



Ministério da Educação
Universidade Federal do Mato Grosso do Sul
Campo Grande - MS



Reginaldo de Freitas

**Caracterização Física e Mecânica de Tubulações de Polietileno de Alta
Densidade - PEAD**

Campo Grande

Maio de 2018

Reginaldo de Freitas

**Caracterização Física e Mecânica de Tubulações de Polietileno de Alta
Densidade - PEAD**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Cicero Rafael Cena da Silva

Campo Grande

Maio de 2018

Reginaldo de Freitas

**Caracterização Física e Mecânica de Tubulações de Polietileno de Alta
Densidade - PEAD**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

Examinado em 14 de maio de 2018 por:

Prof. Dr. Cicero Rafael Cena da Silva (Orientador) (UFMS)

Prof. Dr. Bruno Spolon Marangoni (UFMS)

Prof. Dr. Daniel Araújo Gonçalves (UEMG)

Campo Grande

Maio de 2018

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que de certa forma contribuíam para a materialização deste trabalho, em especial:

- Ao amigo e Orientador Prof. Dr. Cicero Rafael Cena pela íntegro auxílio, apoio e confiança;
- À MSGÁS, pelo incentivo e apoio na realização do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais na Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, bem como apoio ao presente Trabalho;
- À minha família, base de tudo.

RESUMO

Tubulações de polietileno (PE) são amplamente utilizadas em redes de distribuição de gás natural. Comparado a outros materiais utilizados para tubulações, o polietileno destaca-se principalmente por seu baixo peso, baixos custos de produção e instalação e boa resistência à corrosão. Para fins de aplicações/uso de tubos de polietileno, existem duas normas técnicas que determinam a vida útil do tubo – as normas ISO 9080 e a ASTM D2837 – que é estimada em mais de 50 anos com base em testes de resistência hidrostática de longa duração utilizados para construir a curva de regressão do material, correlacionando os níveis de tensão e os tempos de falha. Cada composto de polietileno é testado de maneira individual em amostras em forma de tubo, para cada fabricante, e com base em cálculos e resultados destes ensaios laboratoriais a sua curva de regressão é traçada. Por outro lado, este método é bastante caro, demorado e exige que várias amostras sejam testadas para existir uma validade estatística em seu resultado. Ainda, a vida útil do sistema de tubulações de polietileno é diretamente dependente do nível de tensões aplicadas, temperatura de operação e de agentes químicos presentes interna (fluido transportado) e externamente aos dutos, o que pode implicar em uma característica específica de envelhecimento para cada aplicação, que não necessariamente seria contemplado pela curva de regressão. Neste trabalho, foram estudados tubos de polietileno de alta densidade (PEAD) em estado de novo e também que ficaram em operação durante seis e doze anos em uma rede de distribuição de gás natural. Ensaio de caracterização conforme a NBR14462-2 (alongamento à ruptura, tempo de oxidação induzida, índice de fluidez e densidade), análises térmicas e termomecânicas destas amostras foram realizados visando avaliar as propriedades físicas, químicas e mecânicas das amostras após o tempo de uso. Também é realizada uma proposta de um método alternativo para a gestão de integridade de dutos em operação com base primeiramente nestas propriedades do polietileno, sem a necessidade de ensaios de longa duração.

Palavras-Chave: PEAD, tubos de polietileno, degradação, gestão de integridade.

ABSTRACT

Polyethylene (PE) pipes are increasingly used in natural gas distribution piping systems. Comparing to other commonly used materials for pipes, polyethylene mainly stands out due to its light weight, low cost of production and installation, and good resistance against corrosion. There are two technical standards for polyethylene pipes application purposes, the ISO 9080 and ASTM D2837 norms, that determine the lifespan of pipes which is estimately more than 50 years. These values are based on long-time hydrostatic resistance studies to describe the material regression curve correlating the tension level and the times of failure. Each polyethylene resin is individually tested on pipe shaped samples for each manufacturer and based on calculations and results of these laboratory tests its regression curve is plotted. On the down side, this method is expensive, takes a long time, and requires that many samples are tested to obtain a statistically valid result. However, the lifespan of a polyethylene pipe system depends directly on the applied tension level, the operating temperature, and the internal (transported fluid) and external chemical agents on the ducts that could imply a particular aging for each application which does not necessarily have to be reflected by the regression curve. In this work, high density polyethylene pipes (HDPE) as brandnew and over an operation time of six and twelve years in a natural gas distribution piping system are analyzed. Characterization experiments according the NBR14462-2 standard (elongation at break, induced oxidation time, index of fluidity and density), thermal and thermomechanical studies were performed in order to evaluate the physical, chemical and mechanical properties of polyethylene probes after their time of usage. A further proposal is made for an alternative method for the management of pipeline integrity based primarily on these polyethylene properties without the need for long-term tests.

Keywords: HDPE, polyethylene pipes, degradation, management of integrity

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do polietileno puro (Peacock, 2000).	3
Figura 2 - Representação das diferentes classes de polietileno: (a) Polietileno de Alta Densidade, (b) Polietileno de Baixa Densidade e (c) Polietileno de Baixa Densidade Linear. Fonte: (Peacock, 2000).	9
Figura 3 - (a) Polietileno amorfo e (b) Polietileno Cristalino. Fonte: Handbook of Polyethylene Pipe, 2012.	10
Figura 4 - Esquema do Equipamento Plastômetro. Fonte: (Shenoy & Saini, 1986).	12
Figura 5 - Curva característica do comportamento da tensão e do mecanismo de falhas em tubos de polietileno. Fonte: (Danieletto, 2014).	20
Figura 6 - Curva de regressão para o polietileno de alta densidade (PE 100). Fonte: (Danieletto, 2014).	22
Figura 7 - Curva de regressão da resina GP100OR fabricada pela empresa Braskem. Fonte: (Exova, 2009)	23
Figura 8 - Curva de regressão da resina GP100ORXP fabricada pela empresa Braskem. Fonte: (Exova, 2013).	24
Figura 9 - Equipamento e corpo de prova após o ensaio. Fonte: autor.	29
Figura 10 - Determinação do OIT a partir de uma curva de DSC.	31
Figura 11 - Equipamento utilizado para os ensaios de determinação de OIT.	31
Figura 12 - Equipamento utilizado nos ensaios para determinação do índice de fluidez (MFR).	32
Figura 13 – Tensão (σ), Deformação (ϵ) e Ângulo de Defasagem (δ) de uma análise dinâmico-mecânica. Fonte: (Lorandi, 2016).	33
Figura 14 - Dependência dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') em materiais poliméricos com a variação da frequência e da temperatura, onde $f_1 > f_2 > f_3$ e $T_1 < T_2 < T_3$. Fonte: (Cassu & Felisberti, 2005).	34
Figura 15 - Equipamento utilizado para realizar os ensaios de análise dinâmico-mecânica.	35
Figura 16 - Comportamento das amostras no ensaio de Alongamento à Ruptura (Tensão x Deformação). Fonte: Autor.	38
Figura 17 - Curva tensão-deformação para a amostra de tubo Polierg. Fonte: Autor. .	39
Figura 18 - Curva tensão-deformação para a amostra de tubo Brastubo. Fonte: Autor.	40
Figura 19 - Curva tensão-deformação para a amostra de tubo Tigre. Fonte: Autor.	42
Figura 20 - Curva de DSC (OIT) do comportamento das amostras. Fonte: Autor.	43
Figura 21 - Gráfico da resposta da parte interna da amostra Polierg ao ensaio de DMA. Fonte: Autor.	48
Figura 22 - Gráfico da resposta da parte externa da amostra Polierg ao ensaio de DMA. Fonte: Autor.	48
Figura 23 - Gráfico da resposta da parte interna da amostra Brastubo ao ensaio de DMA. Fonte: Autor.	50
Figura 24 - Gráfico da resposta da parte externa da amostra Brastubo ensaio de DMA. Fonte: Autor.	50
Figura 25 - Influência da velocidade de resfriamento nas tensões internas em tubos de polietileno. Fonte: adaptado de Danieletto, 2014.	51
Figura 26 - Gráfico da resposta da parte interna da amostra Tigre ao ensaio de DMA. Fonte: Autor.	52

Figura 27 - Gráfico da resposta da parte externa da amostra Tigre ao ensaio de DMA. Fonte: Autor.....	52
Figura 28 - Comparativo do comportamento das curvas $\tan \delta$ das amostras. Fonte: Autor.....	53
Figura 29 - Análise gráfica realizada nas amostras de polietileno. Fonte: Autor.	54
Figura 30 - Gráfico obtido por DSC para determinação da temperatura de fusão das amostras. Fonte: autor.	55
Figura 31 - Gráfico de Termogravimetria para determinação das transformações do material das amostras em função da temperatura. Fonte: autor.....	57
Figura 25 - Certificado de Qualidade do Tubo Tigre. Fonte: Fabricante Tigre.....	62
Figura 26 - Certificado de Qualidade do Tubo Brastubo. Fonte: Fabricante Brastubo. 63	
Figura 27 - Certificado de Qualidade do Tubo Poliarg. Fonte: Fabricante Poliarg.	64

LISTA DE ABREVIações

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABPE - Associação Brasileira de Tubos Poliolefinicos e Sistemas
ASTM - American Society for Testing and Materials
CPVC - Policloreto de Vinila Clorado
DE - Diâmetro Externo
DIN - Deutsches Institut für Normung
DSC - Differential Scanning Calorimetry
ESCR - Environmental Stress Cracking Resistance
HDB - Hydrostatic Design Basis
ISO - International Organization for Standardization
LCL – Lower Confidence Limit
LTHS – Long-Term Hydrostatic Strength
MFI - Melt Flow Index
MFR - Melt Flow Rate
MRS - Minimum Required Strength
NBR - Norma Brasileira
OIT - Oxidation Induction Time
PB - Polibutileno
PE - Polietileno
PEAD - Polietileno de Alta Densidade
PEBD - Polietileno de Baixa Densidade
PEBDL - Polietileno de Baixa Densidade Linear
PEX - Polietileno Reticulado
PP - Polipropileno
PPB - Polipropileno Copolímero em Bloco
PPH - Polipropileno Homopolímero
PPR - Polipropileno Copolímero Randômico
PVC - Policloreto de Vinila
PVDF - Fluoreto de Polivinilideno
SDR - Standard Dimension Ratio

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. O Polietileno	3
2.2. Mecanismos de Degradação do Polietileno	15
2.3. A Curva de Regressão	17
2.4. Requisitos Para Tubulações Para Suprimento de Gases Combustíveis	24
3. Materiais e Métodos.....	27
3.1. Alongamento à Ruptura (Tração).....	28
3.2. Tempo de Oxidação Induzida (OIT)	30
3.3. Índice de Fluidez.....	31
3.4. Densidade.....	32
3.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	33
3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	35
3.7. Termogravimetria (TG).....	36
4. Resultados e Discussões.....	37
4.1. Alongamento à Ruptura (Tração).....	37
4.2. Tempo de Oxidação Induzida (OIT)	43
4.3. Índice de Fluidez.....	44
4.4. Densidade.....	46
4.5. Temperatura de Transição Vítrea (<i>T_g</i>).....	46
4.6. Temperatura de Fusão	54
4.7. Termogravimetria (Tg)	56
5. Conclusões	58
Referências	60
Apêndice A – Certificados de Qualidade de Fabricação dos Tubos	62

1. Introdução

Tubulações de polietileno (PE) são amplamente utilizadas em redes de distribuição de gás natural. É conhecido que o polietileno tem uma boa inércia química para o ambiente externo (solo) e para o gás natural. Testes extensivos e mais de 45 anos de experiência de campo bem-sucedida confirmam que a resistência a longo prazo do polietileno não é afetada pelo gás natural e seus constituintes comuns (Plastics Pipe Institute, 2013). No Brasil, a aplicação de tubos plásticos flexíveis é mais recente em relação a países com maior tradição no uso de tubos de PE e a literatura técnica pertinente, em português, ainda é limitada.

A principal vantagem no uso de tubulações de polietileno de alta densidade (PEAD) está relacionada às características técnicas destes tubos frente aqueles construídos de concreto, aço, ferro fundido, cimento amianto, dentre outros, permitindo soluções bastante vantajosas do ponto de vista de engenharia (Danieletto, 2014).

O polietileno se destaca principalmente por seu baixo peso, baixos custos de produção e instalação e resistência à corrosão, o que permite uma ampla utilização no transporte de gás, água, esgoto e até fluidos oleosos. Nesses casos, a vida útil do tubo é estimada em mais de 50 anos com base nos testes de resistência hidrostática de longa duração (LTHS – Long-Term Hydrostatic Strength) utilizados para construir a curva de regressão do material, correlacionando os níveis de estresse e os tempos de falha (Alimi, 2013).

Os testes de longa duração são realizados em laboratórios com condições estritamente controladas, o que permite criar modelos matemáticos e extrapolar os resultados de forma a criar as chamadas curvas de regressão do material, assunto que será discutido com maior detalhamento ao longo do trabalho. Por outro lado, na aplicação prática as condições ambientais não são estáticas, além de que o polietileno ao entrar em contato com alguns tipos de solventes derivados de petróleo pode sofrer uma degradação acelerada (Alimi, 2013) (Pereira, 2014), fatores estes que poderiam afetar de alguma forma a longevidade de uso do material. Assim, estudos realizados em materiais sujeitos a condições reais de uso podem fornecer dados experimentais para eventuais adequações da curva de regressão.

Quem fornece este tipo de material ao mercado brasileiro geralmente passa por qualificação e participa do programa da qualidade da ABPE – Associação Brasileira de Tubos Poliolefinicos e Sistemas. Já por imposição normativa, além dos testes de longa duração realizados na matéria prima, os fornecedores de tubulações, conexões e acessórios em polietileno para o suprimento de gases combustíveis devem atestar, no

momento da fabricação, que seus produtos atendem aos requisitos estabelecidos na norma NBR14462:2016 parte 1 a 5. Alguns dos ensaios realizados nas tubulações, de acordo com a norma supracitada, para liberação de cada lote de produção, além dos aspectos visuais, são: alongamento à ruptura (tração), tempo de oxidação induzida (OIT) e índice de fluidez (MFR). Neste contexto, a pergunta que surge é: como estas propriedades se comportam ao longo do tempo de uso?

Justificativa

Devido às possíveis modificações na evolução da degradação do material devido às condições ambientais e de operação pode-se dizer que a vida útil do material também é dependente destes fatores.

Tendo em vista ainda que a rede de distribuição de uma concessionária de gás natural é seu ativo de maior importância e atualmente 90% das novas instalações são construídas em polietileno, é necessário criar uma metodologia simplificada para gestão de integridade deste material.

Adicionalmente a curva de regressão elaborada para o polietileno é baseada em testes laboratoriais controlados. Neste sentido, este trabalho pode contribuir para literatura inserindo dados das propriedades físicas e mecânicas (“pontos experimentais”) reais de Tubos de PEAD em diferentes tempos propondo um método de gestão com base nestas propriedades, o que possibilitaria uma correlação do estágio do material na referida curva de regressão com ensaios simplificados, que necessitam de pouca quantidade de material, em situações de aplicações práticas.

Objetivos

O objetivo deste trabalho é a caracterização de amostras de PEAD PE100 retiradas da rede de distribuição de gás natural de Campo Grande/MS nas condições: a) sem uso b) após aproximadamente 6 anos de operação e c) após aproximadamente 12 anos de operação, registrando suas condições de operação.

Como objetivos específicos temos:

- Caracterizar as propriedades mecânicas do material;
- Determinar as suas propriedades térmicas;
- Comparar os resultados entre as amostras com diferentes tempos de uso e com valores normativos de referência;
- Propor o estudo da evolução comportamental das propriedades físicas de forma correlacionada à curva de regressão do material.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. O Polietileno

Em sua forma mais simples, a molécula do Polietileno (PE) consiste de uma longa cadeia linear de átomos de carbono covalentemente ligados, e cada átomo de carbono possui um par de átomos de hidrogênio também ligados de forma covalente. Para produzir o PE a unidade de partida é o etileno, um gás incolor composto por dois átomos de carbono e quatro de hidrogênio, e, em cada extremidade da cadeia existe um grupo Metil (CH₃). Resinas quimicamente puras da molécula do polietileno são alcanos com a fórmula $C_{2n}H_{4n+2}$, onde n é o grau de polimerização, isto é, o número de monômeros de etileno que formam a cadeia. A Figura 1 mostra o esquema da cadeia (Peacock, 2000).

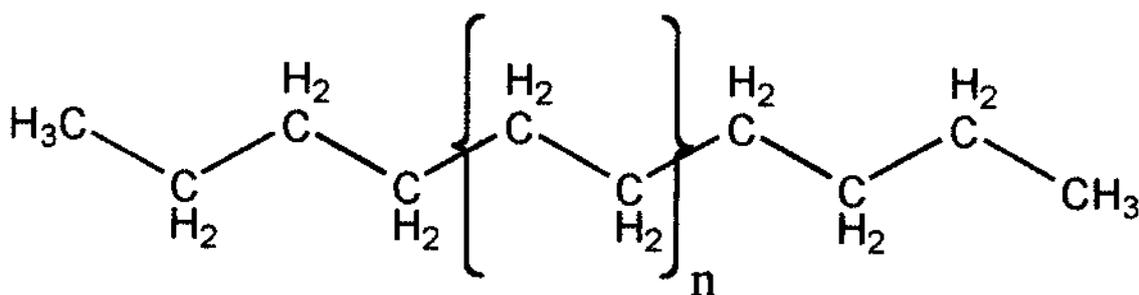


Figura 1 - Estrutura química do polietileno puro. Fonte: Peacock, 2000.

Existem vários tipos de polietileno, exibindo uma ampla gama de propriedades, atributos específicos dependentes das características moleculares e morfológica da resina de polietileno. Cada variante de polietileno tem suas próprias características, e dentro de cada tipo existe um espectro de propriedades. Existe uma grande sobreposição entre as gamas de propriedades para as diferentes variantes do polietileno (Peacock, 2000).

O etileno pode ser copolimerizado com pequenas quantidades de outros monômeros tais como butano, propileno, hexeno e octano. Este tipo de copolimerização resulta em pequenas modificações na estrutura química, que resulta em diferenças nas suas propriedades, como densidade, ductilidade, dureza, etc (Plastic Pipe Institute, 2012).

A seguir (Tabela 1) são fornecidas informações sobre algumas das principais propriedades do Polietileno de Alta Densidade (PEAD), Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL).

Tabela 1 - Principais propriedades de diferentes tipos de Polietileno. Fonte: adaptado de Peacock, 2000.

Propriedade	PEAD	PEBD	PEBDL
Densidade (g/cm ³)	0,94 - 0,97	0,91 - 0,94	0,90 - 0,94
Grau de Cristalinidade (% relativo à densidade)	62 - 82	42 - 62	34 - 62
Grau de Cristalinidade (% relativo à calorimetria)	55 - 77	30 - 54	22 - 55
Módulo de Flexão (MPa @ 23 °C)	1.000 - 1.550	240 - 330	275 - 1.100
Módulo de Tração (MPa)	1.060 - 1.380	172 - 344	262 - 896
Tensão de Escoamento (MPa)	18 - 31	9 - 19,3	7,6 - 19,3
Tensão de Ruptura (MPa)	22 - 31	8,3 - 31	13 - 44,8
Alongamento à Ruptura (%)	10 - 1.500	100 - 650	100 - 950
Dureza Shore D	66 - 73	44 - 50	55 - 70
Resistência ao Impacto Izod (ft-lb/in. de entalhe)	0,4 - 4,0	Sem rompimento	0,35 - Sem rompimento
Temperatura de Fusão (°C)	125 - 132	98 - 115	100 - 125
Calor de Fusão (cal/g)	38 - 53	21 - 37	15 - 43
Expansão Térmica (10E-6 in/in/°C)	60 - 110	100 - 220	70 - 150

Devido à proximidade entre as características moleculares, morfológicas e aos atributos finais do produto, uma determinada técnica, objetivando medir uma determinada propriedade do material, pode prover informações sobre muitos aspectos de uma amostra. Por exemplo, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pode fornecer informações sobre o grau de cristalinidade do material. Contudo, nenhuma técnica isolada pode fornecer uma completa caracterização de uma amostra de polietileno, os resultados mais úteis são aqueles interpretados a luz de outros experimentos (Peacock, 2000).

Estas propriedades do PEAD, principalmente a baixa permeabilidade e alta rigidez, aliadas a resistência à corrosão, fazem dele um excelente candidato para aplicações como tubulações para redes de água, esgoto e gás natural, onde, quando as condições operacionais permitem, é o material mais utilizado.

Sua grande capacidade de deformação (alongamento) antes da fratura é outra grande vantagem. Em resposta ao carregamento de terra, um tubo de PE enterrado pode se moldar de forma segura e, assim, obter suporte adicional e substancial do solo circundante. Outros materiais utilizados em tubulações enterradas, embora com maior resistência mecânica, podem romper a baixas deformações (Plastic Pipe Institute, 2012).

O polietileno sendo um termoplástico permite que os tubos e suas conexões sejam unidos pelo processo de termofusão, o que resulta em juntas estanques a prova

de vazamento que são mecanicamente mais resistentes que o próprio tubo (Plastic Pipe Institute, 2012).

Sua resistência à propagação de trincas tanto no tubo quanto nas juntas soldadas é sem dúvida um dos principais fatores que fazem o polietileno ter a grande preferência na escolha da tubulação para distribuição de gás natural. Mesmo em baixas temperaturas a resistência à propagação de trincas é mantida. Além disso, o polietileno possui alta resistência à fadiga, isto significa grande resistência a danos por variações repetidas de pressão durante a operação (Plastic Pipe Institute, 2012).

Comercialmente, o polietileno é fornecido com aditivos, ou seja, antioxidantes, pigmentos, negro de fumo, estabilizadores UV e outros em um nível de dosagem necessário para melhorar as suas propriedades no processamento e uso dos componentes (ABNT NBR 14462-1, 2016).

A Tabela 2, a seguir, mostra um mapa comparativo do polietileno (PE80 e PE100) e outros tipos de polímeros utilizados na fabricação de tubulações poliolefínicas, como o Polipropileno Copolímero em Bloco (PPB), Polipropileno Copolímero Randômico (PPR), Polipropileno Homopolímero (PPH), Polibutileno (PB), Polietileno Reticulado (PEX), Policloreto de Vinila (PVC), Policloreto de Vinila Clorado (CPVC) e o Fluoreto de Polivinilideno (PVDF).

Tabela 2 - Mapa comparativo entre alguns tipos de polímeros, onde: 0 (ruim), 1 (fraco), 2 (regular), 3 (bom), 4 (muito bom), 5 (ótimo). Fonte: adaptado de Manual de Boas Práticas - ABPE, 2013.

Propriedades	PE 80	PE 100	PPB 80	PPR 80	PPH 100	PB	PEX	PVC	CPVC	PVDF
MRS (MPa)	8	10	8	8	10	12,5	8	25	25	25
Densidade (g/cm ³)	0,94	0,96	0,91	0,91	1	0,94	0,94	1,4	1,5	1,8
Condutividade térmica (W/m*K)	0,43	0,43	0,22	0,22	2	0,22	0,35	6	0,15	0,17
Coefficiente de expansão linear (10 ⁻⁴ /K)(20-90)°C	1,7	1,7	1,5	1,5	1,5	1,3	1,7	0,8	0,7	1,1
Barra (B)/ Bobina (C)	B/C	B/C	B/C	B/C	B	B/C	B/C	B	B	B/C
Faixa de temperatura (°C)	-70 a 50	-70 a 50	-10 a 80	-10 a 95	0 a 95	0 a 95	-40 a 110	0 a 50	0 a 80	-40 a 140
Resistência ao impacto	4	4	3	2	1	2	5	0	0	4
Flexibilidade	4	3	3	2	1	4	4	0	0	1
Resistência à abrasão	4	5	3	3	3	3	5	3	2	5
Resistência à chama	1	1	1	1	1	1	1	3	4	4
Resistência à intempérie Natural/Preto	1/4	1/4	1/3	1/3	2/3	1	2/4	1/3	1	4
Resist. ao stress cracking	1	2	5	5	5	5	5	5	5	5
Resist. soluções salinas	4	4	5	5	5	4	4	4	5	5
Resist. a ácidos clorados	3	3	3	3	3	3	4	3	4	5
Resist. a ácidos fluorados	3	3	2	2	2	4	4	2	1	5
Resist. a ácidos sulfúricos	2	2	2	2	2	2	2	2	3	4
Resist. a álcoois	4	4	4	4	4	4	4	4	0	2
Resist. a detergentes	3	3	4	4	4	4	3	4	2	5
Resist. a soda cáustica	4	4	5	5	5	4	4	4	4	0
Resist. hidrocarbonetos alifáticos (gasolina, diesel)	2	2	2	2	2	1	2	2	2	3
Resist. hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno)	2	2	0	0	0	0	2	0	0	2
Resist. hidrocarbonetos clorados (tetracloreto de carbono)	1	1	0	0	0	0	1	0	0	3
Resist. À gás natural, GLP, butano, etc.	4	4	3	3	3	1	4	4	4	5
Toxidez	5	5	5	5	5	5	5	3	3	5
Solda por termofusão	5	5	5	5	5	5	0	2	2	5
Solda por eletrofusão	5	5	5	5	5	5	2	0	0	0
Solda a frio (solvente)	0	0	0	0	0	0	0	4	4	0
Junta mecânica	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4

A propriedade de MRS (Minimum Required Strength), mostrada na Tabela 2, é a resistência mínima requerida do valor σ_{LPL} (limite inferior de confiança da resistência hidrostática prevista) a 20 °C e 50 anos, arredondando para baixo, para o valor inferior mais próximo da série, conforme ISO 12162 (ABNT NBR 14462-1, 2016). Este conceito dá origem a nomenclatura PE 80 e PE 100 e será melhor discutido no tópico 2.3, onde falaremos sobre a Curva de Regressão.

Outra propriedade notável do polietileno na aplicação como tubulação é a sua grande flexibilidade, o que permite mudanças de direção, dentro de um certo limite, sem necessitar do uso de conexões, o que facilita sua instalação e também permite o fornecimento de tubos de até 125 mm de diâmetro na forma de bobinas de 100 metros, trazendo vantagens construtivas comparadas aos outros materiais utilizados para tubulações que normalmente são fornecidos em barras de no máximo 12 metros (Plastic Pipe Institute, 2012).

Um aspecto importante é a liberdade virtual do PE contra o ataque de solos, água ambiente e umidade. Sendo um não-condutor de eletricidade, o polietileno é imune ao processo de corrosão eletroquímica induzido por eletrólitos, como sais, ácidos e bases. Além disso, a tubulação normalmente não é vulnerável a ataques biológicos, e sua superfície interna lisa e antiaderente resulta em baixos coeficientes de atrito (gerando baixa perda de carga na condução de fluidos) e excepcional resistência à incrustação (Plastic Pipe Institute, 2012).

Apesar das várias vantagens elencadas, a aplicação bem-sucedida do polietileno depende da compreensão de seu comportamento de tensão x deformação e mecanismos de fratura. Tubulações de polietileno não possuem o mesmo comportamento proporcional entre tensão e deformação como ocorre em tubos metálicos. Sua capacidade para resistir à fratura é reduzida conforme aumenta a duração do esforço. Além disso, esta e outras propriedades mecânicas do material possuem grande sensibilidade à temperatura e a certos ambientes que ele é inserido (Plastic Pipe Institute, 2012).

Ainda, o comportamento mecânico do tubo em específico pode apresentar alguma variação em função da matéria prima de polietileno que ele é feito – em geral, depende da natureza do polietileno (peso molecular, distribuição do peso molecular, grau de ramificações – densidade), bem como do tipo e da quantidade de aditivos que são incluídos em sua composição. Este comportamento específico deve ser descrito de forma adequada para que seu desempenho durante a aplicação atenda aos requisitos mínimos de projeto e segurança (Plastic Pipe Institute, 2012).

A primeira geração do PEAD surgiu nos anos 50. A alemã Hoechst foi a primeira a produzir comercialmente o produto em 1955 utilizando o processo de catálise Ziegler-

Natta e atingindo a densidade de $0,94 \text{ g/cm}^3$ de seu polietileno. A Phillips Petroleum também iniciou a produção comercial do polietileno de alta densidade em 1956 com um produto de densidade de aproximadamente $0,96 \text{ g/cm}^3$, já com uma melhoria complementar de rigidez e resistência mecânica com relação àqueles produzidos pelo método Ziegler. A Phillips licenciou sua invenção para diversas empresas e em meados da década de 1970 seu processo passou a dominar a mercado mundial de polietileno de alta densidade (Peacock, 2000).

Entretanto, esses materiais apresentavam ruptura frágil no teste a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ entre 10 e 100 h, ou seja, baixíssimo ESCR (Environmental Stress Cracking Resistance), que é a fratura frágil causada pela fadiga devido às tensões ambientais geradas por substâncias tensoativas e acelerada pela temperatura. Por conta disso, esses tubos começaram a apresentar ruptura frágil a partir de 10 anos de uso, chamando a atenção da indústria ao problema (Danieletto, 2014).

A resina do polietileno pode ser caracterizada por três propriedades que têm grande influência no processamento e nas propriedades finais do produto: densidade, peso molecular e distribuição do peso molecular. As propriedades físicas e características de processamento de qualquer resina de PE estão diretamente ligadas ao papel desempenhado por estas três propriedades (Plastic Pipe Institute, 2012).

2.1.1. Densidade

Dependendo do seu grau de ramificação, obtém-se polietileno de baixa ou alta densidade. O grau de ramificação por sua vez depende do processo de polimerização empregado. Se o etileno for polimerizado a alta pressão, obtém-se um polietileno com cadeias muito ramificadas, numa concentração na ordem de 10 a 30 ramificações por 1000 átomos de carbono na cadeia principal. Já se o etileno for polimerizado a baixa pressão, obtém-se um polietileno com cadeias pouco ramificadas, contendo de 1 a 5 ramificações por 1000 átomos de carbono, o que permite maior aproximação das cadeias adjacentes (Danieletto, 2014).

Ramificações, por sua vez, são ligações aleatórias de pequenas cadeias do polímero à cadeia principal e, visto que as ramificações não são capazes de se agrupar de forma ordenada, fazem com que o material tenha um menor fator de empacotamento. Em outras palavras, quanto maior a concentração de ramificações (*branches*) na cadeia, menor é a densidade do sólido. O polietileno de alta densidade (PEAD) possui a estrutura química mais próxima do polietileno puro, formado por cadeias com baixo índice de ramificações e poucos defeitos (Peacock, 2000). A Figura 2 mostra o esquema comparativo entre os diferentes tipos de polietileno, onde a cadeia principal é

representada pelas linhas longas e suas ramificações pelos traços perpendiculares a elas.

A ANBT NBR 14461-1:2016 estabelece que para a utilização na fabricação de tubos para o suprimento de gases combustíveis o composto de polietileno, já contendo todos os aditivos (não é permitida a adição de qualquer componente no processo de fabricação dos tubos), deve possuir densidade maior ou igual a 0,930 g/cm³, abrangendo o PE 80 e o PE 100.

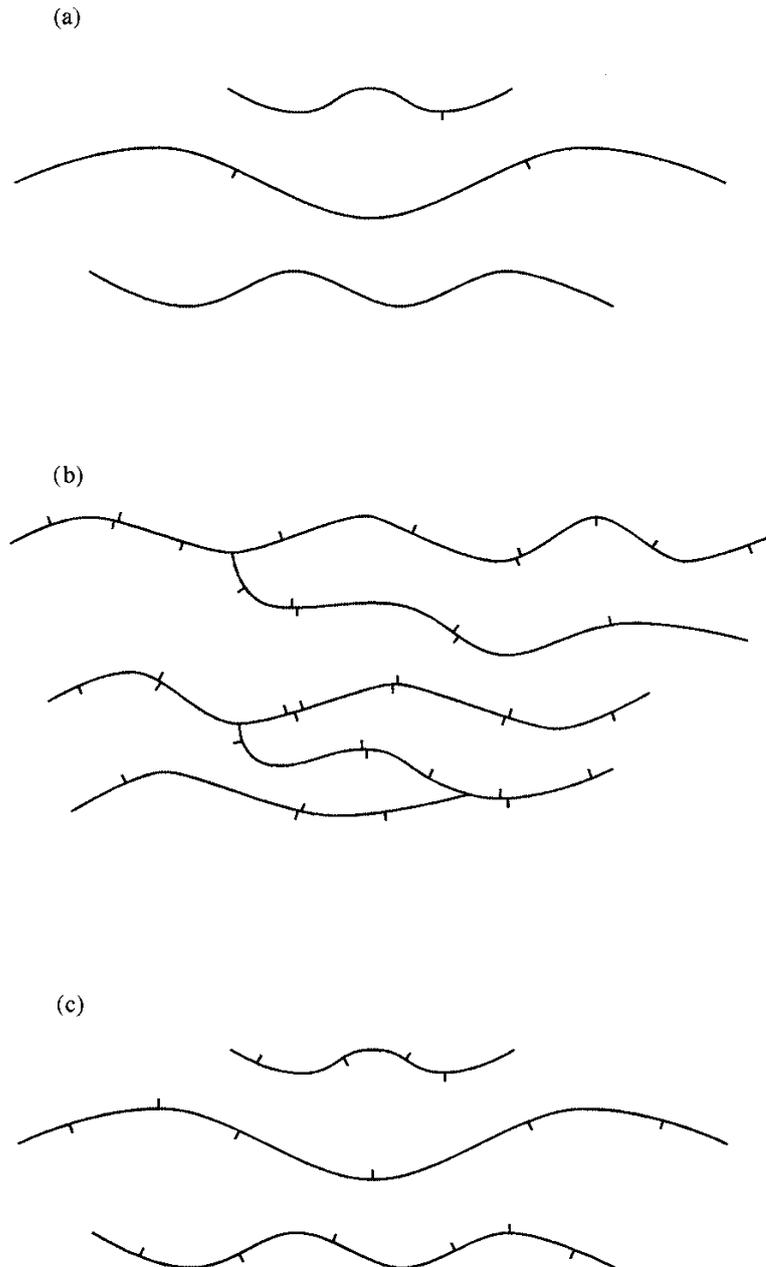


Figura 2 - Representação das diferentes classes de polietileno: (a) Polietileno de Alta Densidade, (b) Polietileno de Baixa Densidade e (c) Polietileno de Baixa Densidade Linear. Fonte: Peacock, 2000.

O fator de empacotamento que ocorre no polietileno também pode ser explicado em termos da cristalinidade, ou seja, a cadeia polimérica na porção cristalina é arranjada em forma poliédrica (cristais microscópicos chamados “*Spherulites*”), já na região amorfa a cadeia é formada sem arranjo molecular definido. Como o polietileno pode conter tanto regiões cristalinas e regiões amorfas, ele é classificado como um material semicristalino. Certos graus de polietileno de alta densidade podem atingir até 90% de cristalinidade, comparado com o polietileno de baixa densidade que possui por volta de 40% (Plastic Pipe Institute, 2012).

Com poucos defeitos para atrapalhar a organização das moléculas, atinge-se um alto grau de cristalinidade, resultando em resinas que possuem alta densidade (entre 0,94 e 0,97 g/cm³), baixa permeabilidade e a mais alta rigidez quando comparado a outros tipos de polietileno. Algumas resinas deste tipo podem ser copolimerizadas com uma pequena concentração de alcenos (os monômeros já citados anteriormente) para diminuir levemente a cristalinidade (Peacock, 2000).

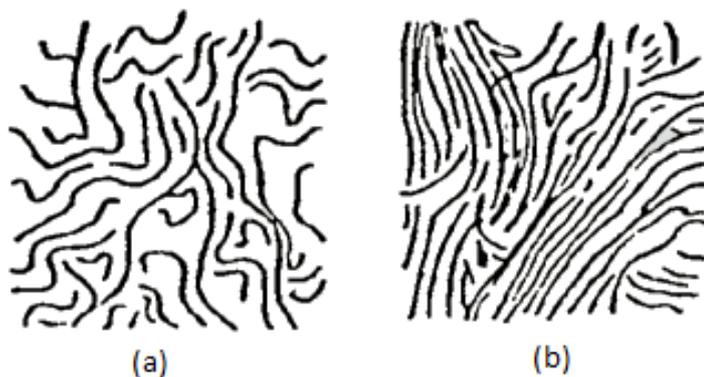


Figura 3 - (a) Polietileno amorfo e (b) Polietileno Cristalino. Fonte: Handbook of Polyethylene Pipe, 2012.

2.1.2. Peso Molecular

O tamanho da molécula do polietileno é normalmente descrito em termos do seu peso molecular, que é a soma dos pesos atômicos de todos os átomos que compõem a molécula. Todas as resinas de polietileno consistem de uma mistura de moléculas com diferentes pesos moleculares, dentro de um certo intervalo. A média do peso molecular e a distribuição do comprimento das ramificações que formam a resina do polietileno afetam profundamente as suas propriedades (Peacock, 2000).

O peso molecular é controlado durante o processo de catálise. A variação total do comprimento das moléculas é geralmente determinada pelo catalisador, pela

alteração da quantidade de hidrogênio na polimerização, condições de polimerização e o tipo de processo empregado (Plastic Pipe Institute, 2012) (Danieletto, 2014).

Existem várias maneiras de expressar o peso molecular médio, os mais comuns são:

- Peso Molecular Médio Numérico (\bar{M}_n): definido pelo produto do peso das moléculas de cada tamanho (M_i) pelo número de moléculas (N_i), dividido pelo número total de moléculas (N_i). O peso total das moléculas de um grupo i pode ser representado por W_i (Peacock, 2000);

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n (M_i \cdot N_i)}{\sum_{i=1}^n N_i} = \frac{\sum_{i=1}^n W_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (1)$$

- Peso Molecular Médio Ponderal (\bar{M}_w): é calculado com os mesmos parâmetros de \bar{M}_n , porém é dada ênfase às moléculas de maior peso (Peacock, 2000);

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n (M_i^2 \cdot N_i)}{\sum_{i=1}^n (M_i \cdot N_i)} = \frac{\sum_{i=1}^n (M_i \cdot W_i)}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad (2)$$

- Peso Molecular Médio de Viscosidade (\bar{M}_v): depende da distribuição completa do peso molecular de uma resina. Para uma resina com uma distribuição normal, o \bar{M}_v deve ficar entre o \bar{M}_n e \bar{M}_w (Peacock, 2000). Ele é obtido pela determinação da viscosidade intrínseca de uma solução (η) contendo pequena quantidade de polímero dissolvida (método ISO R 1191, DIN 53728 ou NBR 7355) (Danieletto, 2014).

Os polietilenos de alta densidade (PEAD) comerciais apresentam um peso molecular médio ponderal (\bar{M}_w) entre 50.000 e 500.000, e peso molecular médio numérico (\bar{M}_n) entre 5.000 e 20.000, correspondendo a uma viscosidade intrínseca (η) de 100 a 500 cm³/g. Quando o PEAD apresenta uma viscosidade intrínseca (η) maior que 300 cm³/g, ou seja, \bar{M}_w maior que 200.000, é chamado PEAD de alto peso molecular (Danieletto, 2014).

Como a determinação do peso molecular por estes métodos é muito complexa, na prática utiliza-se um número correlacionado com o peso molecular chamado de índice de fluidez (*melt flow index* – MFI), ou índice de escoamento (IE). Esse número é inversamente proporcional ao peso molecular médio (Danieletto, 2014).

$$MFI = a \cdot (\bar{M}_w)^{-b} \quad (3)$$

Originado nos laboratórios da Imperial Chemical Industries (ICI), o MFI é amplamente utilizado há mais de 50 anos e é especificado como um teste reológico para controle de qualidade na ASTM, BS, DIN, ISO e JIS para fabricação de plásticos. Muitas especificações de produtos foram escritas com base neste teste simples (C. Wan, 2008).

Independentemente da norma a ser aplicada no MFI, o princípio básico empregado no teste é determinar a taxa de fluxo de polímero fundido que passa através de um orifício calibrado. O equipamento utilizado neste teste chama-se plastômetro, mostrado na Figura 4. O cilindro é construído em aço duro e equipado com aquecimento para operar na temperatura desejada com precisão de $\pm 0,5$ °C. O pistão também é fabricado em aço e seu diâmetro é $0,075 \pm 0,015$ mm menor do que o diâmetro do cilindro, que é de 9,5 mm. O orifício calibrado possui diâmetro interno de $2,095 \pm 0,005$ mm ou $1,180 \pm 0,005$ mm (dependendo do procedimento utilizado) e é fabricado em aço endurecido. Todas as superfícies que entram em contato com o polímero fundido são altamente polidas (Shenoy & Saini, 1986).

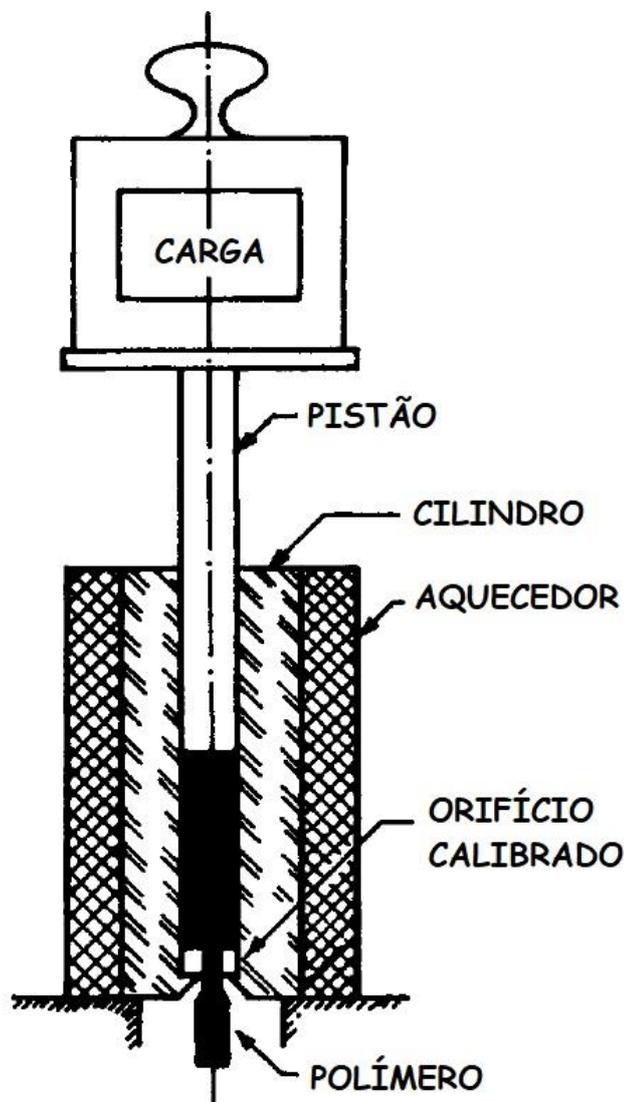


Figura 4 - Esquema do Equipamento Plastômetro. Fonte: adaptado de Shenoy & Saini, 1986.

Assim, o MFI é definido pela massa (g) de polímero extrudada no intervalo de 10 minutos através do orifício calibrado de diâmetro e comprimento específicos, pressão aplicada com um peso morto e temperatura especificada e constante (Shenoy & Saini, 1986).

O ensaio, apesar de simples, deve ser realizado com grande cuidado. É conhecido que a precisão do valor do MFI obtido em uma medida única de diferentes operadores em diferentes locais podem variar de $\pm 9\%$ a $\pm 15\%$, dependendo da magnitude do MFI (C. Wan, 2008) (Shenoy & Saini, 1986). A tabela abaixo lista as principais fontes de erros que resultam na variação dos resultados nos testes de MFI.

Tabela 3 - Fontes de variações no MFI e seus efeitos. Fonte: adaptado de Shenoy & Saini, 1986.

Fator	Erros em situações extremas
Mal acondicionamento do material durante a carga (resultando em possível degradação por oxidação)	+ 150 % ou mais
Cilindro sujo	+ 100 % (muito variável)
Orifício parcialmente bloqueado	- 100 % (muito variável)
Altura do Pistão a) 50 mm em excesso do padrão e b) 50 mm a menos do padrão	a) - 50 % e b) - 15 %
Demora entre carregamento e acondicionamento (levando a uma possível degradação por oxidação)	+ 10 %
Tempo de teste estendido (levando a uma possível degradação por oxidação)	+ 5 % (podendo ser maior se o polímero é mal estabilizado)
Orifício desgastado	+ 10 % para 0,5 mm de desgaste em diâmetro
Temperatura do teste	$\pm 1\%$ para $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$
Variações na carga	Proporcional à variação

As condições de teste mais utilizadas compreendem temperaturas de 125 a 300 °C e cargas (pesos) de 0,325 kg a 21,6 kg, gerando pressões no cilindro de 0,46 a 30,4 kgf/cm². Estas condições foram estipuladas para que os resultados gerados de MFI estejam entre 0,15 a 25 g/10 min, trazendo maior confiabilidade (Shenoy & Saini, 1986).

Apesar do fato de que o MFI é um parâmetro definido empiricamente e com certas limitações de aplicação, ele continua sendo um dos parâmetros mais populares utilizados pela indústria para distinguir os diferentes *grades* dos polímeros. Os fabricantes utilizam este teste para indicar o uso final do material mais adequado, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Uso final indicado através do MFI para vários *grades* de polietileno. Fonte: adaptado de Shenoy & Saini, 1986.

MFI (190 °C/5 kg)	Processo de Fabricação	Aplicação Típica
0,05 – 0,15	Molde de Compressão	Perfis, blocos pré-moldados
0,1 – 1,3	Extrusão	Tubos, barras redondas
0,1 – 0,4	Insuflação	Filmes plásticos
0,4 – 0,7	Insuflação com molde	Tanques de óleo e combustíveis
1,3 – 3	Insuflação com molde	Corpos com cavidade (ex.: garrafas)
3 – 13	Insuflação com molde/ molde de injeção	Brinquedos, artigos de uso doméstico, tampas roscadas
13 – 25	Molde de Injeção	Caixas de cerveja
25	Molde de Injeção	Artigos de uso doméstico de produção em massa,

Como regra, não é válida a comparação dos valores de MFI se os testes forem realizados em condições diferentes (Shenoy & Saini, 1986). Os parâmetros geralmente utilizados para as poliolefinas são:

- PEAD: 190 °C e pesos de 2,16 kg (MI₂), 5 kg (MI₅) e 21,6 kg (MI₂₁)
- PEBD: 190 °C e pesos de 2,16 kg e 5 kg;
- Polipropileno (PP): 230 °C e pesos de 2,16 kg e 5 kg.

Não se pode estabelecer uma correlação fixa entre o MI₂ e MI₅, pois o comportamento em cada condição depende da distribuição do peso molecular dos materiais. Entretanto, para efeito comparativo, certo PEAD com MI₂ de 0,07 g/10 min corresponde a um MI₅ da ordem de 0,5 g/ 10 min, e o MI₂ de 0,15 g/10 min corresponde a um MI₅ da ordem de 0,9 g/10 min (Danieletto, 2014).

Com o passar dos anos foi observado que o MFI correlaciona bem com um grande número de parâmetros importantes. Por exemplo, durante a fabricação do polímero, foi observado que a temperatura de reação, a temperatura de ativação de catálise, a formação do peso molecular, dentre outros, poderiam estar associados ao comportamento do MFI. De modo semelhante, as propriedades reológicas do polímero como tensão mínima de escoamento, a relação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, a relação da elasticidade com a taxa de cisalhamento, a energia de

ativação para o escoamento viscoso, dentre outros, poderiam ser determinadas através do MFI. Analogamente, propriedades físicas, mecânicas, térmicas e até algumas propriedades ópticas poderiam ser correlacionadas a partir do MFI da matéria prima (Shenoy & Saini, 1986).

A relação entre o MFI e o Peso Molecular Médio Ponderal (\bar{M}_w) foi estudada por diversos autores, tanto para o polietileno com maior índice de ramificações (polietileno de baixa densidade) como para o polietileno com a cadeia linear (polietileno de alta densidade). Abaixo é demonstrada uma das relações encontradas (existem outras aproximações, por outros autores) por W. A. Dark (1981) e citado por Shenoy & Saini (1986), onde foi estabelecido:

a) PEBD:

$$\log(MFI)_b = (0,454 \times 10^{-5})\bar{M}_w - 0,12713 \quad (4)$$

b) PEAD:

$$-\log(MFI)_1 = (0,6723 \times 10^{-5})\bar{M}_w - 0,49359 \quad (5)$$

Um cuidado especial deve ser dado ao polietileno de baixa densidade devido à influência das ramificações em seu resultado. Informações como terminação não randômica das ramificações e perfil do reator devem ser levadas em consideração. Já para o polietileno linear a aplicação da equação como demonstrada seria o suficiente (Shenoy & Saini, 1986).

2.2. Mecanismos de Degradação do Polietileno

Os mecanismos de envelhecimento nos materiais poliméricos podem ser classificados em dois tipos. O primeiro está associado a processos que afetam a estrutura química do polímero, e por essa razão é denominado envelhecimento químico. O segundo compreende mecanismos de envelhecimento que induzem mudanças nas propriedades do polímero sem alterar a integridade das cadeias poliméricas e por isso são classificados como envelhecimento físico (Torres, 2010).

2.2.1 Envelhecimento Químico

O envelhecimento químico inclui fenômenos variados que apresentam um ponto comum: induzem a quebra de cadeias moleculares e a formação de macro radicais. A oxidação, por exemplo, corresponde ao ataque e a reação do oxigênio presente na atmosfera ou em um líquido e que induz a produção de unidades secundárias chamadas peróxidos ou hidroperóxidos ($R-O-O-R'$, onde R e R' são radicais orgânicos). A

degradação térmica de um polímero também é um exemplo de envelhecimento químico. De fato, se a energia térmica imposta ao polímero for superior a energia das ligações químicas, essas ligações podem se romper e levar, pouco a pouco, a uma redução da massa molar das cadeias poliméricas. Da mesma forma a radiação UV pode causar a quebra da cadeia macromolecular (Torres, 2010).

A quebra da ligação entre carbono e hidrogênio ou carbono e carbono, interrupção da cadeia principal do polímero e redução do peso molecular diminui sua resistência à tração, o que pode levar a ruptura do material ou de uma tubulação, por exemplo. É aceito como um princípio para geração de fissuras em tubos de polietileno de alta densidade a formação característica de grupos funcionais de oxigênio, cloro, hidroxila e vinil em sua superfície (Susan M. Mitroka, 2013).

A degradação térmica tem sido estudada extensivamente através de medidas termogravimétricas. A taxa de transformação para uma reação no estado sólido é geralmente adotada como o produto de duas funções; uma dependendo apenas da temperatura T e outra dependendo apenas da fração transformada α (Chrissafis, 2009).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (6)$$

Onde $f(\alpha)$ é a função de conversão e $k(T)$ é a função dependente da temperatura dada pela equação de Arrhenius, podendo a equação anterior ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (7)$$

Sendo A o fator pré-exponencial, E a energia de ativação e R a constante universal dos gases. A função $f(\alpha)$ pode assumir várias formas de acordo com o modelo de reação adotado (Chrissafis, 2009).

A associação dos diferentes mecanismos descritos acima é comum. Por exemplo, é bem sabido que os polímeros são susceptíveis à degradação devido ao intemperismo, onde há uma associação da oxidação pela ação do oxigênio atmosférico com uma fotodegradação envolvendo fótons de luz ultravioleta solar. Além disso, estas reações podem ser aceleradas por temperaturas elevadas causadas pela exposição ao Sol, bem como, também, pela presença de tensões mecânicas (aplicadas externamente ou tensões residuais do processo de conformação) (Torres, 2010).

Para prevenir a degradação química do polietileno os fabricantes introduzem nas resinas, que posteriormente são utilizadas para fabricar tubos, aditivos como fosfitos, antioxidantes de fenol e estabilizadores (Susan M. Mitroka, 2013). A efetividade destes aditivos é o foco da NBR 14466 que estabelece uma metodologia para verificar a resistência de tubos de polietileno PE80 e PE100 após o envelhecimento, onde

amostras de tubos são expostas ao sol por um período de tempo estipulado e após as mesmas devem resistir aos ensaios de tempo de oxidação induzida (OIT) e ao de resistência à pressão de longa duração 80 °C por 1000 horas.

2.2.2 Envelhecimento Físico

A difusão, sorção e a permeabilidade são processos de transporte que quando ocorre na matriz polimérica causa, preferencialmente, um envelhecimento físico. As moléculas do líquido se difundem no volume livre existente entre as cadeias poliméricas, sem que ocorra qualquer reação química. Porém, irá depender da morfologia do polímero, diminuindo com o grau de cristalinidade (caso dos polímeros termoplásticos semicristalinos) ou com o grau de reticulação (caso das borrachas e dos polímeros termofixos) (Pereira, 2014).

Além disso, a polaridade da cadeia polimérica também é um fator que afeta a difusividade de um solvente em um polímero. Como a polaridade de um polímero está relacionada com a assimetria da estrutura molecular, um polímero polar tem uma estrutura mais assimétrica do que um polímero apolar. Assim, o polímero polar tem um volume livre maior do que o polímero apolar e, portanto, os polímeros polares são mais sensíveis ao fenômeno de difusão de um líquido que os polímeros apolares (Torres, 2010) (Struik, 1989).

O autor Struik realizou um trabalho que resultou em quatro artigos publicados entre 1987 a 1989. Neles são estudados o comportamento mecânico e o envelhecimento físico de vários polímeros semicristalinos (polímeros que possuem além da fase amorfa a fase cristalina, que é o caso do polietileno) e um modelo de comportamento é descrito.

Observou-se também que as curvas de fluência possuem dependência com a temperatura e o tempo de envelhecimento. Ainda, o envelhecimento também afeta o comportamento na transição vítrea do material.

2.3. A Curva de Regressão

A previsão ou estimativa da vida útil de tubulações plásticas é uma ferramenta muito utilizada por engenheiros para planejar, instalar e operar com segurança as redes de distribuição. As tubulações, por sua vez, têm sua durabilidade dependente das condições ambientais, como a tensão, temperatura e agentes químicos presentes interna (fluido de condução) e externamente ao duto. As tensões no material são

induzidas pela pressão interna de operação e de fontes externas seja devido ao peso do solo, singularidades construtivas ou o tráfego de veículos na superfície na qual o tubo foi enterrado (Plastics Pipe Institute, 2005).

A maioria dos materiais de construção, do ponto de vista de resistência, seguem aproximadamente a Lei de *Hooke* (Equação 8) por possuírem um comportamento elástico ou quase elástico, sendo então possível prever a deformação ocasionada por uma força a partir da equação de uma reta. Entretanto, isto não se verifica para os materiais plásticos. Nestes, a deformação não é proporcional ao esforço e nem independente do tempo de duração da carga aplicada (Danieletto, 2014).

$$F = k \cdot x \quad (8)$$

O problema potencial associado ao uso prolongado de polietileno é sua tendência à fluência (*creep*), isto é, a deformar gradualmente sob carga constante. Em casos extremos, a fluência pode levar à ruptura e o fenômeno é mais acelerado quanto maior for a temperatura (Peacock, 2000).

O conceito que surge baseado na consequência da fluência é que, independente da magnitude da tensão, o material entrará em colapso depois de certo tempo. Este tempo, entretanto, varia inversamente com o valor da tensão e, com base neste fator, permite que o plástico seja utilizado como material de construção (Danieletto, 2014).

Em um tubo, existem duas tensões principais que são induzidas em sua parede quando ele é submetido a uma pressão interna. Uma tensão ocorre ao longo do seu eixo principal, muitas vezes chamada de tensão axial (longitudinal), e a outra, que é frequentemente chamada de tensão circunferencial (*hoop stress*), ocorre ao longo de sua circunferência. Uma vez que a magnitude da tensão circunferencial é cerca de duas vezes maior que a tensão axial, a tensão circunferencial é considerada como o esforço de maior importância para o projeto de tubulações (Plastic Pipe Institute, 2012).

$$\sigma_c = \frac{P \cdot D_m}{2t} \quad (9)$$

Onde:

- σ_c é a tensão circunferencial na parede da tubulação;
- D_m o diâmetro médio;
- P a pressão interna; e
- t a espessura da parede.

As tubulações de polietileno utilizam uma razão de dimensão padronizada SDR (*standard dimension ratio*) que é a razão do diâmetro externo (DE) com a espessura da parede (t). Comercialmente, para tubulações para suprimento de gases combustíveis, utiliza-se SDR11 e SDR17. Isto permite a aplicação da equação descrita acima, que é uma simplificação considerando um tubo de paredes delgadas ($D/t \geq 10$) e comprimento

limitado. Ao considerar um tubo de comprimento $L \gg 4DE$, uma abordagem diferenciada deve ser feita (Danieletto, 2014) (Einar Grann-Meyer, 2005).

Para fabricação de tubulações em polietileno, seja para a condução de água ou gases combustíveis, a matéria prima (composto) utilizada deve possuir certificação de qualidade que dá a garantia de desempenho e atesta que o material passou por testes laboratoriais que simulam a sua utilização sob pressão por 50 anos, gerando a chamada curva de regressão do material. A curva de regressão gerada é específica para cada composto de cada fabricante, ou seja, para a composição homogênea do polímero-base (PE) e aditivos sejam eles antioxidantes, pigmentos, negro de fumo, estabilizadores UV e outros que foram idealizados em um nível de dosagem necessário para adequação ao processamento e uso. Qualquer mudança na dosagem dos elementos do composto requer novos testes para homologação do material (ABPE, 2013) (ABNT NBR 14462-1, 2016).

O composto então é testado em forma de tubo de acordo com duas metodologias principais para determinar a Tensão Hidrostática de Longa Duração de materiais termoplásticos para aplicação em tubulações: a ASTM D2837 – “*Standard Test Method for Obtaining Hydrostatic Design Basis for Thermoplastic Pipe Materials or Pressure Design Basis for Thermoplastic Pipe Products*” e a ISO 9080 – “*Plastic piping and ducting systems – Determination of the long-term hydrostatic strength of thermoplastics materials in pipe form by extrapolation*” (Boros, 2010).

Existem várias premissas associadas à estas metodologias. É importante entender que, embora o material esteja sendo avaliado na forma de um tubo, o resultado não é uma classificação de "pressão" no tubo, mas sim uma resistência hidrostática a longo prazo do material, onde o efeito viscoelástico passa a ter grande importância. Não se trata simplesmente de uma tensão circunferencial induzida no material depois de ter sido fabricado em forma cilíndrica usando técnicas de extrusão. Devido aos efeitos da orientação molecular na direção da extrusão, a aplicação do maior estresse na direção circunferencial é considerada a condição do "pior caso" para a avaliação do material (Boros, 2010).

Em algumas condições, como pressões cíclicas, temperaturas elevadas, ambiente agressivo ou o manuseio e o cuidado em sua instalação podem reduzir significativamente a durabilidade dos tubos, o que deve ser considerado na escolha do fator ou coeficiente de projeto (Plastics Pipe Institute, 2017).

Na Figura 5 podemos ver o comportamento típico de tubos de polietileno em função da tensão e do tempo. Esta curva também é chamada de curva de regressão e permite estimar o desempenho do material em aplicações de longa duração. A primeira região é caracterizada por relativamente altas tensões e fratura dúctil acompanhada de

grandes deformações. Geralmente os tubos são projetados para operar dentro desta região. O joelho de transição separa o comportamento da primeira região do comportamento da segunda região da curva, onde o material passa a ter comportamento frágil e a falha geralmente ocorre por propagação lenta de trinca. No terceiro e último estágio da curva, as falhas são geralmente frágeis e ocorrem sob baixos níveis de estresse devido ao nível avançado de degradação química (A. Frank, 2009) (Eric M. Hoàng, 2008).

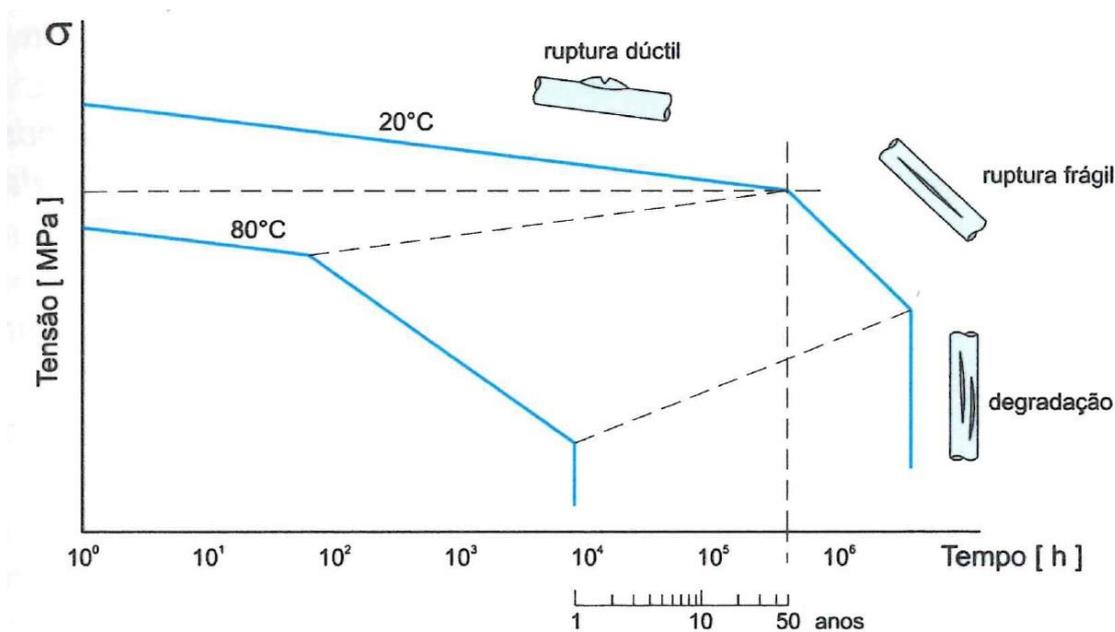


Figura 5 - Curva característica do comportamento da tensão e do mecanismo de falhas em tubos de polietileno. Fonte: Danieletto, 2014.

Conforme brevemente citadas, as metodologias para obtenção da curva de regressão para tubos de polietileno visam estabelecer uma Tensão de Longa Duração para o seu dimensionamento: Hydrostatic Design Basis – HDB, conforme ASTM, ou Minimum Required Strength – MRS, conforme ISO (Danieletto, 2014).

A curva de regressão é obtida a 23 °C (ASTM) ou 20 °C (ISO), aplicando-se diferentes níveis de tensão através da pressão interna e obtendo-se diversos pontos de ruptura ao longo do tempo num período de até 10.000 horas (10⁴ h), pouco mais de um ano e cinquenta e um dias contínuos de teste (Danieletto, 2014).

Com os valores de tensão e tempo de ruptura obtidos, utiliza-se o método de regressão linear dos mínimos quadrados para aproximar a equação da reta interpolada do logaritmo do tempo de ruptura (h) em função da tensão (MPa) que melhor descreve seu comportamento (Danieletto, 2014) (Boros, 2010).

$$h = a + bf \quad (10)$$

Onde:

1. h é o logaritmo do tempo de ruptura (h);
2. f é o logaritmo da tensão de ruptura (MPa);
3. a e b são constantes

A partir dos valores obtidos plota-se a reta em um gráfico di-log (log tensão x log tempo) e faz-se uma extrapolação linear para obterem-se as tensões de ruptura a 10^5 horas (11,4 anos) no caso da ASTM e 50 anos no caso da ISO (Danieletto, 2014).

No procedimento da ISO, além da extrapolação ser para 50 anos, ao invés de adotar a reta interpolada média para a determinação do LTHS (Long-Term Hydrostatic Strength), utiliza-se a reta que define estatisticamente o Limite Inferior de Confiança LCL (Lower Confidence Limit) de 97,5%, obtendo o que é definido como tensão no limite inferior de previsão σ_{LPL} (Lower Confidence Limit of the Prediction Hydrostatic Strength). Este é o valor de tensão ao qual podemos prever com 97,5% que o tubo não sofrerá ruptura na temperatura θ e tempo t (Danieletto, 2014) (ISO 12162, 2009).

A Figura 6 traz as curvas de regressão para o polietileno de alta densidade (PE 100) para diversas temperaturas, bem como compara o comportamento esperado para o material quanto ao “joelho de transição”, de acordo com as versões de 1999 e 2010 da norma DIN 8075, que fala sobre os requisitos gerais de qualidade e testes para tubos de polietileno.

PE 100

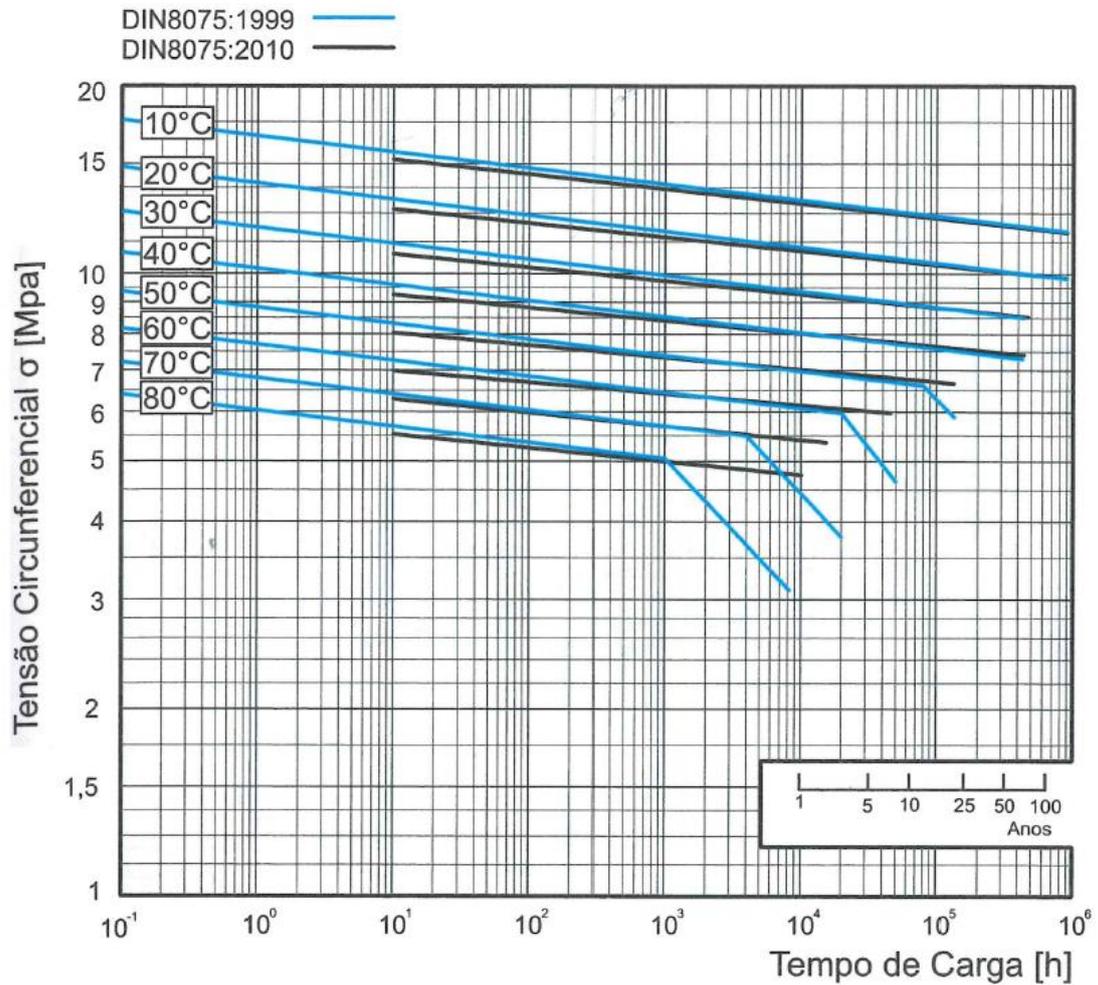


Figura 6 - Curva de regressão para o polietileno de alta densidade (PE 100). Fonte: Danieletto, 2014.

Esta norma, a DIN 8075, propõe as equações construtivas destas curvas. Para o PE 100, tem-se:

$$\log t = -A + \frac{C}{T} + D \cdot \log \sigma \quad (11)$$

Onde:

- t: tempo em horas;
- T: temperatura em Kelvin;
- σ : tensão em MPa.

Tabela 5 - Coeficientes da equação para curva de regressão do PE 100. Fonte: Danieleto, 2014.

		A	C	D
Até 2010	Reta Esquerda	-38,9375	24482,467	-38,9789
	Reta Direita	-20,3159	9342,693	-4,5076
Após 2010	Reta Esquerda	-45,4008	28444,73	-45,9890
	Reta Direita	Não aceita antes de 10.000 h a 80 °C		

De forma prática, esta mudança representa uma melhoria bastante grande na qualidade das resinas do polietileno. Nas Figuras 7 e 8 são apresentadas curvas reais de testes de qualificação realizados em resinas do fabricante Braskem S.A. de acordo com a ISO 9080. A primeira é a resina GP100OR, utilizada antes da implementação da mudança normativa, e a segunda é a curva da resina GP100ORXP, já obedecendo aos novos padrões da transição dúctil-frágil.

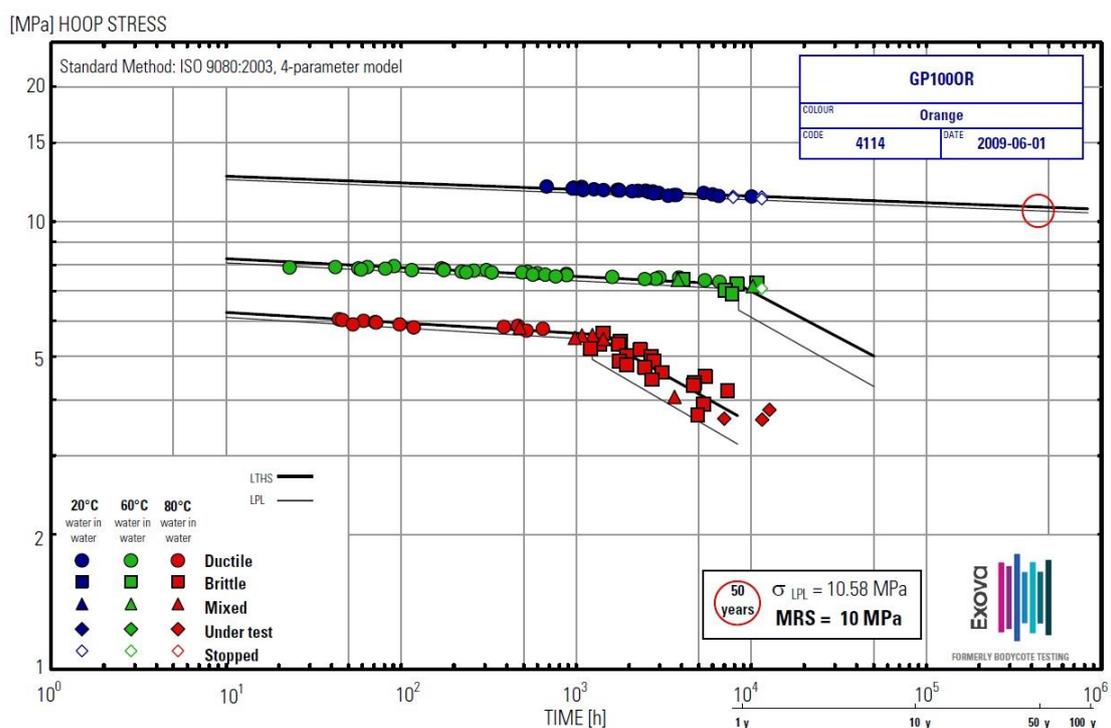


Figura 7 - Curva de regressão da resina GP100OR fabricada pela empresa Braskem. Fonte: Exova, 2009.

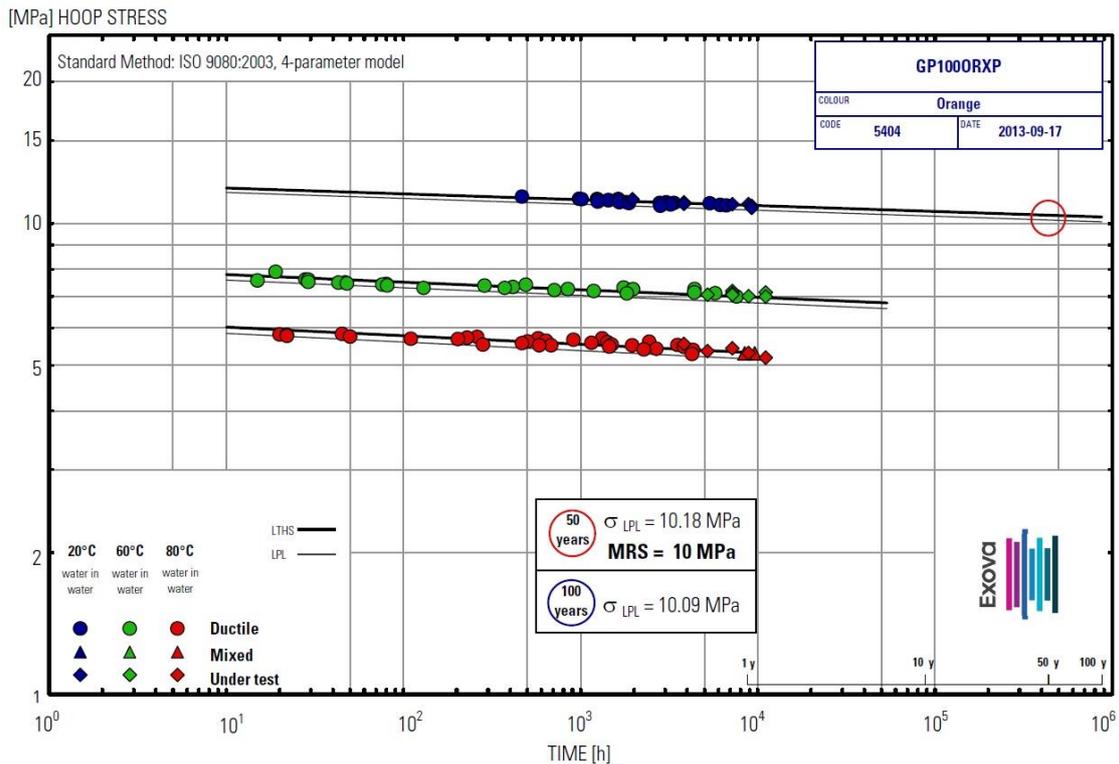


Figura 8 - Curva de regressão da resina GP100ORXP fabricada pela empresa Braskem. Fonte: Exova, 2013.

2.4. Requisitos Para Tubulações Para Suprimento de Gases Combustíveis

No Brasil existe um conjunto de normas técnicas, em consonância com as normas internacionais, que estabelecem os requisitos mínimos das propriedades do polietileno utilizado para a fabricação de tubulações e conexões para sistemas de distribuição de gases combustíveis. A NBR 14462 de 2016 possui 5 partes, divididas da seguinte forma:

- Parte 1: voltada para as definições gerais e para as propriedades da matéria prima (composto) que é utilizado como base na fabricação dos componentes do sistema;
- Parte 2: tem como escopo a os requisitos e ensaios para os tubos de polietileno;
- Parte 3: aborda os requisitos e ensaios para as conexões para solda fabricadas em polietileno;
- Parte 4: apresenta os requisitos e ensaios para válvulas de polietileno;
- Parte 5: mostra a adequação à finalidade do sistema para situações específicas.

Na parte 2, específica para tubos, a norma estabelece um conjunto de ensaios de controle de qualidade para três situações:

- a) Ensaio de tipo: conjunto de ensaios que devem ser realizados sempre que um novo sistema produtivo entre em operação ou quando ocorra alguma mudança;
- b) Ensaio de liberação de lote: conjunto de ensaios que devem ser realizados em cada lote de produção, antes que o lote de tubos seja liberado para a entrega;
- c) Ensaio de verificação de processo: ensaios que devem ser realizados em intervalos especificados, de forma a confirmar se os ensaios de tipo originalmente executados se mantêm válidos e se o processo continua capaz de produzir os tubos de acordo com os requisitos da norma.

A Tabela 6 elenca os ensaios para o controle de qualidade na liberação de lote exigidos na parte 2 da NBR 14462, que faz uso de um conjunto de ensaios físicos e mecânicos para assegurar que não houveram alterações na resina durante o processo de extrusão do tubo. Além destes, existem outras avaliações qualitativas como cor, marcação e visual que também devem obedecer aos requisitos da norma.

Tabela 6 - Ensaio e parâmetros utilizados no controle de qualidade para a fabricação de tubos de polietileno. Fonte: Adaptado de NBR-14462-2:2016.

Característica	Requisitos	Parâmetros de ensaio		Método de ensaio
		Parâmetro	Valor	
Características dimensionais	Dentro das tolerâncias dimensionais	Ovalização	Conforme NBR 14462-2 Tabela 2	ISO 3126
		Espessura mínima de parede	Conforme NBR 14462-2 Tabela 3	ISO 3126
Resistência hidrostática (165h @85 °C)	Sem falha durante o período de ensaio em qualquer corpo de prova	Tampões	Tipo A da ISO 1167-1	ISO 1167-1 e ISO 1167-2, ou ABNT NBR 8415
		Orientação	Livre	
		Número de corpos de prova	3	
		Tipo de ensaio	Água em água	
		Tensão circunferencial	PE 80: 9,0 MPa	
			PE 100: 12,0 Mpa	
		Duração do ensaio	165 h	
		Temperatura de ensaio	80 °C	
Alongamento à ruptura para $e \leq 5$ mm	$\geq 350\%$	Formato do corpo de prova	Tipo 2	ISO 6259-1 e ISO 6259-3
		Velocidade de ensaio	100 mm/min	
Alongamento à ruptura para $5 \text{ mm} < e \leq 12$ mm	$\geq 350\%$	Formato do corpo de prova	Tipo 1	ISO 6259-1 e ISO 6259-3
		Velocidade de ensaio	50 mm/min	
Alongamento à ruptura para $e \geq 12$ mm	$\geq 350\%$	Formato do corpo de prova	Tipo 1	ISO 6259-1 e ISO 6259-3

		Velocidade de ensaio	25 mm/min	
		ou		
		Formato do corpo de prova	Tipo 3	
		Velocidade de ensaio	10 mm/min	
Tempo de oxidação induzida (OIT)	≥ 20 minutos, podendo o ensaio ser encerrado quando o requisito for atingido	Temperatura de ensaio	200 °C	ISO 11357-6 ou ABNT NBR 14300
		Número de corpos de prova	3	
		Ambiente de ensaio	Oxigênio	
		Massa do corpo de prova	15 mg ± 2 mg	
Índice de Fluidez (MFR)	Depois do processamento, desvio de ± 20 % do valor medido no lote do composto usado para manufaturar o tubo	Massa de carga	5 kg	ISO 1133-1
		Temperatura de ensaio	190 °C	
		Tempo	10 minutos	

3. Materiais e Métodos

Este trabalho tem como base a caracterização e a análise de algumas propriedades importantes de três (03) amostras de tubulação de PEAD PE100 SDR11 com diferentes estados de utilização: tubulação com 12 anos de operação do fabricante Tigre, tubulação com 6 anos de operação do fabricante Brastubo e tubulação sem uso do fabricante Polierg. Mais informações são fornecidas na Tabela 7. Os certificados de qualidade fornecidos por cada fabricante referente aos lotes destes tubos analisados estão disponíveis no Apêndice A e são utilizados como base para as comparações dos novos testes realizados. Destacamos que não deve ser observada diferenças nas propriedades dos tubos em razão do fabricante, pois, todos devem obedecer às mesmas normas e utilizam mesma matéria prima equivalente para confecção dos tubos.

As amostras Tigre e Brastubo permaneceram enterradas durante o tempo em operação e em condições equivalentes, pois foram retiradas da mesma rede de distribuição de gás natural, apenas em pontos diferentes. A pressão média de operação desta rede é de $6,5 \pm 0,5$ kgf/cm², dependendo das condições de vazão de consumo, e temperatura ambiente (externo ao solo) média anual de 22,75 °C com amplitude média de 11,25 °C (Estação Climatológica de Campo Grande, INPE).

Para a caracterização das três amostras de tubulação os ensaios descritos a seguir foram realizados. Com base em seus resultados, pôde-se comparar estes valores com aqueles de referência normativa – ABNT NBR14462-2:2016 – e/ou de referências bibliográficas.

Tabela 7 - Informações sobre as amostras. Fonte: autor.

Amostra	Composto	Data de Fabricação	Tempo em operação	Pressão de Operação
Tigre 160mm SDR11 PE100	SOLVAY ELTEX TUB 125 (Orange)	07/05/2002	≈ 105.000 h	$6,5 \pm 0,5$ kgf/cm ²
Brastubo 160mm SDR11 PE100	FINATHENE XS 10 YCF (Orange)	13/12/2010	≈ 50.000 h	$6,5 \pm 0,5$ kgf/cm ²
Polierg 110mm SDR11 PE100	BRASKEM GP100 ORXP (Orange)	18/05/2016	-	-

3.1. Alongamento à Ruptura (Tração)

A resistência de um material depende de sua capacidade de suportar a carga sem deformação excessiva ou ruptura. Essa propriedade é inerente ao próprio material e deve ser determinada por experimento (Hibbeler, 2004).

As propriedades mecânicas dos polímeros são descritas por muitos dos mesmos parâmetros que são utilizados para os metais, tais como módulo de elasticidade, limite de escoamento e limite de resistência à tração (William D. Callister, 2012). Um dos ensaios mais utilizado para análise das propriedades mecânicas dos plásticos é o Ensaio de Tração, definido pelas normas ASTM D 638, DIN 53455, ISO 6259, ISO R 527 ou NBR 9622 (Danieletto, 2014).

O ensaio de tração foi realizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) segundo a norma ISO 6259-1 – “Thermoplastics pipes -- Determination of tensile properties -- Part 1: General test method”. Os corpos de prova utilizados no ensaio foram usinados no formato “Tipo 3” desta norma, em comum acordo com o estabelecido na NBR 14462-2, em função das características do equipamento utilizado no ensaio. As amostras foram ensaiadas em uma máquina universal de ensaios modelo 5569 da Instron utilizando-se célula de carga de 50.000N a 23 °C, 52 % de umidade relativa e com velocidade de 10,0 mm/min. Foram testados 5 (cinco) corpos de prova de cada amostra e os resultados são apresentados na próxima seção deste trabalho. Abaixo segue imagem do equipamento e do corpo de prova após a realização do ensaio.



Figura 9 - Equipamento e corpo de prova após o ensaio. Fonte: autor.

A tensão (σ) sob tração expressa em mega Pascal (MPa), foi calculada de acordo com a Equação 12 e a deformação específica (ϵ) de acordo com a Equação 13, conforme segue:

$$\sigma = \frac{F}{(h \cdot W)} \quad (12)$$

$$\epsilon = \frac{L_f - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (13)$$

Onde:

1. F é a força aplicada (em Newtons);
2. W é a largura da seção útil do corpo de prova (em mm);
3. h é a espessura do corpo de prova (em mm);
4. L_f é o comprimento final do corpo de prova (em mm);
5. L_0 é o comprimento inicial do corpo de prova (em mm).

Analisando a curva de tensão-deformação é possível determinar:

- Tensão de ruptura: é a carga aplicada ao corpo de prova imediatamente antes da ruptura dividida pela área da seção transversal inicial do mesmo;
- Alongamento na ruptura: é a diferença entre o comprimento do corpo de prova no momento da fratura e o comprimento original, geralmente expresso em %, conforme Equação 13;

- Resistência à tração: é a carga máxima aplicada ao corpo de prova dividida pela área da seção transversal inicial do mesmo;
- Tensão de escoamento: tensão no primeiro ponto da curva onde ocorre um aumento na deformação sem que haja um aumento da tensão.

3.2. Tempo de Oxidação Induzida (OIT)

Um método utilizado para analisar-se a estabilidade térmica do polímero é o Oxidation Induction Time (OIT). O teste baseia-se na utilização de um equipamento analisador de diferenciais térmicos (DTA – Diferencial Thermal Analyzer ou no DSC – Differential Scanning Calorimeter). Introduce-se uma amostra do polímero no equipamento e cria-se uma atmosfera absolutamente inerte através da injeção de nitrogênio. Ajusta-se o instrumento para atingir e estabilizar-se a $200 \pm 0,1$ °C, através de uma razão de aumento de temperatura de 20 °C/min. Inicia-se o registro do termograma (gráfico do diferencial da temperatura pelo tempo). A partir daí o fluxo de nitrogênio é substituído por oxigênio. Continua-se a rodar o termograma até o momento em que ocorra a oxidação do material, percebida no gráfico pela variação brusca de energia exotérmica. O OIT é dado pelo tempo decorrido do início da injeção do oxigênio até a ocorrência da oxidação (Danieletto, 2014).

Os ensaios foram realizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) com as amostras em triplicata, conforme a norma ISO 11357-6:2008 – “Plastics -- Differential scanning calorimetry (DSC) -- Part 6: Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT)”.

O ponto de OIT é dado extrapolando-se a linha base para além do pico de reação oxidativa e a linha da porção linear da curva exotérmica. Estas duas linhas são extrapoladas até interceptarem-se. O OIT é calculado do tempo zero (entrada de oxigênio) até este ponto de intersecção. A Figura 10 mostra como é realizada a determinação do OIT em um gráfico de fluxo de calor em função do tempo.

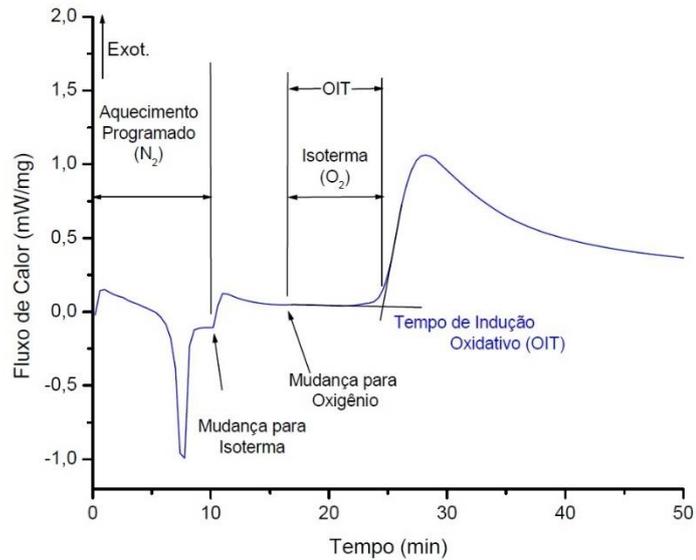


Figura 10 - Determinação do OIT a partir de uma curva de DSC.

As análises foram realizadas em um equipamento de DSC modelo 200 PC Phox da Netzsch (Figura 11) com taxa de aquecimento de 20 °C/min, vazão de 50 ml/min de nitrogênio na fase de aquecimento da amostra e 50 ml/min de oxigênio na temperatura de ensaio. Foi utilizado o tempo máximo de 80 minutos para este ensaio.



Figura 11 - Equipamento utilizado para os ensaios de determinação de OIT.

3.3. Índice de Fluidex

O peso molecular de um polímero se relaciona com a sua viscosidade, porém não é uma relação tão simples. Na prática, utiliza-se um número correlacionado com o peso molecular chamado de Índice de Fluidex (*melt flow index* – MFI) ou Índice de Escoamento (IE).

O equipamento utilizado para este tipo de ensaio mede a quantidade de resina que passa por um orifício calibrado, sob a ação de uma pressão exercida por um peso especificado, a uma certa temperatura e por um dado tempo. Os parâmetros, expressos em gramas por 10 minutos são especificados nas normas: BS 2782 – part 1; ISO R 1133; DIN 53735; ASTM D 1238 e NBR 9023 (Danieletto, 2014).

A determinação do índice de fluidez foi realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) de acordo com a norma ISO 1133 – “Plastics -- Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics” – Procedimento A. Para os ensaios foi utilizado o equipamento MI-2 da Göttfert com temperatura de 190 °C e peso de 50 N.



Figura 12 - Equipamento utilizado nos ensaios para determinação do índice de fluidez (MFR).

3.4. Densidade

O ensaio para determinação da densidade é relativamente simples, porém muito importante do ponto de vista da caracterização do polímero, pois, de forma geral a sua classificação é dada por esta propriedade.

Os ensaios de densidade foram realizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) de acordo com a norma ISO 1183:2004 – “Plastics -- Methods for determining the density of non-cellular plastics -- Part 1: Immersion method, liquid pycnometer

method and titration method”, que consiste no uso de um líquido (etanol) para se determinar a densidade pelo princípio de Arquimedes.

3.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As propriedades térmicas dos polímeros são diretamente influenciáveis pela cristalinidade (Danieletto, 2014). No DMA é possível a determinação dos módulos mecânicos de um material em função do tempo, da temperatura ou de uma frequência. É um método bastante comum utilizado para caracterização de polímeros devido a sua característica viscoelástica. Uma tensão oscilante é aplicada na amostra para criar uma série de curvas tensão-deformação em uma determinada frequência. O deslocamento (deformação) e a amplitude resultante desta força aplicada são medidos para que se possa, após, calcular os módulos elástico e viscoso do material (Lorandi, 2016).

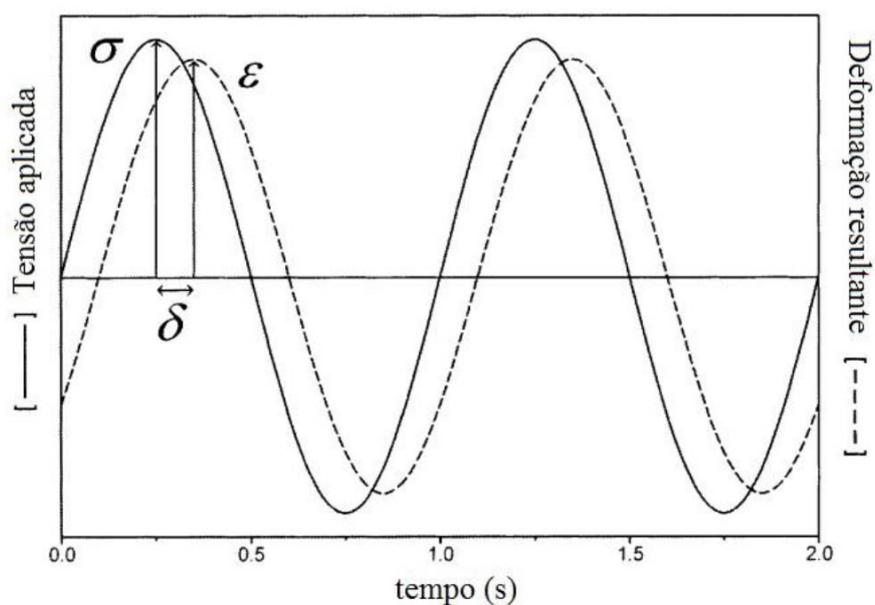


Figura 13 – Tensão (σ), Deformação (ϵ) e Ângulo de Defasagem (δ) de uma análise dinâmico-mecânica. Fonte: Lorandi, 2016.

O comportamento elástico é definido pelo módulo de armazenamento (E'), calculado em cada ciclo a partir da força senoidal aplicada, gerando a Tensão (σ) necessária para resultar no deslocamento ou deformação (amplitude, ϵ); enquanto que a região viscosa é dada pelo módulo de perda (E''), calculado a partir da diferença de fase entre a tensão e a deformação resultante (δ). Portanto, o módulo de armazenamento está em fase com a força aplicada (deformação) e o módulo de perda é o componente fora de fase. A razão destes dois componentes resulta na $\tan \delta = E''/E'$

(*damping*, amortecimento mecânico ou atrito interno), a qual mede a energia de dissipação do material (Lorandi, 2016).

Uma das utilizações mais comuns na técnica de DMA é na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), que apresenta a grande vantagem de ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica. As relaxações normalmente estão associadas a mudanças conformacionais de grupos ou segmentos da cadeia polimérica, resultantes de rotações em torno das ligações químicas. Em temperaturas mais altas, é possível observar também a temperatura de fusão cristalina (T_m). Essas temperaturas de transição podem ser definidas através de máximos nas curvas do amortecimento mecânico ($\tan \delta$) como uma função da temperatura (Cassu & Felisberti, 2005).

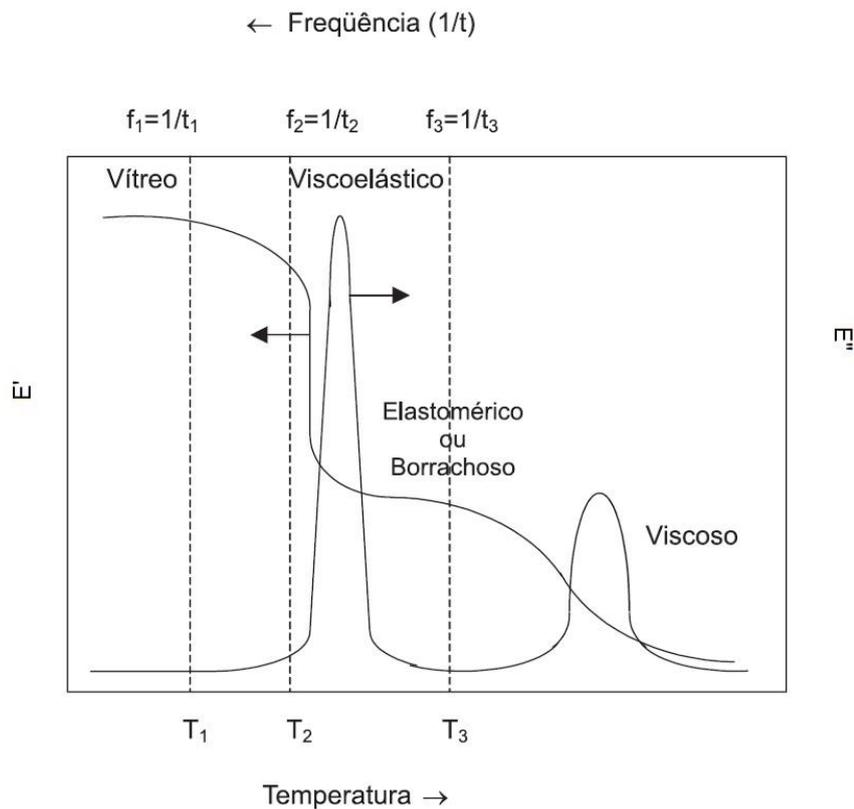


Figura 14 - Dependência dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') em materiais poliméricos com a variação da frequência e da temperatura, onde $f_1 > f_2 > f_3$ e $T_1 < T_2 < T_3$. Fonte: Cassu & Felisberti, 2005.

O tempo de relaxação é uma medida da mobilidade das cadeias e depende da estrutura molecular e da temperatura. A temperatura influencia a mobilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, o tempo relacionado à sua relaxação (Cassu & Felisberti, 2005).

A amplitude aplicada deve ser pequena, para que seja garantido que as medidas sejam realizadas dentro do regime de viscoelasticidade linear. Pode-se realizar o ensaio variando-se a temperatura e fixando a frequência de oscilação ou então manter a temperatura constante e variar a frequência de oscilação da deformação no decorrer do ensaio. A primeira condição foi utilizada para os ensaios.

Os ensaios foram realizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) de acordo com a norma ASTM D4065:12 – “Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures” em modo *single cantilever* com uma amplitude de 0,2%, a 1 Hz, de -140 °C até -40 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. O ensaio foi realizado utilizando o equipamento DMA Q800 da TA Instruments (Figura 15).



Figura 15 - Equipamento utilizado para realizar os ensaios de análise dinâmico-mecânica.

3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O ensaio de DSC (Differential Scanning Calorimetry) afere a entalpia do material, possibilitando pela análise gráfica a determinação das temperaturas de início (*onset*) e fim (*endset*) dos processos térmicos, temperatura de fusão (T_m) e caracterização se eles são endo ou exotérmicos e a energia envolvida na reação.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS). Utilizou-se

um equipamento de DSC baseado no fluxo de calor com taxa de aquecimento de 2,0 °C/min até atingir a temperatura de 550 °C em atmosfera inerte (Nitrogênio). A análise gráfica pode ser realizada em uma curva de fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C).

3.7. Termogravimetria (TG)

No ensaio de termogravimetria o comportamento da massa é observado, isto é, a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura que varia de acordo com uma taxa definida. É possível observar a presença de possíveis solventes adsorvidos pelo material ou até mesmo impurezas.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS). Para o ensaio realizado neste trabalho, definiu-se a taxa de aquecimento da amostra em 10,0 °C/min, partindo da temperatura ambiente até atingir 900 °C, em atmosfera inerte (Nitrogênio). Um gráfico massa (%) em função da temperatura (°C) é então plotado para cada amostra.

4. Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios.

4.1. Alongamento à Ruptura (Tração)

Os resultados do ensaio de tração obedeceram ao comportamento comumente encontrado para o polietileno de alta densidade, em todas as amostras. Abaixo, na Figura 16, é apresentado um dos quinze gráficos Tensão x Deformação gerados para que o padrão utilizado nas análises possa ser exposto, conforme segue.

Na primeira região do gráfico, área I, a resposta no início do carregamento é instantânea e elástica. No início desta região é possível observar o comportamento predominantemente elástico onde ocorre apenas o alongamento das ligações interatômicas, ao passo que a deformação aumenta e nos aproximamos do final da região I, não há mais a chamada linha de proporcionalidade, pois já existem movimentos internos de alinhamento das cadeias moleculares, e podemos evidenciar a **Tensão Máxima**, coincidindo com a chamada Tensão de Tração ou **Tensão de escoamento** (MPa).

Na região II ocorre um grande relaxamento interno devido ao comportamento viscoelástico, fazendo com que a relação da tensão com a deformação não seja linear e os níveis de tensão caiam até iniciar os movimentos relativos das moléculas, fenômeno predominante que ocorre durante toda zona III. Após grande porção de movimentação relativa das moléculas, ou seja, deformação plástica, chega-se a um segundo pico, onde é possível determinar o chamado **Limite de Resistência** (MPa) e a **Deformação Específica** (mm/mm) total de cada amostra.

Além destas propriedades analisadas para cada amostra, também se obteve a área abaixo do gráfico por meio de integração. Esta área representa a propriedade da **Tenacidade** (J/m³). Há que se observar que a propriedade da Tenacidade é calculada a partir da área abaixo da curva Tensão x Deformação “verdadeira”, ao passo que neste trabalho temos esta mesma curva plotada no padrão “engenharia”. Para fins comparativos, considerando ainda que a redução da área transversal foi proporcional para as amostras, o valor calculado para a Tenacidade é utilizado aqui com fins comparativos.

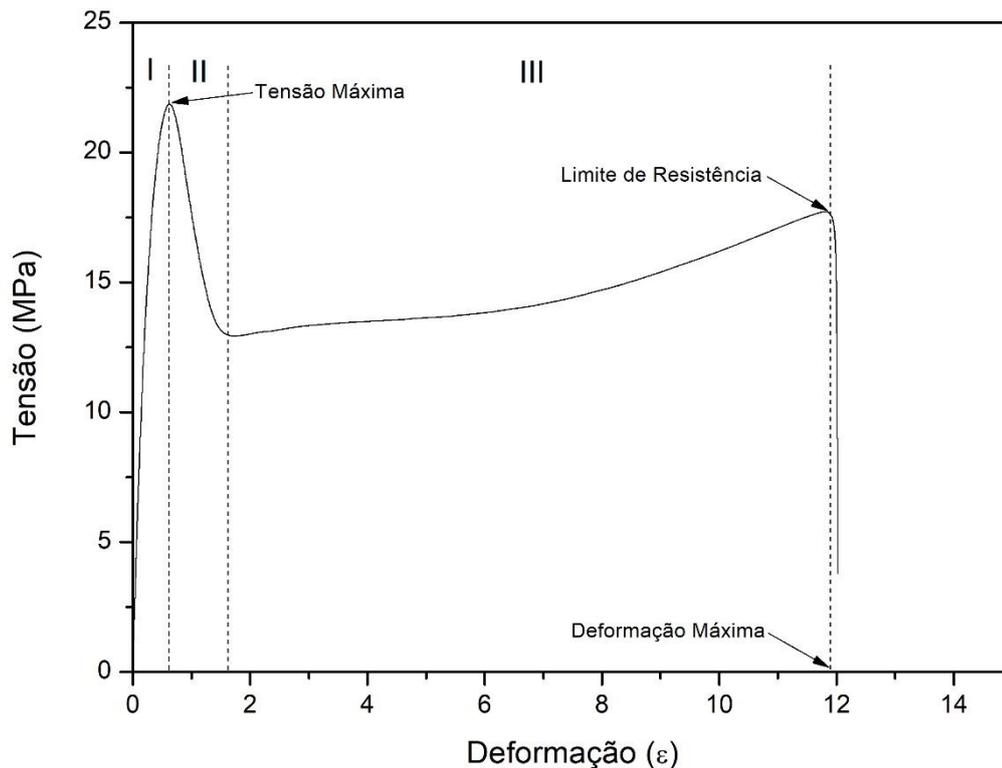


Figura 16 - Comportamento das amostras no ensaio de Alongamento à Ruptura (Tensão x Deformação), onde: na região I a resposta é predominantemente elástica, na região II ocorre grande relaxamento interno das tensões e na região III existe a predominância dos movimentos relativos entre as moléculas. Fonte: Autor.

A Figura 17 apresenta o gráfico Tensão x Deformação para as cinco amostras retiradas do tubo do fabricante Polierg, sem uso. O comportamento da deformação seguiu o padrão esperado e para as cinco amostras os patamares de Tensão de Escoamento, Limite de Resistência e Deformação Específica conforme as propriedades esperadas para o comportamento mecânico deste material de acordo com a bibliografia (Tabela 1, página 4) e também aos requisitos estabelecidos pela NBR 14462-2 ($\epsilon \geq 350$ %, Tabela 6, página 25).

Podemos observar que existe uma pequena variação no comportamento entre as amostras no que diz respeito ao patamar da Tensão de Escoamento e ao relaxamento interno da tensão (o que não é verificado para os demais tubos ensaiados). Como Danieletto (2014) observa, o ensaio de tração é fortemente dependente da confecção e forma de retirada dos corpos de prova do tubo. No caso do tubo Polierg, a sua configuração geométrica indica que o tipo de corpo de prova mais adequado, segundo a ISO 6259-1, é tipo 1. Porém, optou-se por utilizar o mesmo tipo dos demais

tubos, o tipo 3, para que as condições dos testes fossem as mais próximas, podendo esta condição trazer certa instabilidade para as amostras.

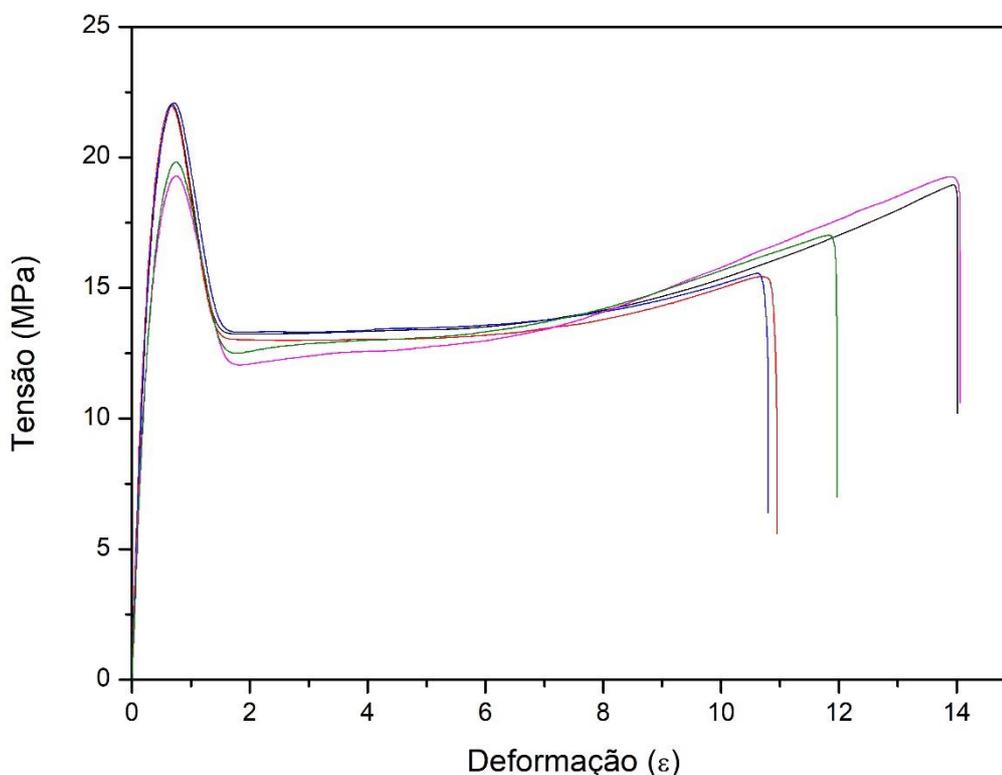


Figura 17 - Curva tensão-deformação para a amostra de tubo Polierg. Fonte: Autor.

Na Tabela 8 são elencadas as propriedades mecânicas mensuradas a partir das curvas Tensão x Deformação para cada uma das cinco amostras Polierg. É possível observar a grande capacidade de deformação específica do polietileno, em média 1221 % e uma amostra atingindo até 1395 % de deformação.

O certificado emitido pelo fabricante, que faz parte o Apêndice A deste trabalho, apresenta valores para deformação entre 975 % e 1012 % e tensões de escoamento (tensões máximas) de 25,8 MPa a 26,1 MPa, o que representa diferenças substanciais aos valores encontrados.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios de tração para os tubos Polierg. Fonte: Autor.

Amostra	1	2	3	4	5	Média
Tensão Máx. (MPa)	22,03	21,96	22,09	19,29	19,83	21,04
Limite Res. (MPa)	18,94	15,44	15,56	19,26	17,03	17,25
Deformação	13,95	10,7	10,64	13,92	11,84	12,21
Tenacidade (J/m ³)	210,52	153,45	154,42	207,29	170,62	179,26

A Figura 18 apresenta o gráfico Tensão x Deformação para as cinco amostras retiradas do tubo do fabricante Brastubo, que permaneceu durante 6 anos em operação. O comportamento mecânico das amostras não apresentou nenhuma alteração devido ao tempo de uso, seguindo o mesmo padrão esperado para o material novo. Para todas as amostras os patamares de Tensão de Escoamento e Limite de Resistência conforme as propriedades esperadas para o comportamento mecânico deste material de acordo com a bibliografia (Tabela 1, página 4). Na Deformação Específica apenas uma amostra teve seu resultado abaixo de 1000%, porém ainda dentro do esperado e também atendendo aos requisitos estabelecidos pela NBR 14462-2 ($\epsilon \geq 350\%$, Tabela 6, página 25).

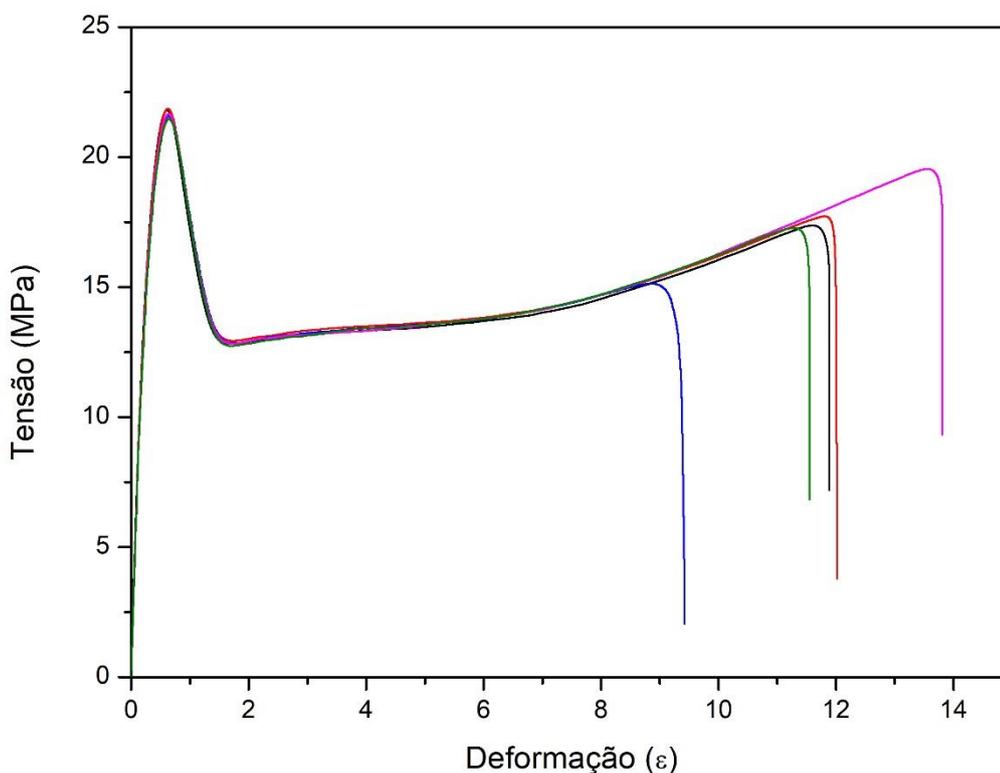


Figura 18 - Curva tensão-deformação para a amostra de tubo Brastubo. Fonte: Autor.

Na Tabela 9 são elencadas as propriedades mecânicas mensuradas a partir das curvas Tensão x Deformação para cada uma das cinco amostras Brastubo. A propriedade da deformação específica espera-se que diminua em estágios mais avançados de envelhecimento do material, pois o comportamento deixa de ser dúctil e começa a apresentar fraturas frágeis, o que não é observado nos resultados das

amostras após 6 anos de uso, com deformações específicas médias de 1143%. A Tenacidade também demonstra o bom desempenho do material, não havendo grandes mudanças sensíveis na energia mecânica suportada antes de sua ruptura.

No certificado de qualidade emitido pelo fornecedor, onde contém os resultados dos ensaios realizados na época que o tubo foi fabricado, que faz parte do Apêndice A deste trabalho, são apresentados valores de 20,18 MPa e 698 % para tensão de escoamento (tensão máxima) e deformação, respectivamente.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios de tração para os tubos Brastubo. Fonte: Autor.

Amostra	1	2	3	4	5	Média
Tensão Máx. (MPa)	21,79	21,86	21,58	21,66	21,47	21,67
Limite Res. (MPa)	17,37	17,73	15,14	19,54	17,28	17,41
Deformação	11,58	11,81	8,86	13,59	11,29	11,43
Tenacidade (J/m ³)	174,33	178,41	133,25	212,12	169,30	173,48

A Figura 19 apresenta o gráfico Tensão x Deformação para as cinco amostras retiradas do tubo do fabricante Tigre, que permaneceu durante 12 anos em operação. O comportamento mecânico do material ainda obedece ao modelo do material como novo, exibindo uma grande tensão de escoamento (tensão máxima) de, em média, 21,30 MPa, demonstrando que não há perda de resistência mecânica após tal período. Assim como para a amostra de 6 anos, com 12 anos não há redução da capacidade de deformação específica do material, apenas uma amostra ficando abaixo dos 1000%, todas passando no critério de aceitação da NBR 14462-2 para um tubo novo ($\epsilon \geq 350$ %, Tabela 6, página 25).

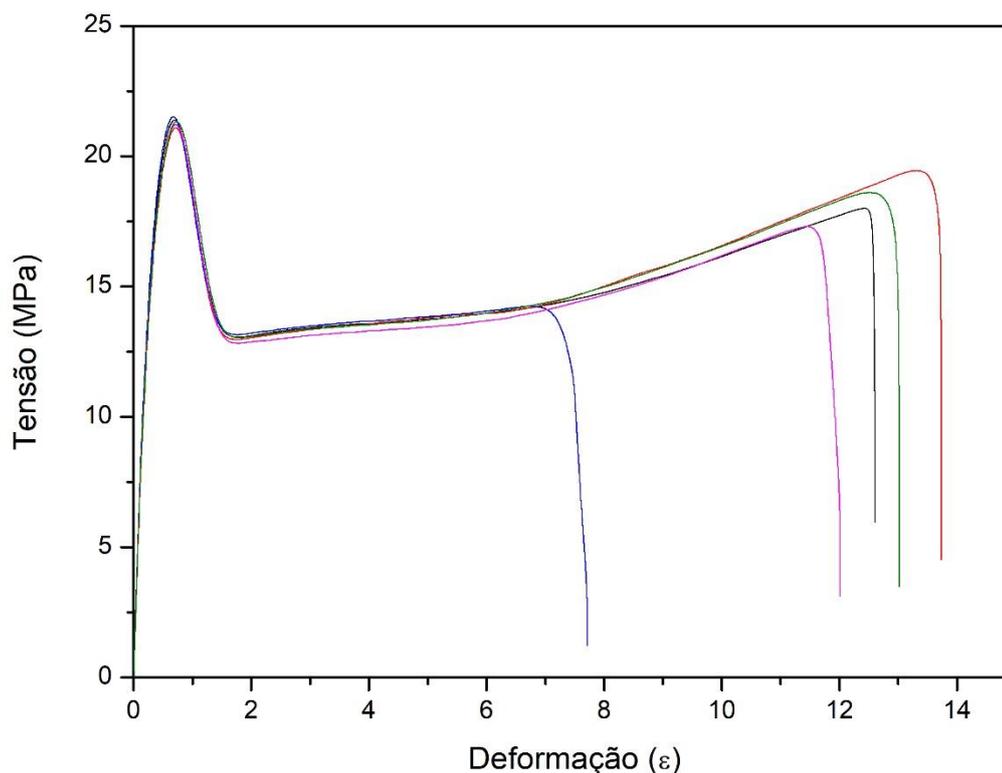


Figura 19 - Curva tensão-deformação para a amostra de tubo Tigre. Fonte: Autor.

Na Tabela 10 são elencadas as propriedades mecânicas mensuradas a partir das curvas Tensão x Deformação para cada uma das cinco amostras Tigre. A amostra que apresentou menor deformação conseqüentemente apresentou também a menor tenacidade dentre todos os tubos estudados. No certificado disponível do fabricante não existem registros de ensaio de tração realizados.

Tabela 10 - Resultados dos ensaios de tração para os tubos Tigre. Fonte: Autor.

Amostra	1	2	3	4	5	Média
Tensão Máx. (MPa)	21,39	21,10	21,52	21,21	21,33	21,30
Limite Res. (MPa)	18,00	19,45	14,25	17,3	18,61	17,52
Deformação	12,43	13,33	6,8	11,49	12,55	11,32
Tenacidade (J/m ³)	189,27	212,71	107,85	175,17	198,79	176,76

De forma comparativa, o desempenho dos tubos Polierg sem uso foram superiores na capacidade de deformação específica do material, bem como na Tenacidade, pois são duas propriedades bastante dependentes. As amostras retiradas do tubo Brastubo com 6 anos de uso em campo apresentaram a maior tensão de escoamento, já as amostras do tubo Tigre com 12 anos de operação apresentaram em

média o maior Limite de resistência. A Tabela 11 mostra de forma sintetizada estas informações.

Tabela 11 - Resumo dos resultados médios dos ensaios de alongamento à ruptura. Fonte: Autor.

Amostra	Tensão Max. (MPa)	Tensão Rup. (MPa)	Deformação (%)	Tenacidade (J/m ³)
Polierg	21,04	17,25	1221	179,26
Brastubo	21,67	17,41	1143	173,48
Tigre	21,30	17,52	1132	176,76

4.2. Tempo de Oxidação Induzida (OIT)

A Figura 20 mostra o gráfico do ensaio de DSC que representa o comportamento típico obtido para as amostras. A linha pontilhada representa a temperatura (°C) e a linha cheia a transferência de calor através da amostra (mW/mg). A cor da linha cheia representa o tipo de atmosfera que a amostra está submetida, sendo verde inerte (nitrogênio) e azul, oxidativa (oxigênio).

Como requisito da norma NBR14462-2, polietileno deve resistir a no mínimo 20 minutos a 200 °C em atmosfera oxidativa (Tabela 6, página 25). Todas as amostras permaneceram pelo tempo equivalente a quatro vezes este requisito sem que ocorresse qualquer reação oxidativa, onde então o teste foi encerrado.

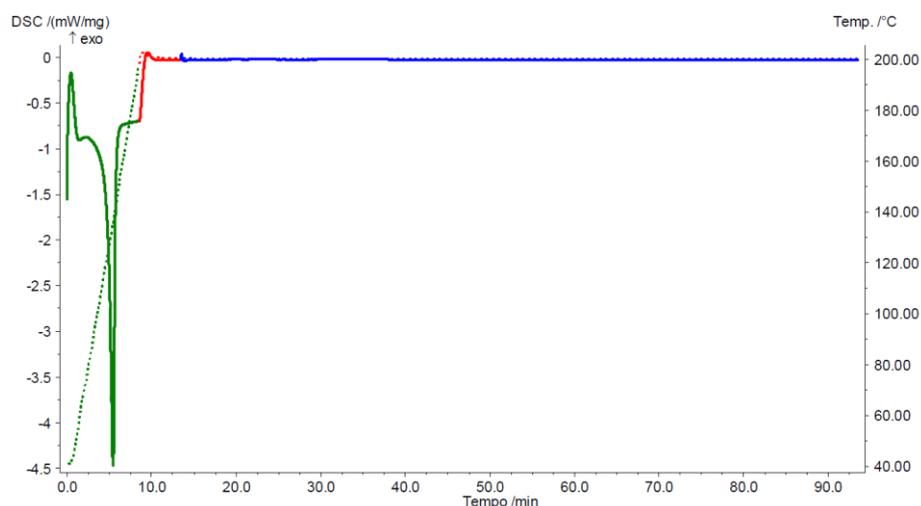


Figura 20 - Curva de DSC (OIT) do comportamento das amostras. Fonte: Autor.

A tabela a seguir resume o comportamento das amostras quanto à resistência à oxidação.

Tabela 12 - Resultados dos ensaios de estabilidade térmica. Fonte: Autor.

Amostra	OIT (min)		
	Análise 1	Análise 2	Análise 3
Tigre	>80	>80	>80
Brastubo	>80	>80	>80
Polierg	>80	>80	>80

Com base nestes resultados podemos concluir que até mesmo o tubo com 12 anos estaria aprovado com o critério utilizado em normas atualmente para testar tubos recém-fabricados. Também indica que os estabilizantes e antioxidantes presentes no composto do polietileno utilizado na fabricação dos tubos Tigre e Brastubo não foram consumidos por eventuais agentes que promoveriam a sua degradação durante a operação e, portanto, a estabilidade química é mantida.

Há disponível na bibliografia estudos focados na determinação da quantidade de antioxidantes remanescentes em amostras através dos resultados do OIT, porém, observou-se grandes limitações nesta metodologia. A determinação dos antioxidantes fica restrita aos da classe dos fenólicos, e mesmo estes são altamente problemáticos, pois outros elementos presentes como, estabilizantes UV, estabilizantes de processo, ou até mesmo lubrificantes utilizados no processo de fabricação podem influenciar de maneira aleatória os resultados do ensaio de OIT. Por este motivo, existem apenas dados esparsos sobre o impacto de diferentes condições de intemperismo no tempo de resistência dos estabilizadores nos tubos de PE (Maria, 2011).

A técnica ideal para traçar a concentração de antioxidantes deve ser capaz de identificar a formação de produtos de degradação do polímero e mudanças nos parâmetros morfológicos na parede do tubo. Demonstrou-se que a microscopia de infravermelho, de forma quantitativa, preenche os requisitos acima (Maria, 2011).

4.3. Índice de Fluidez

A tabela a seguir apresenta o comportamento das amostras quanto ao índice de fluidez.

Tabela 13 - Resultados dos Índices de Fluidez das amostras estudadas. Fonte: Autor.

Amostra	MFR (g/10 min)					Média	Desvio Padrão
	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Análise 4	Análise 5		
Polierg	0,2586	0,2636	0,2600	0,2590	0,2593	0,2601	0,0020
Brastubo	0,2810	0,2836	0,2793	0,2786	0,2786	0,2802	0,0021
Tigre	0,2673	0,2643	0,2653	0,2666	0,2636	0,2654	0,0015

No certificado apresentado pelo fabricante Polierg, que faz parte do Apêndice A deste trabalho, o índice de fluidez do material testado após a fabricação dos tubos foi de 0,2200 a 0,2400 g/10 min, utilizando um composto como matéria prima com índice de fluidez de 0,2400 g/10 min.

Já o fabricante Brastubo obteve índice de fluidez de 0,3219 g/10 min na época em que produziu o lote de tubos aqui analisados, de acordo com o certificado apresentado no Apêndice A deste trabalho, utilizando como matéria prima um composto com 0,3000 g/10 min de índice de fluidez.

O tubo do fabricante Tigre caracterizou o índice de fluidez de seu produto no intervalo de 0,2960 g/10 min até 0,3020 g/10 min, fabricado a partir de um composto com índice de fluidez de 0,2780 g/10 min até 0,2790 g/10 min, de acordo com o certificado apresentado.

O critério utilizado na NBR 14462-2:2016 para controle de qualidade e garantia de que as propriedades do polietileno foram conservadas durante a fabricação dos tubos utilizados na condução de gases combustíveis é de que o índice de fluidez do produto final não tenha variação maior do que $\pm 20\%$ com relação ao índice de fluidez da resina utilizada como matéria prima de sua fabricação. Nesta avaliação, todas as amostras estão dentro dos critérios de aprovação, apresentando a mesma resposta de um tubo recém-fabricado, sendo as comparações entre os resultados dos tubos quando fabricados e o presente ensaio:

- a) Polierg: 13 %;
- b) Brastubo: - 13 %;
- c) Tigre: - 11 %.

A caracterização do índice de fluidez pode indicar níveis de degradação, conforme já indicado na Tabela 3, bem como em outros trabalhos de pesquisa. Em uma situação de oxidação, por exemplo, o índice de fluidez (MI_5) pode variar de 0,30 para até valores menores do que 0,01 g/10 min, indicando existência de ligações cruzadas nas cadeias (Terselius, 1982).

Este resultado corrobora com os resultados dos ensaios de tração e OIT, que demonstram a integridade mecânica e estabilidade química do material mesmo após o tempo em operação.

4.4. Densidade

A Tabela 14 a seguir apresenta os resultados das amostras quanto à densidade. Deixou de ser critério de aprovação na fabricação a verificação da densidade após o produto fabricado, mas sim que o composto deva possuir no mínimo 0,930 g/cm³, abrangendo o PE100 e também o PE80 nesta norma.

Tabela 14 - Resultados para a densidade das amostras. Fonte: Autor.

Amostra	Densidade (g/cm ³)			
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
Tigre	0,952	0,9518	0,9514	0,9517
Brastubo	0,9487	0,9486	0,9488	0,9487
Polierg	0,9449	0,9442	0,9469	0,9453

Trabalhos que investigam o envelhecimento do polietileno por ação de solventes orgânicos, causando inchamento e aumento de massa na ordem de 1 a 6 % em temperatura ambiente.

O certificado do fabricante Tigre apresenta a densidade original do material de 0,949 g/cm³, ou seja, diferença na ordem de 0,28 %, porém não há indicação da densidade da matéria prima. Já o certificado do fabricante Brastubo não há informação da densidade do produto final, apenas indica que não houve variação com relação à densidade da matéria prima. O certificado do fabricante Poliery indica densidade de 0,949 g/cm³ da matéria prima e de 0,947 g/cm³ a 0,948 g/cm³ para tubo fabricado, mesmo sem uso também existe uma diferença de 0,28 % nas densidades.

4.5. Temperatura de Transição Vítrea (T_g)

A seguir são apresentados os gráficos obtidos pelos ensaios de DMA para cada amostra. Para todas as amostras observamos o comportamento complexo característico do polietileno, ou seja, há uma parcela da resposta elástica (Módulo de Armazenamento) e outra viscosa (Módulo de Perda).

A principal característica deste modelo é que os cristais perturbam a fase amorfa e reduzem a mobilidade segmentar. Esta redução estará no seu máximo na vizinhança imediata dos cristais, e apenas a grandes distâncias dos cristais as propriedades da fase amorfa tornam-se iguais às do material totalmente amorfo (Struik, 1987).

É possível observar que todas amostras apresentaram comportamento semelhante do Módulo de Perda, com seus valores caindo praticamente pela metade quando a temperatura vai de -140 °C até -40 °C. Ao analisar a forma das curvas e

características dos picos, as respostas são semelhantes para todas as amostras, sendo que a curva inicia de forma descendente e ocorre uma inflexão por volta de $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguindo para a formação do pico característico a $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observou-se, no entanto, diferença no valor do pico do Módulo de Perda para a amostra externa do tubo Polierg.

O Módulo de Armazenamento também possui comportamento característico para as todas as amostras, exibindo seu máximo na temperatura próxima a $-133\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde a inflexão negativa faz com que a curva se desenvolva de forma que seus valores diminuam. A forma destas curvas apresenta uma segunda leve inflexão, desta vez positiva, a medida que a temperatura aumenta para cerca de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os comportamentos descritos acima estão relacionados aos fenômenos reológicos a transição vítrea do PEAD e de acordo com o comportamento encontrado nas bibliografias consultadas. O pico característico do Módulo de Perda, bem como a redução da parcela do Módulo de Armazenamento, originam o início da formação do pico da curva $\tan \delta$, pois ela representa a razão do Módulo de Perda pelo Módulo de Armazenamento (E''/E'). Por sua vez, a temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada pelo máximo das curvas de amortecimento mecânico ($\tan \delta$), conforme Figuras de 21 a 27.

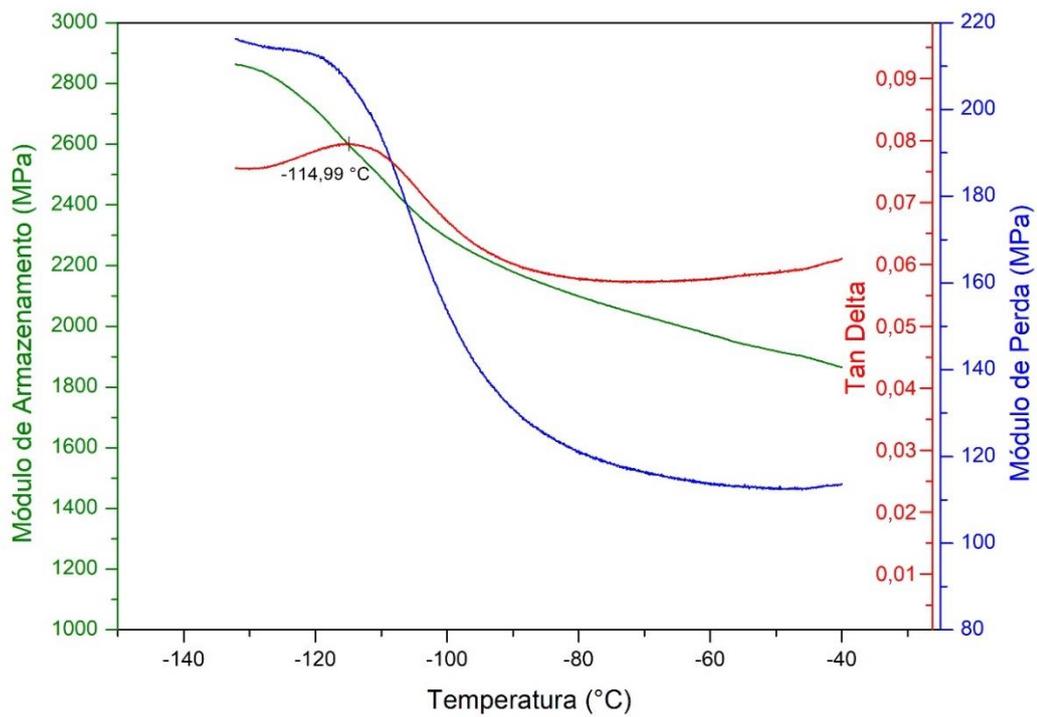


Figura 21 - Gráfico da resposta da parte interna da amostra Poliierg ao ensaio de DMA. Fonte: Autor.

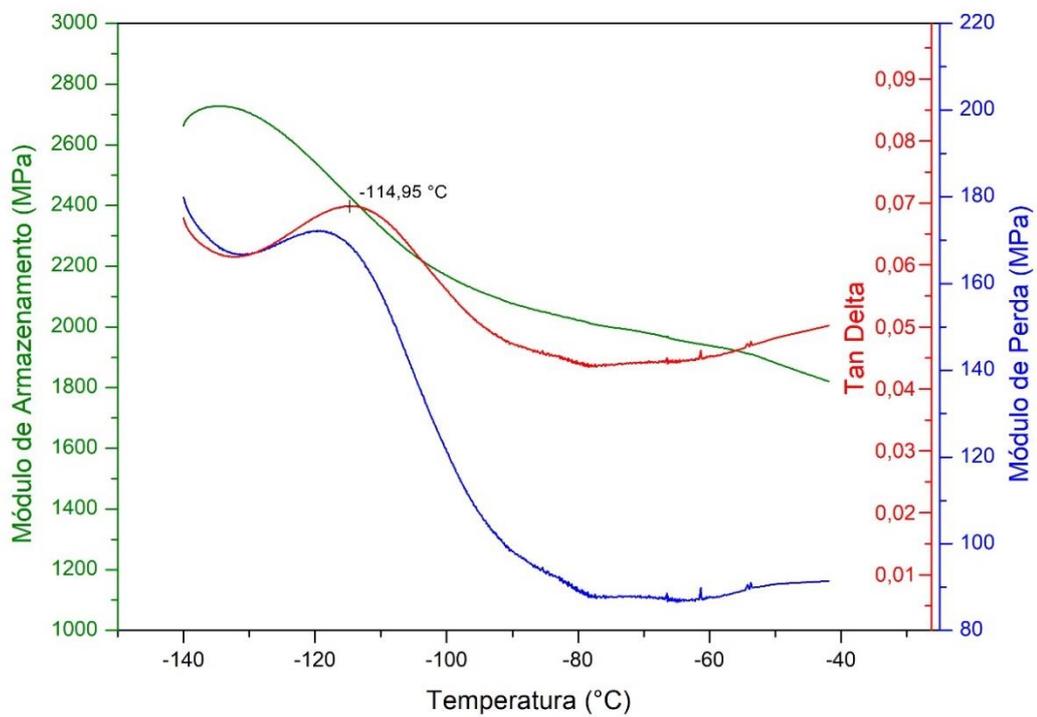


Figura 22 - Gráfico da resposta da parte externa da amostra Poliierg ao ensaio de DMA. Fonte: Autor.

Uma das análises que podem ser feitas é que durante a sua fabricação, o tubo é resfriado num banho de água, assim resultando em tensões de flexão residuais em sua seção transversal, com tensões de tração na superfície interna e tensões de compressão no lado externo. Isto ocorre porque as camadas da superfície externa se resfriam primeiro e se contraem, comprimindo

A Figura 25 mostra o perfil das tensões internas, onde A) forma clássica que normalmente a distribuição interna de tensões assume, B) quando ocorre resfriamento interno do tubo logo no início de sua extrusão e C) quando o resfriamento interno é muito acelerado e formam-se tensões de compressão também no lado interno.

Estas tensões internas residuais podem chegar a 30 kgf/cm² logo após a extrusão dos tubos, reduzindo para 15 kgf/cm² pelos efeitos de relaxamento interno das tensões do polietileno (Danieletto, 2014).

A discussão sobre o processo de resfriamento leva à interpretação da temperatura de transição vítrea em função da cristalinidade. Quanto mais rápido o resfriamento, mais amorfo o material se torna, ao passo que quanto mais lento o resfriamento, maior porção cristalina se forma na solidificação. A medida que a cristalinidade aumenta, a mobilidade na estrutura do material diminui.

Na Figura 28 podemos ver de forma comparativa a resposta de cada amostra ao amortecimento interno ($\tan \delta$). É possível observar principalmente que as razões E''/E' da parte interna e da parte externa do tubo Polierg possuem a maior diferença em valores. Isto se deve pelo baixo Módulo de Perda observado na amostra da parte externa, conforme Figura 22. Portanto, podemos atribuir que a parte externa do tubo passou por um resfriamento mais lento do que a parte interna e tem uma estrutura mais cristalina.

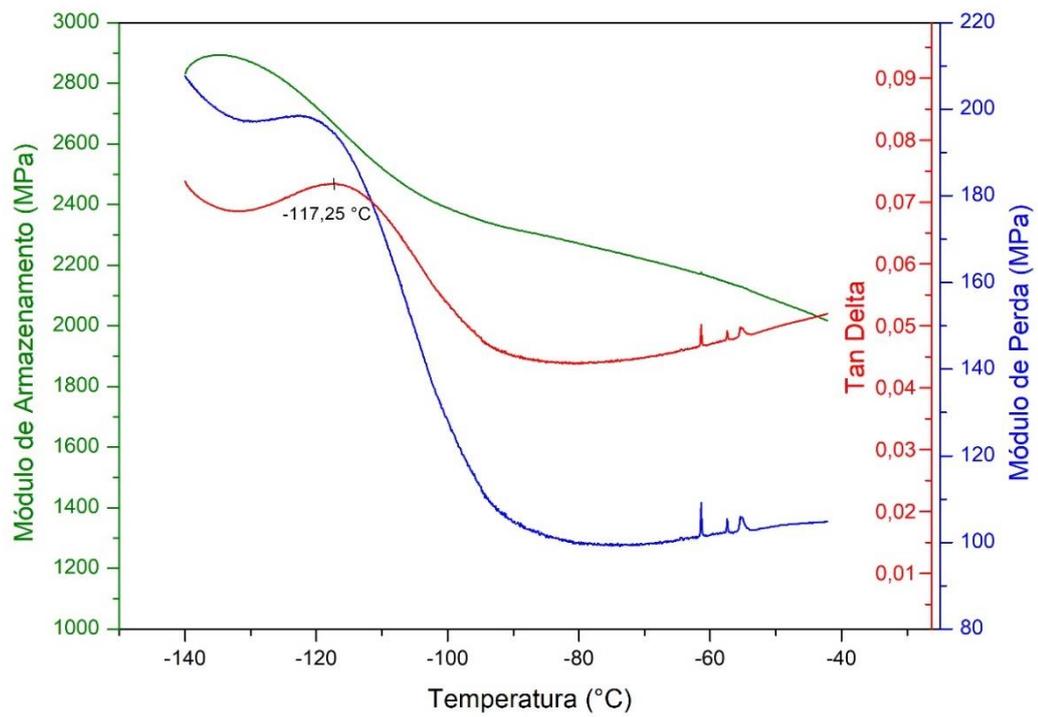


Figura 23 - Gráfico da resposta da parte interna da amostra Brastubo ao ensaio de DMA. Fonte: Autor.

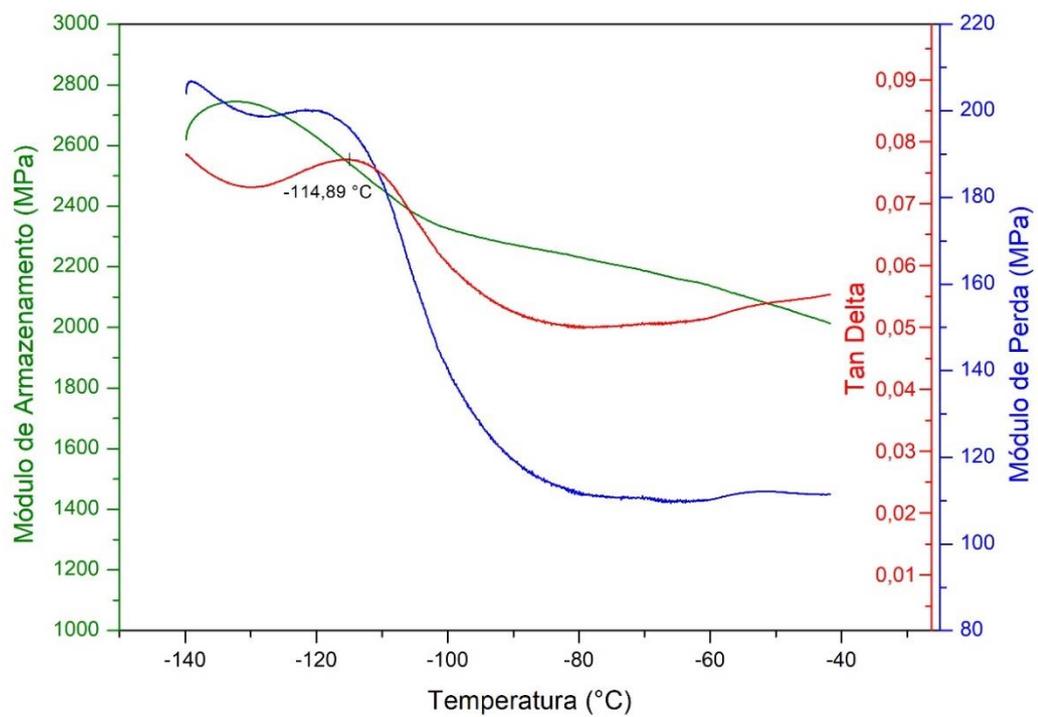


Figura 24 - Gráfico da resposta da parte externa da amostra Brastubo ensaio de DMA. Fonte: Autor.

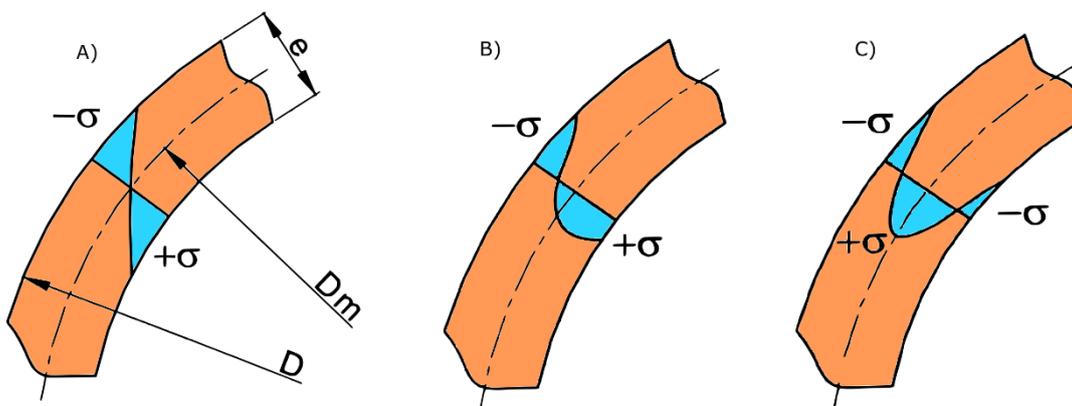


Figura 25 - Influência da velocidade de resfriamento nas tensões internas em tubos de polietileno, onde A) resfriamento normal, B) resfriamento interno mais rápido que o externo e C) resfriamento interno muito maior que o externo . Fonte: adaptado de Danieletto, 2014.

Do ponto de vista de degradação física, a transição vítrea (T_g) dos polímeros semicristalinos obedece ao seguinte modelo: abaixo da T_g , a fase amorfa do material estará no estado vítreo e seu comportamento é idêntico para um material completamente amorfo; acima da T_g , parte do material amorfo continuará no estado vítreo pois existe uma perda de mobilidade associada. Desta forma, o pico de transição vítrea se estenderá em direção a temperaturas mais altas e a forma da curva $\tan \delta$ será mais amena (Struik, 1987).

No que diz respeito ao abrandamento do pico da transição vítrea, as amostras não apresentaram esta característica. Apenas nos resultados de DMA do tubo Brastubo é possível observar diferença na temperatura de transição vítrea (T_g) na região interna ($-117,25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e na região externa ($-114,89\text{ }^{\circ}\text{C}$) do tubo. A parte externa indica um leve deslocamento do pico em direção à temperatura mais alta, porém não é indicativo de degradação.

Cabe aqui a observação que estudos demonstraram que partículas de negro de fumo dispersas na matriz de materiais semicristalinos podem causar a restrição de movimento da fase amorfa, produzindo um efeito semelhante ao do prolongamento da transição vítrea (Struik, 1987).

Porém, considerando que a matéria prima para cada amostra é homogênea, a parte interna do tubo Brastubo teve um comportamento de forma semelhante aos demais. Como a diferença é muito pequena, e nenhum dos demais ensaios identificou possíveis alterações do material, podemos atribuir este comportamento a memória térmica do material.

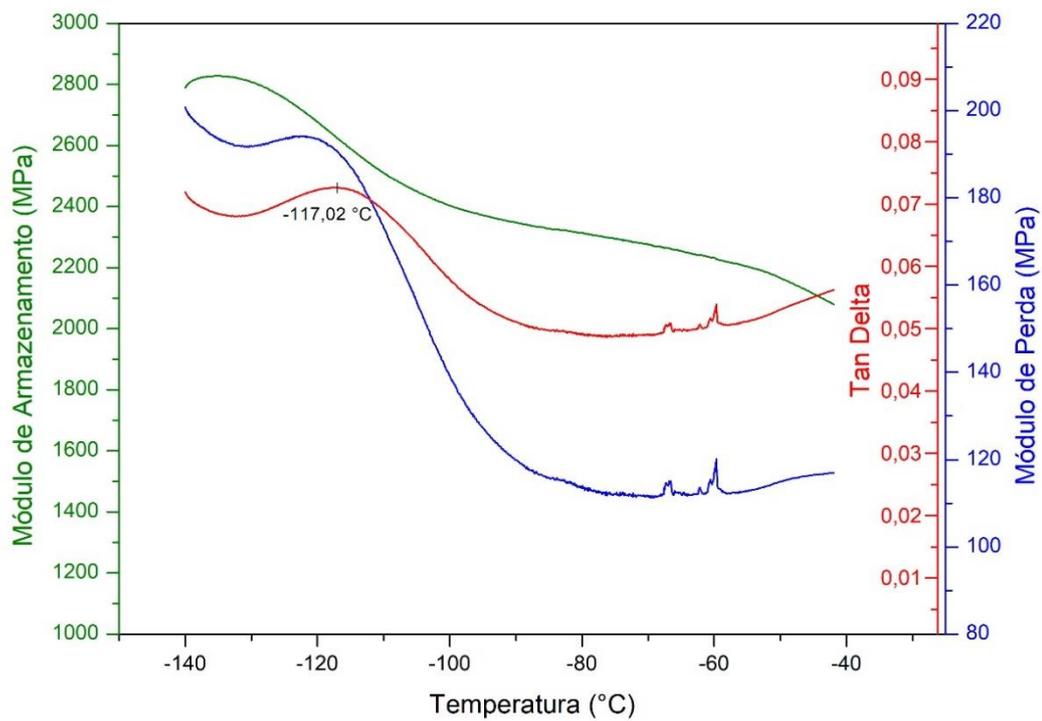


Figura 26 - Gráfico da resposta da parte interna da amostra Tigre ao ensaio de DMA. Fonte: Autor.

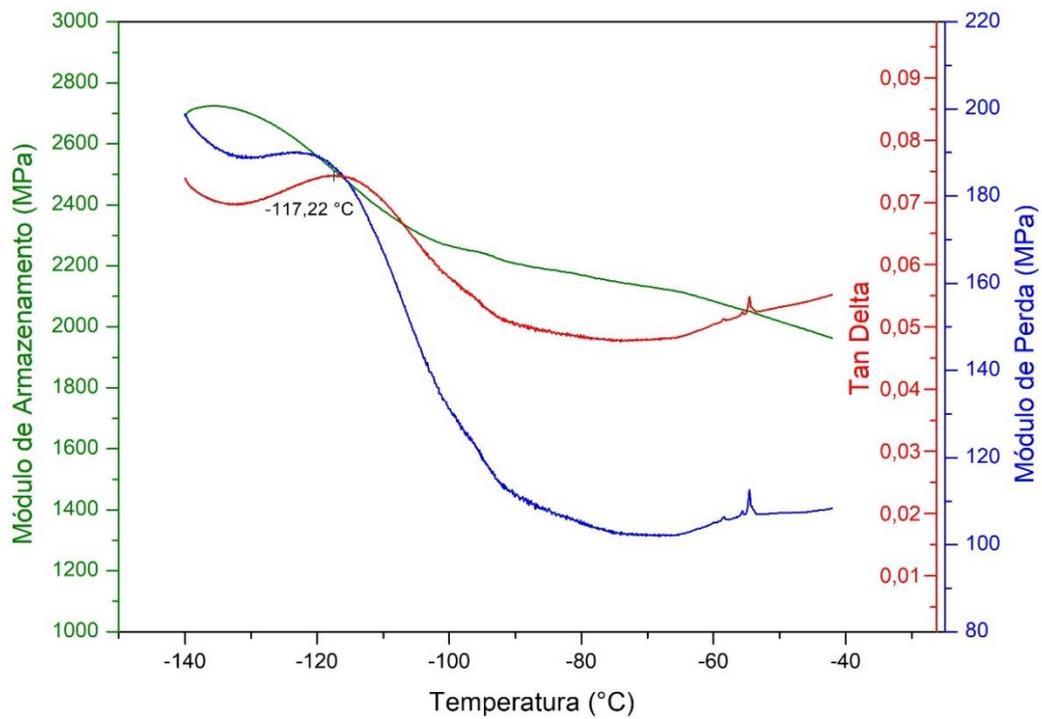


Figura 27 - Gráfico da resposta da parte externa da amostra Tigre ao ensaio de DMA. Fonte: Autor.

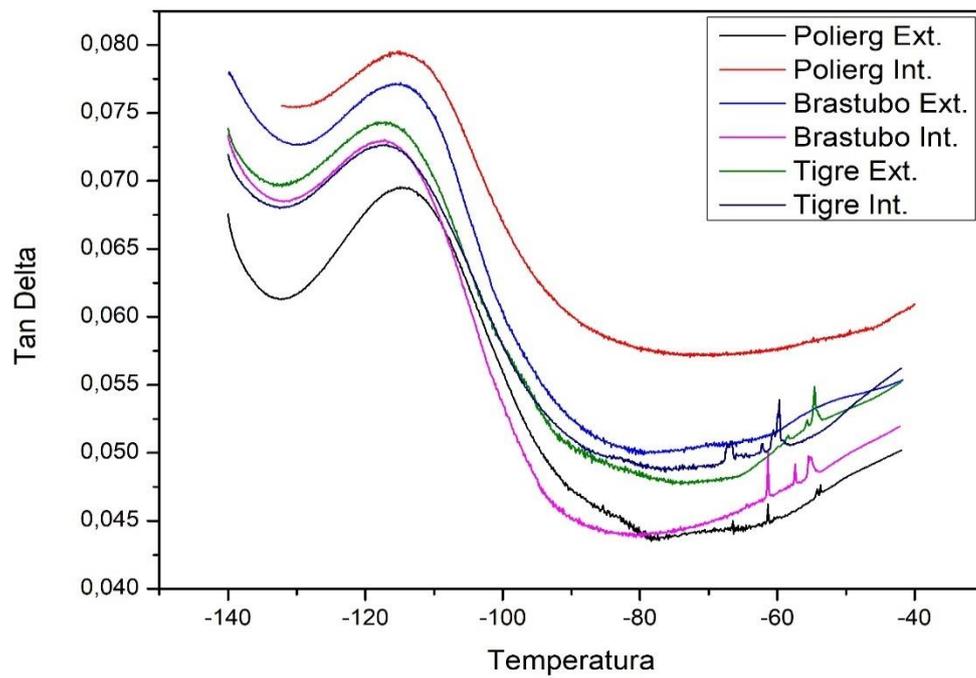


Figura 28 - Comparativo do comportamento das curvas $\tan \delta$ das amostras. Fonte: Autor.

4.6. Temperatura de Fusão

A seguir, na Figura 29, é apresentado um gráfico demonstrativo de como foram realizadas as análises gráficas nos ensaios de DSC, determinando a temperatura de início, temperatura de fusão, temperatura final e energia de fusão das amostras.

O comportamento das amostras foi de acordo com aqueles encontrados na literatura. Apenas o polietileno do tubo Tigre apresentou um pico secundário na fase onde o material possui a maior taxa de absorção de energia, conforme Figura 30.

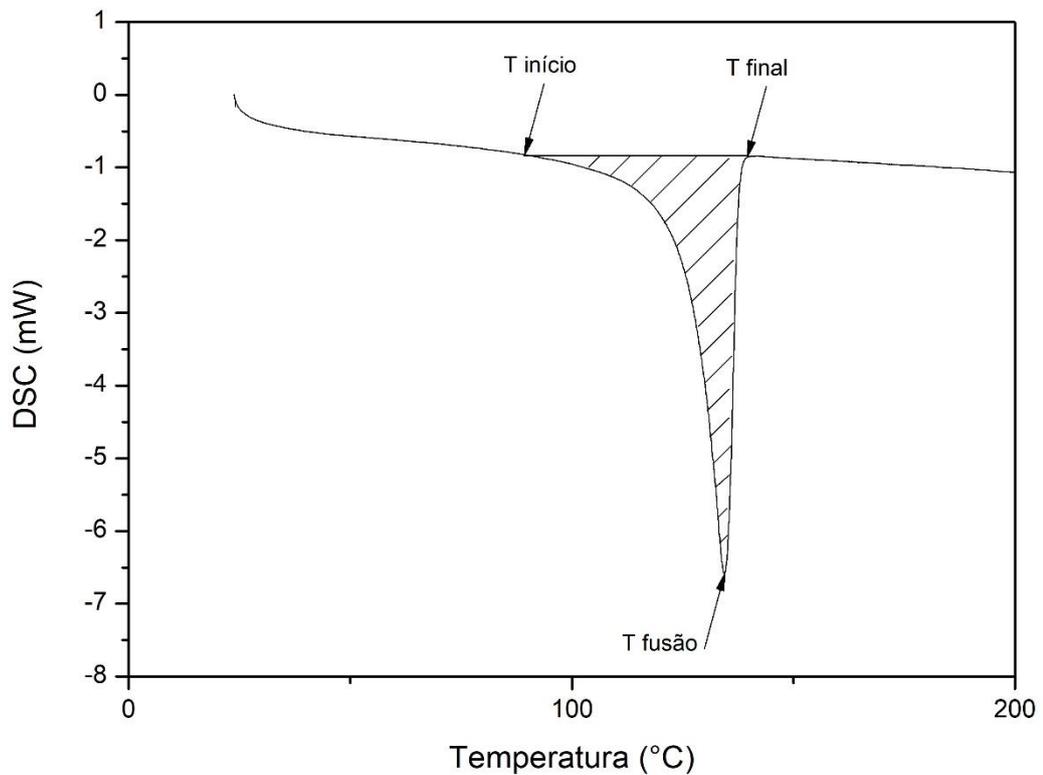


Figura 29 - Análise gráfica realizada nas amostras de polietileno. Fonte: Autor.

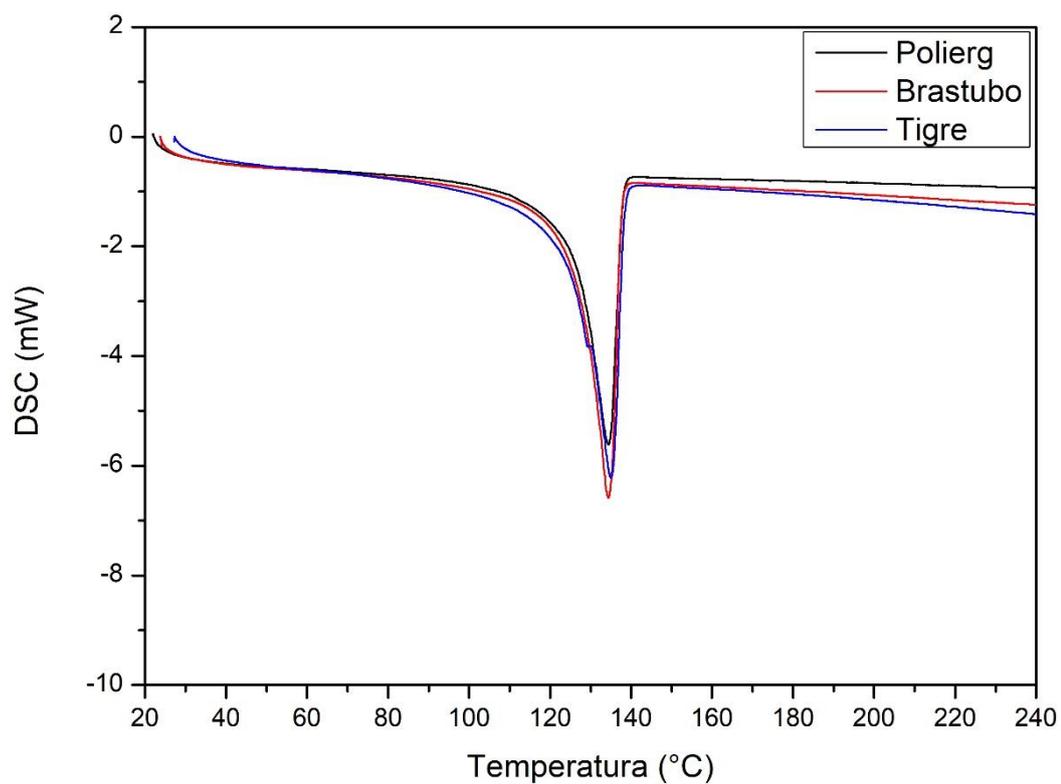


Figura 30 - Gráfico obtido por DSC para determinação da temperatura de fusão das amostras. Fonte: autor.

Tabela 15 - Propriedades térmicas extraídas pelo ensaio de DSC. Fonte: Autor.

Amostra	Polierg	Brastubo	Tigre
Energia de Fusão (J/g)	51,062	55,852	54,756
Temp. Onset (°C)	88,49	91,41	91,29
Temp. Fusão (°C)	134,5	134,5	135,1
Temp. Endset (°C)	139,8	139,4	140,2

4.7. Termogravimetria (Tg)

A Figura 31 apresenta o gráfico com os resultados da TG para as três amostras. O comportamento observado foi semelhante para todas as amostras. É possível notar que toda perda de massa ocorre em uma etapa, a partir de 405 °C, não indicando a presença de solventes ou qualquer componente volátil. Conforme apresentado no item 2.2.1 Envelhecimento Químico, o comportamento de uma reação ou degradação química obedece um modelo $f(\alpha)$. Neste caso, o modelo foi igual para todas amostras, indicando que não há modificações na sua morfologia ou estrutura química.

Notamos por outro lado uma massa residual de cerca de 2 % imediatamente após a estabilização do processo de perda de massa. Para resistir aos raios UV por um período de exposição de até 6 meses, os fabricantes incluem no composto do polietileno uma pequena quantidade de negro de fumo. Conforme Danieletto, 2014, um dos mais efetivos filtros de luz para as poliolefinas é o negro de fumo, onde empiricamente constatou-se que a quantidade de 2 a 3 % finamente dispersos em sua matriz aumenta de forma significativa a vida útil do polímero exposto ao sol. Quantidades menores que

2 % diminuem bastante a sua eficiência, e quantidades maiores que 3 % não provocam melhorias significativas.

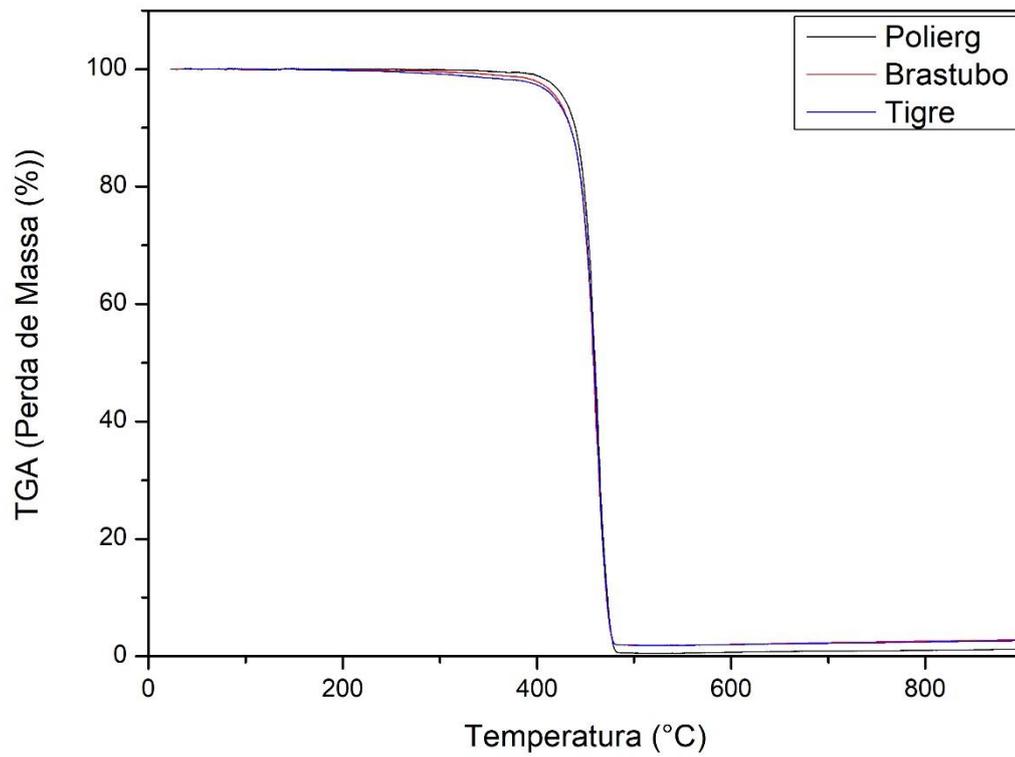


Figura 31 - Gráfico de Termogravimetria para determinação das transformações do material das amostras em função da temperatura. Fonte: autor.

5. Conclusões

Os resultados dos ensaios demonstram que os tubos não apresentam variações além da faixa de aceitação em suas propriedades, apontando que os tubos em operação possuem um desempenho semelhante àquele de um tubo novo.

A determinação de vida remanescente de um tubo de polietileno baseia-se principalmente na Tensão de Longa Duração, obtida por ensaios mecânicos semelhantes aos da construção da Curva de Regressão do material. Porém, para tubulações em operação, nem sempre é possível extrair material suficiente para conduzir estes testes de forma a determinar a vida remanescente de um determinado trecho de ramal.

Os ensaios realizados de acordo com a NBR 14462-2 comprovaram que as propriedades dos tubos de polietileno após 6 e 12 anos em operação não sofreram alterações significativas, sendo aprovados com os mesmos critérios utilizados para tubulações novas.

Estes resultados, bem como os resultados e discussões encontrados em pesquisas bibliográficas indicaram que de forma qualitativa é possível mensurar e acompanhar a evolução das propriedades físicas e mecânicas de tubos de polietileno em uso por alguns dos ensaios propostos na NBR 14462-2. A vantagem em relação aos métodos convencionais para predição da vida útil é que, em sua maioria, é necessário apenas uma pequena amostra de material.

Com base na consulta bibliográfica e na influência que as possíveis modificações no material causam nos resultados, os ensaios que demonstraram maior importância para a caracterização do polietileno foram:

- Ensaio de alongamento à ruptura;
- Índice de Fluidez (MFI);
- DMA;

Neste sentido, supondo que o comportamento mecânico seja diretamente proporcional às propriedades físicas do material, isto é, a evolução do comportamento mecânico do material é uma resposta em função do estado da sua conservação das propriedades físicas e químicas, a vida remanescente pode ser determinada pelos ensaios realizados neste trabalho, desde que seja traçada a curva de regressão para cada uma destas propriedades.

Ainda, considerando o alto custo de implantação de redes de distribuição de gás natural, bem como as grandes consequências financeiras, de segurança e de atendimento ao cliente em uma eventual intervenção por falha do material, é válido ressaltar que para realizar o conjunto de ensaios deste trabalho o custo foi equivalente

ao valor comercial de 60 metros lineares de tubulação (apenas o material), ou equivalente a 15 metros de implantação do ramal (apenas o serviço). Nesta ótica, empresas distribuidoras de gás canalizado possuem centenas de quilômetros de tubulações implantadas, porém pouca ou nenhuma atenção é dada à gestão da integridade destes dutos.

Referências

- A. Frank, G. P. (2009). Prediction of the remaining lifetime of polyethylene pipes after up to 30 years in use. *Polymer Testing*, 737 - 745.
- ABNT NBR 14462-1. (2016). *Sistemas de tubulações plásticas para o suprimento de gases combustíveis - Polietileno (PE) - Parte 1: Generalidades*. Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ABPE. (2013). *Manual de Boas Práticas*. Associação Brasileira de Tubos Poliolefinicos e Sistemas.
- Alimi, L. e. (2013). Short-term HDPE Pipe Degradation Upon Exposure to Aggressive Environments. *Matériaux & Techniques*, 701-708.
- Barker, M. B. (1983). The performance and causes of failure of polyethylene pipes subjected to constant and fluctuating internal pressure loadings. *Journal of Materials Science*, 1095-1118.
- Boros, S. (2010). Long-Term Hydrostatic Strength and Design of Thermoplastic Piping Compounds. *Journal of ASTM International*, Vol. 8, No. 9.
- C. Wan, C. L.-W. (2008). Determining Melt Flow Index On-Line Using a Helical Barrel Rheometer.
- Cassu, S. N., & Felisberti, M. I. (2005). Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas. *Quim. Nova*, 255-263.
- Chrissafis, K. (2009). Kinetics of Thermal Degradation of Polymers: Complementary use of isoconversional and model-fitting methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 273-283.
- Danieletto, J. R. (2014). *Manual de Tubulações de Polietileno e Polipropileno*. São Paulo: Linha Aberta.
- Einar Grann-Meyer. (2005). *Polyethylene Pipes in Applied Engineering*. Bruxelas: Total Petrochemicals.
- Eric M. Hoàng, D. L. (2008). Lifetime prediction of a blue PE100 water pipe. *Polymer Degradation and Stability*, 1496–1503.
- Exova. (2009). *Regression Analysis According to ISO 9080 of the PE Pipe Grade GP100OR*.
- Exova. (2013). *Determination of the Long-Term Hydrostatic Strength: ISO 9080:2003-evaluation of the orange PE pipe grade GP100ORXP from Braskem S.A.*
- Hibbeler, R. C. (2004). *Resistência dos Materiais*. São Paulo, SP: Prentice Hall.
- Institute Plastics Pipe. (2017). *Technical Report 7 - Policies and Procedures for Developing Hydrostatic Design Basis (HDB), Hydrostatic Design Stresses (HDS), Pressure Design Basis (PDB), Strength Design Basis (SDB), Minimum Required Strength (MRS) Ratings, and Others*. Texas: www.plasticpipe.org.
- ISO 12162. (2009). *Thermoplastics materials for pipes and fittings for pressure applications - Classification, designation and design coefficient*.
- Lorandi, N. P. (2016). Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. *Scientia cum Industria*, 48-60.

- Maria, R. e. (2011). Monitoring the Influence of Different Weathering Conditions on Polyethylene Pipes by IR-microscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 1901-1910.
- Peacock, A. J. (2000). *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications*. New York: Marcel Dekker.
- Pereira, T. M. (2014). Efeito dos Solventes Orgânicos sobre o Comportamento Físico-Químico do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Polipropileno (PP). *Polímeros*, 300-306.
- Plastic Pipe Institute. (2012). *Handbook of Polyethylene Pipe*. Washington, DC: www.plasticpipe.org.
- Plastics Pipe Institute. (2005). *Technical Report 7 - Nature of Hydrostatic Stress Rupture Curves*. Washington, DC: <http://www.plasticpipe.org>.
- Plastics Pipe Institute. (2013). Polyethylene Piping Distribution Systems for Components of Liquid Petroleum Gases. 7.
- Plastics Pipe Institute. (2017). *Technical Report 3 - Policies and Procedures for Developing Hydrostatic Design Basis (HDB), Hydrostatic Design Stresses (HDS), Pressure Design Basis (PDB), Strength Design Basis (SDB), Minimum Required Strength (MRS) Ratings, and More*. Texas: www.plasticpipe.org.
- Shenoy, A. V., & Saini, D. R. (1986). Melt Flow Index: More Than Just A Quality Control Rheological Parameter. Part I. *Advances in Polymer Technology*, 1-58.
- Struik, L. C. (1989). Mechanical behaviour and physical ageing of semi-crystalline polymers: 4. *Polymer*, 815-830.
- Susan M. Mitroka, T. D. (2013). Reaction mechanism for oxidation and degradation of high density polyethylene in chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, 1369-1377.
- Terselius, B. e. (1982). Structure and Morphology of Thermally Oxidized High Density Polyethylene Pipes. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 22, 422-431.
- Torres, A. A. (2010). Avaliação do Efeito de um Óleo Parafínico sobre o Comportamento Físico-Químico de Tubulações de Polietileno de Alta Densidade. *Polímeros*, 331-338.
- William D. Callister, J. e. (2012). *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro, RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.

Apêndice A – Certificados de Qualidade de Fabricação dos Tubos



ENSAIOS DURANTE A FABRICAÇÃO - Nº remessa 122

TUBO DE POLIETILENO - PE 100 - DE 160 x 14,6 mm - SDR 11
 ENSAIOS: - Segundo NT-0377
 Lote: 32754 - 20505 / Código - 10073375

Propriedades	Nº corpo prova	Requisitos	Valor Encontrado		Situação	
			Mínimo	Máximo	Conforme	Nã. Confe
1. Índice de Fluidez do composto	3	Valor nominal inferior a 1,2 g/10min	0.278	0.279	X	
2. Índice de Fluidez do tubo	3	O incremento à fluidez do tubo < 10 % do valor do Índice do composto, que gerou o mesmo	6.47	8.24	X	
3. Massa Específica do composto	3	Superior a 0,930 g/cm³	0.949	0.949	X	
4. Massa específica do tubo	3	A diferença entre os valores da massa específica do composto e tubo, deve ser inferior a ± 0,005 g/cm³	0.004	0.004	X	
5. Retração Circunferencial	—	Conforme especificação	160.20	160.60	X	

Propriedades	Nº corpo prova	Requisitos	Valor Encontrado
6. Dimensões	—	Conf. carta controle - extrusão	Conforme especificação
7. Visual	—	Conf. ficha técnica da qualidade	Conforme especificação
8. Estabilidade Dimensional	—	Conf. carta controle - extrusão	Conforme especificação
9. Resistência à Pressão Hidrostática a 80 ° C	3	Resistir a $\sigma = 5,5$ MPa por 165 horas	Conforme especificação
10. Resistência à Pressão Hidrostática a 20 ° C	3	Resistir a $\sigma = 12,4$ MPa por 100 horas	Conforme especificação
11. Resistência à Pressão Hidrostática a 80 ° C	3	Resistir a $\sigma = 5,0$ MPa por 1000 horas	Conforme especificação

Matéria Prima:- Lote 32754 - ELTEX TUB 125 - SOLVAY

As amostras analisadas atendem aos requisitos da especificação: NT-0377

CONCLUSÃO

Recomendações: **LOTE:-** APROVADO
TOTAL:- BARRAS COM 12 METROS CADA
DATA
PRODUÇÃO:- 05/05/2002 - 07/05/2002
CLIENTE:- CIA DE GÁS DO ESTADO DE MATO GROSSO SO SUL
NOTAS FISCAIS: 250883 / 250885 / 250887 / 250888 / 250892 / 251160

Responsável:
 Laboratório

Eng.º Luiz Carlos Filippini

- 24 / 06 / 2002

Figura 32 - Certificado de Qualidade do Tubo Tigre. Fonte: Fabricante Tigre.

POLIERG		CERTIFICADO DE QUALIDADE						
Fabricante								
POLIERG INDUSTRIA E COMERCIO LTDA CNPJ: 45.010.717/0001-92					Endereço: rua Aumverde, 1455 - Vila Carioca Tel.: 11-2219-7700			
Ciente								
SOLICITANTE: CIA DE GAS DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL ENDEREÇO: AV MINISTRO JOÃO ARINOS 2138 TIRADENTES CAMPO GRANDE MS								
PRODUTO: TUBO PEAD 110 X 10.0 PE 100 SDR 11 GAS			PEDIDO 113.639			COD.: 3.35.002.0087		
QUANTIDADE: 3000 M			CÓDIGO RASTREABILIDADE: 03 20 15			NORMA UTILIZADA: NBR 14462		
PROCEDIMENTO E INSTRUÇÃO DE TRABALHO: PL-06.01								
Matéria - Prima								
FORNECEDOR: BRASKEM CÓDIGO: GP 100 GRXP LOTE: RSG06X065 E								
Ensaio no Composto								
ENSAIO	ESPECIFICAÇÃO	DATA AMOSTRA	DATA INICIO	Nº CORPOS	VALORES		DATA TERMINO	RESULTADO
					MIN.	MAX		
Índice de Flúez	0.24 gr/10ml±20%	03/02/16	03/02/16	3	0.25	0.26	03/02/16	OK
Densidade	0.949 g/cm³±0.003	03/02/16	03/02/16	3	0.947	0.947	03/02/16	OK
Dispersão de pigmentos	conforme norma	03/02/16	03/02/16	3	aprovado		03/02/16	OK
Ensaio no Produto								
ENSAIO	ESPECIFICAÇÃO	DATA AMOSTRA	DATA INICIO	Nº CORPOS	VALORES		DATA TERMINO	RESULTADO
					MIN.	MAX		
Índice de Flúez	0.24 gr/10ml±20%	18/05/16	18/05/16	3	0.22	0.24	23/05/16	OK
Densidade	0.949 g/cm³±0.003	18/05/16	23/05/16	3	0.947	0.948	23/05/16	OK
Estabilidade Dimensional	Max 3%	18/05/16	23/05/16	3	1.2	1.5	23/05/16	OK
Taxa de CRT	max 30 Min	18/05/16	23/05/16	3	48 Min	50 Min	23/05/16	OK
Retração Circunferencial	conforme norma	18/05/16	05/05/16	3	OK	OK	05/05/16	OK
Resist. à Pressão Hidrostática à 20°C	100 horas	18/05/16	20/05/16	2	2.68 Mpa	2.68 Mpa	25/05/16	OK
Resist. à Pressão Hidrostática à 80°C	165 horas	18/05/16	19/05/16	3	1.1 Mpa	1.1 Mpa	27/05/16	OK
Resist. à Pressão Hidrostática à 80°C	165 horas	18/05/16	19/05/16	3	1.1 Mpa	1.1 Mpa	27/05/16	OK
Aspecto visual a cor	conforme norma	18/05/16	18/05/16	100%	OK	OK	18/05/16	OK
Verificação das Dimensões	conforme norma	18/05/16	18/05/16	100%	OK	OK	18/05/16	OK
Marcação	ESPECIFICAÇÃO	18/05/16	23/05/16	3	978%	1012%	23/05/16	OK
Abrastamento	ma 15.0 Mpa	18/05/16	23/05/16	3	25.8 Mpa	26.1 Mpa	23/05/16	OK
Ruptura no Tracão	1000 horas	18/05/16	19/05/16	3	1.0 Mpa	1.0 Mpa	30/06/16	OK
Resist. à Pressão Hidrostática 80°C	1000 horas	18/05/16	19/05/16	3	1.0 Mpa	1.0 Mpa	30/06/16	OK
Conclusão								
LOTE LIBERADO PARA ENTREGA								
Responsável								
José Orlando Mendes Rocha (Lider de Controle de Qualidade)				assinatura: JOSE O. M. ROCHA		Data: 30/06/16		
POLIERG IND. COM. LTDA								
A reprodução deste relatório deve ser realizada na íntegra e com a aprovação do solicitante.								

Figura 34 - Certificado de Qualidade do Tubo Polierg. Fonte: Fabricante Polierg.