

EFEITO DO ENVELHECIMENTO DA POLIAMIDA11 EM PETRÓLEO SOBRE AS
PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS

Carlos Eduardo Rodrigues de Menezes Bispo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof.^a Marysilvia Ferreira Costa, D.Sc.

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL.

MAIO DE 2008

BISPO, CARLOS EDUARDO

Efeito do envelhecimento da poliamida 11
em petróleo sobre as propriedades térmicas e
mecânicas [Rio de Janeiro] 2008

X, 47 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc
Engenharia Metalurgia e de Materiais, 2008)

Dissertação - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, COPPE

1. Hidrólise da poliamida 11

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedico este trabalho à memória do meu pai
José Carlos Bispo
Por todo esforço e dedicação

Minha homenagem e gratidão

AGRADECIMENTOS

A Deus por possibilitar mais uma conquista e por sempre me guiar pelos caminhos corretos.

A mulher da minha vida, Taíse, pelo amor, carinho, conselhos, companheirismo. Obrigado por tudo de bom que você faz por mim.

Aos meus pais, que sempre acreditaram que a educação é à base de tudo, e por todo amor e apoio durante todas as etapas da minha vida.

Ao Rodrigo de Oliveira Lage, que me acompanhou nesta aventura, sua participação foi fundamental para realização deste trabalho.

A professora Marysilvia Ferreira, por toda paciência demonstrada nesse trabalho e por acreditar que eu poderia terminá-lo.

Aos professores Luis Cláudio Mendes, e Marcos Lopes, que possibilitaram a oportunidade de trabalhar nos laboratórios do IMA, e pelas excelentes aulas e sugestões.

Aos colegas de trabalho do LabPol que ajudaram com importantes trocas de informações.

A Arkema que forneceu a poliamida utilizada neste trabalho.

A CAPES pela oportunidade oferecida para o meu desenvolvimento técnico-científico e pelo apoio financeiro através de bolsa de estudos.

E todos que me incentivaram, e de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo de Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EFEITO DO ENVELHECIMENTO DA POLIAMIDA11 EM PETRÓLEO SOBRE AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS

Carlos Eduardo Rodrigues de Menezes Bispo

Maio/2008

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste estudo, a poliamida 11 (M-BESN O P20 TL, ARKEMA) foi envelhecida com petróleo fornecido pela PETROBRAS (densidade °API 25,3). Foram utilizadas duas faixas de temperaturas diferentes: 90°C e 110°C com diferentes tempos de envelhecimento. Este envelhecimento foi realizado num sistema em que foi fabricado para não haver presença de oxigênio para poder avaliar somente o efeito da hidrólise. As análises de difração de raios-X (DRX) mostram a formação de duas novas estruturas a partir de 15 dias de envelhecimento para as duas faixas de temperatura. A hidrólise afeta o grau de cristalinidade da poliamida 11 devido ao efeito da água e das altas temperaturas, isto foi observado através do calorímetro de exploração diferencial (DSC) e também pelas análises de DRX, onde foram calculados os graus de cristalinidade. Através da cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) observou-se uma diminuição do peso molecular das cadeias de poliamida 11 devido o efeito da hidrólise. Os ensaios mecânicos de tração mostram que quanto maior a faixa de temperatura, maior a fragilidade do material, levando-os a quebra.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

AGEING'S EFFECT OF POLYAMIDE 11 USING OIL ON THE THERMALS AND MECHANICALS PROPRIETIES

Carlos Eduardo Rodrigues de Menezes Bispo

May/2008

Advisors: Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgic and materials engineering

In this study, the polyamide 11 (M-BESN P20 TL, ARKEMA) was aged with oil supplied by PETROBRAS (density API 25,3). Two different bands of temperature were used: 90° C and 110 ° C with different times of aging. This aging was done in the system where it was manufactured in order not to have oxygen presence and to be able to evaluate only the effect of hydrolysis. The diffraction x-ray analysis (DRX) shows two new structures formation from 15 days of aging for the two bands of temperature. Hydrolysis affects the crystallinity degree of the polyamide 11 due the effect of the water and high temperatures. This was observed through the differential scanning calorimetry (DSC) and also by the DRX analyze, where the cristalinity degrees were calculated. Through the Size Exclusion Chromatography (SEC) a molecular weight reduction of the poliamida 11 chains was observed due the effect of hydrolysis. The mechanical traction tests show that higher is the temperature band, greater is the fragility of the material, leading them to break.

ÍNDICE

I - LISTA DE FIGURAS.....	viii
II - LISTA DE TABELAS	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Dutos flexíveis.....	2
2.2. Risers flexíveis.....	3
2.3. Poliamidas	4
2.3.1 Síntese e estruturas.....	5
2.3.2.Características	7
2.4.Poliamida 11	11
2.4.1. Estrutura Cristalina	11
2.4.2 Degradação da poliamida 11.....	14
3. MATERIAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	23
3.2.Envelhecimento do material	23
3.3.Caracterizações do material.....	23
3.3.1.Caracterização da estrutura cristalina	23
3.3.2. Calorimetria Diferencial de varredura	24
3.3.3. Ensaios de tração	25
4.RESULTADOS	26
4.1. Caracterização da estrutura cristalina	26
4.2. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).....	29
4.3. Calorimetria Diferencial de Varredura:	31
4.4. Ensaios de tração:	37
5.CONCLUSÕES.....	44
6.SUGESTÕES	45
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	46

I - LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Unidade flutuante e seus dutos flexíveis	1
Figura 2: Seção de risers utilizado no transporte de petróleo.....	2
Figura 3: Exemplo de configuração com flowlines e risers.....	3
Figura 4: Tipo de linha flexível.....	3
Figura 5: Absorção de água nas poliamidas em função do numero de grupos metilenos.....	9
Figura 6: Curvas de ganho de massa percentual em água e óleo para a poliamida 11 em função do tempo.	10
Figura 7: Estrutura da PA-11.....	11
Figura 8: Representação da célula da poliamida 11	12
Figura 9: Diagrama relacionado à estrutura cristalina as condições de processamento da poliamida	13
Figura 10 : Difratoograma em função do tempo de envelhecimento.....	13
Figura 11: Difração de raios-x para filmes de poliamida 11 (forma cristalina pseudo-hexagonal estirada em diferentes temperaturas).	14
Figura 12: Variação de massa molecular em função de pH e da temperatura	15
Figura 13: Variação de massa da PA-11 hidrolisada com variação de pH e temperatura.	16
Figura 14: Evolução do peso molecular médio de amostras da PA-11.....	18
Figura 15: Variação de peso molecular em função de tempo de envelhecimento para diversas faixas de temperatura.....	19
Figura 16: Variação de taxa de absorção do material para diferentes temperaturas ..	22
Figura 17: Garra da máquina de tração com corpo de prova e extensometro.....	25
Figura 18 Comparação dos difratogramas da PA-11 em função do tempo de envelhecimento em petróleo a 90°C.....	26
Figura 19: Comparação dos difratogramas da PA-11 em função do tempo de envelhecimento em petróleo a 110°C.....	29
Figura 20: Evolução dos valores de $\beta_{1/2}$ em função do tempo de envelhecimento.	28

Figura 21: Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (material não envelhecido) para temperaturas de 90°C.....	32
Figura 22: Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (15 dias) para temperaturas de 90°C.....	33
Figura 23: Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (30 dias) para temperaturas de 90°C.....	33
Figura 24: Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (45 dias) para temperaturas de.....	34
Figura 25: Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (60 dias) para temperaturas de 90°C.....	34
Figura 26: Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (7 dias) para temperaturas de 110°C.....	36
Figura 27: Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (15 dias) para temperaturas de 110°C.....	36
Figura 28: Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (30 dias) para temperaturas de 110°C.....	37
Figura 29: Gráfico de Tensão x Deformação para a PA-11 a 90°C com taxa de carregamento 5 mm/min.....	38
Figura 30: Gráfico de Tensão x Deformação para a PA-11 a 90°C com taxa de carregamento 50 mm/min.....	38
Figura 31: Gráfico de Tensão x Deformação para a PA-11 a 90°C com taxa de carregamento 500 mm/min.....	39
Figura 32: Gráfico de Tensão x Deformação para a PA-11 a 110°C com taxa de carregamento 5 mm/min.....	39
Figura 33: Gráfico de Tensão x Deformação para a PA-11 a 110°C com taxa de carregamento 50 mm/min.....	40
Figura 34: Gráfico de Tensão x Deformação para a PA-11 a 110°C com taxa de carregamento 500 mm/min.....	40
Figura 35: Gráfico comparativo de tensão máxima x tempo de envelhecimento a 90°C..	42
Figura 36 : Gráfico comparativo de tensão máxima x tempo de envelhecimento a 90°C.....	42

II - LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formula estrutural, densidade e razão CH ₂ :CONH	6
Tabela 2: Ponto de fusão de algumas poliamidas.....	8
Tabela 3: Tg aproximada das poliamidas.....	9
Tabela 4 : Valores de pico de meia altura $\beta_{1/2}$ e T _c para poliamida 11.....	27
Tabela 5: Resultados de SEC em função do tempo de envelhecimento.....	30
Tabela 6: Resultados das análises de DSC em função do tempo de envelhecimento.....	32
Tabela 7: Resultados obtidos a partir dos ensaios de tração em função do tempo de envelhecimento/velocidade de carregamento para temperaturas de 90°C.....	41
Tabela 8 : Resultados obtidos a partir dos ensaios de tração em função do tempo de envelhecimento/velocidade de carregamento para temperaturas de 110°C.....	41

1. Introdução:

Em aplicações “*offshore*” na indústria de exploração de petróleo, a tecnologia de dutos flexíveis e “*risers*” tem grande importância como um meio efetivo de conectar o fundo do mar com as plataformas, e plataformas entre si. Esta aplicação é um exemplo desafiador do uso de polímeros termoplásticos em ambientes agressivos, sendo a função principal do material, resistir à pressão de um fluxo de fluido que mistura óleo, gás e água transformando o material (originalmente dúctil) em um material frágil. Esse processo é ainda mais rápido e severo quando as temperaturas de serviço excedem os 100° C e a vida útil do material fica drasticamente diminuída.



Figura 1 – Unidade flutuante e seus dutos flexíveis [1]

A camada plástica interna fica em contato direto com o fluido transportado, e tem como função principalmente a estanqueidade da linha. O material mais comum utilizado para fabricação desta camada é a poliamida 11.

A camada polimérica interna é projetada para ter duração de 20 anos sob condições normais de operação. Contudo, o fluido transportado pode ser um óleo pesado (petróleo) e com o aumento da produção, a elevação da temperatura da linha acima da temperatura recomendada pelo fornecedor, é um recurso normalmente utilizado para acelerar o transporte do fluido, como forma de diminuir sua viscosidade e facilitar o processo de bombeamento.



Figura 2 - Seção de *riser* utilizado no transporte de petróleo entre o fundo do mar e a plataforma.[1]

Em contrapartida, a PA-11 é utilizada em aplicações offshore por ser extremamente resistente à corrosão marinha, ter baixa rigidez à flexão, ser resistente ao impacto, fadiga, fluência e por reduzir o atrito entre as camadas metálicas. Exibe também baixa permeação para fluidos e gases e relativa resistência ao envelhecimento para água e para o petróleo.

Devido a estes fatores, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento térmico e mecânico da poliamida 11 em duas temperaturas 90°C e 110°C com variados tempos de envelhecimento, e assim poderem estudar também o efeito de degradação deste material nessas circunstâncias.

2. Revisão Bibliográfica:

2.1 Dutos flexíveis:

Linhas flexíveis e cabos umbilicais são estruturas compostas sobrepostas ou concêntricas, dispostas em um arranjo helicoidal que proporciona uma baixa rigidez à flexão. Estas estruturas possibilitam um raio de curvatura menor que uma estrutura rígida. A linha flexível apresenta a rigidez de flexão aproximadamente 100 vezes menor que em duto rígido [1].

As linhas flexíveis, quanto ao uso, podem ser classificadas em estáticas ou dinâmicas. As linhas estáticas assentadas no fundo do mar para escoamento de óleo ou injeção de água são conhecidas como *flowlines*. Estas linhas estáticas se conectam a linhas dinâmicas que ligam ao fundo do mar diversos tipos de sistemas flutuantes e são conhecidos como *risers* [1].

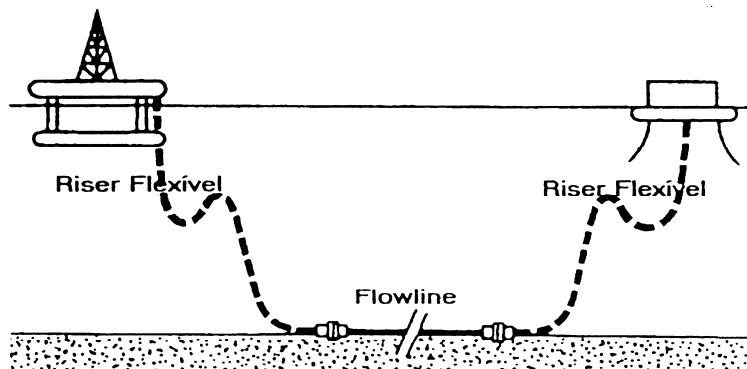


Figura 3 - Exemplo de configuração com flowlines e risers [2].

2.2 Risers Flexíveis

Riser é o nome dado à porção vertical de uma linha de escoamento para transporte do óleo/gás natural do poço até a plataforma. Estruturas desse tipo podem ser rígidas, compostas na maioria por tubos de aço, ou flexíveis que são multicamadas formadas por aço e polímeros. O *riser* flexível é um tipo de linha dinâmica, que se caracteriza por uma estrutura composta pelo grupamento de diversas camadas concêntricas de materiais metálicos e poliméricos [1].



Figura 4 – Tipo de linha flexível [1]

- Vantagens de um *riser* flexível:
 - Baixa rigidez à flexão.
 - Estruturas pré-fabricadas
 - Baixo custo de instalação e transporte
 - Podem ser reutilizados e são passíveis de reparação.
- Desvantagens dos *risers* flexíveis:
 - Custo médio elevado;
 - Número elevado de variáveis para análise estrutural;
 - Fatores que geralmente são desprezados em relação aos *risers* rígidos (atrito interno entre as camadas).

Os *risers* flexíveis podem ser divididos em 2 grupos: *risers* de camadas não aderentes e de camadas aderentes. *Risers* flexíveis não aderentes são mais utilizados para condições de serviços mais severas, além de apresentar maior confiabilidade de longo prazo. Dutos aderentes são de confiabilidade menor, principalmente devido tendência de dilatação e empolamento na presença de gás e óleo crus [2].

2.3 Poliamidas

As poliamidas conhecidas como nylon são polímeros caracterizados pela presença do grupamento amida (-CONH). [3].

As poliamidas possuem características gerais como: baixo coeficiente de atrito; alta resistência térmica e química; resistência a quase todos os tipos de óleo; boa resistência a quase todos os tipos de solvente, com poucas exceções como fenóis, cresóis e ácido fórmico que dissolvem este polímero à temperatura ambiente; boa relação de tenacidade e rigidez; facilidade de processamento e absorção de umidade [4]

Em 1929, Carothers e seu grupo de pesquisa, trabalhando nos laboratórios da Du Pont de Nemours, iniciaram estudos fundamentais sobre polimerização e formação de compostos cíclicos. A policondensação era uma forma básica já estabelecida de se obter compostos de alto peso molecular. Alguns anos depois Carothers e seu grupo concluíram que algumas poliamidas poderiam ser mais úteis do ponto de vista prático que os poliésteres até então disponíveis, uma vez que fundiam em temperaturas mais

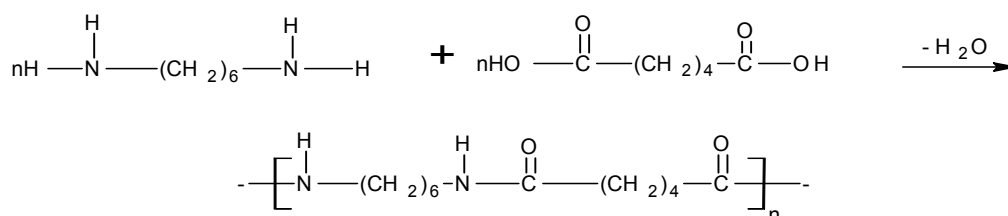
altas. Obtiveram então fibras de PA 6,6 a partir de diamina de hexametileno e ácido adípico, patenteadas em 1937 sob o nome Nylon. Em 1939, a Du Pont licenciou a tecnologia de fabricação do Nylon para IG Farbenindustrie, que paralelamente já houvera desenvolvido a PA-6 e a PA-6,6 de alto peso molecular disponível para injeção e extrusão. A partir de então, a produção de poliamidas se espalhou pelo mundo [5].

A história do desenvolvimento das poliamidas foi dominada pelas aplicações têxteis. Suas elevadas propriedades mecânicas, as descobertas de novos tipos de poliamidas juntamente com a possibilidade de modificar propriedades básicas fizeram com que o uso desse material se expandisse em diversos setores e crescesse de forma rápida e contínua [3].

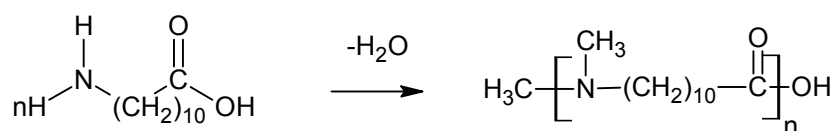
2.3.1 - Síntese e Estrutura das poliamidas

As poliamidas podem ser sintetizadas através de métodos distintos, sendo elas:

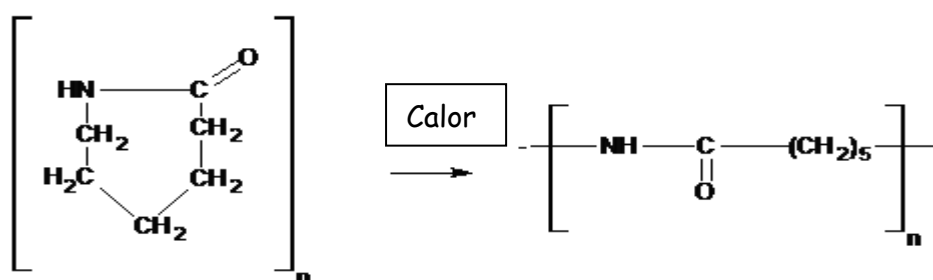
(a) Policondensação de diaminas e ácidos dicarboxílicos [6]:



(b) Policondensação de ácidos carboxílicos ω-aminos [6]:



(c) Abertura do anel e polimerização (ou poliadição) de amidas cíclicas [7]:



Como consequência dos três modos distintos de síntese, as poliamidas são diferenciadas de acordo com a sua estrutura. Aquelas que possuem a cadeia molecular oriunda de uma unidade básica, ou seja, aquelas sintetizadas pelo método (b) e (c) e aquelas que possuem a cadeia molecular oriunda de duas unidades básicas, as sintetizadas pelo método (a).

A nomenclatura das poliamidas, sintetizadas através da policondensação de diaminas e ácidos carboxílicos, é feito através de dois dígitos, o primeiro dígito refere-se ao número de carbono da diamina usada como reagente e o segundo referindo-se ao número de carbono do ácido carboxílico usado como reagente. A nomenclatura das poliamidas sintetizadas através da policondensação de ácidos carboxílicos ω -aminos e através da abertura de anel aromático é feito através de um dígito, que se refere ao número de carbono do ácido utilizado como reagente.[7]. A Tabela 1 associa as poliamidas à sua formula estrutural, densidade, razão $\text{CH}_2\text{:CONH}$.

Tabela 1- Formula estrutural, densidade e razão $\text{CH}_2\text{:CONH}$ [8]

1 Tipos de Poliamidas	Fórmula Estrutural	Densidade (g/cm^3)	Razão $\text{CH}_2\text{:CONH}$
Poliamida 6	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-] \dots$	1,12 – 1,15	5
Poliamida 11	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-] \dots$	1,03 – 1,05	10
Poliamida 12	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-] \dots$	1,01 – 1,04	11
Poliamida 6.6	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-] \dots$	1,13 – 1,16	5

As principais características das poliamidas serão determinadas principalmente pela ligação ($-\text{CO}-\text{NH}$) presente na sua cadeia principal. Na ligação entre nitrogênio da amida de uma cadeia com o oxigênio da outra ocorrerá a formação de ligação hidrogênio entre esses dois átomos eletronegativos, formando ligações polares. Esse

tipo ligação favorece o alinhamento da cadeia principal aumentando o grau de ordenação das mesmas [9]. Além disso afeta o ponto de fusão, resistências térmicas, mecânicas e a degradação, como será descrito mais adiante.

2.3.2 - Características

Cristalinidade – As poliamidas apresentam alto ponto de fusão 185°C, por causa de suas áreas cristalinas empacotadas e rígidas, que são unidas por regiões amorfas que consiste de ligações de hidrogênio.

Estruturas simétricas e lineares como as da PA-6,6; PA-6,10; PA-6 permitem um bom alinhamento de cadeias e possuem altos graus de ligações hidrogênio, contribuindo para uma maior cristalinidade, em torno de 40 a 60%. A cristalização das poliamidas resulta na formação de esferulitos que são obtidos sob o resfriamento lento de massa fundida e são encontradas geralmente em plásticos moldados [10].

Na maioria dos polímeros parcialmente cristalinos, a cristalinidade é discretamente afetada pelas condições de processamento. Já com as poliamidas o processamento afeta a cristalinidade em índices superiores a 40%. Um exemplo disso é que a poliamida 6 ao ser resfriada bruscamente pode exibir cristalinidade de 10%, ao passo que lentamente resfriada este índice chega a 60%. [10]

Temperatura de Fusão – Depende do grau da cristalinidade, perfeições estruturais, tamanhos da célula unitária, do esferulito e da sua espessura da lamela.

A variação na estrutura das diferentes poliamidas proporciona diferenças nas propriedades físicas e mecânicas entre eles. Essas diferenças podem ser atribuídas a distância entre grupos amidas, ou seja, aumenta a quantidade de grupos metileno entre esses grupos que afetam as forças intramoleculares. Por exemplo, a separação do grupo amida é maior na PA-11 do que na PA-6, desta forma as forças coesivas são superiores na PA-6 e portanto, este é mais rígido e possui maior temperatura de fusão [8] como pode ser observado pela Tabela 2.

Tabela 2- Ponto de fusão de algumas poliamidas [8]

Nylon	Ponto de Fusão, °C
nylon 6,6	~ 260
nylon 6,10	~ 225
nylon 6	~ 220
nylon 6,9	~ 220
nylon 11	~ 190
nylon 12	~ 180

Temperatura de transição vítrea (T_g) – A T_g aumenta na medida em que se reduz a mobilidade do material. Na tabela 3 podemos observar a T_g de algumas poliamidas.

A presença de umidade reduz a T_g, a água tem característica de formar ligações intercadeias, aumentando a flexibilidade do polímero. Além disso, a hidrólise tem o efeito de quebrar a ligação covalente entre nitrogênio e o carbono amida, causando um efeito degradativo mais intenso, reduzindo a T_g e aumentando a mobilidade do material.

Tabela 3 : T_g aproximada das poliamidas [8]

Nylon	T _g , °C
nylon 6,6	~ 70
nylon 6,10	~ 55
nylon 6	~ 55
nylon 11	~ 50
nylon 12	~ 45

O efeito da água depende também da concentração do grupamento amida e da rigidez da cadeia. Portanto, quanto maior for o número de grupos metilenos na cadeia linear, menor será a absorção de água, pois o aumento da cadeia linear diminui os efeitos das forças do tipo ligação hidrogênio, que são as principais responsáveis pela absorção de água dentro da cadeia [8]. Isso fica evidente no gráfico da figura 5 que mostra o número de grupos CH₂/CONH por água absorvida.

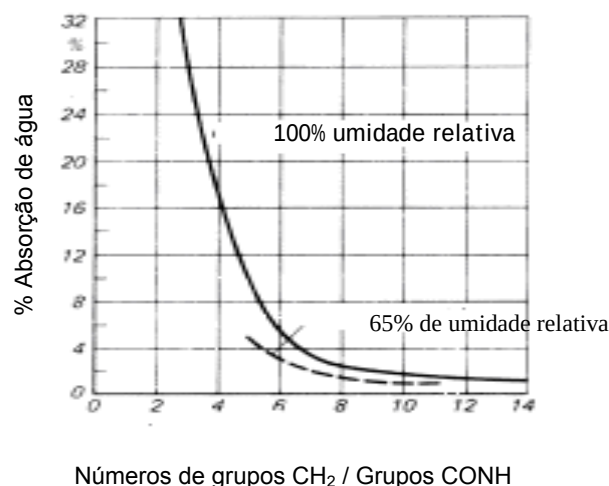


Figura 5- Absorção de água nas poliamidas em função do número de grupos metileno [10].

Ensaio realizado por Maciel [11], mostram os resultados obtidos para a variação de ganho de massa para as poliamidas 6 e 11 imersas em água e óleo. A Figura 6 comprova uma maior absorção de água pela PA-6 em comparação a PA-11. Isto se deve justamente pela maior efetividade do grupamento amida, grupamento polar e com alta afinidade pela água, presente na PA-6, que possui aproximadamente duas vezes menos grupos metilenos separando os grupamentos amidas do que a PA-11 [11]. Já para o petróleo, devido à grande quantidade de grupos metilas separando os grupamentos amidas, faz com que seja diluída a efetividade do grupamento polar da poliamida 11, fazendo com que a absorção do óleo seja mais lenta do que para a água.

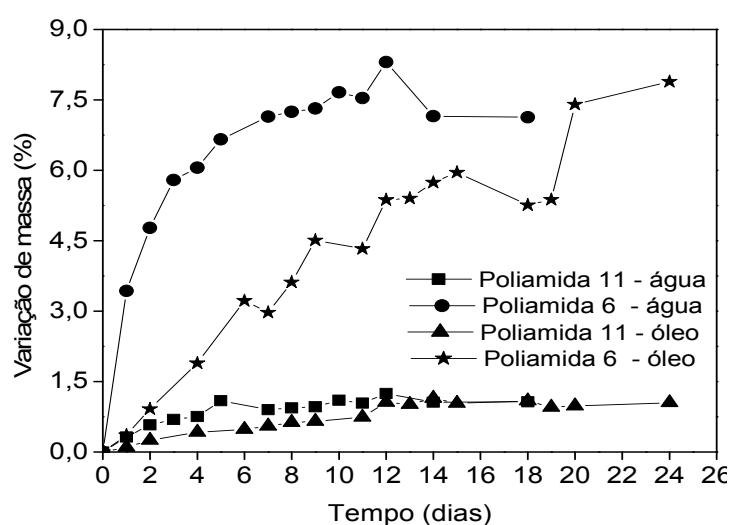


Figura 6 - Curvas de ganho de massa percentual em água e em óleo para cada poliamida em função do tempo [11]

Degradação e Estabilização – A taxa e o tipo de degradação das poliamidas dependem da temperatura, estrutura do material e da presença ou não de oxigênio durante o processo. Alguns estabilizantes podem ser utilizados contra a degradação, tais como: sais de magnésio e aditivos como ácidos hipofosforosos, fosfitos e fosfatos. Sais de cobre são preferidos contra degradação térmica. Mais adiante, serão detalhadas informações específicas sobre a degradação da PA-11.

Propriedades Mecânicas (Tração) – O comportamento mecânico das poliamidas em tração, como da maioria dos polímeros termoplásticos, é dependente da taxa de deformação e da temperatura usada nos ensaios. Para temperaturas abaixo da T_g , o material apresenta maior rigidez e menor ductilidade. A partir de temperaturas de ensaios próximos, e com o aumento da temperatura, o material se deforma facilmente com a aplicação de cargas [8].

Permeabilidade a vapor d'água e gases - A permeabilidade a gases e vapores das poliamidas é baixa, o que é importante para seu uso em *risers* pois não permite a permeação de gás para o anular. A permeabilidade a vapor de água cai na sequência dos diversos tipos de poliamidas: PA 6, PA 6,6, PA 6,10, PA 6,12, PA 11 e PA 12. Já a permeabilidade a gases aumenta levemente nesta mesma ordem. Aumentando a temperatura e a umidade, a permeabilidade aumenta, sendo também afetada pelas condições de processamento cristalinidade e orientação [13].

Nucleantes são utilizados com objetivo de promover o controle do processo de cristalização da poliamida, contribuindo para a otimização de suas propriedades, que são dependentes tanto da fração cristalina quanto do tamanho do esferulito formada. Maior cristalinidade contribui para maior estabilidade dimensional e menor ductilidade; já menores esferulitos promovem maior resistência e menor alongamento.

A resistência ao impacto pode ser aumentada em até 20 vezes com a adição de plastificantes. Isto se dá pela maior mobilidade das cadeias poliméricas, devido à quebra de ligações entre cadeias, proporcionada pelo plastificante [3].

2.4 Poliamida 11

A poliamida 11 é um polímero semicristalino de alto desempenho que possui 10 grupos metilenos separando o seu grupo amida [12].

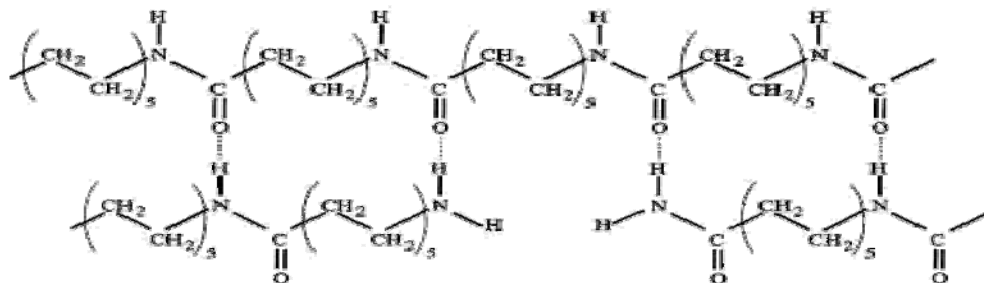


Figura 7 - Estrutura da Poliamida 11

A poliamida 11 é formada pela reação de condensação do ácido aminoundecanóico. A poliamida de alto peso molecular é feita a partir da polimerização do aminoácido em 200°C, onde o excesso de água é removido do reator [9].

Na década de 70, a poliamida 11 foi o material selecionado para ser utilizado como camada interna ou barreira de pressão de dutos flexíveis da indústria de petróleo pois combinava resistência a produtos químicos principalmente a óleos, e por ter também excelentes propriedades químicas de - 40°C a 100°C. [5]

Em 2001, quase dois terços das tubulações flexíveis em serviço tinham poliamida 11 como camada de estanqueidade. O principal problema da utilização desse material na ausência de oxigênio no fluido interno é o efeito da degradação causado pela água que é intensificada com elevação de temperatura. Como o petróleo extraído no Brasil é bastante pesado, o aumento da temperatura é prática comum para diminuir a viscosidade e aumentar a produção, levando a degradação prematura das tubulações.

2.4.1 - Estrutura Cristalina

Vários arranjos cristalinos são propostos por diversos autores para a poliamida 11. Em 1988, Her Yu [21] propôs a forma α - triclínica, a β monoclínica e as três formas hexagonais ou pseudo-hexagonais (γ , δ , δ') com diferentes parâmetros de tamanho de rede cristalina. No entanto há discordância nos valores de parâmetros de rede encontrados para cada estrutura. Jolly 2002 [19] obtiveram como parâmetro em medições na célula uma forma α - triclínica. Abaixo, a figura 8 ilustra a estrutura α - triclínica da poliamida 11 [11].

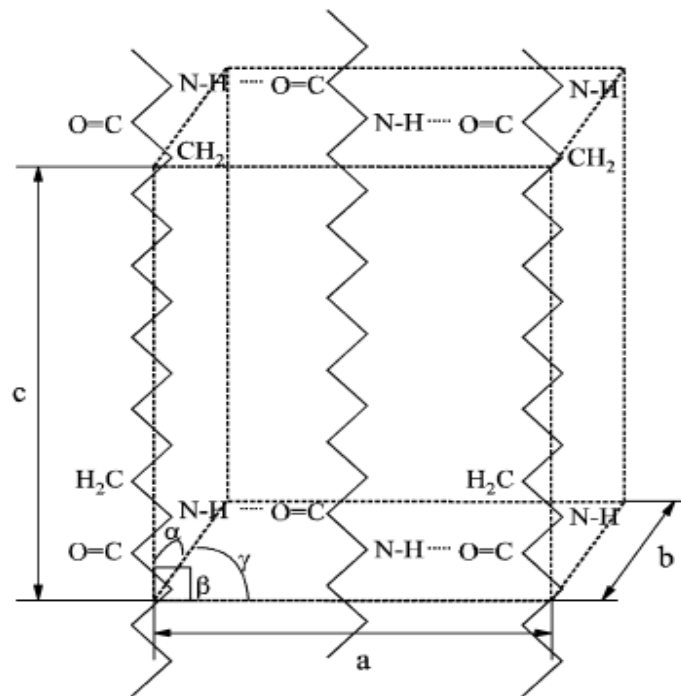


Figura 8 - Representação da célula α da poliamida 11 [11]

Essas estruturas cristalinas dependem do histórico térmico do material. Zhang 2001 [12] em seus estudos chegaram ao diagrama reproduzido na Figura 9 relacionando as condições de processamento da amostra com a sua estrutura cristalina. Pelo diagrama observam-se os diferentes caminhos (a-i), onde:

- a) em têmpera, a fase δ passa a δ' , e;
- b) o inverso ocorre com aquecimento superior a 95°C ;
- c) aquecendo acima de 95°C a fase α vira δ ;
- d) com cristalização isotérmica a partir de 95°C , δ vira α ;
- e) com estiramento abaixo de 95°C , α vira δ' , e;
- f) o inverso ocorre com recozimento acima de 95°C ;
- g) resfriamento a partir da massa fundida produz fase δ ;
- h) têmpera da massa fundida em gelo fornece fase δ' ;
- i) por cristalização isotérmica da massa fundida acima de 95°C chega-se à fase α .

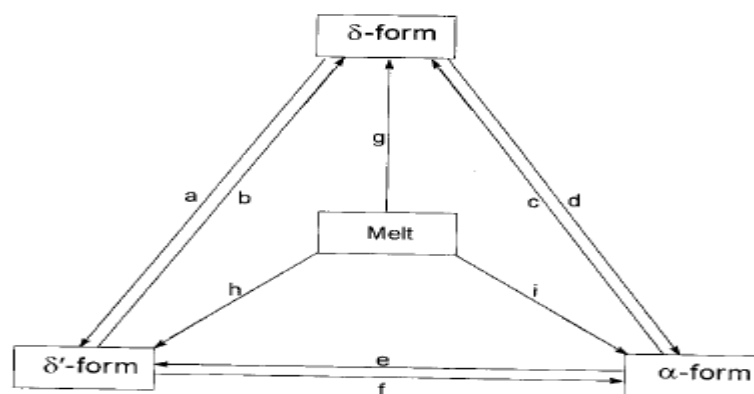


Figura 9 - Diagrama relacionado à estrutura cristalina às condições de processamento da poliamida 11 [12]

Maciel 2005 [10], realizou análises de DRX nas amostras de poliamida 11 envelhecidas em óleo durante 1, 4 e 14 dias para fazer avaliação de possíveis alterações na estrutura cristalina.

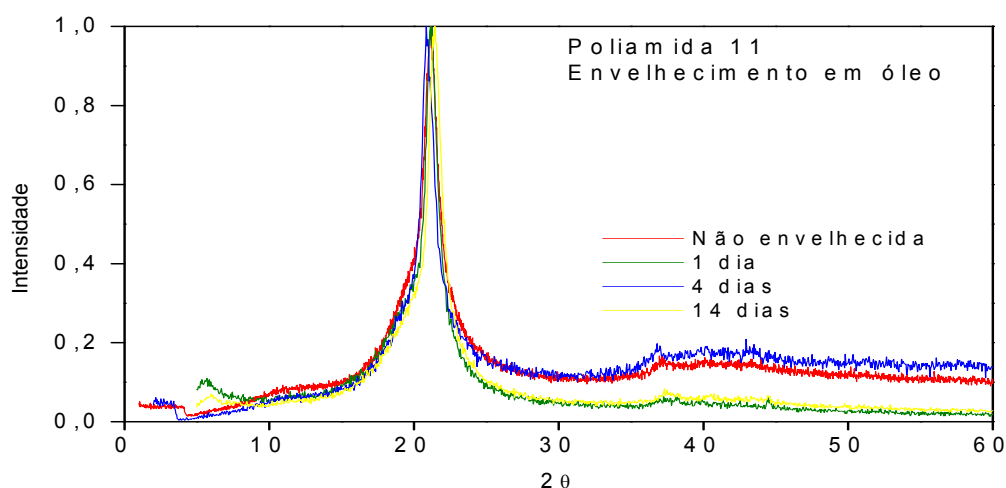


Figura 10 - Difratograma em função do tempo de envelhecimento [11]

Nas condições ensaiadas por Maciel e colaboradores [10], fica evidenciado que não houve tempo suficiente para que uma nova estrutura cristalina estável tivesse sido formada, podendo ser atribuído pelo fato da cinética de ganho de massa em óleo ser mais lenta do que por exemplo com a água, ou pelo fato simplesmente de que no curto espaço de tempo (14 dias) com temperatura limitada a 80°C não seja possível acompanhar qualquer mudança na estrutura do material. Isso pode ser observado na figura 11, onde todas as curvas de envelhecimento possuem a mesma característica.

Zhang e colaboradores [12], realizaram ensaios com a poliamida 11 na forma cristalina pseudo-hexagonal δ' para diferentes temperaturas, onde os resultados obtidos por difração de raio-X (DRX) são apresentados na figura 11.

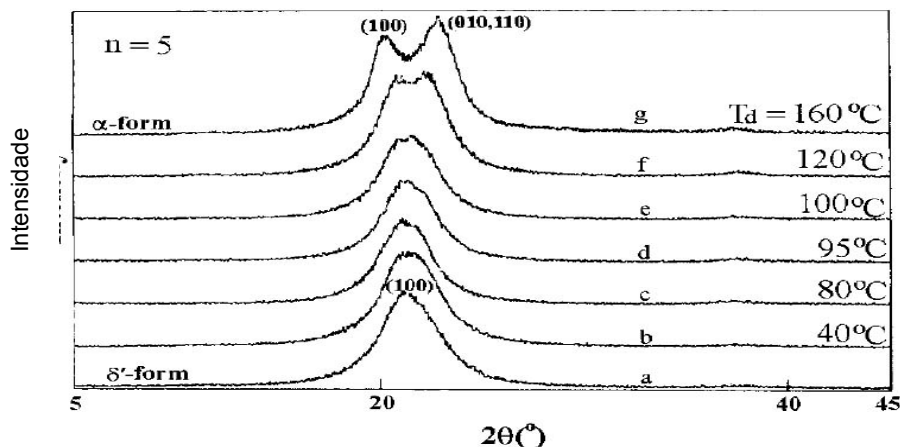


Figura 11 - Difração de raios-x para filmes de poliamida 11 (forma cristalina pseudo-hexagonal c) em diferentes temperaturas [12]

Fica evidenciado que os filmes de poliamida 11 a baixas temperaturas mantêm-se estáveis (até temperaturas de 90°C). A partir de 95°C, o pico principal (1,1,0) começa a se dividir tornando-se mais claro à medida que há o aumento de temperaturas. Portanto observa-se a mudança da forma cristalina pseudo-hexagonal δ' para a fase cristalina α - triclinica com o aumento da temperatura. Neste caso, para temperaturas acima de 95°C.

2.4.2 - Degradação da poliamida 11

Em função de sua aplicação na indústria *offshore*, o conhecimento preciso do mecanismo de degradação de um material, é fundamental para garantir uma operação segura tanto ao meio ambiente quanto para as pessoas envolvidas. Os dutos flexíveis encontram-se num ambiente livre de oxigênio, porém o óleo cru e o gás natural que são transportados nestes dutos apresentam espécies como ácidos orgânicos, água , dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Em meios aos diferentes fenômenos que ocorrem na estrutura do material em serviço, a hidrólise tem sido identificada como principal forma de ataque do material levando à sua perda de desempenho.

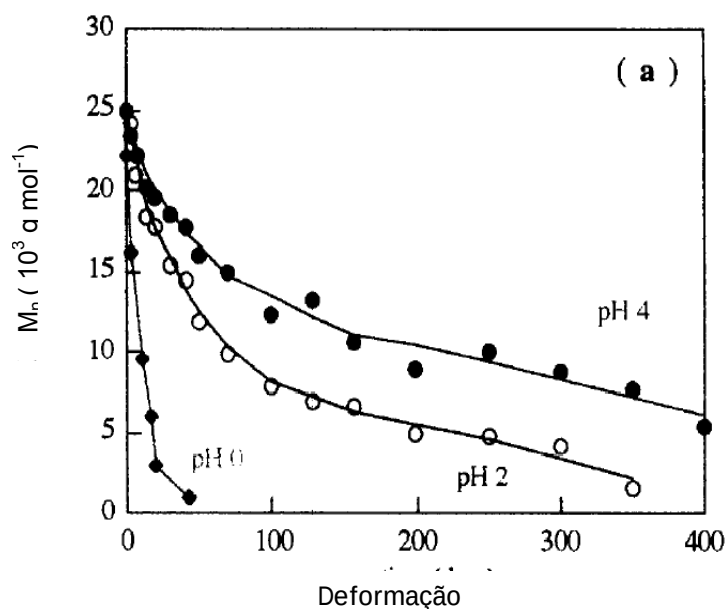
No processo de hidrólise, a água reage com a ligação amida para formar os grupos amina e ácido. A degradação ou envelhecimento ocorre em duas etapas. Na primeira ocorre a absorção física da água até o equilíbrio. Nesta etapa, o processo de

degradação ainda é insignificante. A segunda etapa corresponde à hidrólise, que é acelerada principalmente pelo aumento de temperatura e da acidez.[14]

O efeito da hidrólise se manifesta através da absorção da água em altas temperaturas que quebra as cadeias dos polímeros, baixando o peso molecular levando o material a ter um comportamento frágil quando se atinge um valor crítico de peso molecular.

Serpe e colaboradores [15] pesquisaram o comportamento de filmes de PA-11 em soluções ácidas. Foi observado que para temperaturas menores que 90°C, a cinética de desorção e absorção são idênticas. A absorção de água é um processo difusional e caracterizado por uma concentração de equilíbrio. Para temperaturas acima de 90°C há um processo de perda de massa é sobreposto ao processo de absorção de água que pode ser atribuído à extração de compostos de baixo peso molecular [14].

Serpe e colaboradores [14] efetuaram também ensaios de longa duração e verificaram que nestes, outro processo se impõe, deixando de haver correspondência com a lei de Fick. O processo de hidrólise da PA-11 é altamente influenciado pela temperatura e acidez do meio, e decréscimo de espessura da amostra. Merdas e colaboradores [15] efetuaram estudos e previram que a presença de acidez no meio acelera a hidrólise da PA-11 e desloca ou simplesmente retira o equilíbrio da reação, levando a produtos de menores pesos moleculares.



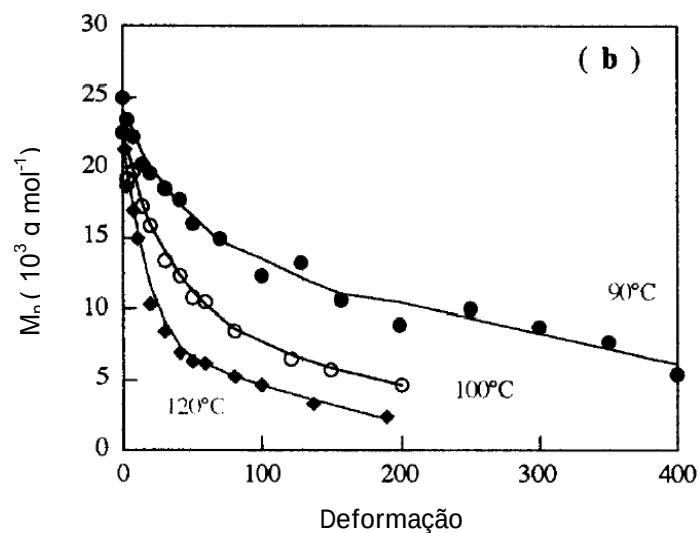
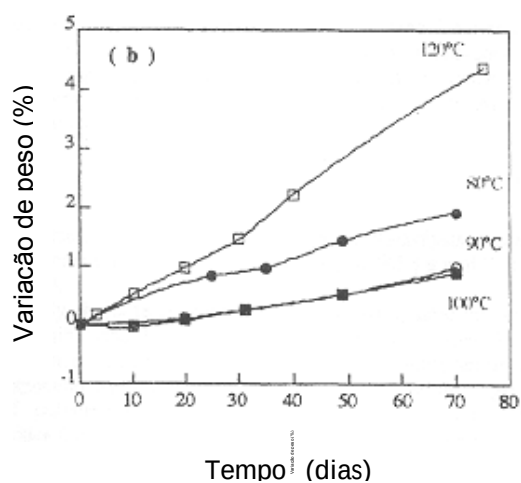
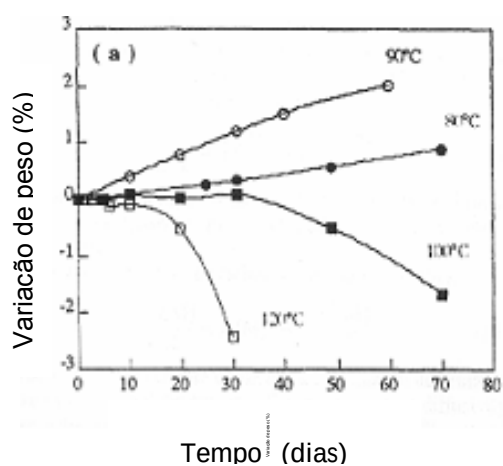


Figura 12 – Variação de massa molecular - a) em função do pH, a 90oC e b) em função da temperatura, em pH [14]

Observa-se que nas condições consideradas menos críticas ou seja, temperaturas mais moderadas há um surgimento de um patamar entre 10 Kg mol^{-1} e 5 kg mol^{-1} . (mostram curvas cinéticas de ganho de massa com o tempo para temperaturas e meios ácidos estudados, tornando cada vez mais rápido conforme maior for a acidez e a temperatura.



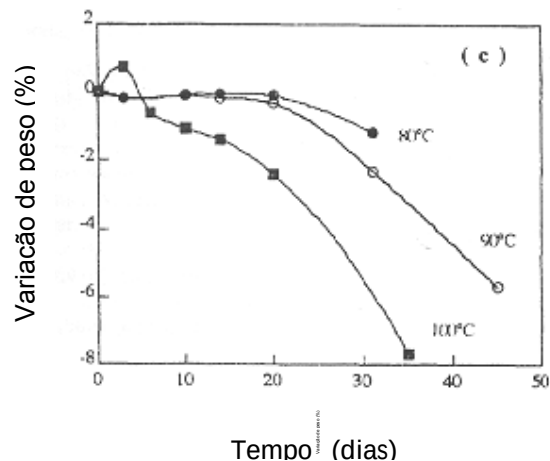


Figura 13 – variação de massa da poliamida 11 hidrolisada em a) pH 2 entre 80°C e 120°C; b) pH 4 entre 80°C e 120°C; c) pH 0 entre 80°C e 100°C. [14]

Serpe e colaboradores [14] observaram que para amostras com temperaturas acima de 100°C em tempos longos há presença de trincas, provocadas pela ação da umidade. Neste caso, a hidrólise provoca a quebra de ligações, promovendo o desemaranhamento de cadeias, tornando o material mais frágil. A hidrólise inicialmente ocorre apenas na fase amorfa, porém para tempos longos a parte cristalina começa a ser afetada e as cadeias começam a serem quebradas. Este fenômeno ocorre abaixo de uma massa molecular crítica inferior a 10 Kg.mol^{-1} . Fica claro pelo exposto acima, que o comportamento dúctil-frágil da poliamida 11 é dependente do seu processo de hidrólise uma vez que esta provoca queda de peso molecular, quebrando cadeias em segmentos menores, tornando o material incapaz de sofrer deformação plástica.

Jacques e colaboradores [15] realizaram experimentos de envelhecimento de PA-11 em misturas de óleo e água para comparar a evolução do peso molecular. A Figura 14 mostra a evolução do peso molecular da PA-11 envelhecidas em diferentes misturas de óleo e água à 140°C. Observa-se que 1% ou 5% de água leva a uma diminuição do peso molecular da PA-11, parecida com a do envelhecimento da água pura. Nota-se também, que nas condições em que há presença de água, o peso molecular tende a um mesmo valor [15].

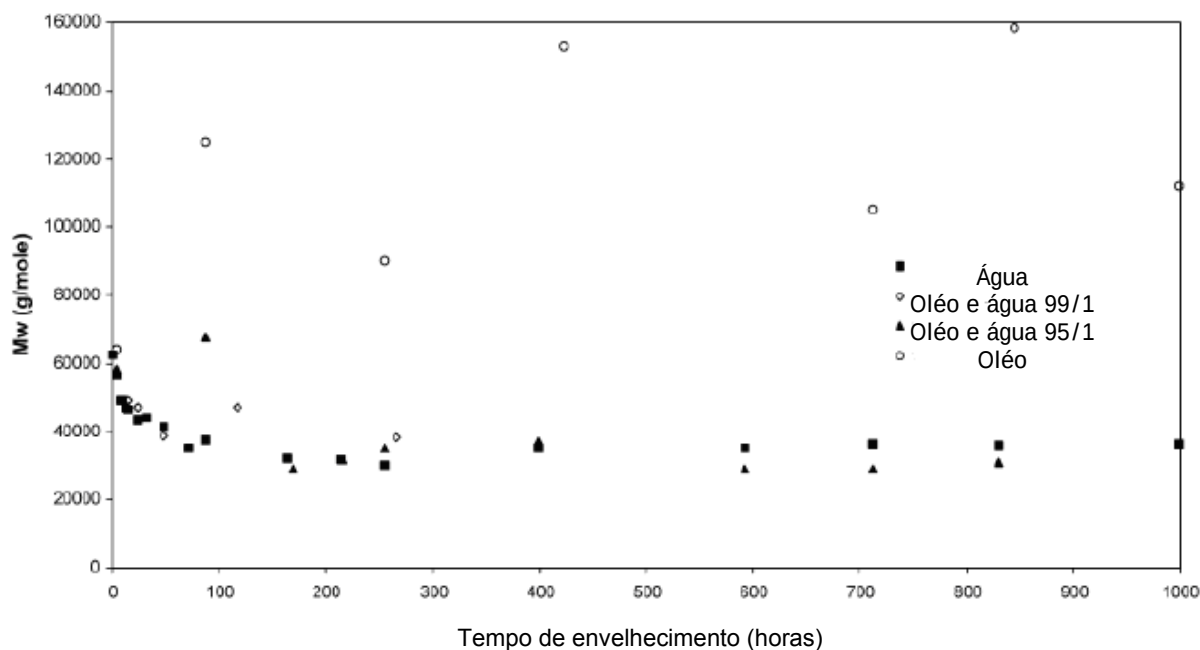
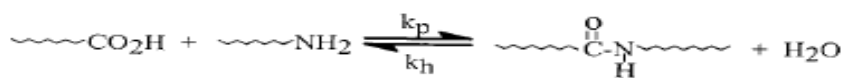


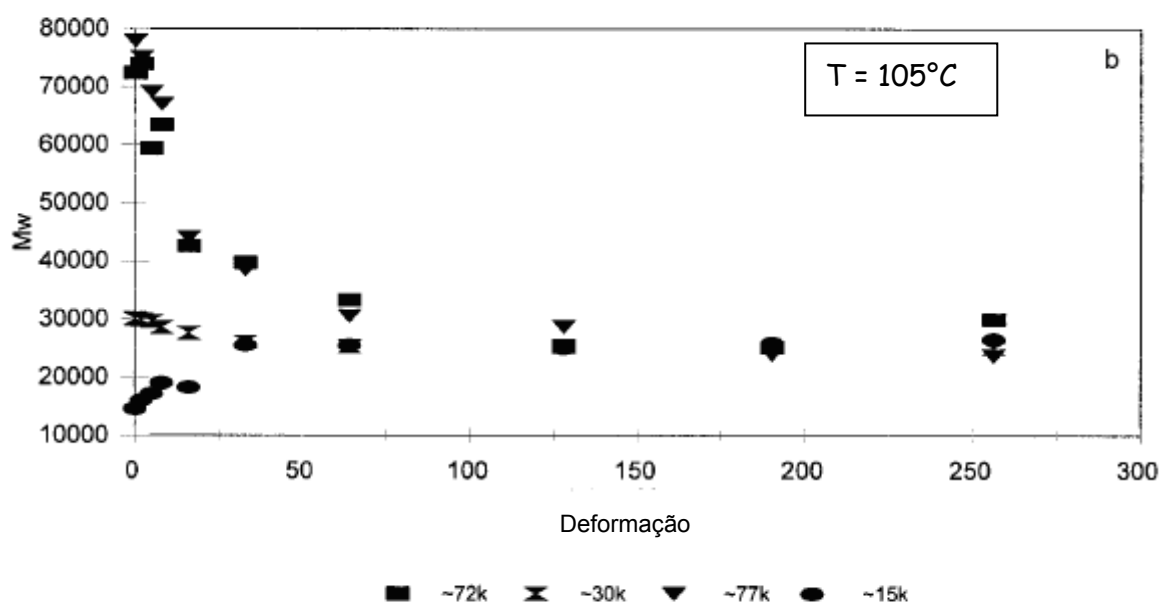
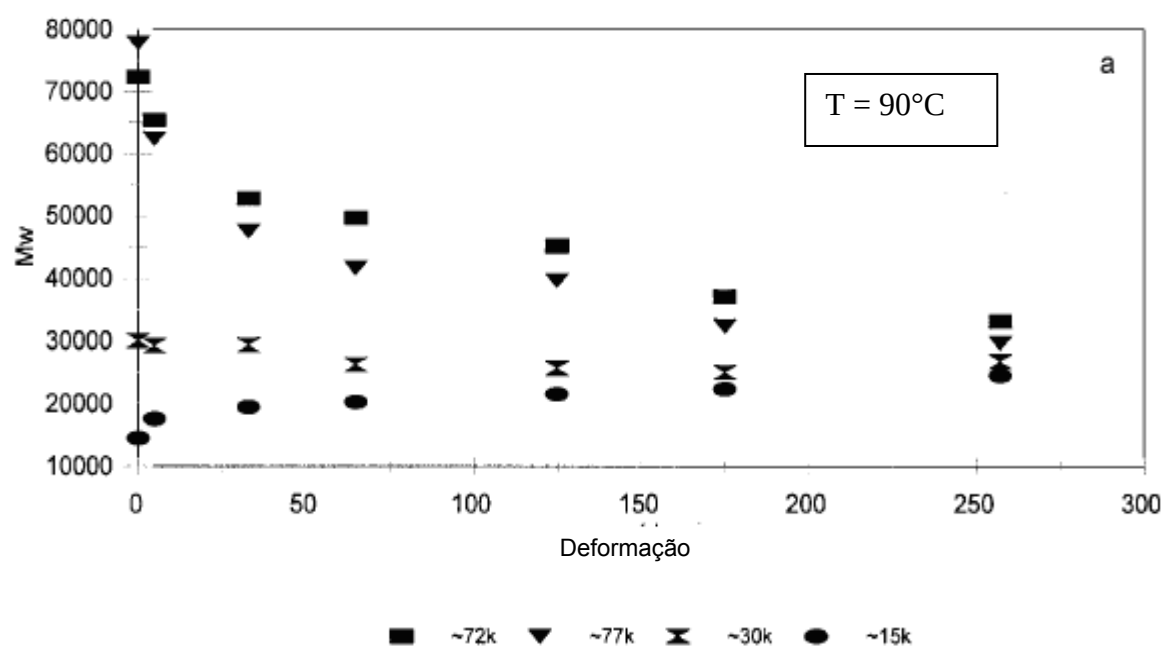
Figura 14 - Evolução do peso molecular médio de amostras de PA-11 envelhecidas em diferentes misturas de óleo e água (% massa) à 140°C [15].

Meyer e colaboradores [16] propuseram que a cinética de degradação consiste em uma combinação de dois processos cinéticos de primeira ordem, um rápido e outro mais lento. Eles sugerem que o processo de degradação aproxima-se de um equilíbrio entre hidrólise-quebra de cadeias e polimerização-recombinação. O equilíbrio da reação envolve a quebra de cadeia, representado pela constante de equilíbrio K_h , e pela recombinação, representada pela constante de equilíbrio K_p , que estão representadas na reação de combinação e recombinação apresentada abaixo .



Quando a reação de hidrólise ocorre na ligação amida, a polimerização ou a recombinação, podem também acontecer quando o grupo terminal ácido se combina com o mais próximo grupo terminal amina. O equilíbrio é alcançado quando a taxa de hidrólise se iguala à taxa de polimerização ou recombinação [16].

A Figura 15 revela que todas as amostras da PA-11 tendem a um peso molecular de equilíbrio, e que esse peso molecular é aproximadamente igual para todos os sistemas, ou seja, não depende da variação de temperatura sendo constante para essas diferentes temperaturas.



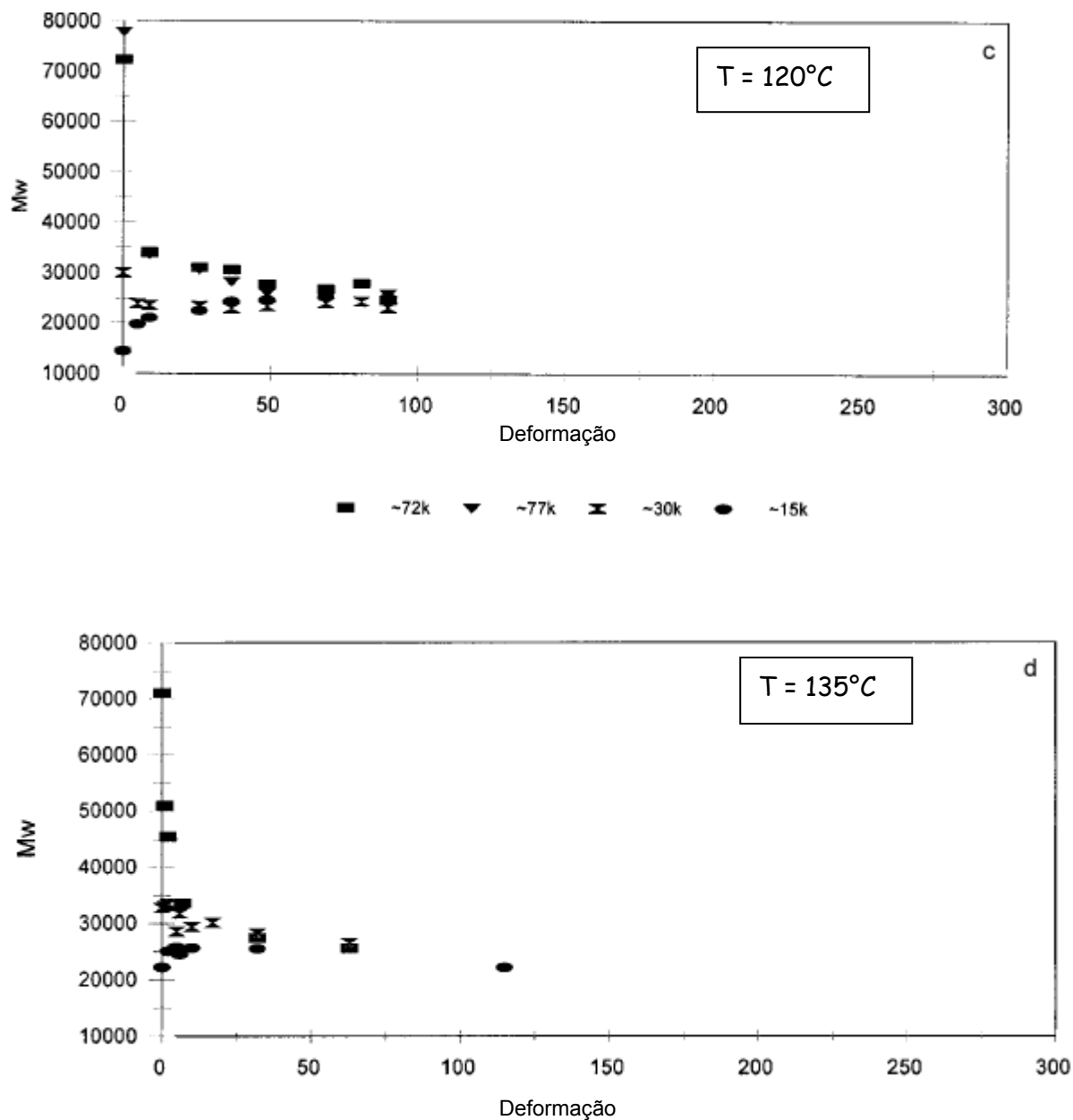


Figura 15 - Variação do peso molecular em função do tempo de envelhecimento para diversas faixas de temperatura para a poliamida 11 com diferentes pesos moleculares iniciais em pH 7 [17]

Este comportamento suporta a hipótese que existem as duas competições, entre um mecanismo degradativo de hidrólise com uma reação de recombinação, resultando em uma aproximação aparente para um peso molecular de equilíbrio. Para altos pesos moleculares, a taxa de diminuição de peso molecular é rápida em curto espaço de tempo, e quando o valor de peso molecular médio se aproxima do valor de equilíbrio essa taxa diminui. Mostra também que com o aumento da temperatura mais

rápido ocorre a diminuição do peso molecular. Conseqüentemente, quanto mais altas forem as temperaturas, maior é o favorecimento da taxa de hidrólise [16].

Este domínio da hidrólise em poliamidas com alto peso molecular, leva ao fato de que os grupos terminais aminas (-NH_2) e ácidos (CO_2H) são menos reativos do que os grupos amidas presentes (-NHCO-). Quando a concentração de $[\text{NH}_2]$ e $[\text{-CO}_2\text{H}]$ aumenta devido ao resultado da hidrólise, a recombinação começa a ser mais favorável, levando a um pequeno decréscimo na taxa de variação de peso molecular. Isto quer dizer que a hidrólise ainda ocorre, porém seu efeito na variação de peso molecular é contrabalanceado pelo aumento na taxa de recombinação. Para as amostras de poliamidas apresentadas, as taxas de hidrólise e recombinação aproximam-se de um equilíbrio em um peso molecular em torno de 25.000 g/mol em pH 7 a 105°C [16].

Nota-se que quanto mais próximo se estiver do peso molecular de equilíbrio, menor será a queda no peso molecular. Nestas condições a concentração de $[\text{-NH}_2]$ e $[\text{-CO}_2]$ são suficientes para permitir uma taxa de hidrólise e recombinação similares.

Nas poliamidas com um peso molecular inicial menor do que o de equilíbrio observa-se um aumento no peso molecular, pois há um grande número de grupos terminais amino-ácidos que fazem com que a taxa de recombinação se sobreponha à taxa de hidrólise. Este aumento de peso molecular estabiliza com o tempo quando se aproxima do peso molecular de equilíbrio. Esta queda na recombinação se deve a diminuição na concentração de grupos terminais, pois estes são consumidos pela reação.

Segundo a norma API (API Technical Report 17TR2), a velocidade de envelhecimento do material é altamente dependente de muitos fatores tais como temperatura, acidez (CO_2 , H_2S , ácidos orgânicos e inorgânicos presentes no petróleo), composição do óleo e o uso de tratamentos químicos em campos .

Acidez

A acidez no óleo é causada pelo dióxido de carbono, ácido sulfídrico, ácidos orgânicos e inorgânicos presentes na produção de petróleo, faz com que ocorra abaixamento de pH, contribuindo assim, para aumento da taxa de envelhecimento da poliamida 11 [17].

Composição do óleo

Deve-se também levar em conta o efeito secundário do número total de ácidos, TAN, que mede a quantidade de ácidos orgânicos, tipicamente ácidos carboxílicos naftênicos, presentes no óleo. O principal efeito desses ácidos, é conhecido como efeito skin, que cria uma superfície altamente envelhecida no revestimento. Esses ácidos de alto peso molecular não são solúveis em água. O efeito é diferente do pH, que é aplicado apenas na fase aquosa [17].

Tratamento químico aplicado

O efeito das substâncias químicas como o metanol que é usado para evitar a formação de hidratos na linha deve ser evitado. O metanol acelera a degradação ao se difundir fácil e rapidamente pela poliamida 11, extraindo plastificantes presentes no material e aumentando o volume do mesmo [17].

A utilização do metanol a altas temperaturas induz modificações morfológicas na poliamida 11 que tem influência muito mais pronunciada em propriedades do material do que a perda do peso molecular. O gráfico abaixo mostra a dependência da taxa de absorção do metanol em função da temperatura [17].

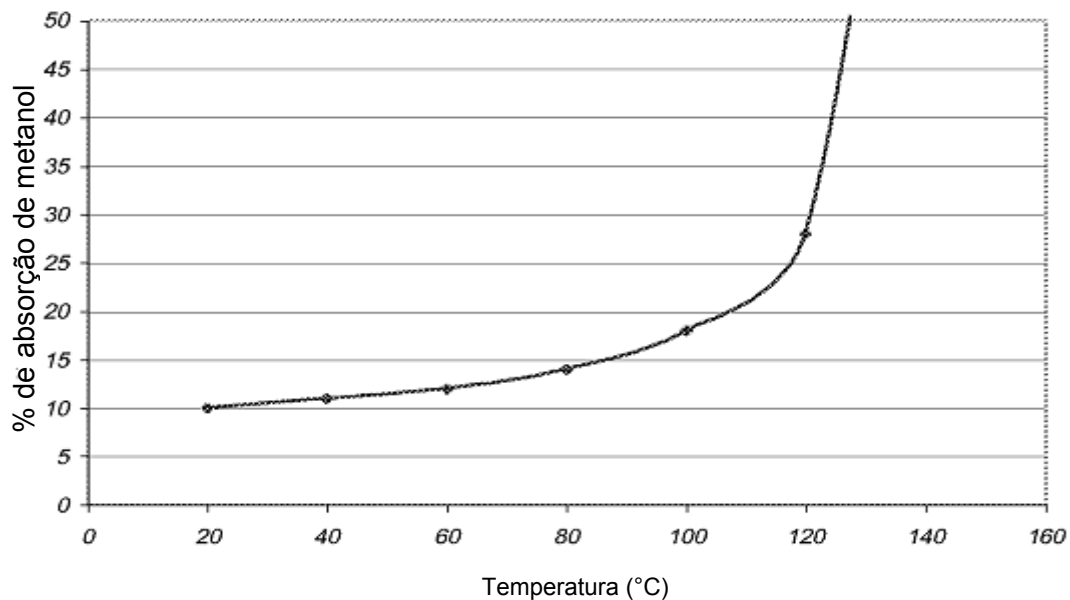


Figura 16 – Variação de taxa de absorção do material para diferentes temperaturas [17]

3 - Materiais e métodos

3.1 - Material

Foi avaliada a poliamida 11 (M-BESN O P20 TL) fornecida pela empresa Arkema. As amostras já foram fornecidas na forma de corpo de prova de tração, de acordo com a norma ASTM 638 D. Já para o meio de envelhecimento foi utilizado o petróleo (densidade °API 23,5°) fornecido pela PETROBRAS, proveniente da bacia de Campos.

3.2 – Envelhecimento do material

Os corpos de prova foram depositados numa cuba com dimensão de 25 x 35 x 10 cm. O material entra em contato direto com o petróleo que foi submetido a duas temperaturas 90°C e 110°C. Foi utilizado um banho de areia da marca QUIMIS modelo Q-302-22 para manter a temperatura constante. Nesse sistema há também uma entrada para gases onde foi borbulhado N₂ 99% comprado da empresa White Martins para garantir a ausência de O₂ no sistema de envelhecimento, e favorecer o processo de hidrólise.

Para a temperatura de 90°C os corpos de prova foram retirados a cada 15 dias, até 60 dias. Já para a temperatura de 110°C os corpos de prova foram retirados com 7, 15 e 30 dias, devido à degradação mais acelerada em virtude da temperatura utilizada.

3.3 - Caracterizações do material

3.3.1 - Caracterização da estrutura cristalina

Para avaliar as mudanças na estrutura cristalina durante o processo de envelhecimento, a PA 11 foi analisada através de difração de raios-x (DRX), por meio do equipamento Rigaku, modelo Miniflex (radiação α -1,5418 Å CuK, 30KV/15mA. A varredura ocorreu variando 2(θ) de 2° a 35°, num passo de $\lambda=0,05^\circ$ e um segundo por passe.

As intensidades observadas nos difratogramas, resultantes das análises serão apresentadas baseadas em intensidades relativas ao maior valor de intensidade obtido para cada condição. O tamanho do cristal (T_c) das fases presentes pode ser estimado através da equação de Scherrer, representada abaixo:

$$T_c = K\lambda / \beta_{1/2} \cos \theta \quad (1)$$

Onde K é a constante de forma do cristal, λ o comprimento de onda dos raios-x utilizados, $\beta_{1/2}$ é a largura na meia altura de intensidade do pico e θ o ângulo de difração. A constante de forma do cristal, o comprimento de onda dos raios-x e o ângulo de difração são parâmetros constantes para um dado material, sendo a largura na meia altura de intensidade do pico o único parâmetro que varia quando os materiais são envelhecidos. Desta forma, esta variável foi utilizada para observar a evolução do tamanho do cristal das fases presentes na PA-11 em função do tempo de envelhecimento em petróleo.

O valor de $\beta_{1/2}$ foi calculado traçando-se uma linha base nos difratogramas. Foi utilizado o maior pico da divisão do pico principal. Calculou-se o valor da intensidade máxima do pico principal e dividiu-se esse valor por dois. Com esse valor, obtiveram-se os valores das coordenadas x em dois pontos, e subtraíram-se essas coordenadas obtendo $\beta_{1/2}$. Com o cálculo de $\beta_{1/2}$ podemos calcular o valor de T_c .

3.3.2 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas num sistema Perkin Elmer DSC-7, onde as amostras são aquecidas com uma taxa de 10°C/min de 40-200°C, ficando 2 minutos a 200°C para desconsiderar a história térmica do material, seguido de resfriamento rápido e então aquecido novamente utilizando a mesma taxa para se obter a segunda endoterma.

A análise térmica realizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) que é uma técnica que quantifica a energia absorvida ou emitida de uma amostra como função da temperatura ou do tempo. Quando ocorre uma transição térmica na amostra, o equipamento quantifica a energia de transição e a temperatura em que ela ocorre.

3.3.3 - Ensaios mecânicos de tração

Para avaliar o efeito do óleo nas propriedades mecânicas de resistência a tração da PA-11, ensaios mecânicos de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM 638-D, para os corpos de prova não envelhecidos e envelhecidos durante tempos de exposição e temperatura diferentes.

Os testes foram realizados em uma maquina universal de ensaios de tração Instron modelo 5567, com velocidade de carregamento de 5, 50, 500 mm/min com extensômetro limitado em 28% de deformação.



Figura 17 – Garra da maquina de tração com o corpo de prova e extensômetro

Para o cálculo do módulo de elasticidade da poliamida 11 em cada condição estudada foi realizada uma regressão linear com os dados da curva tensão versus deformação até uma deformação de 2% (região linear). Os valores dos módulos de elasticidade (E) foram calculados em 10^9 Pascal (Gpa).

3.3.4 - Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

A cromatografia de exclusão de tamanho foi conduzida a fim de saber se houve variação no peso molecular médio e se a polidispersão mudou durante o envelhecimento das poliamidas em água e em óleo.

A cromatografia foi realizada utilizando-se um equipamento com conjunto de quatro colunas de separação Phenogel de tamanho de partícula 5μ e porosidade 10^3 , 10^4 , 10^5 e $10^6\text{\AA}$. A fase utilizada foi o hexafluor-2-isopropanol (HFIP) com sal trifluoracetato de sódio numa concentração de 0,01M. Utilizou-se vazão de 1,0 mL/min a 35°C , e um detector modelo RI 2000F. Uma curva de calibração foi construída se utilizado padrões de PMMA com pesos moleculares na faixa de $8,2 \times 10^4$ a $2,2 \times 10^6$. Os ensaios de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), calorimetria diferencial de

varredura (DSC) e de difração de raios-X (DRX) foram realizadas no Instituto de Macromoléculas (IMA).

4 - Resultados

4.1 - Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas nas amostras de poliamida 11 envelhecidas em óleo durante 15, 30, 45 e 60 dias para temperaturas de 90°C e durante 7, 15 e 30 dias para temperaturas de 110°C. As análises têm como objetivo avaliar possíveis alterações na estrutura cristalina do material. As figuras 22 e 23 mostram os difratogramas que foram obtidos para as amostras envelhecidas para temperaturas de 90°C e 110°C, respectivamente.

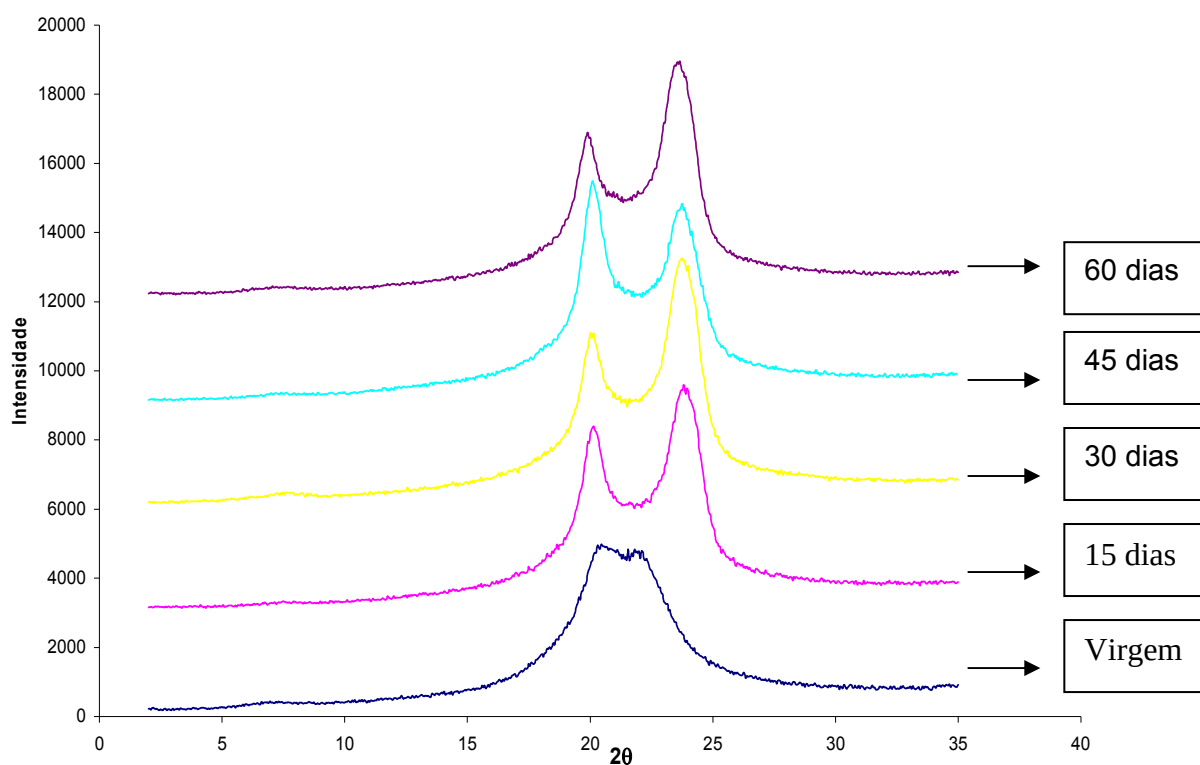


Figura 18 - Comparação dos difratogramas da PA-11 em função do tempo de envelhecimento em petróleo a 90°C

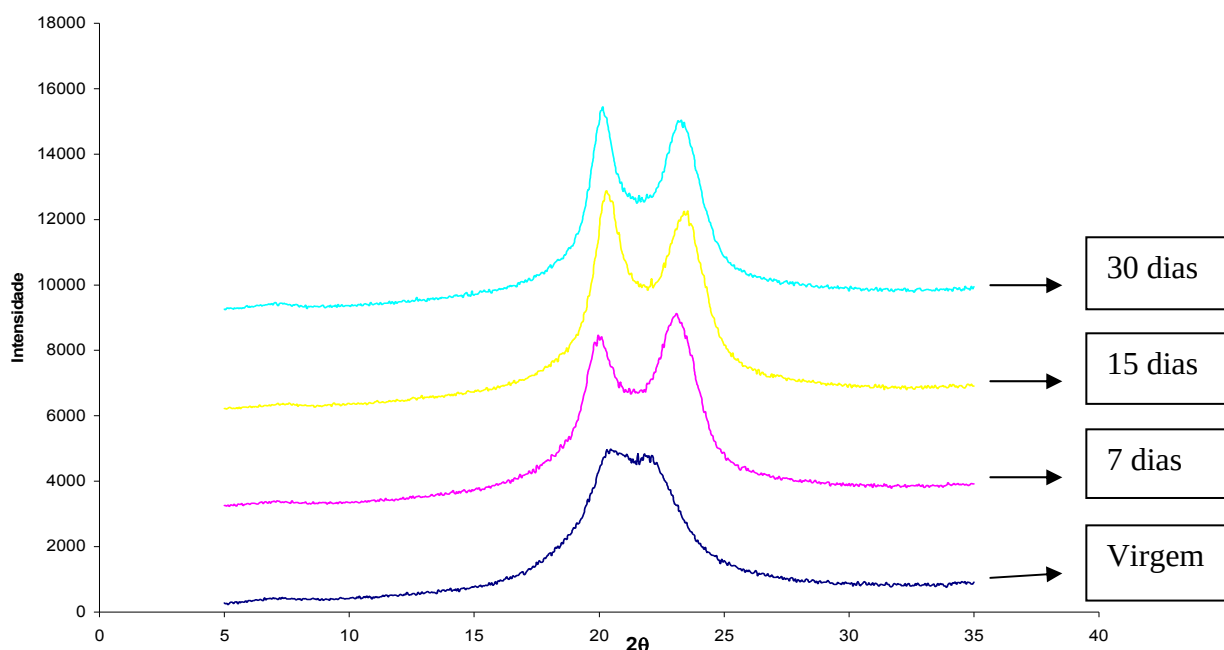


Figura 19 - Comparação dos difratogramas da PA-11 em função do tempo de envelhecimento em petróleo a 110°C

A partir desses difratogramas foram calculados os valores dos picos de meia altura de intensidade ($\beta_{1/2}$) e também os valores de T_c para a poliamida 11 nas diferentes condições. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 4. Para facilitar a visualização do comportamento os mesmos resultados foram colocados em um gráfico de $\beta_{1/2}$ por tempo de envelhecimento como mostrado na Figura 20.

Tabela 4 – Valores de pico de meia altura $\beta_{1/2}$ e T_c para poliamida 11

Temperatura	Tempo de envelhecimento	$\beta_{1/2}$	T_c (°A)
90°C	Virgem	4,75	45
	15 dias	2,45	85
	30 dias	2,05	105
	45 dias	2,10	102
	60 dias	2,0	107
110°C	7 dias	5,0	43
	14 dias	4,95	44
	30 dias	4,95	44

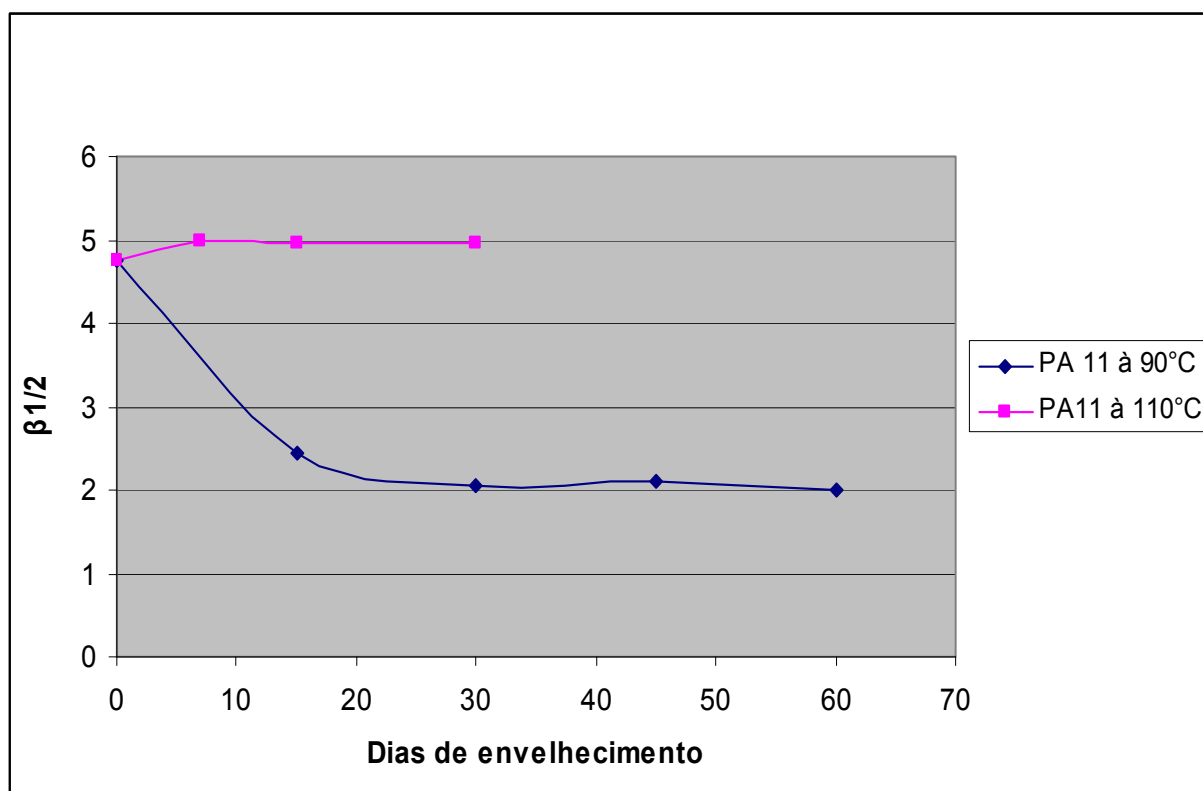


Figura 20 - Evolução dos valores de $\beta_{1/2}$ em função do tempo de envelhecimento.

Para ensaios com temperaturas de 90°C a mudança da estrutura cristalina é observada logo nos primeiros 15 dias de envelhecimento, onde se observa a divisão do pico em dois novos (Figura 18). Este fato também pode ser observado nos valores de $\beta_{1/2}$ mostrados na Tabela 4. A diminuição do valor de $\beta_{1/2}$ indica aumento do tamanho de cristal T_c . Esta nova estrutura é mantida durante os 60 dias de envelhecimento como é indicado na tabela 4 de $\beta_{1/2}$ e também pelos gráficos para 30 e 60 dias. Destaca-se uma inversão na intensidade dos picos para o gráfico de 45 dias. Entretanto, esta inversão pode ser atribuída a algum erro experimental, como por exemplo, mau posicionamento da amostra no porta-amostra usado na análise.

Comportamento similar foi observado neste trabalho onde, as curvas de DRX (Figura 19) para temperatura de 110°C mostram que, com apenas 7 dias de envelhecimento ocorre uma divisão do pico principal, e com 15 dias pode-se observar uma inversão na intensidade relativa dos picos. Segundo Zhang [12], este comportamento indica uma mudança na estrutura da poliamida 11 da forma pseudo-hexagonal δ' para α - triclínica, que é favorecida pelo aumento da temperatura. Observa-se também a estabilização da estrutura cristalina uma vez que o valor encontrado na Tabela 4 não indica a variação de $\beta_{1/2}$.

Duas hipóteses podem ser levantadas para explicar essa mudança na estrutura cristalina do material. A primeira seria devido à água presente no petróleo utilizado. O mecanismo de degradação por hidrólise prevalece na poliamida 11 mesmo para quantidades de água muito pequenas como foi visto na Figura 14 [15]. A quebra das cadeias leva a um rearranjo da estrutura cristalina. À medida que se aumenta o tempo de envelhecimento, associado também às altas temperaturas, a hidrólise é ainda mais favorecida com a quebra de cadeias de mais alto peso molecular. A diminuição no tamanho médio das cadeias favorece o rearranjo formando novas estruturas. Ressalta-se também que a hidrólise começa sempre pela parte amorfa e com grandes tempos de envelhecimento acaba afetando a estrutura cristalina [15].

A outra hipótese seria um efeito devido à absorção de petróleo que causaria um inchamento da estrutura como um todo, inclusive da parte cristalina. Este processo seria favorecido também pela alta temperatura e pelo tempo de envelhecimento. Esta maior atuação do petróleo provocaria afastamento das cadeias e interferindo no espaçamento dos planos cristalinos. Outro fator que poderia também influenciar a estrutura do material é a presença de diversos componentes presentes no petróleo como ácidos orgânicos, metanol, entre outras, que poderiam também acelerar processos de degradação física e quebra de cadeias.

Segundo Maciel e colaboradores [12] para tempos relativamente curtos, e temperatura de até 80°C, não há alterações significativas na estrutura cristalina. Este fato é atribuído pela possível cinética de ganho de massa em óleo que é muito lenta, e o tempo de ensaio não foi suficiente para observar as alterações, indicando que não há atuação do petróleo na estrutura cristalina do material, e que não há reação de hidrólise com conseqüente quebras e rearranjos moleculares. Para Zhang e colaboradores [12], a poliamida 11 se mantém estável a baixas temperaturas, porém a divisão do pico principal começa a acontecer a partir de 95°C, tornando-se cada vez mais evidente com o aumento da temperatura.

4.2 - Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC)

Para confirmação da ocorrência de hidrólise com o envelhecimento, foram realizados ensaios de SEC, os resultados encontrados em função do tempo de envelhecimento estão apresentados na tabela 5, onde foram obtidos valores de M_w (peso molecular ponderal médio); M_n (peso molecular numérico médio) e M_w/M_n (polidispersão).

Tabela 5 - Resultados de SEC em função do tempo de envelhecimento

90°C	Tempo de envelhecimento	Mn	Mw	Mw/Mn
	Virgem	192.000	275.000	1,45
	15 dias	102.000	213.000	2,09
	30 dias	115.000	280.000	2,44
	45 dias	100.000	250.000	2,49
	60 dias	84.000	215.000	2,55

110°C	Tempo de envelhecimento	Mn	Mw	Mw/Mn
	7 dias	65.000	204.000	3,06
	14 dias	73.000	222.000	3,12
	21 dias	57.500	220.000	3,83

Segundo as análises de SEC o mesmo comportamento pode ser observado para as duas diferentes faixas de temperaturas. Inicialmente há uma queda acentuada no peso molecular ponderal médio da poliamida 11 (até 30 dias para temperatura de 90°C e 14 dias para temperaturas de 110°C). Após este período, observa-se uma oscilação no valor de Mn para temperatura de 90°C e um aumento para a temperatura de 110°C. Jacques e colaboradores [15] observaram comportamento similar para poliamida 11 envelhecida em diferentes misturas de óleo/água a 140°C. Meyer et al. observaram queda no peso molecular para o material envelhecido em água a pH 7 em ensaios com temperaturas diferentes, que variam de 90°C a 135°C. Maciel e colaboradores [12] realizaram ensaios com temperaturas até 80°C mas as variações encontradas não foram significativas acreditando-se que a hidrólise ocorra em condições mais drásticas.

Para Meyer e colaboradores [16] a degradação da poliamida 11 ocorre devido à ação do processo de hidrólise, onde há quebra de cadeias poliméricas nas ligações amidas (-CONH), aumentando o número de grupos terminais ácidos e aminas. O aumento desses grupos, à medida que o tempo de envelhecimento aumenta, favorece as reações de recombinação, fato que se pode observar com a recuperação do peso

molecular ponderal para a temperatura de 90°C (45 dias) e 110°C (21 dias). Após essa recuperação, novamente prevalecerá o processo de hidrólise.

Jacques e colaboradores [15] observaram que a partir de um determinado tempo, os resultados tendem a um valor de peso molecular médio. Para Meyer, para uma temperatura igual a 105°C e pH 7, este valor está em torno de 25.000 g/mol, já para Jacques esse valor é de 30.000 g/mol a 140°C em diferentes misturas de água e óleo. Nos ensaios realizados não foi observado um patamar de equilíbrio, mas como a partir de 45 dias de envelhecimento o processo de hidrólise volta a ser favorecido e que possivelmente um patamar tenha sido alcançado entre 30 e 45 dias. Os valores encontrados nas análises de SEC são diferentes dos encontrados por Jacques e Meyer, uma vez que estes utilizaram a técnica de viscosimetria.

O fator mais importante observado nos ensaios foi o aumento da polidispersão à medida que aumenta o tempo de envelhecimento tanto para 90°C quanto para 110°C. Podemos atribuir este aumento de polidispersão ao efeito da hidrólise, pois há quebra de cadeias moleculares aleatoriamente, transformando-as em cadeias de tamanho menores, aumentando assim esse valor.

4.3 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de DSC também foi utilizada para acompanhar a variação das transições térmicas com o tempo e temperatura de envelhecimento. Deve-se ressaltar entretanto que, os resultados podem sofrer grandes variações devido à heterogeneidade das amostras. Neste caso, são utilizadas quantidades muito pequenas de material, retiradas da superfície. Desta forma, erros podem ser induzidos pela pouca representatividade da amostra com relação ao comportamento do volume do material. Para minimizar esta dispersão, seria necessária grande quantidade de ensaios, o que não foi viável neste trabalho.

Os gráficos das Figuras 25 e 26 mostram as curvas de DSC em função do tempo de envelhecimento. A tabela 6, mostra os valores de temperatura de fusão (T_f), calor de fusão (ΔH_f), temperatura de cristalização (T_c) e o calor de cristalização (ΔH_c). A T_f e ΔH_f foram calculados no primeiro aquecimento, pois desta forma pode se analisar o efeito do óleo no material. A T_c e ΔH_c foram determinadas na curva de resfriamento.

Tabela 6 – Resultados das análises de DSC em função do tempo de envelhecimento

		Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)
	Virgem	188,5	51,2	151,3	- 66,5
90°C	15 dias	199,1	74,4	151,6	- 51,7
	30 dias	199,5	78,1	157,6	- 45,6
	45 dias	197,5	69,6	159,3	- 39,6
	60 dias	197,8	76,2	159,3	- 40,9
110°C	7 dias	190,0	41,7	159,4	- 40,6
	14 dias	191,6	69,9	160,8	- 41,4
	30 dias	192,5	78,6	160,5	- 46,5

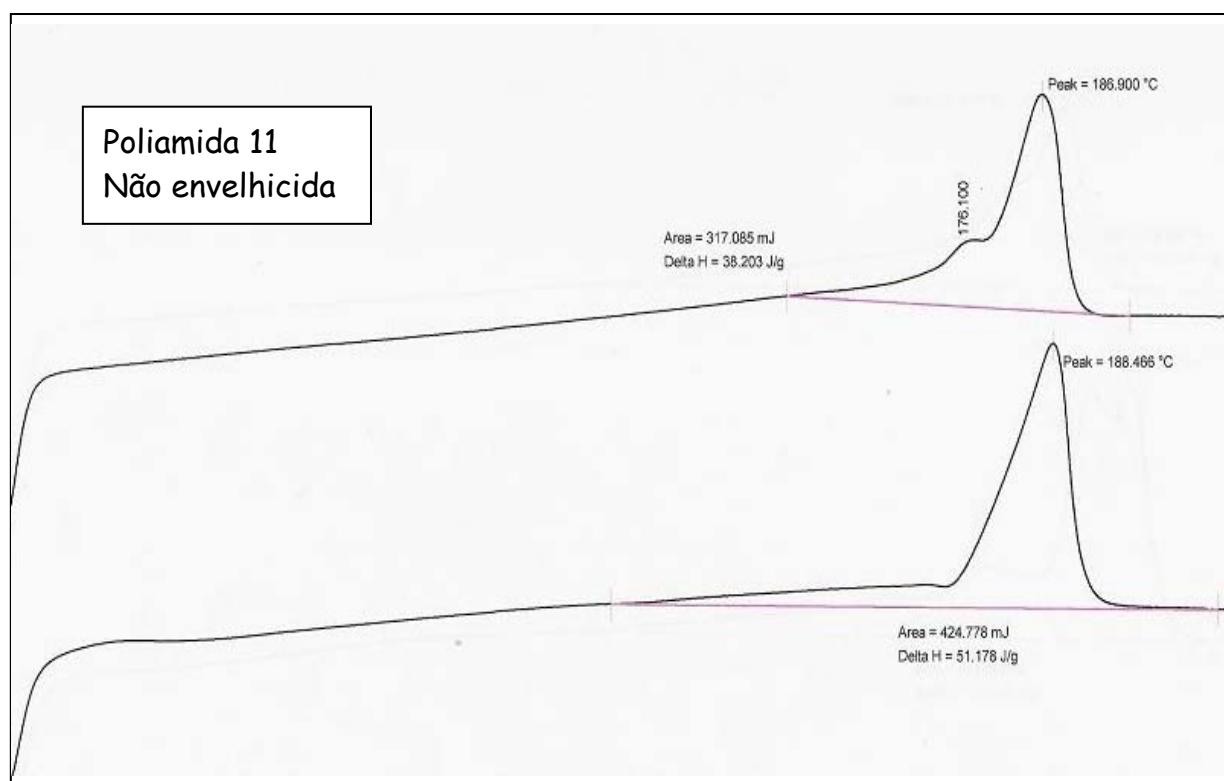


Figura 21 - Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (material não envelhecido) para temperaturas de 90°C

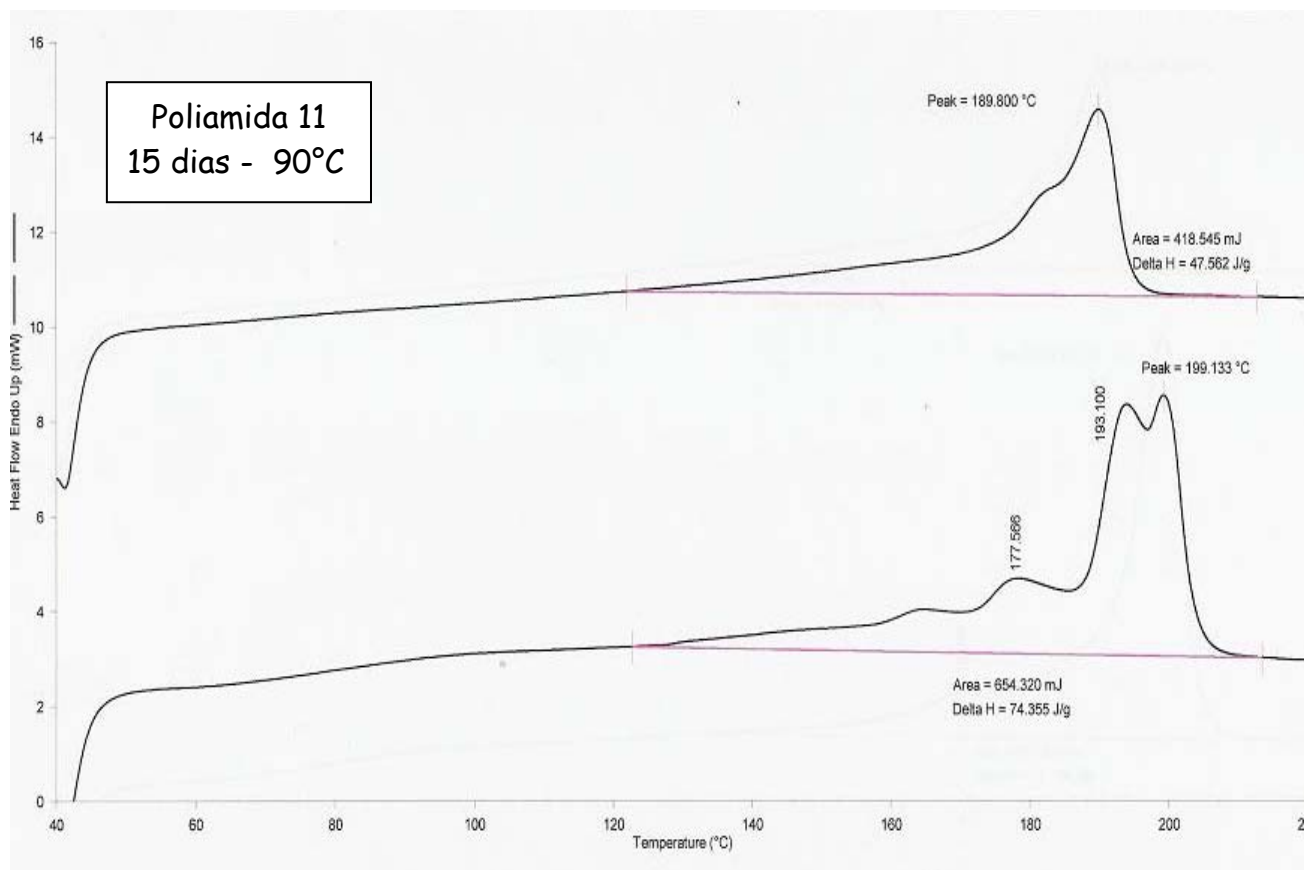


Figura 22 - Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (15 dias) para temperatura de 90°C

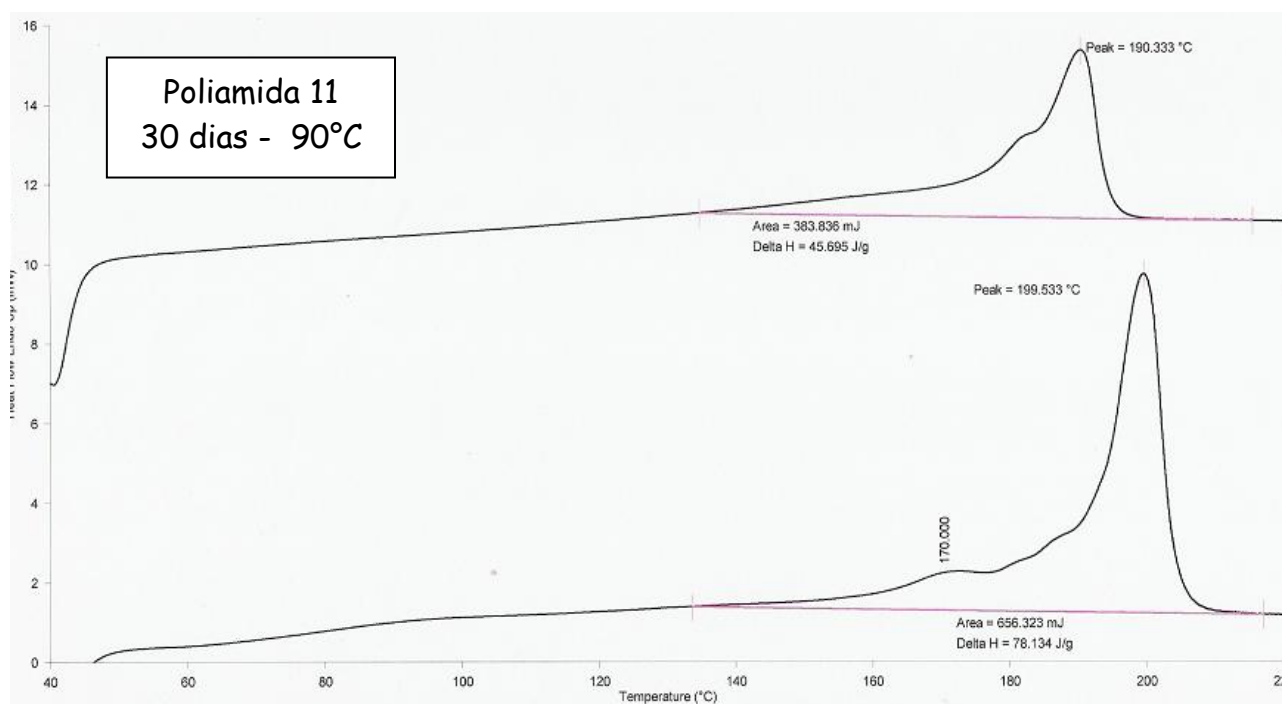


Figura 23 - Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (30 dias) para temperatura de 90°C

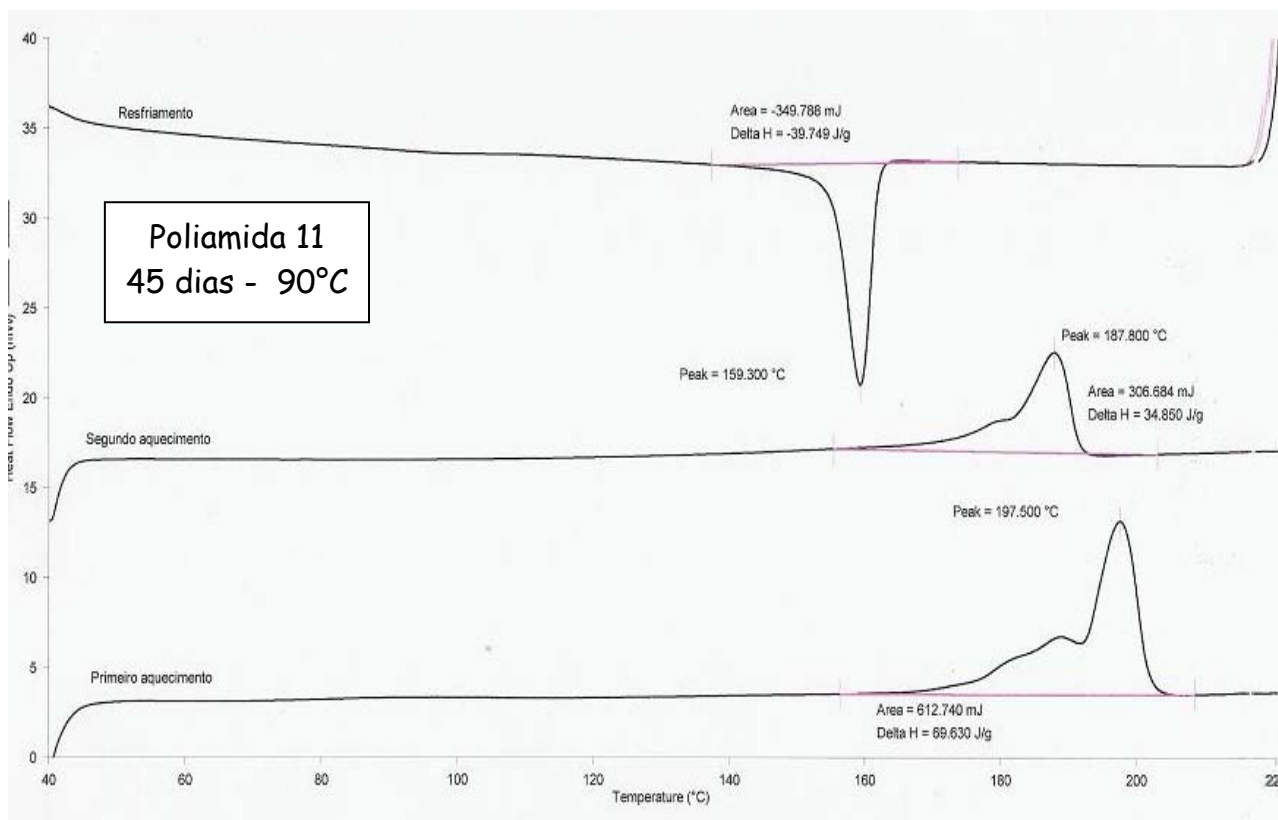


Figura 24 - Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (45 dias) para temperatura de 90°C

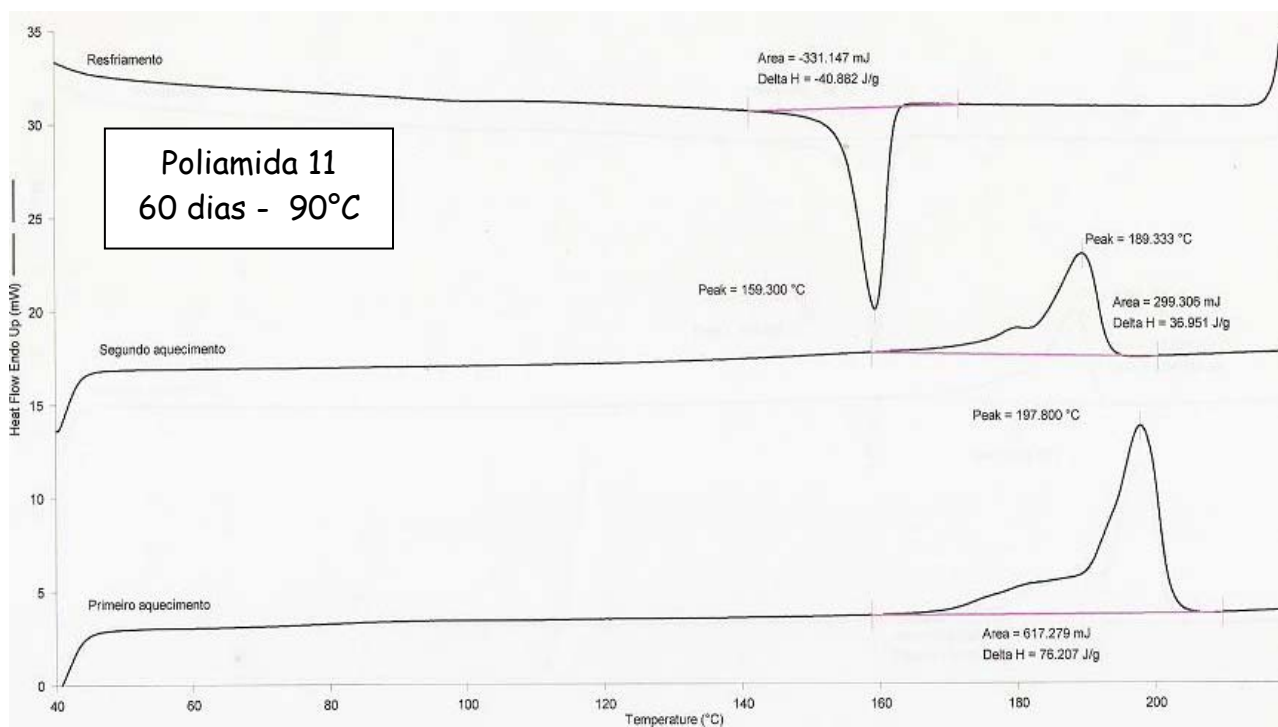


Figura 25 - Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (60 dias) para temperatura de 90°C

A curva do segundo aquecimento representa o material isento de histórico térmico. O gráfico da Figura 25 mostra a presença de um pico principal com máximo em temperatura de 190°C e um pequeno ombro bem definido para a amostra não envelhecida. A presença desse pico principal e deste ombro na poliamida 11, indica uma estrutura com duas famílias diferentes de tamanho de cristal ou também duas estruturas diferentes com diferentes tamanhos de cristal [13].

A curva do primeiro aquecimento para a poliamida 11 após envelhecimento à temperatura de 90°C, nos primeiros 15 dias mostra a divisão do pico principal em dois novos picos e que também há a presença de um pequeno ombro. Esta mudança ocorrida pode ser explicada pela ação da hidrólise na poliamida 11 que pode acarretar a quebra das longas cadeias em cadeias de tamanho menores, com subsequente rearranjo da estrutura cristalina. Após o segundo aquecimento, observa-se uma mudança da T_f com relação ao material não envelhecido. Esses resultados corroboram os resultados para o DRX, indicando que realmente houve mudança permanente na distribuição do tamanho dos cristais e/ou mudança na estrutura cristalina.

Para a poliamida 11 envelhecida por 30 dias, observa-se o desaparecimento dos dois picos e a formação de um grande pico principal na curva de primeiro aquecimento, para as curvas de 45 e 60 dias. O mesmo tipo de gráfico é observado, apenas com uma menor intensidade dos picos. As curvas do segundo aquecimento para os tempos de envelhecimento de 30, 45 e 90 dias são bastante similares, indicando que o material tende a uma estrutura mais estável para esse tipo de condição de ensaio (petróleo a 90°C). Estas severas condições podem afetar a distribuição e o tamanho dos cristais presentes no material.

Já para as amostras envelhecidas com uma temperatura de 110°C, observa-se que com o aumento do tempo de envelhecimento há uma abertura do pico principal em relação à amostra do material não envelhecido. Pode ser uma busca do material a uma estrutura mais estável, mais organizada e estável em função da alta temperatura e da presença do petróleo. À medida que se aumenta o tempo de envelhecimento, aumenta-se a abertura do pico principal que pode ser justificado pelo efeito da hidrólise. Acredita-se que com a presença do óleo atuando na estrutura do polímero faz com que as curvas do 1º e do 2º aquecimento tenham um formato parecido, o que realmente ocorre para as amostras envelhecidas a 110°C e a partir de 30 dias para as amostras envelhecidas com temperaturas de 90°C.

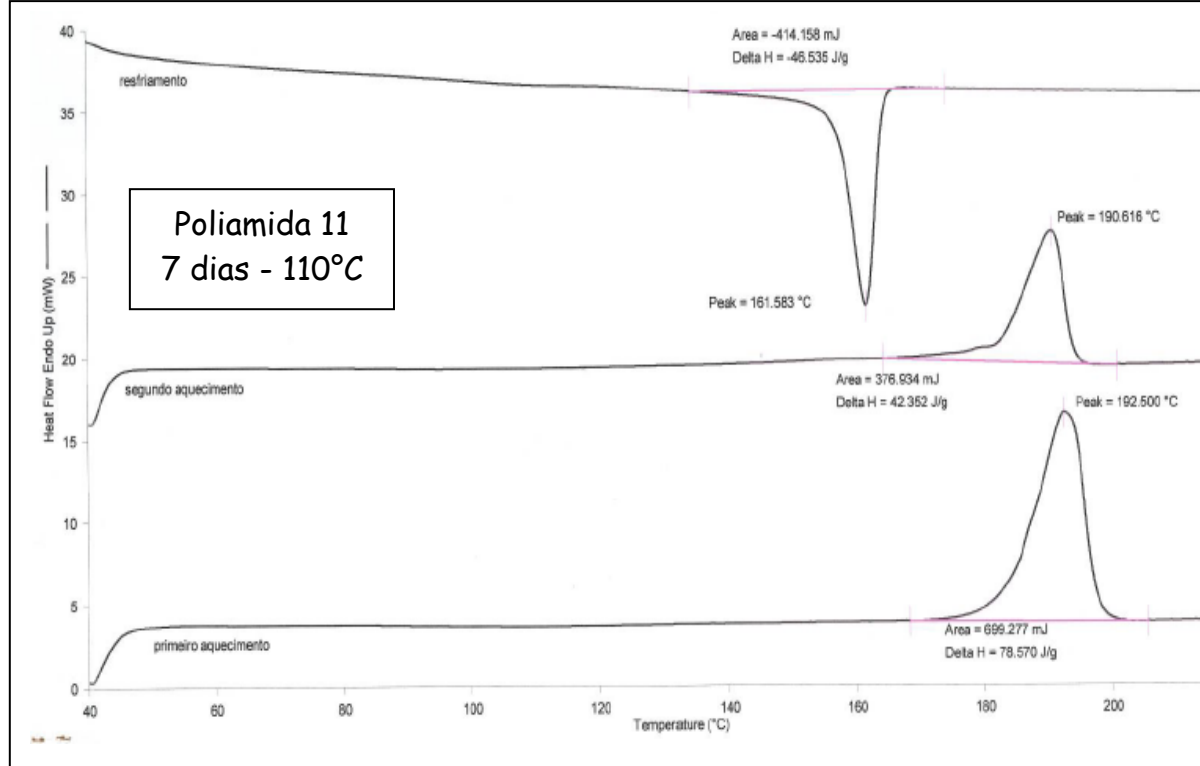


Figura 26 - Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (7dias) para temperatura de 110°C

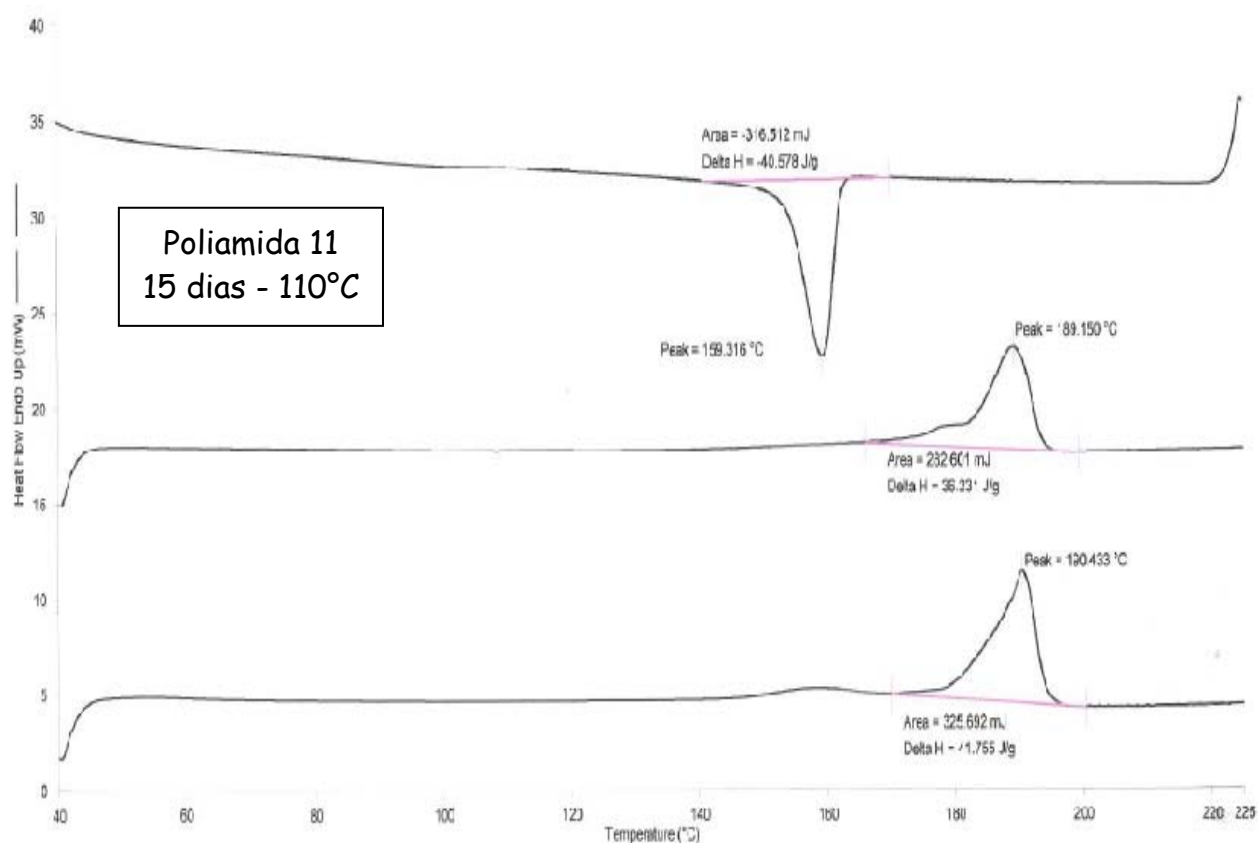


Figura 27 - Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (15 dias) para temperaturas de 110°C

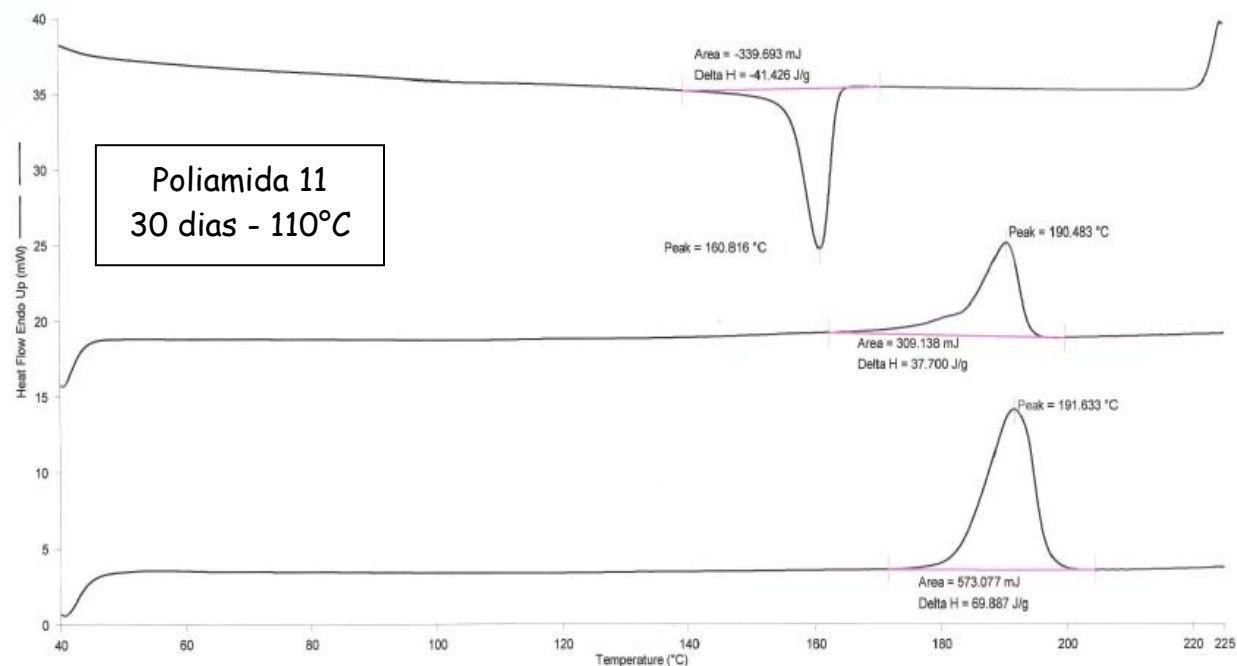


Figura 28 - Gráfico de DSC em função do tempo de envelhecimento (30 dias) para temperaturas de 110°C

Os resultados apresentados para curvas de DSC mostram-se compatíveis com os resultados encontrados para as curvas de DRX, confirmando que há uma busca de estrutura mais estável e que fatores como hidrólise e altas temperaturas entre outros, podem afetar a estrutura cristalina do material.

4.4 Ensaios Mecânicos de Tração

Ensaios mecânicos de tração foram realizados em corpos de prova não envelhecidos e envelhecidos em tempos distintos (15, 30, 45 e 60 dias) para temperatura de 90°C e (7, 14, e 21 dias) para temperatura de 110°C. Os resultados estão mostrados nos gráficos comparativos nas figuras 29 até a figura 34 para as temperaturas de 90°C e 110°C, respectivamente, em função do tempo de envelhecimento.

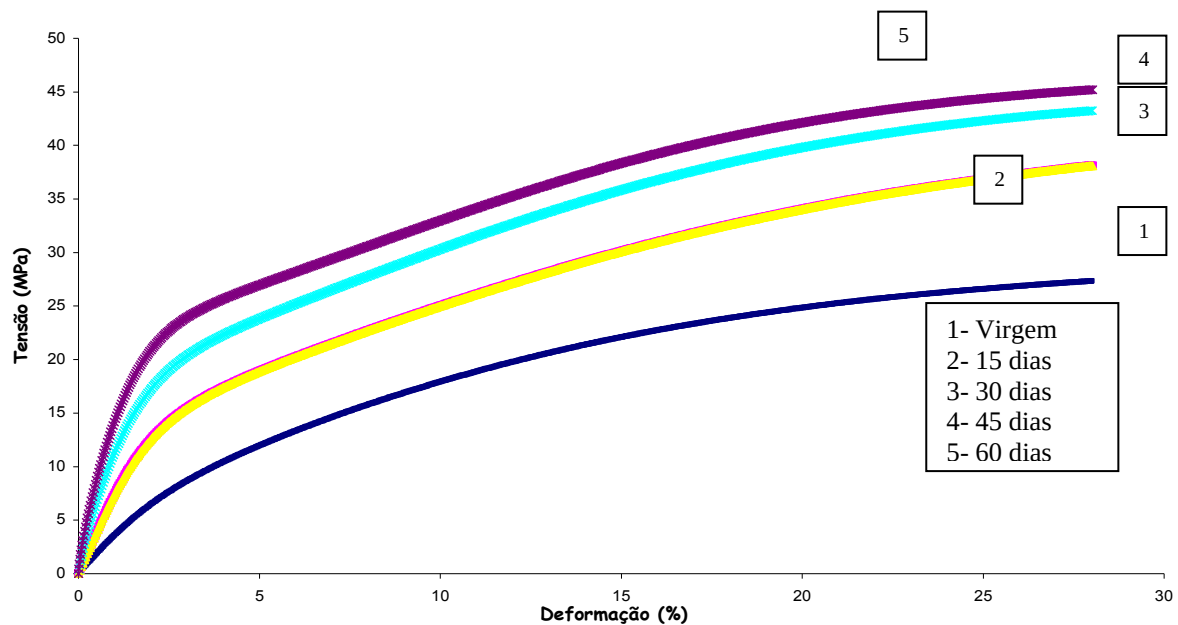


Figura 29 - Tensão x deformação para a PA -11 a 90°C com taxa de carregamento de 5mm/min

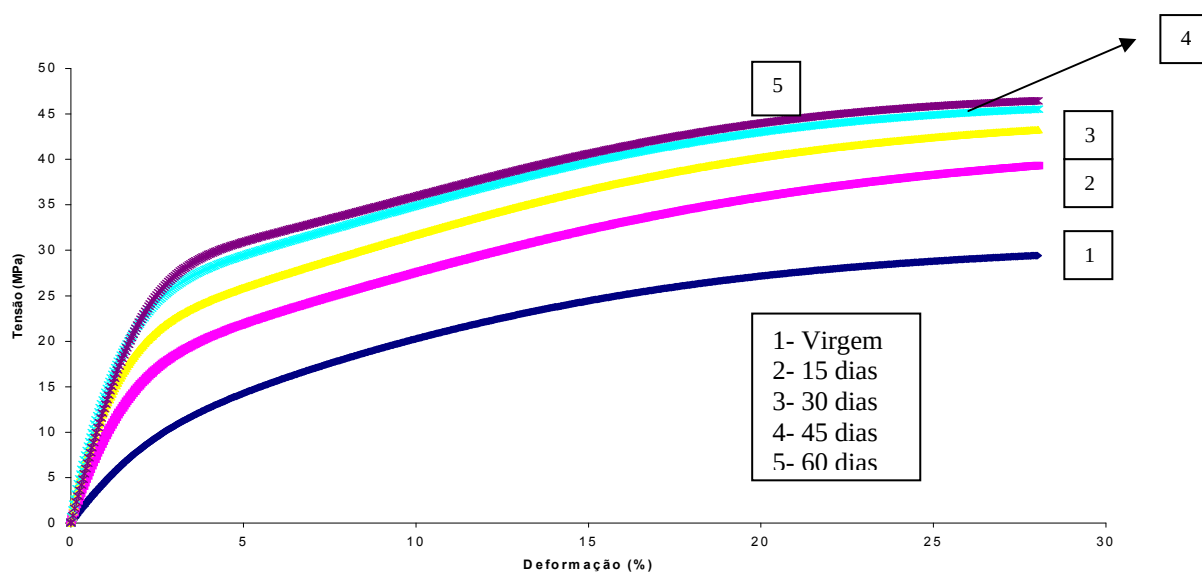


Figura 30 - Tensão x deformação para a PA -11 a 90°C com taxa de carregamento de 50 mm/min

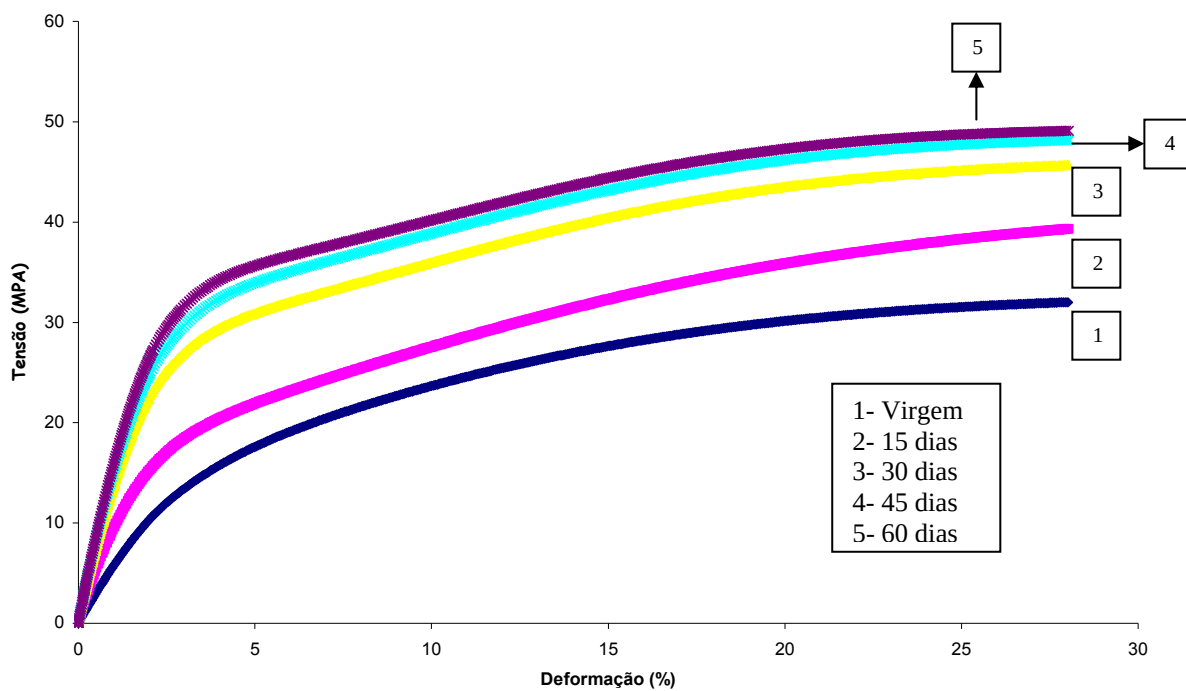


Figura 31 - Tensão x deformação para a PA -11 a 90°C com taxa de carregamento de 500 mm/min

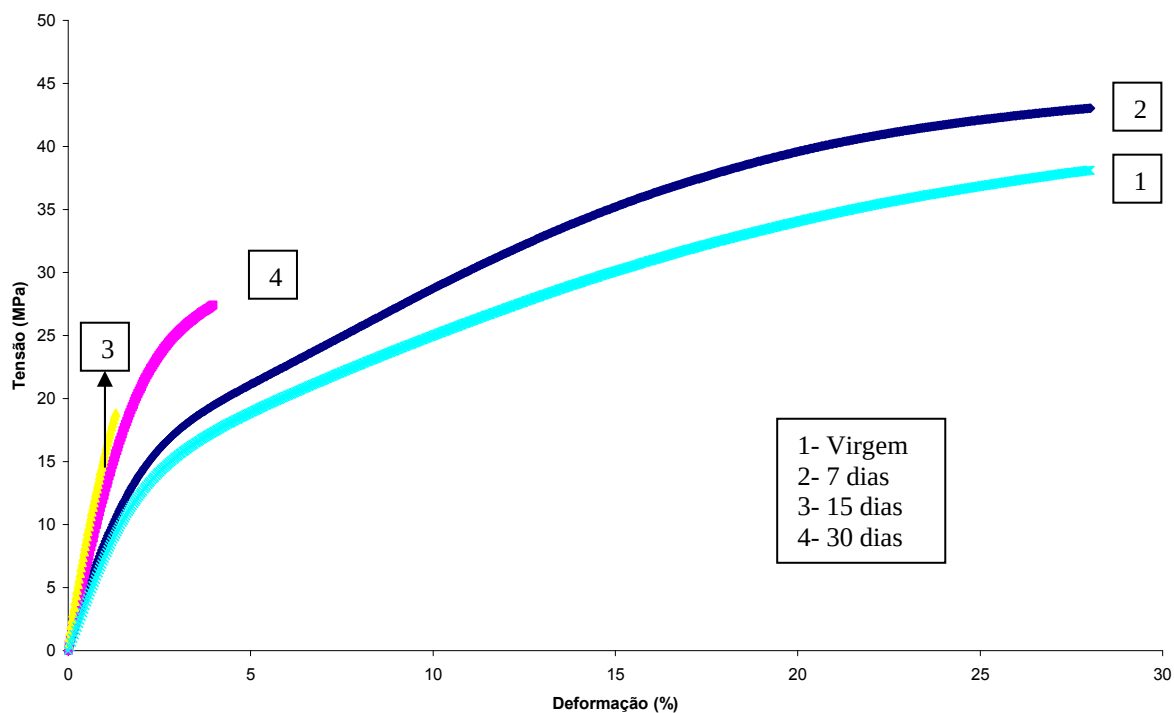


Figura 32 - Tensão x deformação para a PA -11 a 110°C com taxa de carregamento de 5 mm/min

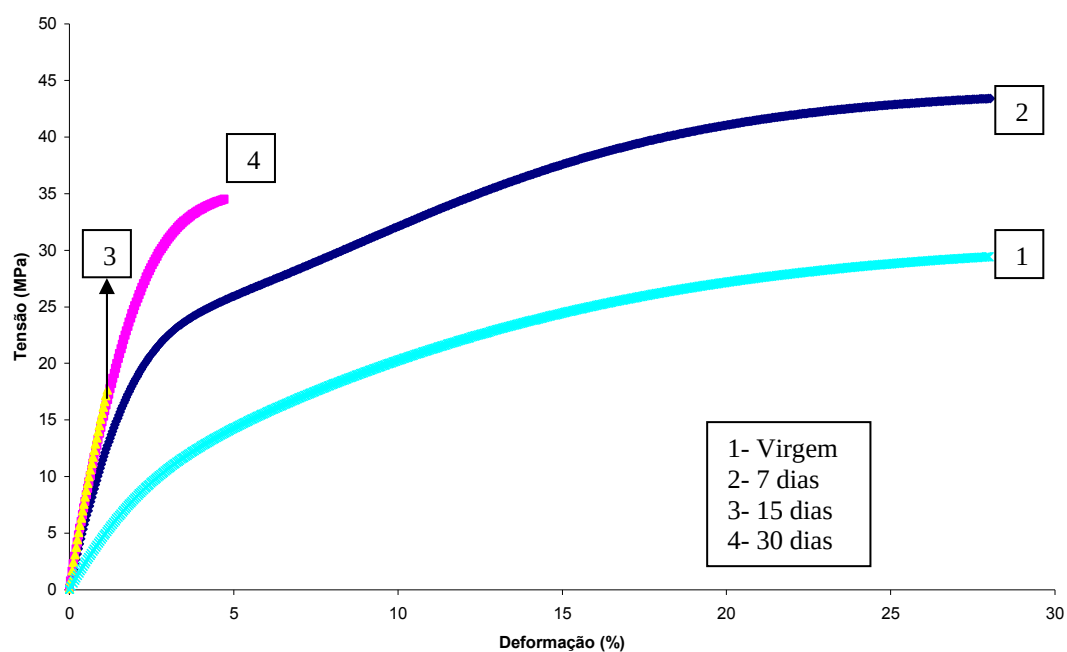


Figura 33 - Tensão x deformação para a PA -11 a 110°C com taxa de carregamento de 50 mm/min

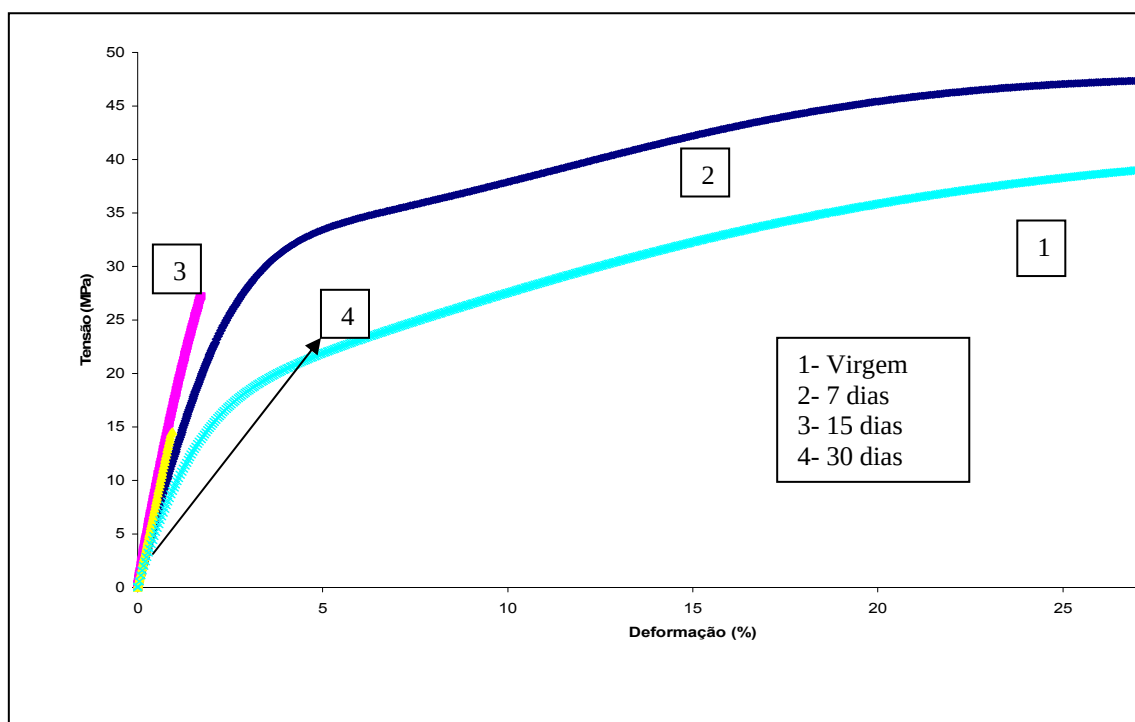


Figura 34 - Tensão x deformação para a PA -11 a 110°C com taxa de carregamento de 500 mm/min

As tabelas abaixo mostram os resultados a partir do ensaio de tração – módulo de elasticidade (E), tensão máxima até uma deformação de 28% para cada uma das velocidades de carregamento usadas: 5mm/min, 50mm/min e 500mm/min. Para o cálculo de módulo de elasticidade da PA-11 foi realizado uma regressão linear com os dados das curvas (tensão x deformação) até uma deformação de 2 % (região linear).

Tabela 7 - Resultados obtidos a partir dos ensaios de tração em função do tempo de envelhecimento/velocidade de carregamento para temperaturas de 90°C.

	Tempo de envelhecimento	5mm/min		50mm/min		500mm/min	
		σ_M (MPa)	E (GPa)	σ_M (MPa)	E (GPa)	σ_M (MPa)	E (GPa)
90°C	Virgem	27,32	0,97	29,42	1,05	32,01	1,28
	15 dias	38,92	1,54	39,30	1,60	42,99	1,83
	30 dias	40,43	1,73	43,27	1,72	45,69	1,90
	45 dias	43,24	1,75	45,54	1,89	48,20	2,06
	60 dias	44,79	1,83	46,88	1,96	49,00	2,12

Tabela 8 - Resultados obtidos a partir dos ensaios de tração em função do tempo de envelhecimento/velocidade de carregamento para temperaturas de 110°C

	Tempo de envelhecimento	5mm/min			50mm/min			500mm/min		
		σ_M MPa	E GPa	ϵ %	σ_M MPa	E GPa	ϵ %	σ_M MPa	E GPa	ϵ %
110°C	7 dias	42,4	1,60	28	42,46	1,72	28	47,4	1,95	28
	15 dias	21,4	5,32	3,84	32,36	10,58	3,00	27,2	12,10	1,71
	30 dias	18,8	11,43	1,65	17,65	14,12	1,25	13,7	73,31	1,07

Ao observar o comportamento mecânico da poliamida-11 para as duas diferentes temperaturas, percebe-se que aumentando o tempo de envelhecimento aumentam também algumas propriedades mecânicas como a tensão máxima e

também o módulo de elasticidade. As figuras 33 e 34 mostram os gráficos comparativos evidenciando o aumento das propriedades mecânicas de tração em função do tempo de envelhecimento. A figura 33 relaciona a tensão máxima com o tempo de envelhecimento. Já para a figura 34 temos um gráfico relacionando módulo de elasticidade com o tempo de envelhecimento.

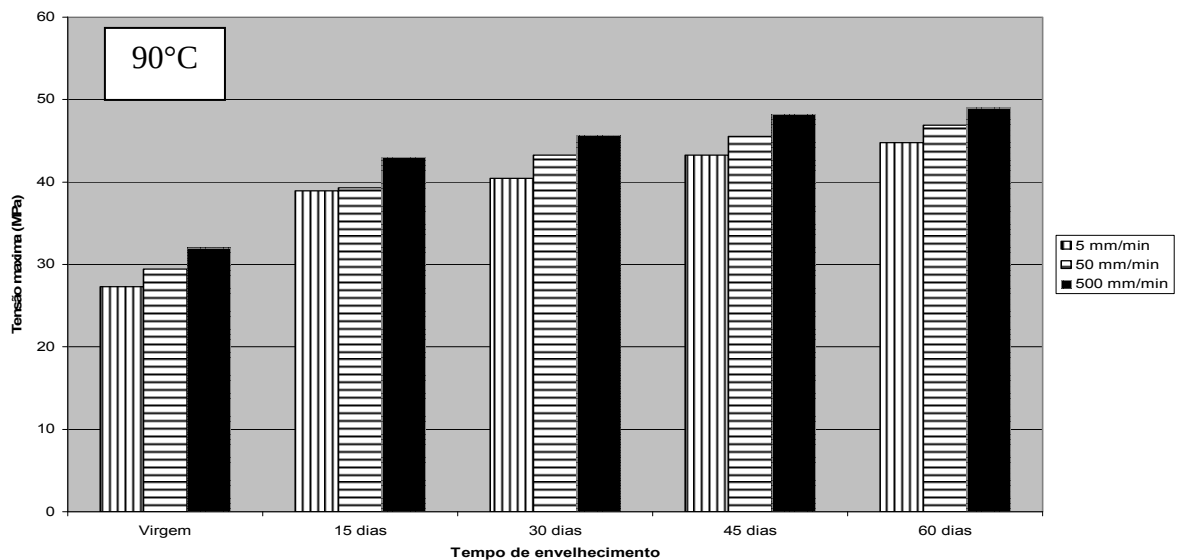


Figura 35 - Comparação na variação dos valores de E em função do tempo de envelhecimento para temperatura de 90°C para temperatura de 90°C

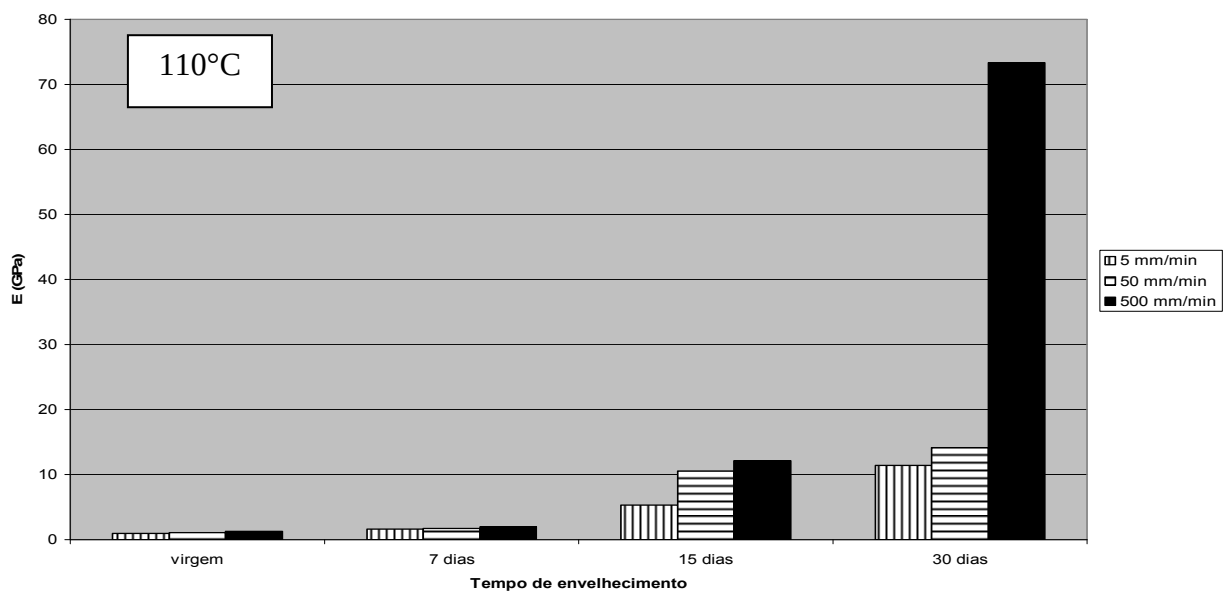


Figura 36 - Comparação na variação dos valores de E em função do tempo de envelhecimento para temperatura de 110°C

Para temperaturas de 90°C, todas as velocidades de deformação seguem o mesmo comportamento, há sempre o aumento tanto na tensão máxima como para o módulo de elasticidade sendo que o efeito é maior nos primeiros 15 dias de ensaio. Percebem-se nos gráficos 29, 30 e 31 que há sempre um aumento do módulo de elasticidade à medida que se aumenta a velocidade de deformação pois este fator diminui a ductilidade aumentando assim o módulo de elasticidade. O mesmo comportamento é observado à medida que se aumenta o tempo de envelhecimento. Há aumento das propriedades mecânicas que pode ser atribuído à recristalização de pequenas cadeias de menor peso molecular que faz com que haja um aumento da resistência mecânica do material, devido à perda de plastificante do material por causa da alta temperatura a que este é submetido nos ensaios. Werth et al.,2002, mostram que a perda do plastificante aumenta o módulo de elasticidade e a tensão máxima.

Já nos ensaios realizados por Maciel e colaboradores [11] para a poliamida 11 com temperatura de 80°C até 14 dias de envelhecimento, mostram que o óleo exerce um efeito plastificante no início do envelhecimento e faz com que haja uma queda nas propriedades mecânicas, pois estas caíram gradativamente, e no 14º dia houve uma recuperação das propriedades mecânicas devido à recristalização das cadeias menores. Como os ensaios realizados têm intervalo de 15 dias não foram observadas essas quedas das propriedades, somente o aumento delas.

Para amostras de 110°C , com uma taxa de carregamento de 5mm/min e com ensaio limitado a uma deformação de 28%, verificou-se o mesmo comportamento observado para temperaturas de 90°C, de acordo com o aumento do tempo de envelhecimento, havendo aumento das propriedades mecânicas. Já para as velocidades de carregamento de 50 e 500 mm/min, foi observado ruptura do corpo de prova, onde o material encontrou-se extremamente frágil, apresentando um alto valor de módulo de elasticidade (E). Isto pode ser explicado pelo efeito do petróleo (perda de plastificante) para altas temperaturas. Percebe-se também que o aumento da temperatura faz com que haja um aumento do módulo de elasticidade e que quanto maior a temperatura e a taxa de carregamento, mais frágil tornam-se o material.

Outra hipótese é a do material estar próximo do valor limite de massa molecular ocasionando sua ruptura por estar próxima à zona de transição dúctil – frágil. A transição dúctil-frágil, onde a perda repentina da elongação em ensaios de tração é explicada pela ultrapassagem de um valor limite de massa molecular que é observado pela perda repentina de elongação na ruptura realizado nos ensaios de tração.

5 Conclusões :

- Ocorreu a mudança da estrutura cristalina devido à ação do petróleo, tanto para temperaturas de 90°C, quanto para as e 110°C, que fica caracterizado pela divisão do pico principal. Fica também evidenciado que o aumento de temperatura influencia na mudança dessa estrutura cristalina.
- Ocorre à queda do peso molecular e também há o aumento da polidispersão à medida que se aumenta o tempo de envelhecimento, onde esse aumento da polidispersão pode ser atribuído à quebra das cadeias moleculares devido ao efeito da hidrólise .
- Ficou claro no estudo que ocorrem as reações de combinação-recombinação para as duas faixas de temperaturas estudadas, que evidenciado pela diminuição do peso molecular das amostras envelhecidas. O que não ficou claro foi à determinação do peso molecular médio em que esse processo acontece, pois temos uma grande variação de tempo de envelhecimento.
- Os resultados obtidos por DSC não mostram o comportamento do material como um todo, porém as análises qualitativas realizadas confirmam a ação da hidrólise, onde a poliamida 11 busca uma estrutura mais estável e organizada para as faixas de temperaturas.
- Os ensaios de tração mostram para temperaturas de 90°C que há um aumento em algumas propriedades mecânicas que pode ser atribuído a recristalização de pequenas cadeias de menores pesos moleculares e devido à perda de plastificante.
- Para temperaturas de 110°C quanto maior o tempo de envelhecimento mais fica evidenciado o efeito da hidrólise . Há uma grande fragilização do material, o que acarretou a quebra de todos os corpos de prova nos ensaios de tração para tempos de envelhecimento de 15 e 30 dias, tornando-se preocupante a utilização deste material acima das temperaturas recomendadas pelo fabricante .

6 - Sugestões para trabalhos futuros :

- Realizar ensaios com temperaturas maiores que 100°C.
- Realizar ensaios com tempos maiores de envelhecimento para temperaturas acima de 100°C.
- Avaliar o comportamento da ação da hidrólise com maior frequência para acompanhar as mudanças de estrutura cristalina e as propriedades mecânicas, e tentar atingir o peso molecular médio de equilíbrio.
- Realizar ensaios de ganho de massa para verificar o processo de perda de massa molecular em altas temperaturas.
- Realizar ensaios de viscosimetria e também de GPC para fazer um comparativo de peso molecular entre essas duas técnicas.
- Análise de DSC de uma maior quantidade de regiões possíveis da amostra para caracterizar o material como um todo.
- Realizar DRX de baixo ângulo nas amostras envelhecidas, para que possa analisar a formação de cristais com tamanhos inferiores a sensibilidade da técnica de difração usada.

7 - Referências Bibliográficas :

- 1) Costa, C H O., 2006 “ Correlação analítico – experimental de *risers* flexíveis submetidos a cargas radiais, dissertação de mestrado COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 2) Souza, J.R.M., 1999, “Análise numérica de *risers* flexíveis” dissertação de doutorado COPPE/UFRJ, RJ Brasil
- 3) Margolis, J.M., 1985, “ Engineering Thermoplastics—Properties and Applications ”, Marcel Dekker, Inc.
- 4) Billmer Jr, 1996, Textbook of polymer Science. New York: John Wiley e Sons
- 5) Olabisi, O.,1997, “Handbook of Thermoplastic”, Marcel Dekker Inc
- 6) Moore, G.R., Klein D.E., 1984, “Properties and Processing of Polymers for Engineers”, Society Plastics Engineers inc, EUA.
- 7) Miles, D.C, Breston, J.H., 1965, “Polymer Technology”, 1st ed., Temple Press Books, London.
- 8) Domininghaus H., 1993, “ Plastic for Engineers”, 3th ed., Barcelona, Hanser
- 9) Nelson,W.E, 1976, “ Nylon Plastics Technology “, 1st ed., The Plastics and Rubber Institute.
- 10) Braudrup, J., Immergut , I.E., 1997, “Polymer Handbook”, 2nd ed., Ed. Willey, New York, section III
- 11) G.O. Maciel, 2005, “ Avaliação comparativa das propriedades mecânicas do nylon 11 e do nylon 6 em diferentes estágios de degradação “, dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ.
- 12) Zhang, Q., Mo,Z., Zhang.H., 2001, “ Crystal transitions of nylon 11 under drawing and annealing”, Polymer, V.42, pp 375-381.

- 13) Yu, H.H., 1998, "Crystal phase transformation in nylon 11", *Materials Chemistry and Physics*, Vol 56, pp. 289-293
- 14) Serpe G., Chaupart N., and Verdu J., 1997, "Ageing of polyamide 11 in acid solutions", *Polymer*, V.38, pp 1911–1917.
- 15) Jacques, B., Werth, Merdas, I., Thominet, F., Verdu, J., 2002, "Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water", *Polymer*, vol.43, pp 6839-6851.
- 16) Meyer A., 2002, "Characterizing and Modeling the analysis of polyamide-11 in pH 7 Water Environment", *Macromolecules* . Vol.35, pp.2784- 2788
- 17) The ageing of PA-11 in flexible pipes, 2003. API Technical Report 17TR2. American Petroleum Institute.
- 18) Callister Jr., W.D., 2000, "Materials science and engineering – an introduction", John Wiley & Sons, Inc., 5th edition.
- 19) Jolly, L., Tidu, A., Heizmann, J.J., Bolle, B., 2002, "Microstructure evolution in polyamide PA11 under small uniaxial extension", *Polymer*, Vol. 43, pp 6839-6851.
- 20) Lucas, E.F., Soares, B.G., Monteiro, 2001, *Caracterização de polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, E-papers Serviços Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, Brasil.
- 21) Polyamide Liner Design Guide- Arkema – Philadelphia: ATOFINA chemicals, 2008 pp.7 – 12.
- 22) Frubbing P., Kremmer A., 2006 "Relaxation process at the glass transition in polyamide 11" *J. Chimie Physique*. 125, 214701.
- 23) Charron y., 2007, Use of polyamide 11 for internal coating of a gas pipeline to reduce pressure drops. *J. Polymers Science: part B*. V.17 pp 78-86.

