
3.3.7	Degradação térmica	37
3.4	Envelhecimento dos materiais poliméricos	38
3.4.1	Envelhecimento químico	39
3.4.1.1	Envelhecimento térmico	39
3.4.1.2	Oxidação	42
3.4.2	Envelhecimento físico	44
3.4.3	Solvólise	46
3.4.4	Hidrólise	46
4.	Materiais e Métodos Experimentais	47
4.1	Materiais e corpos de provas	47
4.2	Métodos de envelhecimento	50
4.2.1	Envelhecimento a temperatura ambiente	50
4.2.2	Envelhecimento a 70 °C e pressão atmosférica	51

4.3	Métodos de caracterização	52
4.3.1	Ensaio de tração	52
4.3.2	Ensaio de Impacto	54
4.3.3	Excitação por impulso	56
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
5.	Resultados Experimentais e Discussões	62
5.1	Análise Mecânica	62
5.1.1	Ensaio de Tração	62
5.1.1.1	Caracterização do PEAD original	62
5.1.1.2	Caracterização do PEAD Envelhecido	65
5.1.1.2.1.	PEAD Envelhecido a Temperatura ambiente	65
5.1.1.2.2.	PEAD Envelhecido a 70 °C	67
5.1.1.3	Caracterização da Poliamida 12 original	68
5.1.1.4	Caracterização da Poliamida 12 Envelhecida	72
5.1.1.4.1.	PA 12 Envelhecido a Temperatura ambiente	72
5.1.1.4.2.	PA 12 Envelhecido a 70 °C	75
5.1.1.5	Comparação entre os materiais envelhecidos e originais	79
5.1.2	Ensaio de Impacto	87
5.1.2.1	Caracterização do PEAD original	87
5.1.2.2	Caracterização do PEAD Envelhecido a Temperatura Ambiente	89
5.1.2.3	Caracterização do PEAD Envelhecido a 70 °C	91
5.1.2.4	Caracterização da Poliamida 12 Original	94
5.1.2.5	Caracterização da Poliamida 12 Envelhecida a Temperatura Ambiente .	97
5.1.2.6	Caracterização da Poliamida 12 Envelhecida 70°C	99
5.1.3	Ensaio de excitação por Impulso	103
5.1.3.1	Caracterização do PEAD Original	103
5.1.3.5	Caracterização do PEAD Envelhecido a Temperatura Ambiente	104
5.1.3.3	Caracterização do PEAD Envelhecido a 70 °C	104
5.1.3.4	Caracterização da Poliamida 12 Original	106
5.1.3.5	Caracterização da Poliamida 12 Envelhecida a Temperatura Ambiente.	106

5.1.3.6	Caracterização da Poliamida 12 Envelhecida a 70 °C	107
5.1.3.7	Comparação entre os materiais envelhecidos e originais	109
5.2	Discussão	110
6.	Conclusão	113
6.1	Sugestões para trabalhos futuros	114
7.	Referências bibliográficas	115

Lista de Figuras

Figura 1.1 Tubulação de aço carbono usada na indústria de óleo e gás	21
Figura 1.2 Tubo flexível revestido de poliamida	22
Figura 1.3 Tubo de PEAD para transporte de água	22
Figura 3.1 Fórmula química dos monômeros, unidade repetida e da macromolécula do polietileno e do polipropileno	25
Figura 3.2 Representação esquemática da obtenção do polietileno a partir do monômero de etileno	27
Figura 3.3 Estrutura química de uma poliamida	29
Figura 3.4 Estrutura química de uma poliamida	29
Figura 3.5 Principais causas de falhas nos materiais poliméricos	33
Figura 3.6 Falhas nos materiais poliméricos causadas pelo homem	33
Figura 3.7 Agentes responsáveis pela falha ESC	34
Figura 3.8 Fluência(1) vs. Relaxação (2)	36
Figura 3.9 Degradação do polímero	38
Figura 3.10 Ruptura da ligação	40
Figura 3.11 Reação sem ruptura da cadeia	40
Figura 3.12 A degradação termo-oxidativa em função do tempo e temperatura. Temperatura (1) maior do que (2)	41
Figura 3.13 Representação esquemática o processo de oxidação dos polímeros	42
Figura 3.14 Técnicas termoanalíticas	44
Figura 3.15 Representação da difusão de um líquido dentro de um polímero	44
Figura 4.1 Tubos comerciais (PA 12 – tubo amarelo; PEAD – tubo laranja)	47
Figura 4.2 Dimensões para o ensaio de tração, segundo a Norma ASTM D638	48

Figura 4.3 Dimensões para o ensaio de Impacto, segundo a Norma ASTM D 256-4	49
Figura 4.4 Dimensões do corpo de prova	50
Figura 4.5 Recipiente contendo os 32 corpos de prova	51
Figura 4.6 Banho-maria	51
Figura 4.7 Corpos de prova submersos dentro de um banho-maria	52
Figura 4.8 Máquina de tração	53
Figura 4.9 Ensaio de tração na Poliamida 12	53
Figura 4.10 Interface do Blue Hill	53
Figura 4.11 Ensaio de impacto IZOD	54
Figura 4.12 Máquina de Impacto	55
Figura 4.13 Interface do programa Pendulum	55
Figura 4.14 Corpos de prova de impacto	56
Figura 4.15 Princípio de funcionamento do ensaio de excitação por impulso	57
Figura 4.16 Software Sonelastic	58
Figura 4.17 Ensaio de excitação por impulso	58
Figura 4.18 Princípio de funcionamento do MEV	59
Figura 4.19 Microscópio eletrônico	60
Figura 4.20 Amostras cobertas com ouro	60
Figura 4.21 Metalizador BALZERS SCD	61
Figura 5.1 Curva Tensão vs Deformação dos 4 corpos de prova	63
Figura 5.2 Curva Tensão vs Deformação do PEAD original	63
Figura 5.3 Alongamento final do PEAD sem que tenha havido ruptura	64
Figura 5.4 Curva Tensão vs Deformação dos 5 corpos de prova de PEAD envelhecidos na temperatura ambiente	65
Figura 5.5 Curva Tensão Vs Deformação do PEAD Envelhecido	66

Figura 5.6 Gráfico Tensão Vs Deformação do PEAD envelhecido a 70 °C	67
Figura 5.7 Curva Tensão vs Deformação dos 4 corpos de prova de PA 12 (como recebido)	68
Figura 5.8 Gráfico Tensão vs Deformação da poliamida 12 original	69
Figura 5.9 Corpos de Prova fraturados da Poliamida 12 original	70
Figura 5.10 Resiliência (ensaio de tração)	71
Figura 5.11 Tensão de escoamento (ensaio de tração)	71
Figura 5.12 Módulo de elasticidade (ensaio de tração)	72
Figura 5.13 Deformação de escoamento (ensaio de tração)	72
Figura 5.14 Curva Tensão vs Deformação dos 5 corpos de prova de PA 12 (envelhecidos na temperatura ambiente)	73
Figura 5.15 Gráfico Tensão Vs Deformação da poliamida 12 envelhecida.	73
Figura 5.16 CP 3 envelhecido a temperatura ambiente	74
Figura 5.17 Curva Tensão vs Deformação dos 5 corpos de prova de PA 12 (envelhecidos a 70 °C)	75
Figura 5.18 Gráfico Tensão Vs Deformação da poliamida 12 envelhecida a 70 °C	76
Figura 5.19 CP 3 e CP 5 envelhecidos a 70°C	77
Figura 5.20 Resiliência (ensaio de tração)	77
Figura 5.21 Tensão de escoamento (ensaio de tração)	77
Figura 5.22 Modulo de Elasticidade (ensaio de tração)	78
Figura 5.23 Deformação de Escoamento (ensaio de tração)	79
Figura 5.24 Degradação visual nos materiais poliméricos	81
Figura 5.25 Mudanças visuais ocorridas na poliamida 12	82
Figura 5.26 Comparação entre a variação da tensão de escoamento do material original e os envelhecidos (PEAD)	83

Figura 5.27 Comparação entre a variação do módulo de elasticidade do material original e os envelhecidos (PEAD)	83
Figura 5.28 Comparação entre a variação da resiliência do material original e os envelhecidos (PEAD)	84
Figura 5.29 Comparação entre a variação da deformação de escoamento do material original e os envelhecidos (PEAD)	84
Figura 5.30 Comparação entre a variação da tensão de escoamento do material original e os envelhecidos (PA 12)	85
Figura 5.31 Comparação entre a variação do módulo de elasticidade do material original e os envelhecidos (PA 12)	85
Figura 5.32 Comparação entre a variação da resiliência do material original e os envelhecidos (PA 12)	86
Figura 5.33 Comparação entre a variação da deformação de escoamento do material original e os envelhecidos (PA 12)	86
Figura 5.34 Corpos de prova do PEAD original	88
Figura 5.35 Corpos de prova fraturado	88
Figura 5.36 Área da fratura	88
Figura 5.37 Imagens realizadas no MEV do PEAD original (a,b,c,d) através de diferentes aumentos de 23X, 200X, 200X e 500X respectivamente e diferentes regiões	89
Figura 5.38 Imagem de pequena magnificação (23X) da região fratura do PEAD envelhecido na temperatura ambiente	90
Figura 5.39 Imagem das diferentes regiões da fratura do PEAD envelhecido na temperatura ambiente	91
Figura 5.40 Imagens realizadas no MEV do PEAD envelhecido a 70 °C (a,b,c,d) através de diferentes aumentos de 23X, 200X, 200X e 300X respectivamente e diferentes regiões	93
Figura 5.41 Comparação entre a variação da resistência ao impacto do material original e os envelhecidos (PEAD)	93

Figura 5.42 Comparação entre o material original e os envelhecidos (PEAD)	94
Figura 5.43 Área da seção fraturada	95
Figura 5.44 Imagens realizadas no MEV PA 12 original (a, b, c) através de diferentes aumentos 270X, 200X e 200X respectivamente e diferentes regiões	96
Figura 5.45 Energia dissipada (ensaio de impacto)	97
Figura 5.46 Imagens realizadas no MEV da PA 12 envelhecido na temperatura ambiente (a,b,c,d) através de diferentes aumentos 200X, 200X 100X e 200X respectivamente e diferentes regiões	99
Figura 5.47 Corpos de prova que não fraturaram após o ensaio	100
Figura 5.48 Área da fratura da Poliamida envelhecida a 70 °C	101
Figura 5.49 Imagens realizadas no MEV da PA 12 envelhecida a 70 °C (a,b,c,d) de diferentes regiões	101
Figura 5.50 Comparação entre o material original e os envelhecidos	102
Figura 5.51 Comparação entre o material original e os envelhecidos	103
Figura 5.52 Módulo de elasticidade à flexão (ensaio de flexão)	105
Figura 5.53 Fator de amortecimento	106
Figura 5.54 Módulo de elasticidade à flexão (ensaio de flexão)	108
Figura 5.55 Fator de amortecimento	109

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 Propriedades dos diferentes tipos de polietileno	27
Tabela 3.2 Efeito das ramificações sobre as propriedades mecânicas do PEAD	28
Tabela 3.3 Propriedades das Poliamidas	30
Tabela 3.4 Comparação das propriedades da Poliamida 12 e do PEAD	31
Tabela 3.5 Consequências da ação da luz	37
Tabela 3.6 Consequências da ação da temperatura	38
Tabela 4.1 Número de corpos de prova da poliamida 12	48
Tabela 4.2 Número de corpos de prova do PEAD	48
Tabela 4.3 Dimensões do corpo de prova	49
Tabela 4.4 Dimensões para o corpo de prova	49
Tabela 5.1 Propriedades Mecânicas do PEAD original	64
Tabela 5.2 Propriedades Mecânicas do PEAD Envelhecido a Temperatura Ambiente	66
Tabela 5.3 Propriedades Mecânicas do PEAD Envelhecido a 70 °C	67
Tabela 5.4 Propriedades Mecânicas da Poliamida 12 original	69
Tabela 5.5 Propriedades Mecânicas da Poliamida 12 envelhecida a temperatura ambiente	74
Tabela 5.6 Propriedades Mecânicas da Poliamida 12 envelhecida a 70 °C	76
Tabela 5.7 Variação percentual das propriedades dos PEAD envelhecidos	79
Tabela 5.8 Variação percentual das propriedades da PA 12 envelhecidas	81
Tabela 5.9 Propriedades do ensaio de impacto do PEAD original	87

Tabela 5.10 Propriedades do ensaio de impacto do PEAD envelhecido a temperatura natural	90
Tabela 5.11 Propriedades do ensaio de impacto do PEAD envelhecido a 70 ⁰ C	92
Tabela 5.12 Propriedades do ensaio de impacto da Poliamida 12 original	95
Tabela 5.13 Propriedades do ensaio de impacto da Poliamida 12 envelhecida a temperatura ambiente	98
Tabela 5.14 Propriedades do ensaio de impacto da Poliamida 12 envelhecida a 70 ⁰ C	100
Tabela 5.15 Dimensões da amostra	103
Tabela 5.16 Dimensões da amostra envelhecida	104
Tabela 5.17 Dimensões da amostra envelhecida	104
Tabela 5.18 Modulo de elasticidade a flexão antes e após o envelhecimento	104
Tabela 5.19 Fator de amortecimento e suas respectivas frequências do Polietileno envelhecido e original	105
Tabela 5.20 Dimensões da amostra original	106
Tabela 5.21 Dimensões da amostra envelhecida	107
Tabela 5.22 Dimensões da amostra envelhecida	107
Tabela 5.23 Módulo de elasticidade a flexão antes e após o envelhecimento	107
Tabela 5.24 Fator de amortecimento e suas respectivas frequências da Poliamida envelhecido e original	108
Tabela 5.25 Variação percentual dos parâmetros obtidos	109
Tabela 5.26 Variação das propriedades mecânicas	110

Lista de Siglas

PA	Poliamida
PA 12	Poliamida 12
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
HDPE	Polietileno de alta densidade.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
ESC	Environmental Stress Cracking
UV	Ultravioleta