COMPORTAMENTO E APLICAÇÕES DE MATERIAIS PLÁSTICOS: RESISTÊNCIA TERMOXIDATIVA DO POLIETILENO PARA TUBAGEM TERMOPLÁSTICA

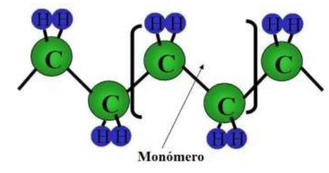
Luis E. Pimentel Real[1]

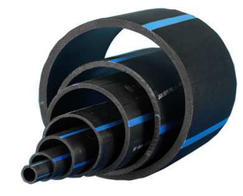
[1]Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Departamento de Materiais, Núcleo de Materiais Orgânicos

Av. do Brasil, 1700-066 Lisboa, Portugal

luis.pimentel@lnec.pt





1. INTRODUÇAO

O polietileno de alta densidade (PEAD) é o polímero com as propriedades mais adequadas ao fabrico de tubagem para canalizações de água e gás natural. Para estas aplicações, há que assegurar a estabilidade termoxidativa do polietileno, pois a degradação termooxidativa diminui a regularidade da estrutura química do polímero, mediante rotura das cadeias poliméricas, através da criação de ramificações e por reticulação das moléculas do polímero, diminuindo a cristalinidade e, consequentemente, diminuindo também os valores das propriedades mecânicas do polímero.

O grau de estabilidade termoxidativa do PEAD é influenciado pelo grau de envelhecimento, qualidade do fabrico, teor de aditivos antioxidantes e presença de reciclados.

Fig. 1 - equipamento DSC

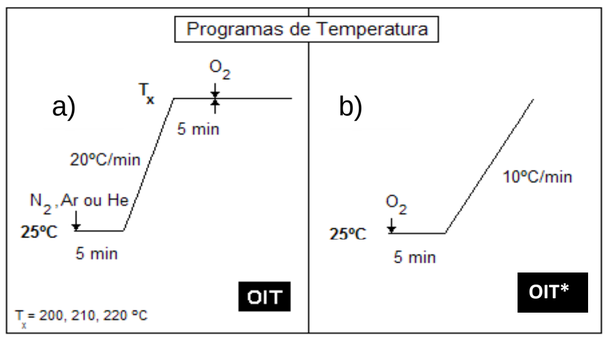


Fig. 2 - Programas de temperatura: a) OIT; b) OIT*

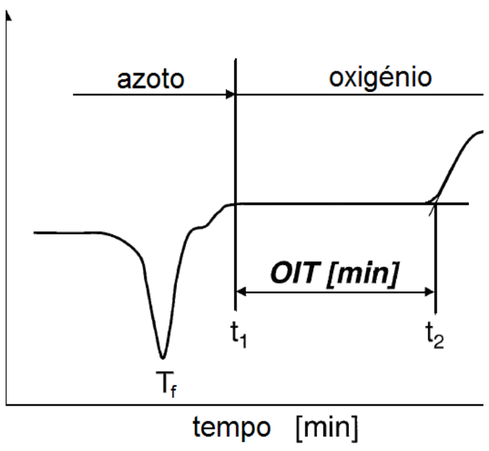


Fig. 3 a) termograma de OIT por DSC

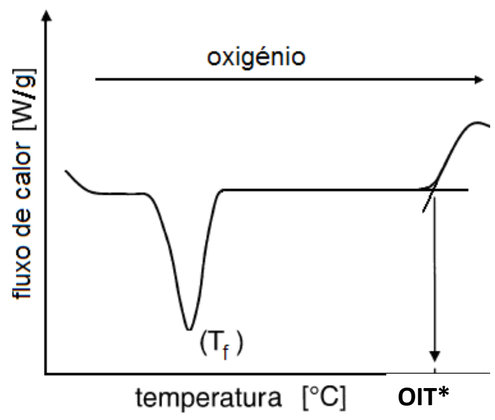


Fig. 3 b) Termograma de OIT* por DSC

2. METODOLOGIA

A determinação da estabilidade termoxidativa faz-se por calorimetria diferencial de varrimento (DSC, fig. 1), através de dois parâmetros distintos [1]: o tempo de indução à oxidação (OIT estático, figuras. 2a e 3a), ao qual corresponde um método mais lento e menos económico, e a temperatura de indução à oxidação (OIT dinâmico, figuras 2b e 3b), que é determinado de forma rápido e expedita, portanto também mais económica. Porém, as normas de produto [2, 3] dão preferência para o 1º destes métodos [4], estabelecendo um requisito mínimo de OIT > 20 min a 200ºC, com o objetivo de garantir que a tubagem resiste à oxidação durante o processo de fabrico e durante o seu tempo de utilização em serviço [5].

Neste trabalho, desenvolveu-se um modelo matemático para a correlação entre os dois métodos e confirmou-se a respetiva fiabilidade, mediante determinação da incerteza, análise residual, comparação dos valores estimados pela correlação com valores determinados experimentalmente e outros existentes na literatura. Por fim determinou-se a energia de ativação da reação de oxidação e, a partir deste valor, determinou-se o tempo de vida útil de cada tipo de polietileno à temperatura normal de serviço.

3. RESULTADOS

Utilizando cerca de 30 tipos diferentes de PEAD, disponíveis no mercado para o fabrico de tubagem, determinaram-se ambos os parâmetros (OIT e OIT*). Estabeleceu-se uma correlação para cada temperatura isotérmica de determinação do OIT (200, 210 e 220ºC). Os resultados são bem ajustados por intermédio de um polinómio de grau 2 (fig. 4). Fez-se uma análise residual aos ajustes (fig. 5) e determinou-se a incerteza da regressão, utilizando o método matricial calculou-se a matriz de variâncias e covariâncias. A incerteza média obtida foi de 17%, 12% e 14%, para cada uma das temperaturas de 200, 210 e 220ºC, respetivamente.

Assumindo para o início da reação de oxidação uma reação de ordem zero, pode assumir-se a lei de Arrhenius (eq. 1):

$$\ln\left(\frac{1}{OIT}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT}, (eq.1)$$

o que permite obter uma representação gráfica de *ln (OIT^{-1})* em função de *1/T*, e consequentemente determinar a energia de ativação (E_a) da reação de oxidação para cada tipo de PE (Quadro 1). A partir desta mesma expressão e conhecendo a E_a, pode-se determinar-se, por extrapolação, o tempo de oxidação para a temperatura de serviço.

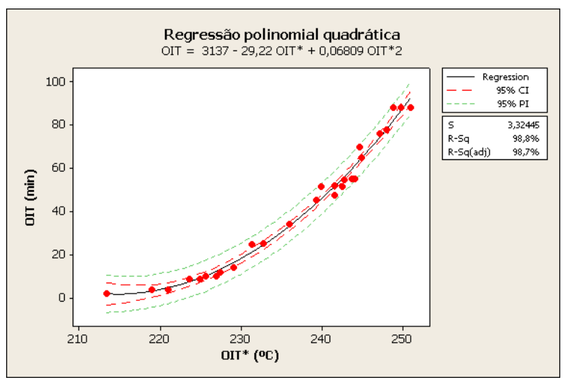


Figura 4: relação entre os parâmetros OIT estático e dinâmico à temperatura de 200ºC (incerteza média expandida (95%): 17%)

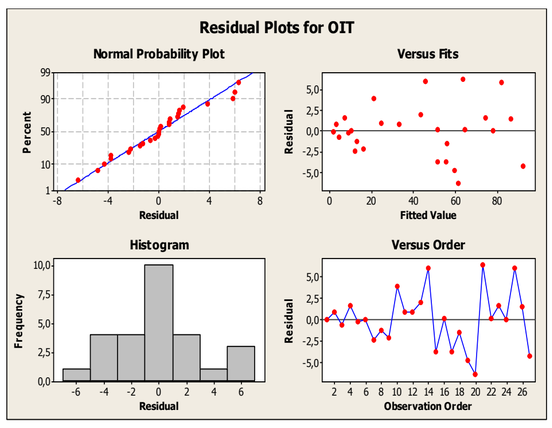


Figura 5: Gráficos da análise de valores residuais da regressão

Quadro 1: Energias de ativação calculadas e respetivas incertezas

PE	Ea, kJ/mol	$U_{95\%}$, kJ/mol	PE	Ea, kJ/mol	$U_{95\%}$, kJ/mol
9	156	11	**19**	180	5
10	163	28	**20**	183	15
13	162	12	**21**	175	14
14	179	8	**22**	185	2
15	181	12	**23**	168	3
16	178	4	**24**	178	6
17	180	5	**25**	177	15
18	175	21	**26**	167	7

Quadro 2: Comparação entre os valores experimental e estimado para um PE desconhecido

Temperatura isotérmica, ºC	$OIT^{experimental}$, min	$OIT^{estimado}$, min
220 ± 1	7 ± 3	6 ± 1
210 ± 1	18 ± 1	17 ± 3
200 ± 1	45 ± 3	44 ± 4

Quadro 3: Comparação entre os valores experimental e estimado para o PE 19

T, ºC	$OIT^{experimental}$, min	$OIT^{estimado}$, min
215	14 ± 2	13,4 ± 0,3
225	5 ± 1	5,5 ± 0,1

4. CONCLUSÕES

O modelo matemático desenvolvido mostrou-se eficaz e fiável. O modelo matricial desenvolvido também é fiável e tem a vantagem de se poder aplicar a outro tipo de funções. Os valores determinados experimentalmente corroboram os valores estimados pelas correlações (Quadros 2 e 3).

Os valores calculados para a energia de ativação da reação de oxidação são consistentes com os valores da literatura [6]. Porém, os valores do tempo de vida nas condições de serviço, calculados a partir de Ea, por extrapolação, usando a eq. 1, são enormes (vários milhares de anos), bastante acima do tempo de vida útil normalmente estimado (entre 50 e 100 anos), pelo que se conclui que este método não permite determinar o tempo de vida da tubagem, provavelmente devido a curvatura da regressão a gamas de temperatura mais baixas e pelà ocorrência de outros fatores que também contribuem para a degradação e falha.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ISO 11357 Plastics -- Differential scanning calorimetry (DSC) -- Part 1 (2009): General principles; Part 6 (2008): Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT)

[2] EN 12201:2003 Plastics piping systems for water supply - Polyethylene (PE) - Part 1: General; Part 2: Pipes

[3] EN 1555:2010 Plastics piping systems for the supply of gaseous fuels - Polyethylene (PE) – Part 1: General; Part 2: Pipes

[4] EN 728:1997 Plastics piping and ducting systems -Polyolefin pipes and fittings - Determination of oxidation induction time

[5] Gedde J., Jansson J. F., "Determination of Thermal oxidation of HDPE pipes using differential scanning calorimetry"; Polymer Testing, Vol. 1, Issue 4, , 1980, p. 303-312

[6] Peterson, J. D.;, Vyazovkin,S., Wight, C. A. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene), Macromol. Chem. Phys. 202, p.775–784, 2001