

AVALIAÇÃO DO GRADIENTE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E QUÍMICAS DE  
POLIAMIDA 11 ENVELHECIDAS

Antônio Pedro Andrade da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro  
Março de 2020

AVALIAÇÃO DO GRADIENTE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E QUÍMICAS DE  
POLIAMIDA 11 ENVELHECIDAS

Antônio Pedro Andrade da Cunha Ponciano Gomes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA 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.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Aprovada por: Prof.<sup>a</sup> Marysilvia Ferreira da Costa

Prof. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva

Dr.<sup>a</sup> Christine Rabello Nascimento

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2020

Gomes, Antônio Pedro Andrade da Cunha Ponciano

Avaliação do Gradiente de Propriedades Mecânicas e Químicas de Poliamida 11 Envelhecidas / Antônio Pedro Andrade da Cunha Ponciano Gomes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XI, 89 p.: il.; 29,7cm.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020

Referências Bibliográficas: p. 61-64.

1. Envelhecimento. 2. Poliamida 11. 3. Propriedades mecânicas. 4. Análise térmica. I. Costa, Marysilvia Ferreira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## Agradecimentos

A minha família que sempre me apoio, carinho e compreensão durante esses anos. Aos meus amigos e colegas, em especial a Ana Beatriz, Olavo Teixeira, Filipe Viana, Gabriel T. Castineira, Ingrid Pereira, Natália Rodrigues, Rafael Luiz Freitas, Lucas Kenji e Guilherme Alves Berto, que também me deram forças para encarar as dificuldades da vida, me oferecendo sua amizade, café e risos.

Ao corpo docente e técnico do PEMM pelo auxílio e conhecimento fornecido. Ao LabCorr (COPPE/PEMM), em especial ao técnico Luiz Henrique Pinheiro Gomes, pelo auxílio técnico que permitiu que este projeto fosse realizado da melhor forma possível.

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

## AVALIAÇÃO DO GRADIENTE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E QUÍMICAS DE POLIAMIDA 11 ENVELHECIDAS

Antônio Pedro Andrade da Cunha Ponciano Gomes

Março/2020

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A determinação do tempo de vida útil de barreiras de pressão de dutos flexíveis é um dos desafios encontrados na indústria de petróleo e gás, a qual procura estender o tempo de vida de suas linhas de extração, sem comprometer a segurança do sistema. A poliamida 11 é um dos polímeros utilizados na fabricação de barreiras de pressão. Este material passa por um processo de degradação que foi amplamente estudado na literatura. Porém, apesar da existência de técnicas bem estabelecidas para analisar o processo de envelhecimento deste material, existem casos em que o seu comportamento desvia deste modelo. Este estudo procura entender melhor os mecanismos que causam este fenômeno através da análise das propriedades mecânicas e físicas ao longo da espessura de amostras envelhecidas de poliamida 11 para determinar se ocorre a formação de um gradiente de propriedades mecânicas e físicas.

Amostras de poliamida 11 foram envelhecidas em água destilada ( $\text{pH} \approx 7,0$ ) e desaerada. Um sistema desenvolvido para expor apenas uma das faces do material e simular o aspecto geométrico das tubulações foi utilizado durante o processo de envelhecimento. Foram analisadas também amostras extraídas de um flexível retirado do campo. As amostras analisadas utilizando as técnicas de indentação instrumentada, termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura, perda de massa e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.

Os resultados mostraram o aumento da cristalinidade e revelaram a formação de um gradiente de propriedades mecânicas e do teor de plastificante ao longo da espessura das amostras, que indicam que o processo de envelhecimento gera regiões com características distintas ao longo da espessura do material.

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

EVALUATION OF MECHANICAL AND CHEMICAL PROPERTY GRADIENT  
OF AGED POLYAMIDE 11

Antônio Pedro Andrade da Cunha Ponciano Gomes

March/2020

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The determination of the service life of pressure barriers in flexibles is one of the challenges faced by the O&G industry, which tries to extend the lifetime of its operation lines, without compromising the overall system safety. Polyamide 11 is one of the polymers utilized in the fabrication of pressure barriers. This material undergoes a hydrolysis degradation process that is widely studied in literature. However, despite the existence of well-established techniques to determine the degradation process of this material, there are cases where the degradation behavior diverges from traditional models. This study tries to better understand the mechanisms that cause these changes by analyzing the mechanical and physical properties through the thickness of aged polyamide 11 samples to determine if there is the formation of a property gradient within the polymer barrier.

Polyamide 11 samples were aged in distilled and deaerated water ( $\text{pH} \approx 7.0$ ). A specially developed system was used to expose only one of the faces of the samples, in order to simulate the geometric aspect of the tubes. Samples obtained from a flexible extracted from the field were also characterized. The samples were characterized using the instrumented indentation technique, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, weight loss and X-ray photoelectron spectroscopy.

The results showed a crystallinity increase and revealed the formation of a plasticizer content and mechanical gradient through the samples thickness, indicating that the aging process generates regions with different characteristics through the materials thickness.

## Sumário

1. Introdução .....	1
2. Objetivos.....	4
3. Revisão Bibliográfica .....	5
3.1. Linhas flexíveis .....	5
3.2. Envelhecimento .....	7
3.3. Poliamida 11 .....	8
3.3.1. Estrutura cristalina.....	10
3.3.2. Degradação.....	10
3.4. Análise térmica .....	12
3.4.1. Termogravimetria (TGA).....	12
3.4.2. Calorimetria exploratória de varredura (DSC).....	13
3.5. Técnica de indentação instrumentada (TII).....	14
3.5.1. Método de Oliver e Pharr .....	16
3.5.2. Microindentação em polímeros.....	19
4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	21
5. Materiais e métodos .....	23
5.1. Corpos de prova.....	23
5.2. Células de envelhecimento .....	24
5.3. Envelhecimento .....	25
5.4. Perda de massa .....	28
5.5. TGA .....	29
5.6. DSC .....	30
5.7. Microindentação .....	31
5.8. XPS.....	33
6. Resultados e Discussão .....	34
7. Conclusões .....	59

8. Trabalhos futuros .....	62
9. Bibliografia .....	63
10. Anexo A - Resultados .....	67

## Lista de figuras

Figura 1: Diagrama de um sistema de um sistema de extração, adaptado de (BAI, 2019).....	5
Figura 2: Seção transversal de um flexível e suas camadas, adaptado de (ANDERSON, 2013).....	6
Figura 3: Unidade de repetição da poliamida 11 .....	8
Figura 4: Molécula de N-butil-benzeno sulfonamida.....	9
Figura 5: Processo reversível de hidrólise da PA11 .....	11
Figura 6: Esquema de seção transversal de uma barreira de pressão, apenas a camada interna fica em contato com o fluido. ....	12
Figura 7: Modelagem das tensões ao longo da seção transversal de uma amostra indentada. A região em vermelho é a zona que sofreu deformações plásticas durante a indentação. Adaptado de (BALTA CALLEJA, FAKIROV, 2000) .....	15
Figura 8: Curva de carga por profundidade de um ensaio de TII. Adaptado de OLIVER e PHARR 2004 .....	17
Figura 9: Esquema de estágios da superfície durante as diversas etapas de indentação .....	18
Figura 10: Exemplo de formação do nariz, linha tracejada, durante um ensaio de microindentação. Adaptado de (MENČÍK, HE, NĚMEČEK, 2011) .....	19
Figura 11: Exemplos das amostras cilíndricas e retangulares utilizadas.....	24
Figura 12: Célula de envelhecimento utilizada .....	25
Figura 13: Uma das autoclaves utilizadas no processo de envelhecimento .....	26
Figura 14: Amostras que apresentaram contaminação na superfície em contato com os o-rings de vedação. ....	28
Figura 15: Seção transversal de amostra cilíndrica cortada, as regiões destacadas foram cortadas e analisadas através das técnicas de TGA e DSC .....	29
Figura 16: Esquema de indentação realizado na seção transversal das amostras....	32
Figura 17: Curvas de perda de massa durante o processo de degradação: (a) envelhecimento a 90°C, (b) envelhecimento a 110°C .....	34
Figura 18: Teor volumétrico de plastificante remanescente calculado a partir dos resultados de perda de massa.....	37
Figura 19: Teor de plastificante ao longo da espessura da amostra virgem (a) e da amostra retirada do campo (b), obtidos dos ensaios de TGA.....	38

Figura 20: Teor de plastificante ao longo da espessura das amostras envelhecidas, obtidos com os ensaios de TGA .....	39
Figura 21: Variação do teor de plastificante na superfície exposta das amostras envelhecidas.....	39
Figura 22: Curvas do primeiro aquecimento das amostras retiradas ao longo da espessura da amostra virgem. Observa-se a presença de um ombro, $Tm2$ , e de um pico de fusão, $Tm1$ .....	41
Figura 23: Cristalinidade ao longo da espessura, primeiro aquecimento.....	42
Figura 24: Temperatura de fusão do pico principal em função do teor de plastificante na amostra.....	44
Figura 25: Primeira curva de aquecimento das amostras virgens, esquerda, e envelhecidas por 1 dia a 90°C, direita. Observa-se a formação da região endotérmica após o envelhecimento.....	44
Figura 26: Módulo elástico e dureza calculados através da TII das amostras virgens .....	46
Figura 27: Módulo elástico e dureza calculados através da TII da amostra retirada do campo .....	48
Figura 28: Módulo elástico ao longo da espessura das amostras envelhecidas obtido utilizando a TII: (a) envelhecidas a 90°C, (b) envelhecidas a 110°C .....	49
Figura 29: Módulo elástico em função do logaritmo neperiano dos dias de envelhecimento das amostras envelhecidas: (a) envelhecidas a 90oC, (b) envelhecidas a 110oC .....	50
Figura 30: Módulo elástico em função do teor de plastificante, acima, e em função da cristalinidade do material, abaixo .....	52
Figura 31: Dureza ao longo da espessura calculada através da TII das amostras envelhecidas: (a) envelhecidas a 90°C, (b) envelhecidas a 110°C .....	54
Figura 32: Dureza em função do logaritmo neperiano dos dias de envelhecimento das amostras envelhecidas: (a) envelhecidas a 90°C, (b) envelhecidas a 110°C .....	55
Figura 33: Espectro de varredura da amostra virgem de PA11 .....	56
Figura 34: Razão entre os grupamentos amina e amida e carboxila e amida.....	58

## Lista de tabelas

Tabela 1: Propriedades de amostras de poliamida 11 contendo plastificante, Besno P40 TL, e sem a adição de plastificante, Besno TL .....	9
Tabela 2: Fases cristalinas comuns da PA11.....	10
Tabela 3: Parâmetros de análise usados nas análises de TGA .....	29
Tabela 4: Faixas de temperatura utilizadas para determinar os processos de perda de massa nas curvas de TG.....	30
Tabela 5: Parâmetros utilizados na análise de DSC .....	30
Tabela 6: Parâmetros utilizados nos testes de microindentação.....	32
Tabela 7: Perda de massa após 60 dias de envelhecimento.....	35
Tabela 8: Constantes K, n e R <sup>2</sup> para as amostras de.....	36
Tabela 9: Teor de plastificante após 60 dias de envelhecimento e da amostra retirada de campo medido através das técnicas de perda de massa (volumétrica) e TGA (superfície em contato com o fluido).....	40
Tabela 10: Cristalinidade do primeiro aquecimento .....	42
Tabela 11: Temperatura de fusão (temperatura do pico) do principal pico de fusão do primeiro aquecimento .....	43
Tabela 12: Temperatura de início da região endotérmica, determinada analisando a derivada da curva, observada nas amostras envelhecidas e retiradas do campo .....	45
Tabela 13: Diferença entre o módulo elástico na superfície exposta (4500µm) e no interior das amostras envelhecidas (2500µm) .....	50
Tabela 14: Comparação entre o módulo elástico na superfície exposta ao fluido das amostras envelhecidas e das amostras virgens .....	51
Tabela 15: Comparação entre a dureza na superfície exposta ao fluido das amostras envelhecidas e das amostras virgens .....	53
Tabela 16: Composição atômica obtida através dos espectros de varredura das amostras analisadas.....	57
Tabela 17: Composição química obtida das análises dos picos de alta resolução C1s .....	57

## 1. Introdução

O setor de petróleo e gás (P&G) é de grande importância hoje no cenário político, social e econômico. Ele está ligado direta ou indiretamente a diversos setores da economia como transporte, energia, alimentos, entre outros. Devido a esta importância, o setor de P&G apresentou um crescimento considerável desde sua criação no início do século XX. Novas tecnologias que permitam a extração da matéria prima de forma mais segura e econômica vêm sendo buscadas exaustivamente, uma vez que, falhas durante a etapa de extração levam a desastres ambientais em escalas globais, com sérias consequências imediatas, e consequências de longo prazo ainda não completamente compreendidas.

Uma das inovações mais importantes para a área de extração e transporte são as linhas flexíveis, que permitem uma instalação mais rápida e menos dispendiosa que as linhas rígidas, além de possuir propriedades mecânicas e resistência química elevada (BAI, BAI, RUAN, 2017). Porém, um dos maiores desafios encontrados atualmente é a extensão do tempo de vida dessas estruturas, que em muitos casos está alcançando seu limite operacional, através da utilização dos modelos de previsão atualmente existentes e adotados.

Um dos componentes críticos para a determinação do ciclo de vida das tubulações flexíveis é a barreira de pressão, uma camada polimérica responsável pela contenção dos fluidos no interior do tubo. Cerca de 20% dos incidentes envolvendo linhas flexíveis no Reino Unido e na Noruega estão relacionados a falhas que ocorrem nesta camada (MAZAN *et al.*, 2015). Por isso, muitas pesquisas foram realizadas ao longo dos anos para determinar quais as principais causas destas falhas prematuras e diferentes formas de detectar o processo de degradação dos materiais empregados em sua confecção.

Os materiais mais comuns utilizados na fabricação da barreira são o fluoreto de polivinilideno (PVDF), o polietileno de alta densidade (PEAD), a poliamida 11 (PA11) e a poliamida 12 (PA12) (4SUBSEA, OCEAN, 2017). A PA11 é um dos polímeros que mais foi utilizado durante a instalação das primeiras linhas de extração devido à sua combinação de propriedades mecânicas, como resistência a fluência, e químicas, como a resistência a permeação de fluidos apolares. Porém, esse material apresenta um processo de envelhecimento complexo, que envolve a quebra de suas cadeias devido a hidrólise, a perda de plastificante e a mudanças em sua morfologia. Para evitar a ocorrência de falhas

prematuras devido ao processo de envelhecimento foi criado um modelo para caracterização da integridade estrutural deste material, estabelecido na norma API 17TR2 (API TECHNICAL REPORT 17TR2, 2006), no qual a determinação da qualidade do material é feita através da viscosidade inerente corrigida do material (VIC, ou CIV em inglês), a qual deve estar acima de um valor crítico para garantir que o material está em condições seguras de utilização. Porém, ao se analisar a VIC de algumas estruturas que apresentaram falha observou-se que os valores de VIC encontrados estavam acima do estabelecido pela norma, além de situações em que estruturas foram desativadas devido a diminuição do VIC abaixo do valor limite estabelecido que não apresentavam nenhuma indicação de falha.

Por esta razão muitos estudos de envelhecimento foram realizados em diferentes condições e meios nas últimas décadas (DOMINGOS *et al.*, 2013, JACQUES *et al.*, 2002, MERDAS, THOMINETTE, VERDU, 2003, ROMÃO *et al.*, 2009, SERPE, CHAUPART, VERDU, 1997, SMITH, 2016), focando principalmente na redução da VIC na determinação do tempo de vida útil do material, para tentar aprimorar o modelo existente. Alguns dos estudos mais recentes tentam avaliar outros mecanismos de envelhecimento que podem ocorrer como consequência do processo de quebra das cadeias, e que podem levar a um desvio do comportamento pré-estabelecido pelo modelo clássico.

Porém, todos esses estudos do envelhecimento realizam o processo imergindo completamente suas amostras no meio, o que difere do cenário observado em campo, aonde a face interna do tubo de PA11 fica em contato com os fluidos transportados e a face externa fica livre dessa interação. Essa diferença entre os meios leva a formação de um gradiente de propriedades mecânicas e químicas no material (OLIVEIRA *et al.*, 2014), que podem ser relevantes durante a determinação do tempo de vida remanescentes das linhas flexíveis.

Neste trabalho amostras de PA11 foram envelhecidas de duas formas: em imersão total e com apenas uma de suas faces expostas à água destilada e deaerada em pH  $\approx 7,0$ . As amostras que foram envelhecidas com apenas uma de suas faces em contato com o fluido foram inseridas em células de envelhecimento desenvolvidas especificamente para esse experimento.

Para analisar a variação das propriedades mecânicas e químicas sofridas pelo material ao longo de sua espessura foram utilizadas técnicas de indentação instrumentada (TII), perda de massa, termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória de varredura (DSC). A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) também foi utilizada para fazer a caracterização do teor de plastificante e do processo de degradação do material.

## 2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é caracterizar as propriedades mecânicas e morfológicas ao longo da espessura de amostras de poliamida 11 espessas, envelhecidas após ter apenas uma de suas faces expostas a água e desaerada ( $\text{pH} \approx 7,0$ ), para determinar se ocorre a formação de um gradiente, e possibilitar uma melhor modelagem do processo de envelhecimento deste material. Amostras obtidas de campo também foram analisadas, para comparar os resultados com os obtidos experimentalmente.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Linhas flexíveis

Um dos pontos críticos na indústria petroquímica é o transporte da matéria prima e de fluidos de injeção entre o leito marítimo para as plataformas e redes de refino, Figura 1. Esse processo é realizado por uma rede de tubulações, compostas por linhas rígidas ou flexíveis (BAI, BAI, 2005).

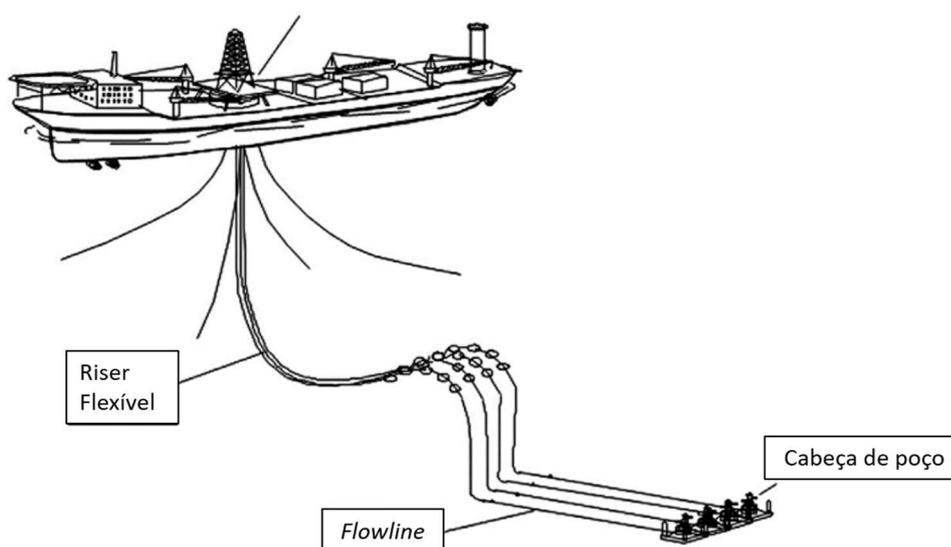


Figura 1: Diagrama de um sistema de extração, adaptado de (BAI, 2019)

Estas tubulações podem ser divididas em duas categorias: rígidas e flexíveis. Linhas rígidas são as mais comumente utilizadas devido a sua fácil fabricação, baixo custo e boas propriedades mecânicas. Elas são compostas uma estrutura metálica, que podem ou não ser revestidas, dependendo do meio de operação ao qual serão expostas. Alguns dos principais problemas encontrados em tubulações rígidas são a corrosão externa, seu peso excessivo, a possível corrosão interna e sua exposição a ciclos de fadiga mais severos do que as linhas flexíveis (SUBRAMANIAN, 2013).

Linhas flexíveis são estruturas multicamada (metálicas, poliméricas e compósitas) cada uma com sua função específica, Figura 2. A utilização de flexíveis é uma alternativa interessante as linhas rígidas, apesar de seu maior custo de produção, devido à sua

resistência a corrosão, fornecida pelas camadas poliméricas presentes, assim como a maior facilidade de instalação e resistência a fadiga (BAI, BAI, RUAN, 2017).

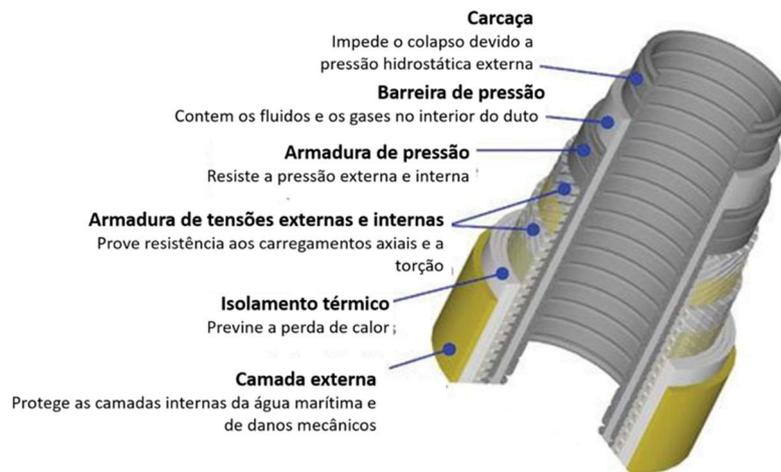


Figura 2: Seção transversal de um flexível e suas camadas, adaptado de (ANDERSON, 2013)

A utilização de linhas flexíveis pode ser observada no final da década de 70. Sua utilização inicial foi em águas mais calmas e de maior acessibilidade como nas regiões do litoral Brasileiro, no extremo Oriente e do Mediterrâneo. Porém, devido ao rápido desenvolvimento tecnológico na área de engenharia de tubulações, os flexíveis passaram a ser utilizados em diversas zonas de condições adversas, como no mar do Norte (BAI, BAI, RUAN, 2017).

Dentre as principais camadas destas estruturas encontra-se a barreira de pressão, uma camada polimérica com a função de impedir o vazamento dos fluidos transportados para as camadas externas. Diferentes materiais são utilizados em sua confecção como PVDF, PEAD, PA11 e PA12, a seleção do material a ser utilizado depende das condições de operação do sistema, sendo o principal fator a ser considerado a sua temperatura de operação (4SUBSEA, OCEAN, 2017).

A poliamida 11 foi amplamente utilizada por muitos anos em linhas de extração com temperatura de trabalho entre 60°C e 80°C (4SUBSEA, NTNU, SINTEF OCEAN, 2017) devido a suas boas propriedades mecânicas e químicas bem como a facilidade de processamento a tornam um candidato ideal para a aplicação. Porém, em determinadas

condições de operação, este material passa por um processo de degradação complexo, no qual diversos mecanismos de envelhecimento ocorrem, como a hidrólise, a perda de plastificante e o aumento da cristalinidade, que podem levar a falhas causando o vazamento do fluido da região interna para a externa.

### 3.2. Envelhecimento

O estudo dos processos de degradação é de grande relevância para a indústria de materiais poliméricos. A determinação do ciclo de vida de diversos polímeros é um dos maiores desafios encontrados pela indústria, devido à grande variação de formulações dos materiais e ambientes aplicação. Por isso, grandes esforços são empregados na área de estudo dos mecanismos de envelhecimento (DE PAOLI, 2009).

Dois metodologias podem ser empregadas para estudar os efeitos do envelhecimento, o envelhecimento natural e o envelhecimento acelerado:

**Envelhecimento natural:** a amostra é exposta às condições reais de trabalho por longos períodos. A variação de suas propriedades é medida periodicamente no decorrer do estudo e os efeitos do processo de envelhecimento sobre o material são então determinados.

Este método gera os resultados mais confiáveis, uma vez que o material analisado foi afetado pelas condições naturais de uso. Porém, a realização deste processo de envelhecimento é muito dificultada devido aos longos tempos de ensaio, teoricamente o tempo de utilização planejado, os altos custos e dificuldades logísticas de sua implementação.

**Envelhecimento acelerado:** as amostras são expostas a um ambiente degradante artificial no qual o processo de degradação ocorre de forma acelerada, pela exposição do material a elevadas temperaturas. É possível correlacionar estes processos de envelhecimento acelerado em altas temperaturas ao envelhecimento em temperaturas mais baixas através de modelos como Arrhenius ou WLF.

Dessa forma é possível então simular em curtos períodos uma aproximação das variações das propriedades que o material sofreria ao ser exposto a condições mais brandas durante longos períodos. Devido a maior facilidade e rapidez dos ensaios de

envelhecimento artificial ele é normalmente o processo selecionado para o estudo do envelhecimento de materiais poliméricos.

Diversos estudos do efeito do envelhecimento acelerado da PA11 em diferentes meios foram realizados (DOMINGOS *et al.*, 2012, 2013, JACQUES *et al.*, 2002, MAZAN *et al.*, 2015, ROMÃO *et al.*, 2009, SERPE, CHAUPART, VERDU, 1997, SMITH, 2016). Porém, nenhum desses estudos considerou o efeito da exposição de apenas uma das faces nas propriedades do material envelhecido.

### 3.3. Poliamida 11

As poliamidas são polímeros termoplásticos semicristalinos compostos por cadeias alifáticas ligadas por um grupamento amida. Suas propriedades são fortemente dependentes da quantidade de carbonos presentes em sua cadeia principal devido a variação do número de grupamentos polares (amida) na molécula.

O aumento do número de carbonos na cadeia das poliamidas leva a uma redução no módulo de Young, módulo de flexão e temperatura de fusão, porém, causa também a redução do teor de água absorvida, levando a uma maior estabilidade dimensional e maior resistência ao processo de degradação por hidrólise em comparação com as poliamidas com menor número de carbonos em suas cadeias.

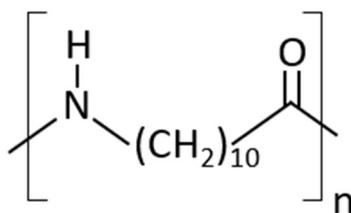


Figura 3: Unidade de repetição da poliamida 11

Devido ao seu baixo custo, atrelado a boas propriedades mecânicas e resistência química, as poliamidas se tornaram um dos polímeros de engenharia com maior abrangência no mercado. A PA11 por sua vez foi selecionada como material para barreiras de pressão devido à sua baixa rigidez a flexão, resistência química, resistência

à fadiga e baixa absorção de água (em comparação a poliamidas com menor número de carbonos).

Para garantir que o material apresente melhor processabilidade e flexibilidade é adicionado um plastificante sulfonado, de N-butil-benzeno sulfonamida (BBSA), Figura 4, a sua composição. O grade utilizado na fabricação de barreiras de pressão, Besno P40 TL (Rilsan), apresenta cerca de 12% em massa de plastificante em sua constituição (4SUBSEA, NTNU, SINTEF OCEAN, 2017), porém teores mais elevados são reportados na literatura (MAZAN *et al.*, 2015).

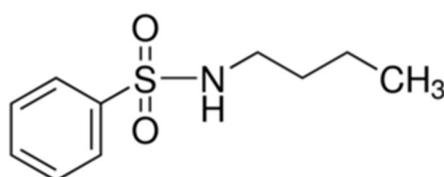


Figura 4: Molécula de N-butil-benzeno sulfonamida

Assim como observado na Tabela 1, a perda de plastificante pode levar a alterações nas propriedades do material, com aumento do módulo de elasticidade (WEI *et al.*, 2019), redução da deformação no escoamento e na fratura do material (WEI *et al.*, 2018) e aumento da temperatura de fusão (CUI, YAN, 2005, JANG, LEE, 2003).

Tabela 1: Propriedades de amostras de poliamida 11 contendo plastificante, Besno P40 TL, e sem a adição de plastificante, Besno TL

Propriedades	Besno P40 TL (12% plastificante <sup>1</sup> )	Besno TL (sem plastificante <sup>1</sup> )
Módulo elástico (MPa)	335,0 <sup>1</sup>	1450,0 <sup>1</sup>
Módulo de flexão (MPa)	150 <sup>1</sup>	1200 <sup>1</sup>
Tensão no limite de escoamento (MPa)	32,0 <sup>1</sup>	40,0 <sup>1</sup>
Deformação no limite de escoamento (%)	20,0 <sup>1</sup>	6,0 <sup>1</sup>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,05 <sup>2</sup>	1,02 <sup>2</sup>
Temperatura de fusão (°C)	182°C <sup>2</sup>	186°C <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dados obtidos de (ARKEMA, [s.d.]), <sup>2</sup>Dados obtidos de <http://www.matweb.com/>

### 3.3.1. Estrutura cristalina

A PA11 apresenta ao menos cinco fases cristalinas distintas na temperatura ambiente (NAIR, RAMESH, TASHIRO, 2006), as quais são obtidas por diferentes técnicas de processamento ou tratamentos térmicos, Tabela 2.

Tabela 2: Fases cristalinas comuns da PA11

Fase	Estrutura
$\alpha'$	Triclínica
$\alpha$	Triclínica
$\delta'$	Pseudo-hexagonal (esméctica)
$\beta$	Monoclínica
$\gamma$	Pseudo-hexagonal

Além destas fases estáveis à temperatura ambiente, a poliamida 11 e a poliamida 6 apresentam uma fase metaestável em altas temperaturas, conhecida como fase- $\delta$  (pseudo-hexagonal). Ela é formada quando as fases cristalinas nas fases  $\alpha$  e  $\delta'$  ultrapassam a temperatura de transição de Brill (próximo a 95°C para fase- $\alpha$  e 75°C para fase- $\delta'$ ). Ao ser resfriada a estrutura cristalina retorna as fases  $\alpha$  e  $\delta'$  (PEPIN, MIRI, LEFEBVRE, 2016). Este fenômeno dificulta as análises de envelhecimento em altas temperaturas, pois os cristais presentes no material, envelhecido artificialmente, não se encontram na mesma fase cristalina do campo, cuja temperatura de operação se encontra entre 60°C e 80°C.

### 3.3.2. Degradação

A PA11 utilizada em barreiras de pressão fica em contato com diversos fluidos em alta temperatura (hidrocarbonetos, água, ácidos, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, metano...) que interagem com o material causando diversas alterações morfológicas que modificam suas propriedades durante seu tempo de vida (JACQUES *et al.*, 2002). Devido a presença de grupamentos polares, as poliamidas possuem a tendência de absorver água, que inicialmente atua como plastificante e eventualmente, na presença de altas temperaturas, leva a cisão das cadeias do material através do processo de hidrólise (BERGE *et al.*, 2017).

O processo de hidrólise consiste em uma reação reversa a de policondensação, aonde as moléculas de água interagem com os grupamentos amida, quebrando-os e gerando duas espécies químicas de peso molecular inferior, uma contendo uma terminação carboxílica e a outra contendo uma terminação amina (DE PAOLI, 2009), Figura 5.

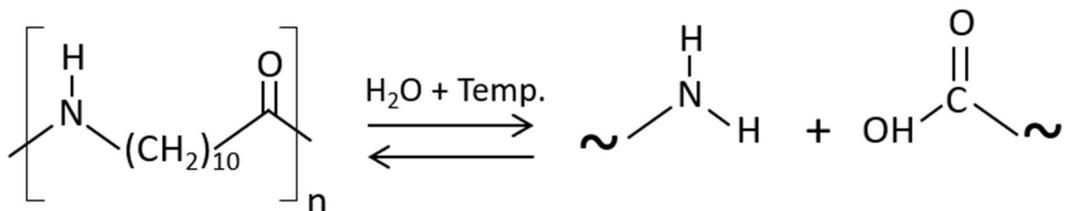


Figura 5: Processo reversível de hidrólise da PA11

A redução da massa molecular, que ocorre devido ao processo de hidrólise, é considerada atualmente o principal fator responsável pela fragilização da PA11. Sua análise é fundamentada do relatório técnico API 17TR2 (API TECHNICAL REPORT 17TR2, 2006), a qual correlaciona a viscosidade inerente corrigida do polímero com sua massa molecular média, e estabelece um valor crítico de VIC, 1,2dL/g, o qual define se o material ainda está apto para trabalhar em campo.

Porém, outros processos que podem afetar o comportamento do material também foram identificados na literatura como a perda de plastificante para o meio (ROMÃO *et al.*, 2009) e o aumento da cristalinidade (DOMINGOS *et al.*, 2013), cuja a influência pode levar a alterações nas propriedades do material e deve ser considerada na determinação do tempo de vida útil das barreiras de pressão. Quando foge do modelo são essas diferenças que podem ser o fator determinante

Outro fator que pode ser importante é a exposição assimétrica do material aos fluidos transportados. Como o contato com o fluido se dá apenas com a superfície interna do tubo, a difusão do fluido ocorre radialmente, podendo levar a uma distribuição heterogênea e um conseqüente gradiente de propriedades ao longo da sua espessura, como exemplificado no esquema da Figura 6.

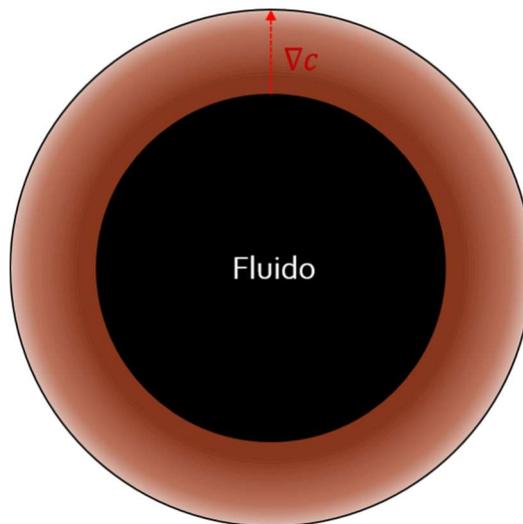


Figura 6: Esquema de seção transversal de uma barreira de pressão, apenas a camada interna fica em contato com o fluido.

### 3.4. Análise térmica

#### 3.4.1. Termogravimetria (TGA)

Diversos autores na literatura utilizaram a técnica de TGA para determinar a variação da quantidade de plastificante em amostra de PA11 durante o processo de envelhecimento (DOMINGOS *et al.*, 2012, MAZAN *et al.*, 2015, ROMÃO *et al.*, 2009)

MAZAN (*et al.*, 2015) realizou ensaios de TGA em atmosfera de nitrogênio para determinar a perda de plastificante em amostras de PA11 obtidas de barreiras de pressão. As amostras foram envelhecidas em água deaerada (pH = 7,0) em duas temperaturas distintas: 90°C e 120°C. Os resultados obtidos pelos autores mostram que durante o envelhecimento do material ocorreu uma perda significativa de plastificante. Depois dos primeiros 14 dias de ensaio as amostras continham cerca de 2% de plastificante. Após este período, o teor de plastificante nas amostras permaneceu constante para as amostras envelhecidas em ambas as temperaturas empregadas.

Os autores também constataram que a perda de plastificante e a taxa de perda foram menores nas amostras envelhecidas a 120°C do que as amostras envelhecidas a 90°C. De acordo com os autores, este comportamento pode ser explicado pela mudança de fase que ocorre a temperaturas acima de 95°C (transição de Brill), que possui diferentes coeficientes de solubilidade e difusão do plastificante.

ROMÃO (*et al.*, 2009) utilizou a técnica de TGA para determinar a perda de aditivos na PA11. Após envelhecer suas amostras em água de produção (pH = 5,5) e em água deionizada (pH = 7), ambas desaeradas por borbulhamento de argônio, em diferentes temperaturas (110°C, 120°C e 140°C). Os autores observaram que a perda de plastificante ocorre mais rapidamente com o aumento da temperatura, nas envelhecidas em água deionizada, o teor de plastificante tende a um valor de equilíbrio.

### 3.4.2. Calorimetria exploratória de varredura (DSC)

A técnica de DSC é amplamente utilizada para caracterizar fenômenos termicamente ativados, como a transição vítrea, fusão e formação de cristais. O procedimento consiste em medir a diferença de calor fornecido entre a amostra e uma referência conhecida durante o processo de aquecimento/resfriamento em uma atmosfera controlada (CANEVAROLO, 2004).

Analisando as curvas de DSC é possível a determinação de propriedades morfológicas do material como sua cristalinidade ( $\chi_c$ ). Este resultado é obtido através da razão entre a entalpia de fusão dos cristais ( $\Delta H_m$ ), equivalente a área sob o do pico de fusão da curva de aquecimento, e a entalpia de fusão teórica para um material 100% cristalino ( $\Delta H_m^o$ ).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o}$$

Uma das principais vantagens da técnica é a capacidade de analisar as propriedades ligadas ao histórico termomecânico da amostra analisada durante o primeiro aquecimento, como a formação de cristais secundários, e as propriedades intrínsecas do material durante o segundo aquecimento.

ROMÃO e colaboradores (*et al.*, 2009) utilizaram a técnica de DSC para determinar a variação da cristalinidade de amostras de PA11 durante o processo de envelhecimento, realizado em água deionizada e em água de processo. Os autores foram capazes de detectar um aumento da cristalinidade do material e o aparecimento de um ombro adjacente ao pico de fusão principal no decorrer do envelhecimento, o qual eles atribuíram a formação de fases cristalinas secundárias, formadas por espécies de baixa massa molecular geradas durante o processo de hidrólise. Os autores detectaram também um

aumento da temperatura de fusão do material durante o avanço do processo de envelhecimento. Conferir massa molecular no texto

MAZAN e colaboradores (*et al.*, 2015) também utilizaram a técnica para averiguar as mudanças na cristalinidade da PA11 após seu envelhecimento em água desaerada. Seus resultados, assim como ROMÃO (*et al.*, 2009) mostram um aumento da cristalinidade do material devido a formação de novas fases cristalinas provenientes das moléculas de menor massa molecular geradas pelo processo de hidrólise.

PEPIN e colaboradores (MIRI, LEFEBVRE, 2016) utilizaram a DSC em conjunto com a difração de raios-X (WAXS) para analisar as fases cristalinas presentes na PA11. Os autores determinam que as amostras de PA11 que se encontram nas fases cristalina  $\alpha'$  (triclínica) ou  $\delta'$  (pseudo-hexagonal) sofrem uma mudança de fase ao atingirem altas temperaturas, em torno de 90°C para fase- $\alpha'$  e 75°C para fase- $\delta'$ , para fase- $\delta$  (pseudo-hexagonal), fenômeno conhecido como transição de Brill. Os autores também observaram o aparecimento de um ombro, porém, diferentemente de ROMÃO (*et al.*, 2009) e MAZAN (*et al.*, 2015), eles atribuíram o fenômeno à fusão de estruturas cristalinas remanescentes da fase- $\alpha'$  que não tiveram tempo de se transformar durante o aquecimento (10°C/min).

### 3.5. Técnica de indentação instrumentada (TII)

A técnica de indentação instrumentada (TII) é uma variante da técnica de dureza utilizada para caracterizar materiais. Nela, um indentador de dimensões microscópicas (ou nanoscópicas) é forçado sobre a superfície de uma amostra, causando deformações elásticas e plásticas no material.

Diferente da técnica de dureza em que se mede determinam as propriedades mecânicas do material analisando a área plasticamente deformada após a aplicação de uma carga conhecida a TII se baseia na análise da curva de carga por profundidade medida durante o processo de indentação. Isso permite que sejam analisadas as propriedades elásticas e plásticas do material, além de reduzir os erros relacionados a medição da área de indentação deixada pelo indentador no teste de dureza (DOERNER, M. F., NIX, 1986).

Os testes podem ser realizados de diversas formas como por controle de profundidade máxima de indentação ou controle de carga com carregamento linear ou não linear, possibilitando a obtenção de diversas propriedades mecânicas dos materiais analisados.

Devido ao pequeno tamanho da região plasticamente deformada gerada durante a indentação do material, na ordem de  $10^0 - 10^2 \mu m^3$ , é possível realizar a caracterização de amostras extremamente finas, de fases específicas presentes ou realizar o mapeamento das propriedades mecânicas nas amostras analisadas. O volume afetado pelo processo de indentação está ligado a uma série de fatores como o tamanho dos cristais, sua perfeição e a sua cristalinidade. De acordo com CALLEJA (FAKIROV, 2000) a região plasticamente afetada é de cerca de 4 a 5 vezes a profundidade de indentação, Figura 7. Por essa razão uma distância de, ao menos, 10 vezes a profundidade de indentação, considerando a região afetada por duas indentações, deve ser tomada entre duas indentações adjacentes.

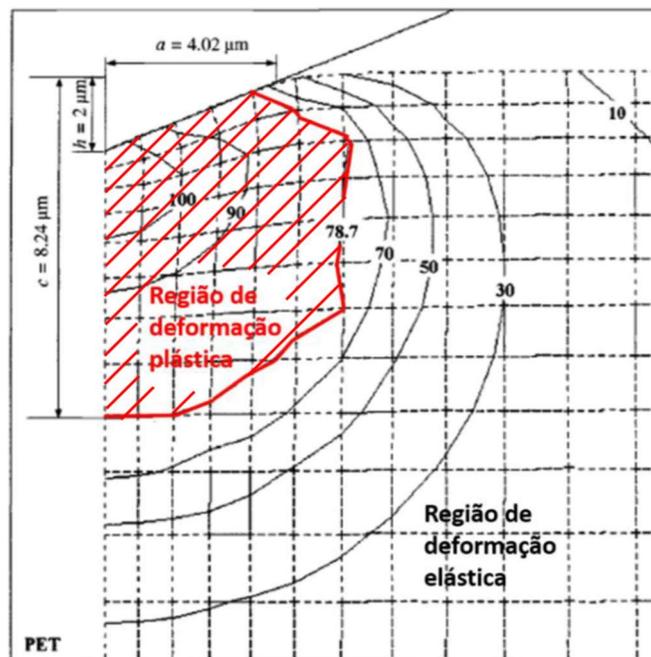


Figura 7: Modelagem das tensões ao longo da seção transversal de uma amostra indentada. A região em vermelho é a zona que sofreu deformações plásticas durante a indentação. Adaptado de (BALTA CALLEJA, FAKIROV, 2000)

A principal metodologia utilizada para a análise das curvas de TII para determinar as propriedades dos materiais analisados foi desenvolvida por OLIVER e PHARR (HAY, J.

C., PHARR, 2000, OLIVER, PHARR, 1992). Embora inicialmente desenvolvida para materiais elastoplásticos a técnica de TII tem sido utilizada para a determinação das propriedades mecânicas de diversos materiais viscoelásticos (DA COSTA RODRIGUES *et al.*, 2016, EL MOUMEN, TARFAOUI, LAFDI, 2017, KLAPPERICH, KOMVOPOULOS, PRUITT, 2001, OLIVEIRA *et al.*, 2014).

### 3.5.1. Método de Oliver e Pharr

A metodologia desenvolvida por (OLIVER, W.C., PHARR, 2004, OLIVER, W C, PHARR, 1992) permite o cálculo da dureza instrumentada (HIT) e o módulo elástico instrumentada (EIT) de materiais utilizando os dados obtidos da curva carga-profundidade gerada em um ensaio de carregamento e descarregamento.

Durante o carregamento estima-se que as deformações plásticas e elásticas ocorram e que, durante o descarregamento, apenas as deformações elásticas sejam recuperadas. É a recuperação elástica da curva que permite a determinação das propriedades elásticas, como módulo de elasticidade, do material.

Os principais parâmetros a serem medidos durante o ensaio de TII são a carga máxima ( $P_{\max}$ ), a profundidade máxima ( $h_{\max}$ ) e a rigidez de contato ( $S = dP/dh$ ), definida como a inclinação da curva no início do descarregamento, Figura 8. Os autores também destacam a importância da profundidade de indentação final ( $h_f$ ), que representa a deformação plástica final do material após ser descarregado.

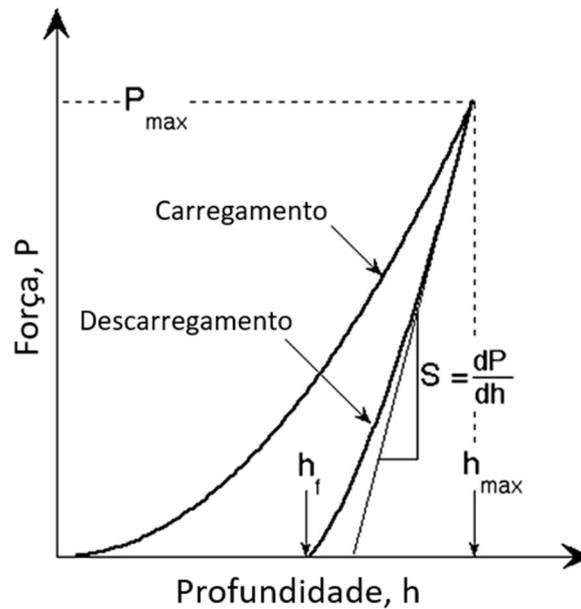


Figura 8: Curva de carga por profundidade de um ensaio de TII. Adaptado de OLIVER e PHARR (2004)

Ao contrário da literatura (DOERNER, M. F., NIX, 1986), os resultados experimentais de OLIVER e PHARR mostraram que as curvas de descarregamento são não lineares e que podem ser aproximadas pela Lei das Potências:

$$P(h) = \alpha(h - h_f)^m$$

Onde P é a carga medida,  $\alpha$  e  $m$  são constantes,  $h_f$  é a profundidade de indentação final e  $h$  é a profundidade de indentação.

A determinação da área da indentação durante o ensaio é feita utilizando-se a função de área que descreve a área projetada da seção transversal do indentedor em função da profundidade de indentação:

$$A = F(h_c)$$

A função de área, também conhecida como função de forma, deve ser calibrada para considerar as imperfeições do indentedor. Após sua determinação, pode se calcular a dureza do material utilizando a equação:

$$H = \frac{P_{max}}{A} = \frac{P_{max}}{F(h_c)}$$

Onde  $P_{max}$  é a carga máxima aplicada e  $h_c$  é a profundidade de contato, Figura 9, calculável pela equação:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \left( \frac{P_{max}}{S} \right)$$

$\epsilon \rightarrow$  const. dependente do indentador

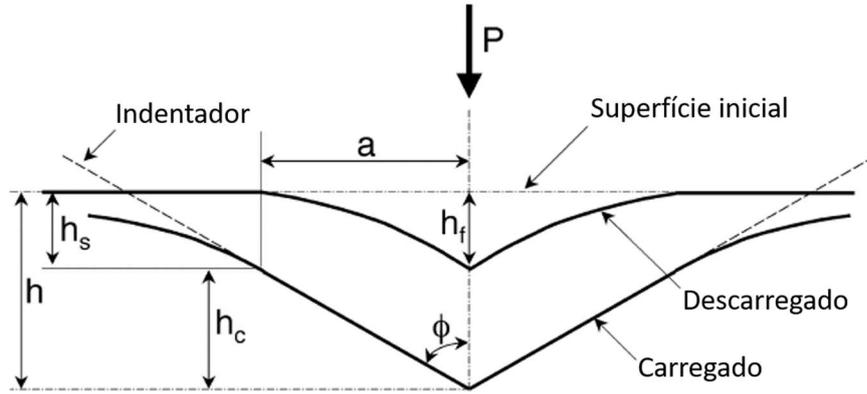


Figura 9: Esquema de estágios da superfície durante as diversas etapas de indentação, adaptado de OLIVER e PHARR (2004)

O módulo elástico da amostra é determinado a partir da área de contato e a rigidez de contato:

$$S = \beta \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) E_{eff} \sqrt{A} \rightarrow E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \left( \frac{S}{\sqrt{A}} \right)$$

Onde  $\beta$  é uma constante dependente da geometria do indentador e  $E_{eff}$  é o módulo elástico efetivo, considerando a rigidez do indentador e da amostra, que pode ser definido através da equação:

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}$$

Onde  $\nu$  e  $E$  são respectivamente o coeficiente de Poisson e o módulo de elasticidade do material e  $\nu_i$  e  $E_i$  são o coeficiente de Poisson e o módulo de elasticidade do indentador. O módulo elástico da amostra pode ser então definida pela equação:

$$E = (1 - \nu^2) \left[ \frac{1}{E_{eff}} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right]^{-1}$$

### 3.5.2. Microindentação em polímeros

A obtenção de dados de materiais poliméricos através da técnica de TII é dificultada pelo caráter viscoelástico desses materiais. A realização da TII sem a determinação dos parâmetros ideais para a análise do material pode levar a grandes erros na determinação de suas propriedades. Por exemplo, o efeito da fluência faz com que o material continue sendo deformado mesmo sobre carga constante. Dessa forma, as amostras carregadas por longos períodos apresentam valores de dureza inferiores ao valor real do material devido ao aumento da profundidade de indentação durante o ensaio.

Outro fenômeno de grande relevância é a formação do “nariz” no início da curva de descarregamento, Figura 10. A formação do nariz ocorre devido ao efeito das deformações residuais sofridas pelo material mesmo após a remoção da carga, fazendo com que a profundidade de indentação continue aumentando mesmo durante o descarregamento (MENČÍK, HE, NĚMEČEK, 2011). Esse fenômeno leva a determinação de módulos de elasticidade superiores aos reais.

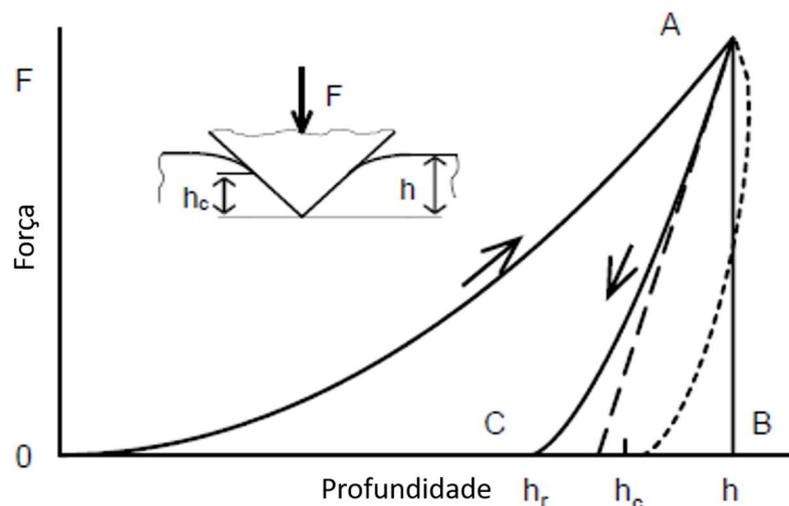


Figura 10: Exemplo de formação do nariz, linha tracejada, durante um ensaio de microindentação. Adaptado de (MENČÍK, HE, NĚMEČEK, 2011)

Os efeitos viscoelásticos podem ser minimizados selecionando parâmetros otimizados de indentação. Os principais parâmetros a serem controlados são a taxa de carregamento, a taxa de descarregamento, a carga máxima e o *hold time*, ou tempo de permanência na máxima carga.

- Taxa de carregamento/descarregamento: taxa de variação de carga aplicada, ou removida, em função do tempo. (CHENG, CHENG, 2005) avalia que elevadas taxas de carregamento/descarregamento minimizam os efeitos viscoelásticos e evitam a formação do nariz.
- Carga máxima: Valor máximo de carga aplicada durante o processo de indentação. Maiores valores de carga máxima implicam em maior volume afetado durante o processo de indentação.
- *Hold time*/tempo de permanência na carga máxima: Tempo em que o indentador é mantido sobre a carga máxima de indentação. A formação do nariz pode ser mitigada pela utilização de um *hold time* apropriado, permitindo que o material alcance o segundo estágio de fluência, minimizando o efeito da deformação dependente do tempo da etapa de carregamento e evitando a formação do nariz durante o descarregamento (MENČÍK, HE, NĚMEČEK, 2011).

KLAPPERICH (KOMVOPOULOS, PRUITT, 2001) foi capaz de determinar a dureza e o módulo de elasticidade de diversos termoplásticos, amorfos e semicristalinos, como policarbonato (PC), o polimetil-metacrilato (PMMA) e o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).

COSTA (RODRIGUES, *et al.*, 2016) utilizou a TII para estudar a variação das propriedades mecânicas de compósitos de PA11 com cargas de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) para aplicação na indústria de P&G. Amostras de diversas composições mássicas foram fabricadas e envelhecidas na presença de óleo/água para simular o meio de operação do material. A TII se mostrou eficiente em determinar a variação do módulo de elasticidade dos compósitos em relação a PA11 pura. Também foi observado o aumento do módulo de elasticidade do material ao longo de seu envelhecimento, possivelmente devido a exsudação do plastificante do polímero para o meio.

OLIVEIRA (2014), utilizando uma metodologia modificada da desenvolvida por OLIVER e PHARR (1992, 2004) para materiais elastoplásticos, foi capaz de medir as

variações das propriedades mecânicas de amostras de PVDF envelhecidas em óleo. O autor conseguiu medir a variação das propriedades mecânicas do material ao longo de sua profundidade com o auxílio da técnica de TII.

#### 4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é uma técnica de caracterização de superfícies capaz de detectar os elementos, e seus estados químicos, das amostras analisadas em pequenas profundidades. Na escala de algumas dezenas de nanômetros.

A técnica consiste em analisar os fotoelétrons ejetados da superfície das amostras após a incidência de feixes de raios-X de energia conhecida. A análise é feita em um analisador de elétrons, um equipamento capaz de caracterizar os elétrons incidentes em função de sua energia cinética e quantidade. Sendo conhecida a energia cinética do elétron, a energia do feixe de raios-X e a função trabalho é possível determinar a energia de ligação de cada um dos elétrons detectados.

Isso permite a caracterização química das amostras, uma vez que a energia de ligação do elétron depende do elemento, e seu estado, químico. A quantidade de elétrons que alcançara o detector também é dependente da concentração do elemento na superfície das amostras, possibilitando além da determinação das espécies químicas no material, sua quantificação.

Através da técnica de XPS é possível então determinar uma série de fatores como:

- Composição química da amostra
- Detecção de aditivos e de contaminantes
- Quantificação dos elementos químicos presentes
- Verificação do estado químico dos elementos presentes na superfície
- Análise da composição em profundidade utilizando a técnica de sputtering

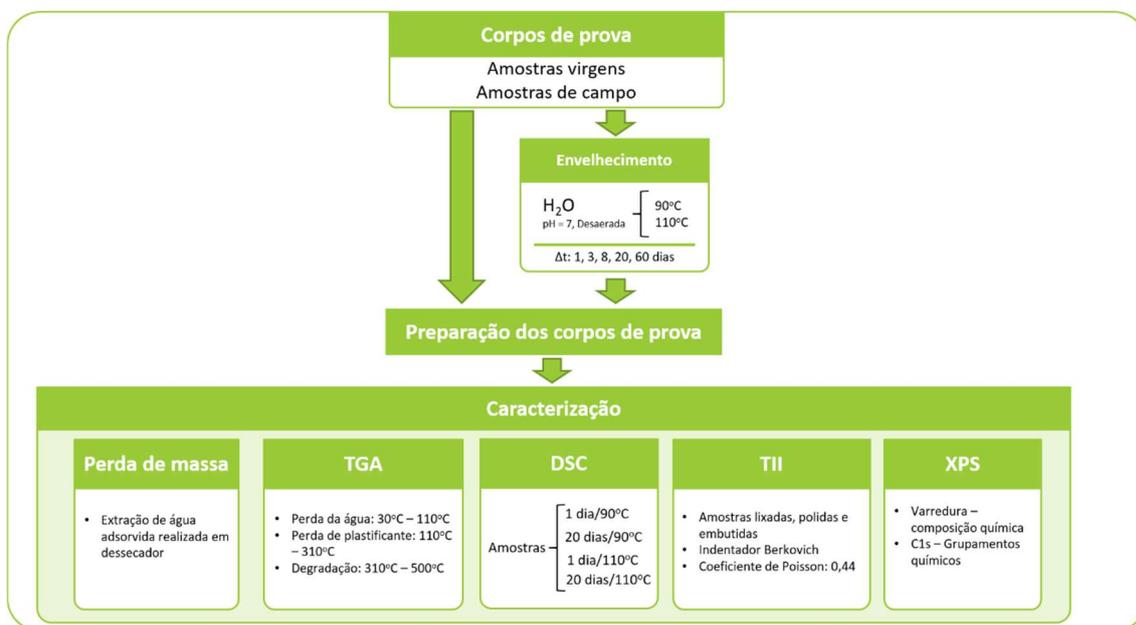
PENG (et al., 2017) utilizou a técnica de XPS para caracterizar as modificações sofridas por amostras têxteis de poliamida 6,6 (PA 6,6) tratadas plasma luminoso de ar atmosférico. Os autores foram capazes caracterizar amostras virgens de PA 6,6 e detectar

mudanças nas ligações induzidas pela reação com as espécies ativas de oxigênio no plasma atmosférico.

OLIVEIRA (*et al.*, 2017) também utilizou a técnica para caracterizar amostras de PA66 tratadas com plasma luminoso. Os autores também foram capazes de determinar alterações na funcionalidade das amostras após o tratamento levaram a alterações na hidrofobicidade das amostras devido ao aumento das espécies polares no material.

Neste trabalho amostras virgens e envelhecidas a 90°C, durante 1 e 20 dias, foram analisadas através da técnica de XPS para verificar se é possível quantificar a perda de plastificante do material, através da análise do pico relacionado ao enxofre (elemento encontrado apenas no plastificante), e o processo de degradação do material através da análise em alta resolução dos picos do carbono (C1s).

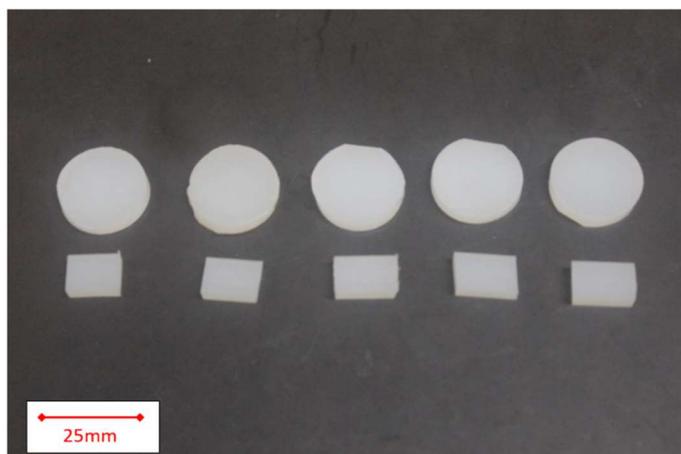
## 5. Materiais e métodos



### 5.1. Corpos de prova

Os corpos de prova virgens foram cortados de uma barreira de pressão de PA11 retirada de uma tubulação não utilizada, garantindo assim que as amostras possuam uma morfologia igual a das encontradas em campo. As amostras de campo foram cortadas da barreira de pressão de um trecho de linha desativado.

As amostras analisadas foram divididas em dois grupos: amostras totalmente imersas (amostras retangulares) e as amostras com apenas uma de suas faces expostas ao fluido (amostras cilíndricas), Figura 11. As amostras retangulares foram cortadas com o auxílio de um cortador e suas dimensões eram de aproximadamente 17x10x5mm. As amostras cilíndricas foram cortadas com o auxílio de um cunho metálico e possuem 24±0,2 mm de diâmetro e 5mm de espessura.



*Figura 11: Exemplos das amostras cilíndricas e retangulares utilizadas*

## 5.2. Células de envelhecimento

Células de aço 316L foram projetadas e fabricadas para expor apenas uma das faces das amostras de PA11 ao fluido durante o processo de envelhecimento, Figura 12. As células são compostas por um corpo cilíndrico com um rebaixamento de 5mm de profundidade aonde a amostra é inserida. Abaixo dela existe uma câmara de armazenamento que permite a difusão de fluidos através do material além de permitir que a amostra se deforme durante o ensaio.

Na parte inferior da célula, ligada a câmara de armazenamento, há uma válvula de retenção que permite a passagem de fluidos em uma direção quando uma pressão limite é alcançada. Ela é utilizada para fazer a purga do ar atmosférico com nitrogênio na câmara de armazenamento antes do processo de envelhecimento.

A tampa da célula atua como uma máscara que impede a passagem do fluido para o interior da peça. Ela consiste em uma peça cilíndrica com um furo passante no seu centro, que permite a exposição da amostra ao fluido, e por dois o-rings de elastômero fluorado que proporcionam a vedação do sistema. A tampa é fixada sobre a amostra e a célula por 4 parafusos. Após purgadas, as amostras são fixadas nas células de envelhecimento e então são inseridas nas autoclaves.

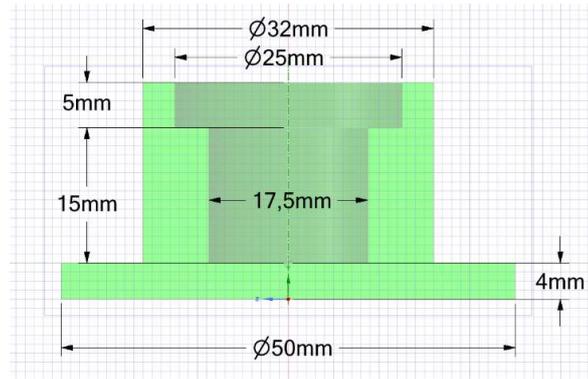
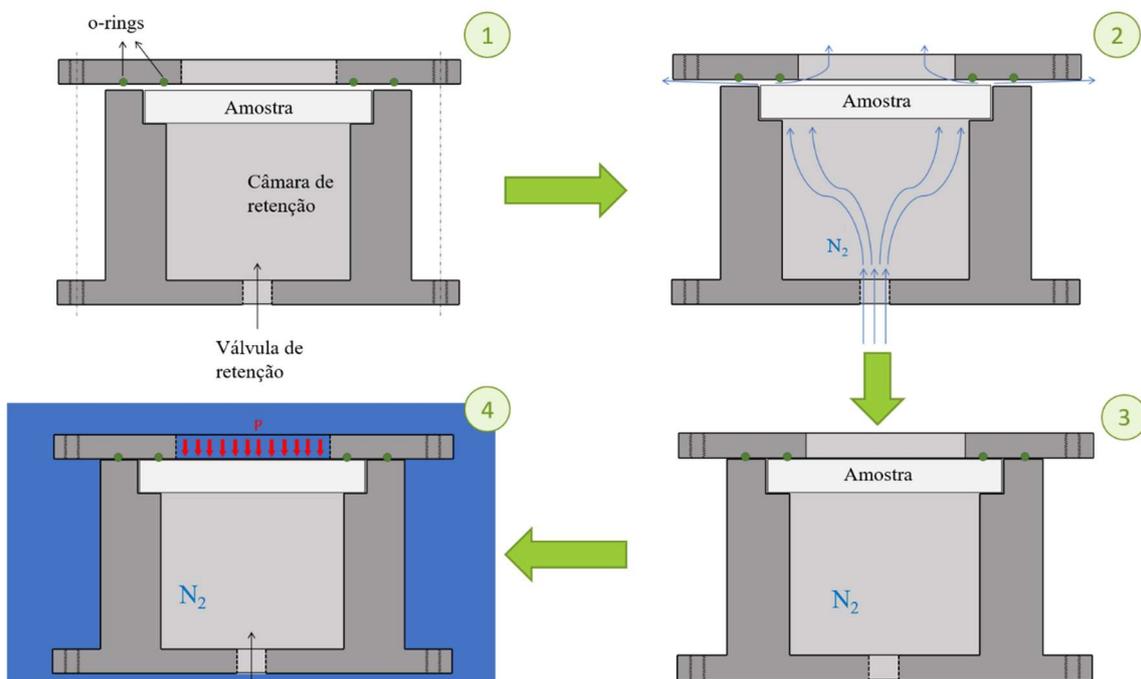


Figura 12: Célula de envelhecimento utilizada



### 5.3. Envelhecimento

O processo de envelhecimento foi realizado em autoclaves, de aço 316L, de volume interno de 500ml, Figura 13. Em cada autoclave foi inserida uma célula de

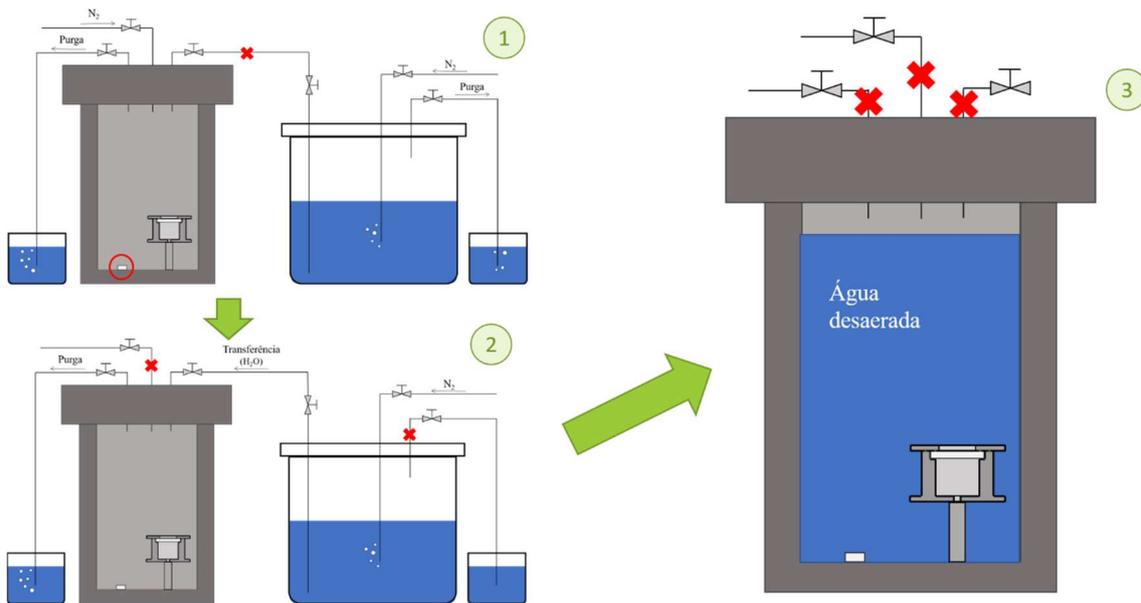
envelhecimento, contendo um corpo de prova cilíndrico, dentro de uma célula de envelhecimento, e um corpo de prova retangular para poder comparar a diferença de perda de massa entre as amostras envelhecidas com apenas uma face exposta ao fluido (cilindros) e as amostras envelhecidas totalmente imersas (retângulos). Ao menos duas amostras cilíndricas e retangulares foram envelhecidas para cada intervalo de tempo estudado.



*Figura 13: Uma das autoclaves utilizadas no processo de envelhecimento*

As autoclaves foram então purgadas com nitrogênio e preenchidas com 320ml água destilada,  $\text{pH} \approx 7.0$ , que foi desaerada por borbulhamento de nitrogênio (1hora/litro). As autoclaves foram por fim fechadas e aquecidas a  $90^{\circ}\text{C}$  ou  $110^{\circ}\text{C}$ . O volume de solução era cerca de 240 vezes o volume de PA11 presente em cada autoclave.

As amostras que foram envelhecidas a  $90^{\circ}\text{C}$  foram aquecidas em um banho maria, enquanto as amostras envelhecidas a  $110^{\circ}\text{C}$  foram colocadas em uma estufa. Os tempos de envelhecimento selecionados foram de 1, 3, 8, 20 e 60 dias. Priorizou-se os tempos mais curtos devido ao fato da perda de plastificante ocorrer principalmente nos primeiros dias de envelhecimento.



Ao fim do período de envelhecimento as autoclaves foram rapidamente resfriadas, por imersão em água, e as amostras foram retiradas de seu interior. Uma inspeção visual mostrou que as amostras não apresentaram o amarelamento característico do processo de oxidação do material, 90°C por 60 dias que foi desconsiderada para as análises, indicando que envelhecimento ocorreu corretamente.

Algumas das amostras cilíndricas apresentaram alteração da coloração na superfície que permaneceu em contato com o o-ring de vedação, Figura 14. Porém, os resultados das análises subsequentes não apresentaram nenhum desvio em relação as amostras normais, logo foi desconsiderado a influência da contaminação nos resultados obtidos.

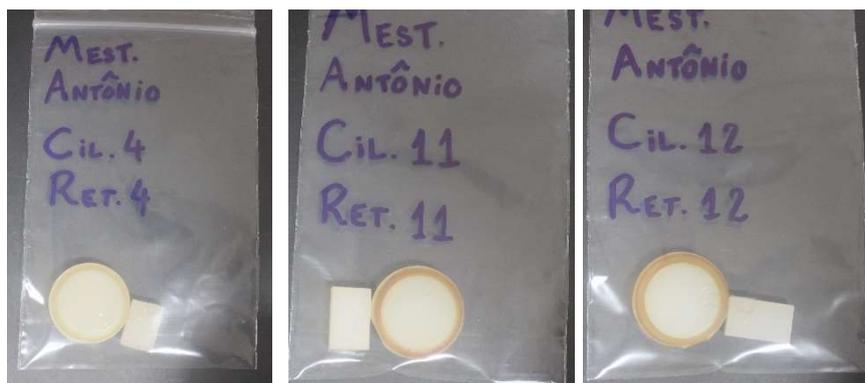


Figura 14: Amostras que apresentaram contaminação na superfície em contato com os o-rings de vedação.

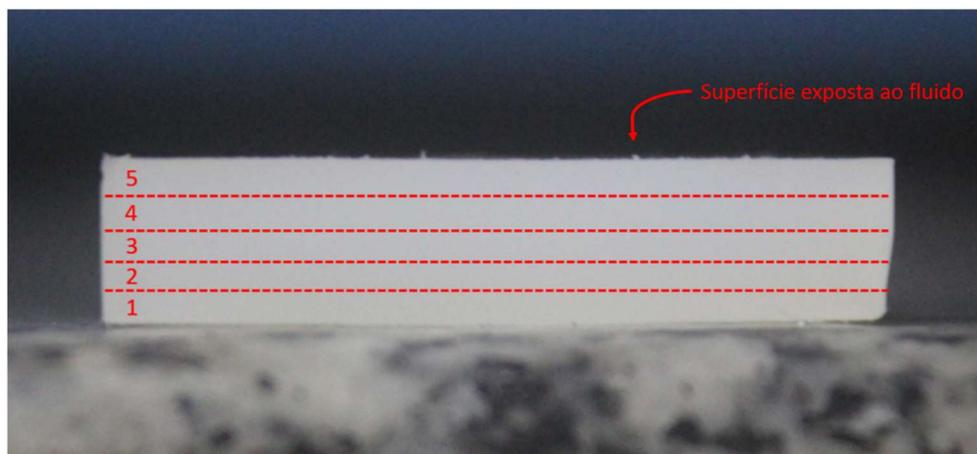
As amostras foram então inseridas em dessecadores por pelo menos 3 dias, para garantir a remoção da água adsorvida no material. O dessecador foi selecionado para extrair o excesso de água adsorvida no lugar do forno de vácuo (MAZAN *et al.*, 2015) para evitar alterações microestruturais no material.

#### 5.4. Perda de massa

A cada retirada as amostras foram pesadas utilizando uma balança analítica Metler Toledo modelo XP205 com precisão de 10  $\mu\text{g}$ . A perda de massa volumétrica do material foi medida comparando a massa dos corpos de prova virgens ( $m_o$ ) com a sua massa após o processo de envelhecimento ( $m_f$ ):

$$\text{Perda de massa} = \frac{m_o - m_f}{m_o} * 100$$

Após o processo de pesagem as amostras foram cortadas ao meio, expondo sua seção transversal. Parte do material foi embutido e polido e levado para ser analisado por TII. Do restante da amostra, foram cortadas manualmente seções de 1mm de espessura, como mostrado na Figura 15, para serem analisadas através das técnicas de TGA, DSC. Devido à realização do corte por meios manuais, uma pequena variação na espessura das seções foi observada.



*Figura 15: Seção transversal de amostra cilíndrica cortada, as regiões destacadas foram cortadas e analisadas através das técnicas de TGA e DSC*

Como sistema de coordenadas para a análise das propriedades ao longo da espessura do material, a face oposta ao fluido foi considerada como a posição 0  $\mu\text{m}$ , e a face em contato com o fluido foi considerada a posição 5000  $\mu\text{m}$ .

### 5.5. TGA

As análises de TGA foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (99,999% de pureza fornecido pela Linde<sup>®</sup>) em equipamento Tarsus TG209 F3 (NETZSCH). Os parâmetros de análise encontram-se na Tabela 3 e foram determinados utilizando a norma ASTM E1131-08. As curvas de TG foram analisadas utilizando o software Protheus Thermal Analysis (NETZSCH).

*Tabela 3: Parâmetros de análise usados nas análises de TGA*

<b>Massa da amostra</b>	$\approx 11\text{mg}$
<b>Temperatura inicial</b>	30°C
<b>Temperatura final</b>	600°C
<b>Taxa de aquecimento</b>	10°C/min
<b>Fluxo de gás de purga</b>	10ml/min
<b>Fluxo de gás protetivo</b>	20ml/min

Foi considerado que durante o aquecimento a PA11 passa por três processos de perda de massa: evaporação da água adsorvida, degradação do plastificante e a degradação das cadeias poliméricas. As faixas de temperatura utilizadas para determinar o percentual de massa de cada constituinte foram obtidas da literatura (MAZAN et al., 2015) e se encontram na Tabela 4. Os resultados de perda de massa foram considerados como os valores médios de cada região analisada. As curvas das análises de TGA se encontram no anexo A.

*Tabela 4: Faixas de temperatura utilizadas para determinar os processos de perda de massa nas curvas de TG*

<b>Fenômeno</b>	<b>T<sub>o</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>
Perda de água	30	110
Perda de plastificante	110	310
Degradação do material	310	500

## 5.6. DSC

As análises de DSC foram realizadas na amostra virgem e em amostras selecionadas aleatoriamente entre as envelhecidas por 1 e 20 dias em ambas as temperaturas. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio em um equipamento Phoenix DSC204 F1 (NETZSCH). As análises foram feitas em um cadinho de alumínio com a tampa perfurada, para permitir a circulação de nitrogênio. Os parâmetros de análise utilizados se encontram na Tabela 5 e foram selecionados baseando-se na norma ASTM D3418-15.

*Tabela 5: Parâmetros utilizados na análise de DSC*

<b>Massa da amostra</b>	≈7mg
<b>Taxa de aquecimento/resfriamento</b>	10°C/min
<b>Fluxo de gás de purga (N<sub>2</sub>)</b>	20ml/min
<b>Fluxo de gás protetivo (N<sub>2</sub>)</b>	70ml/min
<b>Temperatura mínima</b>	25°C
<b>Temperatura máxima</b>	225°C

As curvas de DSC foram analisadas utilizando o software Protheus Thermal Analysis (NETZSCH). As áreas sob as curvas foram determinadas integrando a área sob a curva e entre uma linha de base determinada traçando uma linha tangencial a curva. As temperaturas nos picos foram determinadas pela função *find peaks* do software.

Devido a presença do plastificante nas amostras é preciso considerar a sua fração mássica ( $f_m$ ) presente na amostra ao calcular a cristalinidade do material. A cristalinidade pode ser então calculada através da equação.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o * (1 - f_m)}$$

### 5.7. Microindentação

As análises de microindentação foram realizadas em um equipamento de modelo MHT-Z-AE-0000 (CSM Instruments). As indentações foram feitas com um indentador Berkovich, através do método de controle de carga, carregamento e descarregamento a taxa constante até a carga máxima especificada.

As amostras analisadas foram embutidas em uma resina de embutimento a frio (com tempo de cura de 24 horas) e lixadas com uma sequência de lixas de granulometria 200, 400, 600 e 4000 para reduzir a rugosidade das amostras e garantir menor dispersão dos resultados.

De acordo com VOYIADJIS (SAMADI-DOOKI, MALEKMOTIEI, 2017) a preparação superficial de amostras de PEEK não gerou tensões internas nas amostras analisadas através da técnica de nanoindentação. Logo, considerando também que os valores obtidos estão de acordo com os valores encontrados na literatura (ARKEMA, [s.d.], MAZAN *et al.*, 2015), foi considerado que a preparação de superfície não afetou os resultados obtidos.

Os parâmetros utilizados durante o carregamento, Tabela 6, foram selecionados de acordo com experimentos previamente realizados no laboratório. Esses valores foram considerados ideais para a medida das propriedades mecânicas por minimizar os efeitos viscoelásticos do material e por gerar resultados de módulo elástico próximos aos obtidos experimentalmente para PA11 virgem em ensaios de tração.

Tabela 6: Parâmetros utilizados nos testes de microindentação

<b>Carga máxima</b>	500mN
<b>Taxa de carregamento</b>	1200mN/min
<b>Taxa de descarregamento</b>	1200mN/min
<b>Hold time</b>	90s
<b>Temperatura</b>	23°C

As indentações foram feitas a 500 $\mu$ m de distância das bordas e entre si para evitar alterações nos resultados, Figura 16. Essa distância garante um afastamento de cerca de 15 vezes a profundidade máxima alcançada durante as medidas. Foram realizadas 9 indentações ao longo da espessura das amostras.

A carga máxima de 500mN foi selecionada para garantir que o volume analisado pelas indentações fosse grande o suficiente para representar as propriedades médias do material, e não as de suas fases, e para evitar qualquer influência, tensões residuais, causada pelo processo de preparação da superfície das amostras.

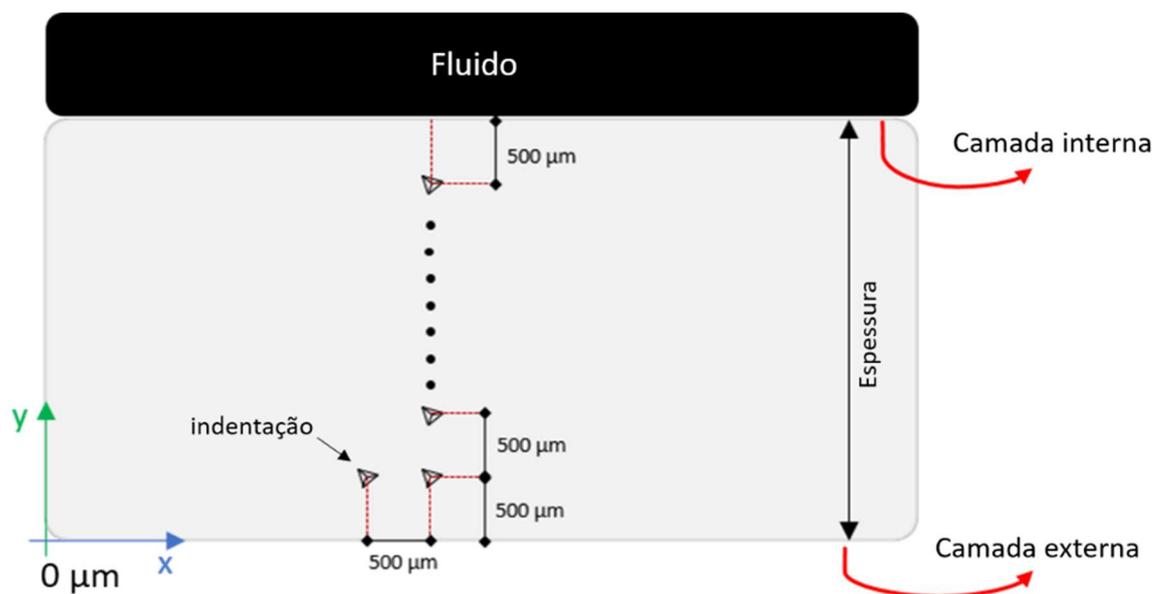


Figura 16: Esquema de indentações realizado na seção transversal das amostras

As curvas de carga obtidas foram analisadas utilizando-se o software Indentation 4.37 (CSM Instruments) e os valores de módulo de elasticidade e dureza foram calculados

através do método de Oliver e Pharr. O coeficiente de Poisson utilizado para calcular as propriedades da amostra foi obtido de ensaios de tração previamente realizados com o mesmo material ( $\nu = 0,44$ ). Os resultados das indentações se encontram nas tabelas presentes no anexo A.

## 5.8. XPS

As análises de XPS foram realizadas em um equipamento Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific), com uma fonte de alumínio (Al-K $\alpha$  1486,6eV). As análises foram realizadas utilizando o modo de *constant energy analyser*. A energia de passagem para o espectro de varredura foi mantida em 100eV e em 25eV os para os espectros de alta resolução. A obtenção e o tratamento dos dados foram realizados através do software Advantage (Thermo Fisher Scientific).

Foram analisados exemplares das amostras virgens, envelhecidas por 1 e 20 dias a 90°C e das amostras retiradas de campo. As composições químicas das amostras foram determinadas através da integração da área dos picos correspondentes a cada elemento dos espectros de varredura. Os espectros de alta resolução do carbono C1s também foi analisado na tentativa de quantificar o avanço do processo de hidrólise no material durante o envelhecimento.

Durante as análises foi detectada a presença de silício nas amostras virgens e envelhecidas, sua presença foi considerada como a de uma contaminante e desconsiderada durante o processo de análise de dados.

## 6. Resultados e Discussão

A Figura 17 apresenta as curvas de perda de massa das amostras parcialmente e totalmente imersas no fluido. Observa-se que o processo de perda de massa ocorre em dois estágios: uma etapa inicial aonde o processo ocorre de forma mais acelerada, seguida de uma etapa mais lenta, na qual o teor de perda de massa tende a um valor de equilíbrio. As amostras parcialmente imersas apresentaram perda de massa inferior as amostras totalmente imersas.

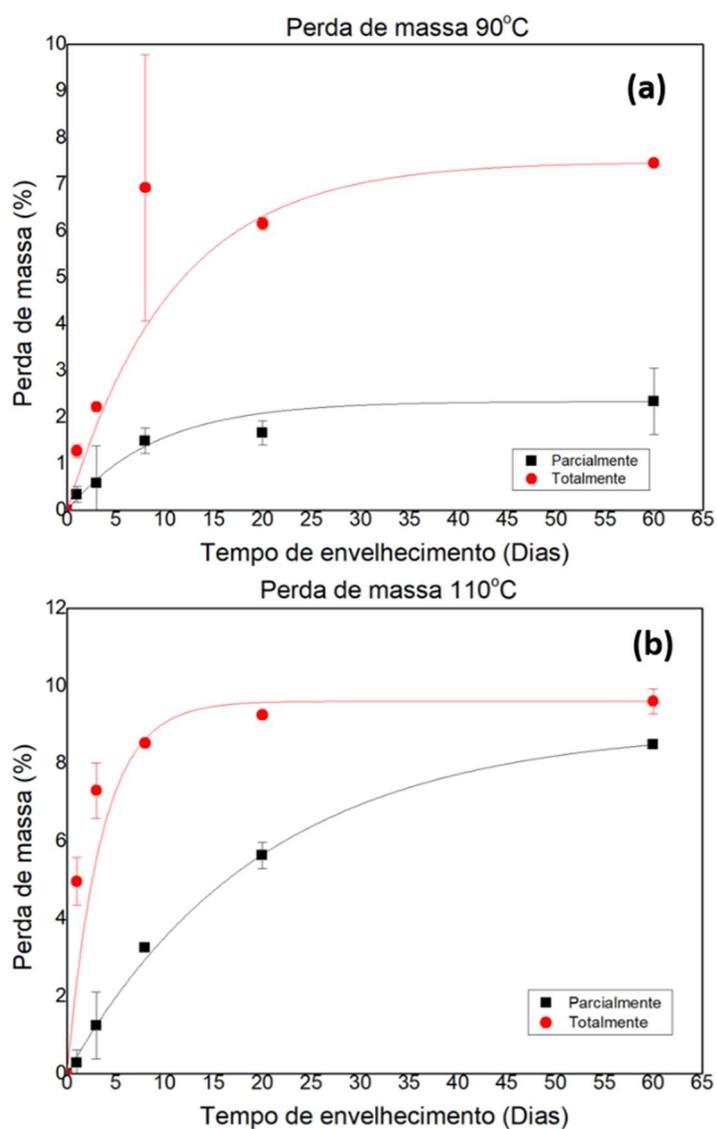


Figura 17: Curvas de perda de massa durante o processo de degradação: (a) envelhecimento a 90°C, (b) envelhecimento a 110°C

O aumento da temperatura leva a uma aceleração do processo de perda de massa em ambas as amostras totalmente ou parcialmente imersas. A 90°C as amostras alcançam a segunda etapa de envelhecimento após 20 dias de ensaio, enquanto a 110°C o segundo estágio é alcançado em aproximadamente 8 dias para as amostras totalmente imersas e as amostras parcialmente imersas envelhecidas a 110°C apresentaram a transição dentre o primeiro e o segundo estágio de envelhecimento apenas após 60 dias de envelhecimento.

O valor de equilíbrio de perda de massa também é dependente da temperatura de envelhecimento, aumentando conforme a temperatura de envelhecimento aumenta, Tabela 7.

Tabela 7: Perda de massa após 60 dias de envelhecimento

Imersão	Perda de massa (%)	
	90°C	110°C
Parcial	2,3	8,5
Total	7,5	9,6

Para avaliar o mecanismo de difusão foi utilizado o modelo de Korsmeyer-Peppas (KORSMEYER et al., 1983), também utilizado por SILVA (2014), para analisar a perda de fármacos em polímeros hidrofílicos, utilizados como meios de liberação de fármacos através da equação:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n$$

Aonde  $M_t$  é a massa em um determinado momento,  $M_\infty$  é a massa no estado de equilíbrio após um longo período de extração,  $K$  é uma constante que compõe os parâmetros estruturais e geométricos do sistema,  $n$  é o expoente de liberação e  $t$  o tempo de liberação. A determinação do tipo de mecanismo que predomina no sistema é feita através da determinação do valor de  $n$ . Valores menores ou iguais a 0,5 indicam um processo de difusão fickiano, enquanto valores maiores que 0,5 e menores, ou iguais, a 1 indicam um processo não fickiano (anômalo).

Os resultados obtidos através das medidas de perda de massa foram utilizados para realizar a regressão da curva com o auxílio do software OriginPro 9.0, através do método *non linear curve fitting*. A Tabela 8 apresenta os resultados encontrados para cada parâmetro do modelo e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) das equações obtidas.

Tabela 8: Constantes  $K$ ,  $n$  e  $R^2$  obtidas através da regressão dos dados analisados

Envelhecimento		$K$	$n$	$R^2$
Parcialmente imersas	90°C	0,07 ( $\pm 0,02$ )	0,37 ( $\pm 0,08$ )	0,896
	110°C	0,11 ( $\pm 0,03$ )	0,54 ( $\pm 0,08$ )	0,956
Totalmente imersas	90°C	0,33 ( $\pm 0,14$ )	0,29 ( $\pm 0,13$ )	0,626
	110°C	0,65 ( $\pm 0,08$ )	0,13 ( $\pm 0,04$ )	0,703

Os coeficientes de determinação das amostras parcialmente expostas indicam que o modelo de Korsmeyer-Peppas é uma boa aproximação para analisar o mecanismo de liberação de plastificante das amostras para o meio. Porém, observa-se uma diminuição dos coeficientes para as amostras totalmente imersas. Os valores de  $n$  obtidos indicam que as amostras parcialmente imersas e envelhecidas a 90°C apresentam um processo de perda de massa Fickiano ( $n \leq 0,5$ ), enquanto as amostras parcialmente expostas e envelhecidas apresentam um comportamento não Fickiano ( $n > 0,5$ ). Os resultados das amostras totalmente imersas, apesar dos baixos coeficientes de correlação, indicam que o material sofreu um processo de perda de massa Fickiano em ambas as temperaturas.

Considerando que o principal responsável pelo processo de perda de massa é a extração de plastificante do material, e que o teor inicial de plastificante nas amostras virgens corresponde a 13,4%, resultado obtido das análises de TGA das amostras virgens, podemos estimar a perda de plastificante volumétrica do material ao longo do processo de envelhecimento, Figura 18. Dessa forma o teor de plastificante volumétrico alcança um valor de 5,95% ( $\pm 0,60$ ) e 3,80% ( $\pm 0,32$ ) para as amostras totalmente imersas, expostas a 110°C, após 60 de envelhecimento.

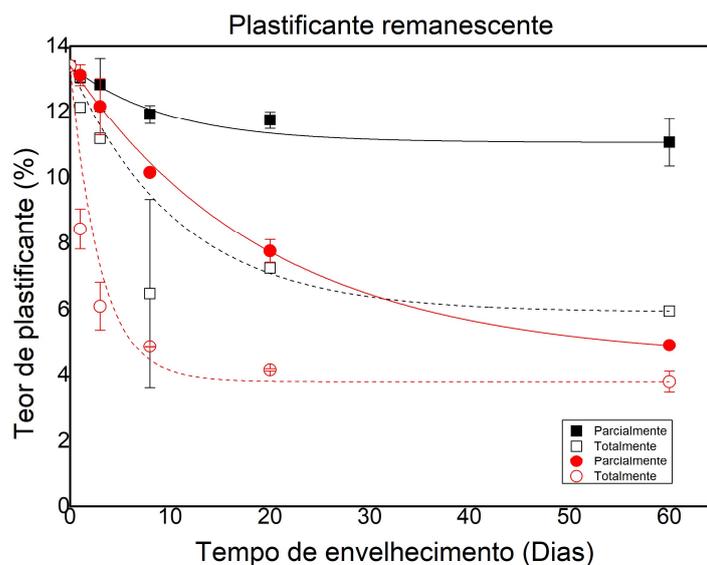


Figura 18: Teor volumétrico de plastificante remanescente calculado a partir dos resultados de perda de massa

Esses resultados estão de acordo com as encontradas por ROMÃO (2009) em suas análises de TGA, as quais mostraram que o teor de plastificante nas amostras de PA11 envelhecidas a 120°C e 140°C, em água deionizada e desaerada (pH 7,0), alcançaram um patamar de equilíbrio após um período de 25 dias a 120°C e de 10 dias a 140°C. Porém, o autor não relatou uma diferença significativa no teor de plastificante final nas amostras envelhecidas, ambas apresentaram teor de plastificante próximo a 2% após alcançarem o estado de equilíbrio.

MAZAN e colaboradores (*et. al.*, 2011) observaram que amostras envelhecidas a 90°C apresentaram perda de plastificante superior à de amostras envelhecidas a 120°C. Os autores ligaram este fenômeno com a transição de Brill, que leva a uma mudança de fase cristalina do material e que, conseqüentemente, causa uma mudança nas propriedades difusionais do sistema. Porém, este fenômeno não foi observado nas amostras envelhecidas durante este estudo, as quais as amostras expostas a temperaturas superiores a transição de Brill apresentaram maior perda de plastificante do que as amostras envelhecidas abaixo dela.

Para avaliar a distribuição de plastificante ao longo da espessura, foram realizados os ensaios de TGA seguindo a metodologia explicada no item 5.5. Foram avaliadas a amostra virgem, as amostras envelhecidas em laboratório e a amostra de campo, e as curvas obtidas se encontram no anexo A. A Figura 19 mostra o teor de plastificante ao

longo da espessura do material virgem e de campo. Observa-se que o teor de plastificante é homogêneo, com valor médio de 13,4% ( $\pm 0,3$ ). Para a amostra de campo o teor de plastificante é quase uniforme, apresentando valores levemente inferiores em suas superfícies (5,04 e 5,24%) e um máximo no centro (5,57%), indicando que o teor de plastificante no material tende a um valor de equilíbrio após um período de exposição no campo.

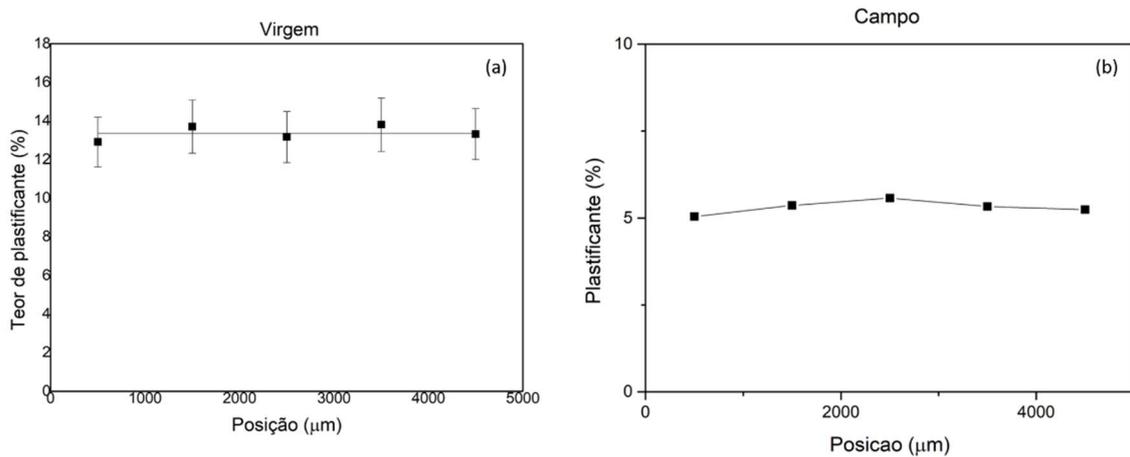


Figura 19: Teor de plastificante ao longo da espessura da amostra virgem (a) e da amostra retirada do campo (b), obtidos dos ensaios de TGA

A Figura 20 apresenta as curvas de TGA das amostras envelhecidas e mostram que o processo de perda de plastificante ocorre de forma gradual a partir da face exposta ao fluido. Na Figura 21 observa-se o teor de plastificante na superfície exposta em função do logaritmo neperiano do tempo, assim como foi observado nas medidas de perda de massa, a perda de plastificante é acelerada com o aumento da temperatura, e ocorre de forma exponencial.

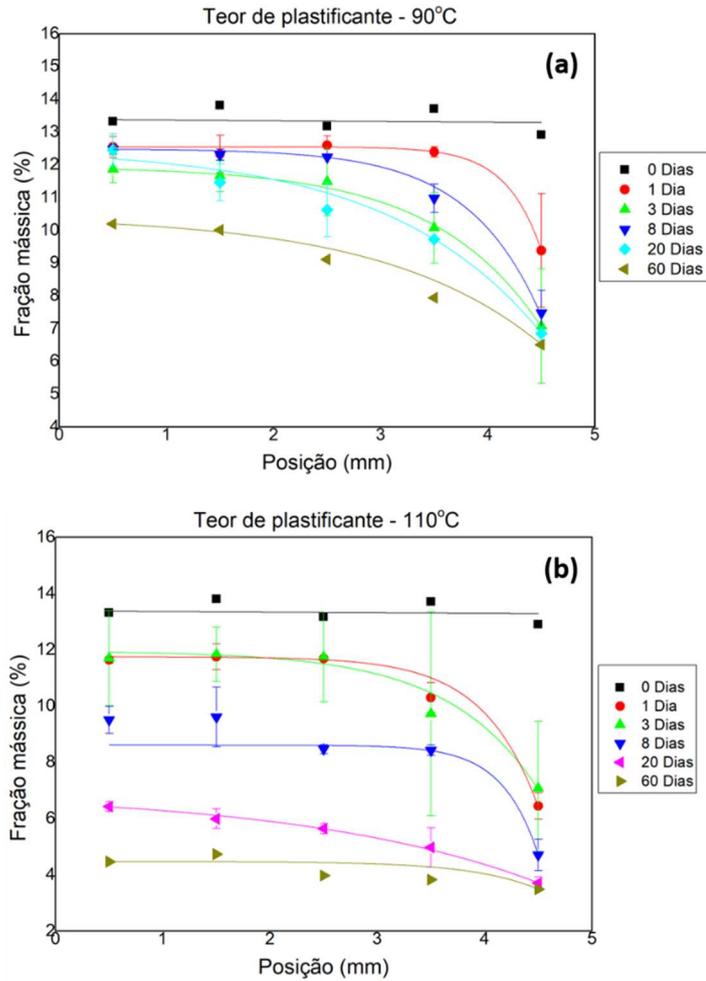


Figura 20: Teor de plastificante ao longo da espessura das amostras envelhecidas, obtidos com os ensaios de TGA

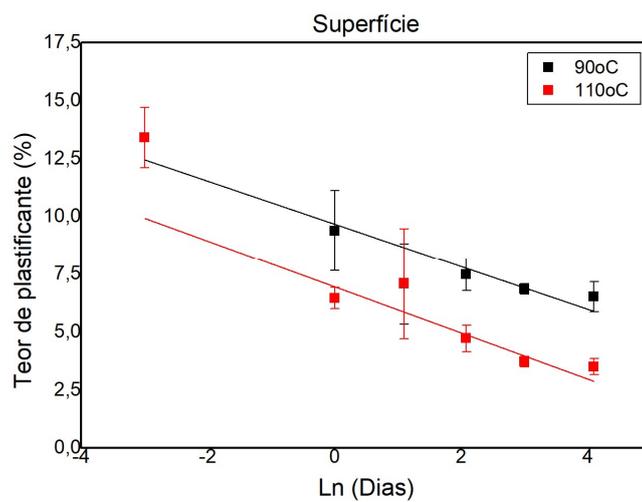


Figura 21: Variação do teor de plastificante na superfície exposta das amostras envelhecidas

Observa-se que, após longos períodos de exposição, o teor de plastificante tende a um valor de equilíbrio, dependente da temperatura de envelhecimento utilizada, Tabela 9, concordando com os obtidos através das medidas de perda de massa e com a curva de TGA do material retirado de campo.

*Tabela 9: Teor de plastificante após 60 dias de envelhecimento e da amostra retirada de campo medido através das técnicas de perda de massa (volumétrica) e TGA (superfície em contato com o fluido)*

<b>Temperatura de envelhecimento</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Termogravimetria (%)</b>
<b>90°C</b>	5,95 ( $\pm 0,60$ )	6,51 ( $\pm 0,65$ )
<b>110°C</b>	3,80 ( $\pm 0,32$ )	3,49 ( $\pm 0,35$ )
<b>Campo</b>	--	5,31 ( $\pm 0,19$ )

As primeiras curvas de aquecimento das amostras apresentadas são apresentadas na Figura 22, observa-se a presença de um pico de fusão,  $T_{m1}$ , acompanhado de um ombro,  $T_{m2}$ . A natureza deste ombro é debatida na literatura, de acordo com ROMÃO (2009) e DOMINGOS (2013). A presença deste ombro se deve a fusão de fases cristalinas secundárias formadas por oligômeros gerados durante o processo de hidrólise. Neste caso, esperava-se que, após o processo de fusão, essas cadeias menores formassem novamente estruturas cristalinas e reaparecessem no segundo aquecimento. Porém, a presença do ombro na segunda curva de aquecimento só é detectada nas amostras vindas de campo e nas amostras envelhecidas por 20 dias a 110°C.

PEPIN (2016) afirma que a presença do ombro na curva de DSC ocorre devido a presença de cristais na fase- $\alpha'$  (ou  $\delta'$ ), que não tiveram tempo de se fundir durante o processo de aquecimento rápido do DSC (10°C/min), enquanto o pico principal representa a fusão dos cristais na fase- $\gamma$  (fase metaestável formada após a transição de Brill). Ele também destaca o fato de que a perfeição dos cristais também é um fator determinante na temperatura de transição de Brill, que aumenta em conjunto com o aumento do seu grau de perfeição. Isto explicaria por que o ombro se desloca para temperaturas mais elevadas ao longo do processo de envelhecimento, uma vez que os cristais estariam passando por um processo de recozimento, porém, não é possível determinar a natureza deste processo apenas com as curvas obtidas de DSC.

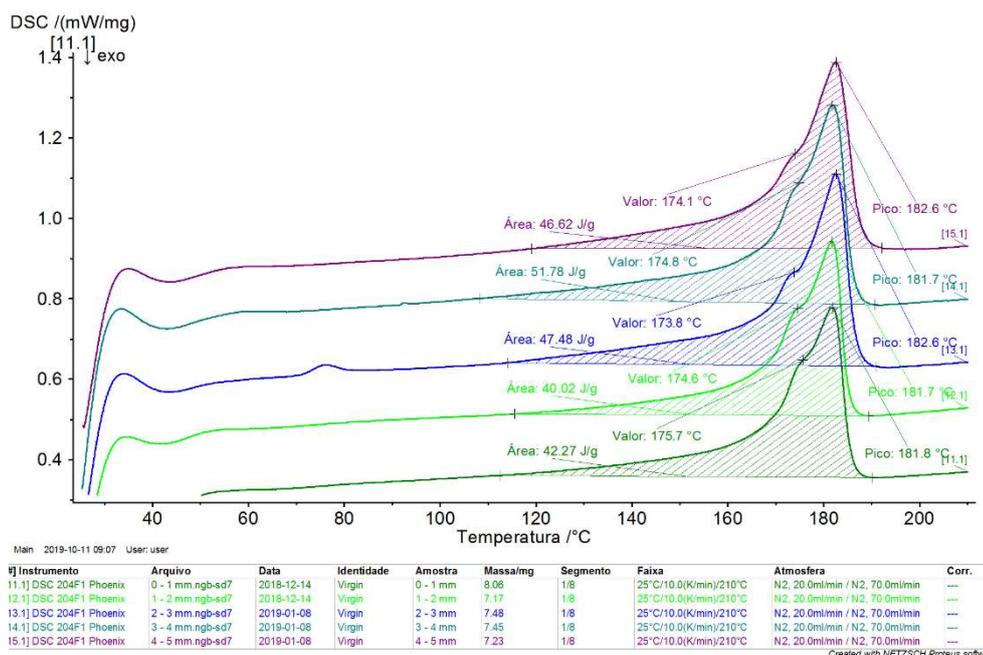


Figura 22: Curvas do primeiro aquecimento das amostras retiradas ao longo da espessura da amostra virgem. Observa-se a presença de um ombro,  $T_{m2}$ , e de um pico de fusão,  $T_{m1}$

A análise da cristalinidade ao longo da espessura das amostras analisadas revelou que o material virgem não apresenta uma distribuição homogênea de cristalinidade ao longo de sua espessura. Observa-se um valor mínimo próximo a uma de suas superfícies (21,8%) e um máximo no centro e na face oposta (próximo a 24%). Este resultado pode ser devido ao processamento do material, que é extrudado diretamente sobre a armadura de aço, causando um resfriamento heterogêneo do material e, conseqüentemente, gerando uma distribuição de cristalinidade heterogênea.

Observa-se na Tabela 10 e na Figura 23 que a cristalinidade da amostra de campo aumenta consideravelmente em relação ao material virgem, sendo ainda possível observar um pequeno gradiente de cristalinidade do material, com um máximo na face que permaneceu em contato com o fluido (34,8%) e um mínimo na face oposta (32,7%).

Observa-se também que as amostras envelhecidas também apresentam um aumento na cristalinidade em relação a amostra virgem. A elevação da temperatura de envelhecimento leva a um aumento do valor de cristalinidade do material. A cristalinidade tende a aumentar durante o processo de envelhecimento, com exceção da amostra envelhecida por 20 dias a 90°C, que apresenta uma redução na cristalinidade quando comparada com a amostra envelhecida por apenas 1 dia. ROMÃO (2009) também

observou este comportamento em suas amostras de PA11 envelhecidas a 120°C, e por meio da técnica de DRX, determinou que a redução de cristalinidade observada ocorreu devido a fusão de uma fase pseudo-hexagonal (fase- $\gamma$ ) que se formou durante o processo de envelhecimento. O gradiente de cristalinidade observado na amostra virgem aparenta persistir durante o processo de envelhecimento do material.

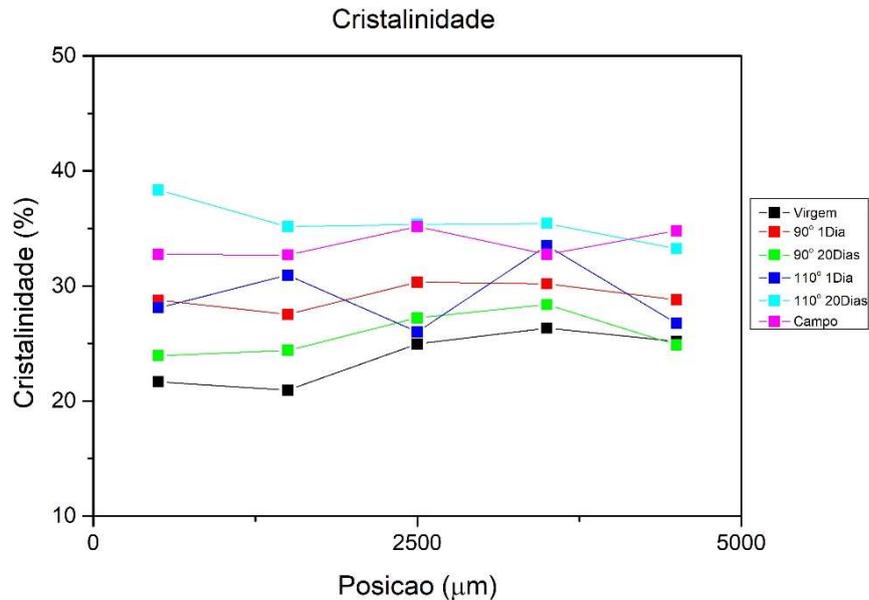


Figura 23: Cristalinidade ao longo da espessura, primeiro aquecimento

Tabela 10: Cristalinidade do primeiro aquecimento

Posição	Cristalinidade (%)					
	Virgem	90oC - 1 dia	90oC - 20 dias	110oC - 1 dia	110oC - 20 dias	Campo
0-1mm	21,8	28,8	23,9	28,1	38,3	32,7
1-2mm	20,6	27,5	24,4	30,9	35,2	32,7
2-3mm	24,2	30,3	27,2	26,0	35,3	35,2
3-4mm	26,6	30,2	28,4	33,5	35,4	32,7
4-5mm	23,7	28,8	24,9	26,7	33,2	34,8

Outros dois fenômenos relevantes são observados nas curvas do primeiro aquecimento das amostras envelhecidas e da de campo. O deslocamento da temperatura de fusão,  $T_{m1}$ , para temperaturas mais elevadas, e a formação de uma região endotérmica que aparece inicialmente como um pico de baixa intensidade e larga amplitude, se

sobrepondo ao ombro e ao pico de fusão, e conforme o processo de degradação ocorre, se desloca para temperaturas mais elevadas e aumenta de intensidade.

Primeiramente, o deslocamento do pico de fusão pode estar ligado ao coalescimento das fases cristalinas presentes ou a perda de plastificante, que também causa um aumento da temperatura de fusão do material YAN (2005) e JANG (2003). Na Figura 24 é apresentado o gráfico da variação da temperatura de fusão, apresentadas na Tabela 11, em função do teor de plastificante no material. Podemos observar que existe uma correlação direta entre a perda de plastificante e a temperatura de fusão. Porém, vale ressaltar que a temperatura de fusão da PA11 sem plastificantes (Besno TL) é de 186°C (RILSAN), enquanto algumas amostras apresentaram temperatura de fusão acima deste valor (alcançando valores de até 190°C), indicando que o aumento da temperatura de fusão não está ligado apenas ao teor de plastificante presente no material.

*Tabela 11: Temperatura de fusão (temperatura do pico) do principal pico de fusão do primeiro aquecimento*

Posição	Temperatura de fusão $T_{m1}$					
	Virgem	90oC - 1 dia	90oC - 20 dias	110oC - 1 dia	110oC - 20 dias	Campo
<b>0-1mm</b>	181,8	182,3	183,6	183,6	189,7	189,0
<b>1-2mm</b>	181,7	182,1	183,9	183,9	188,3	189,0
<b>2-3mm</b>	182,6	182,4	184,2	184,2	188,4	188,4
<b>3-4mm</b>	181,7	182,6	184,3	185,6	187,3	188,5
<b>4-5mm</b>	182,6	182,8	185,9	187,5	189,8	188,6

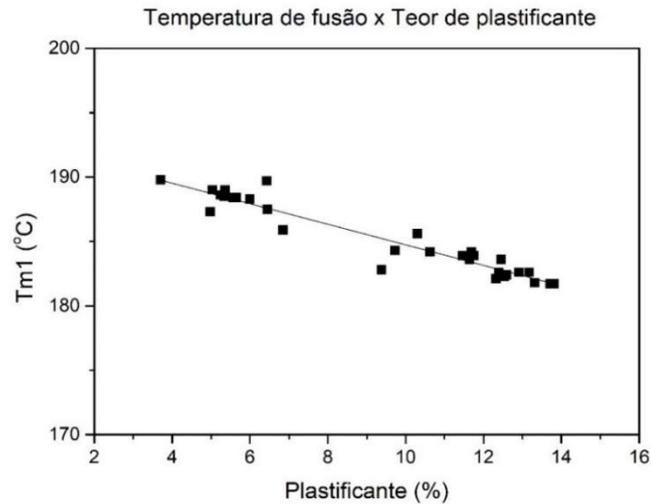


Figura 24: Temperatura de fusão do pico principal em função do teor de plastificante na amostra

A Figura 25 mostra o aparecimento da região endotérmica em temperaturas inferiores a temperatura de fusão no material pode estar ligado a formação de cristais secundários, e seu deslocamento para temperaturas mais elevadas, Tabela 12, com o seu coalescimento durante o período de exposição em altas temperaturas. As amostras de campo e envelhecidas por 1 dia a 90°C apresentam um gradiente desta temperatura, com um máximo na face oposta ao fluido e um mínimo na superfície que permaneceu em contato com ele.

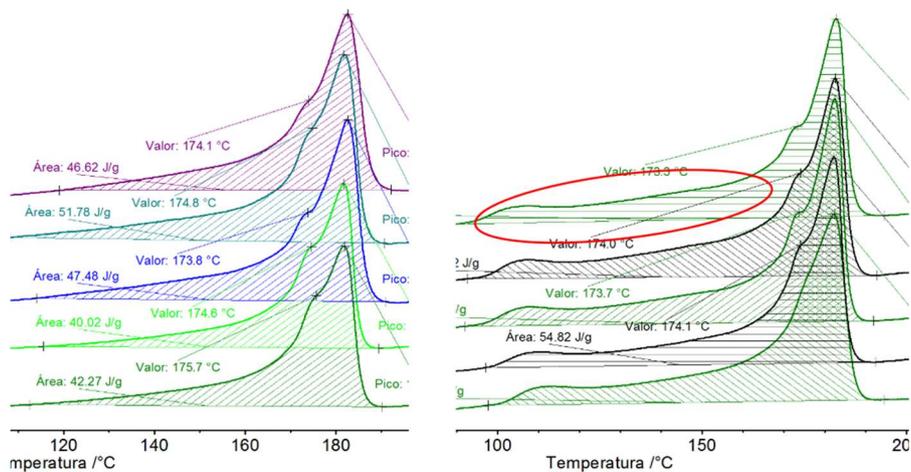


Figura 25: Primeira curva de aquecimento das amostras virgens, esquerda, e envelhecidas por 1 dia a 90°C, direita. Observa-se a formação da região endotérmica após o envelhecimento

*Tabela 12: Temperatura de início da região endotérmica, determinada analisando a derivada da curva, observada nas amostras envelhecidas e retiradas do campo*

Região (mm)	90°C		110°C		Campo
	1 dia	20 dias	1 dia	20 dias	
0-1	99,8	104,8	148,0	--	145,3
1-2	97,8	104,3	150,7	--	140,0
2-3	96,5	105,2	150,4	--	133,8
3-4	96,2	105,3	144,9	--	123,6
4-5	94,5	107,3	150,9	--	114,0

Os resultados de DSC mostram que o processo de envelhecimento leva ao aumento da cristalinidade do material, e que a perda de plastificante pelo material leva ao aumento de sua temperatura de fusão. Análises de difração de raios-X devem ser realizadas para complementar a análise da evolução cristalina das amostras. A variação das propriedades mecânicas causadas pela perda de plastificante e pelo aumento da cristalinidade foram então analisadas com a TII.

A Figura 26 apresenta os valores de módulo e dureza obtidos da amostra virgem. os resultados mostraram que módulo de elasticidade ao longo da espessura do material é homogêneo, apresentando valor médio de 0,348 GPa ( $\pm 0,005$ ), valor concordante com o encontrado na literatura MAZAN (2011) e na ficha técnica do material RILSAN (ARKEMA). Os valores de dureza obtidos apresentam um grande desvio padrão, analisando os dados com o teste-t ( $\alpha = 0,05$ ) observa-se que os valores de dureza permanecem constantes ao longo da espessura do material, com exceção de uma das superfícies (4500 $\mu$ m), que apresentou um aumento de dureza em relação ao restante da amostra.

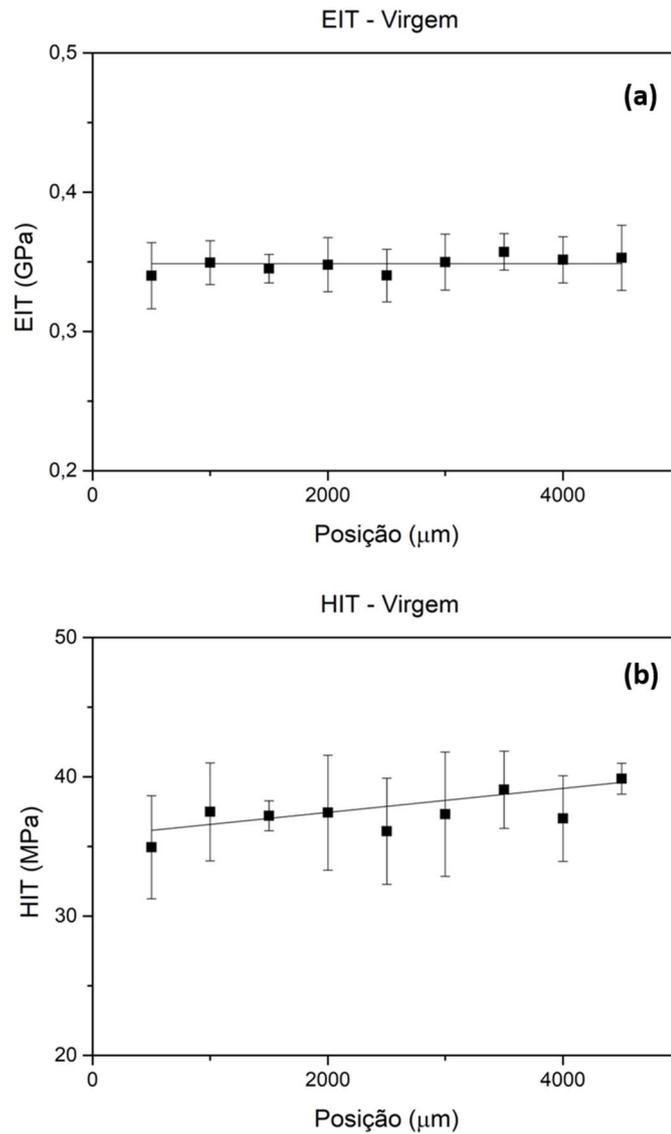
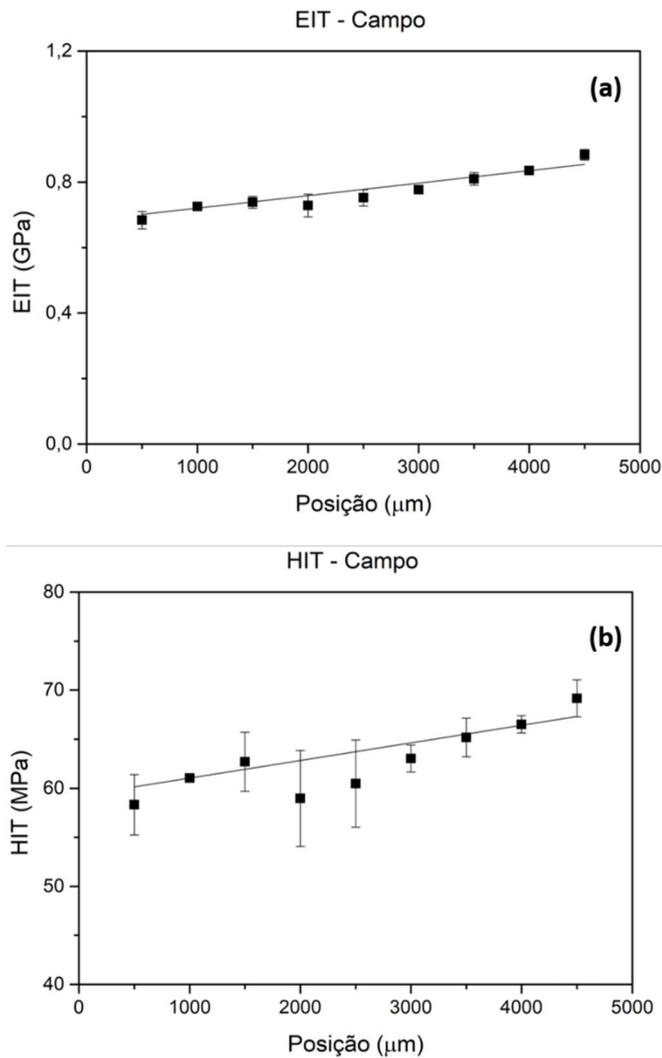


Figura 26: Módulo elástico e dureza calculados através da TH das amostras virgens

A Figura 27 mostra o do módulo de elasticidade e a dureza ao longo da espessura da amostra retirada do campo. Observa-se um aumento do módulo de elasticidade e da dureza em relação a amostra virgem. Forma-se também um gradiente linear do módulo elástico ao longo da espessura, com um mínimo na face oposta ( $0,684 \text{ GPa} \pm 0,027$ ) e um máximo ( $0,884 \text{ GPa} \pm 0,016$ ) na face que permaneceu em contato com o fluido. A dureza também apresentou um aumento em relação as amostras virgens e, assim como o módulo de elasticidade, também apresentou um gradiente linear, com um máximo na superfície que ficou em contato com o fluido ( $69,16 \text{ MPa} \pm 1,88$ ) e o mínimo na face oposta ( $58,32 \text{ MPa} \pm 3,08$ ).

Esses resultados estão de acordo com os encontrados por LIMA e colaboradores (et al., 2020), que analisaram as propriedades mecânicas ao longo da espessura de amostras de poliamida 11 retiradas do campo, que atuaram por cerca de 3 anos em temperatura média de 80°C e pH = 5,3, utilizando testes de tração. Os autores observaram uma diferença do módulo ao longo da espessura do material, com um máximo na região diretamente exposta, próximo a 0,6GPa, e um mínimo na face oposta, com valor próximo a 0,3GPa.

A variação do módulo e da dureza ao longo da espessura do material é significativa, (29,24% e 18,64%, respectivamente). Um aspecto interessante é que a amostra apresenta um teor de plastificante praticamente constante ao longo da espessura, indicando que outras características, como por exemplo a cristalinidade, também influenciam as propriedades mecânicas do material.



*Figura 27: Módulo elástico e dureza calculados através da TII da amostra retirada do campo*

A Figura 28 mostra os valores de módulo de elasticidade ao longo da espessura das amostras envelhecidas. Observa-se um aumento do módulo elástico durante o processo de envelhecimento, e que este aumento ocorre mais rapidamente na superfície em contato com o fluido do que no interior das amostras, o que leva a formação do gradiente, que se estende até aproximadamente metade da espessura dos corpos de prova. Porém, após 60 dias, em ambas as temperaturas, nota-se uma aceleração do aumento do módulo elástico no interior da amostra, diminuindo a diferença entre o módulo no interior e na superfície do material, Tabela 13. Na Figura 29 observa-se que o incremento do módulo na superfície e no interior da amostra ocorre de forma exponencial.

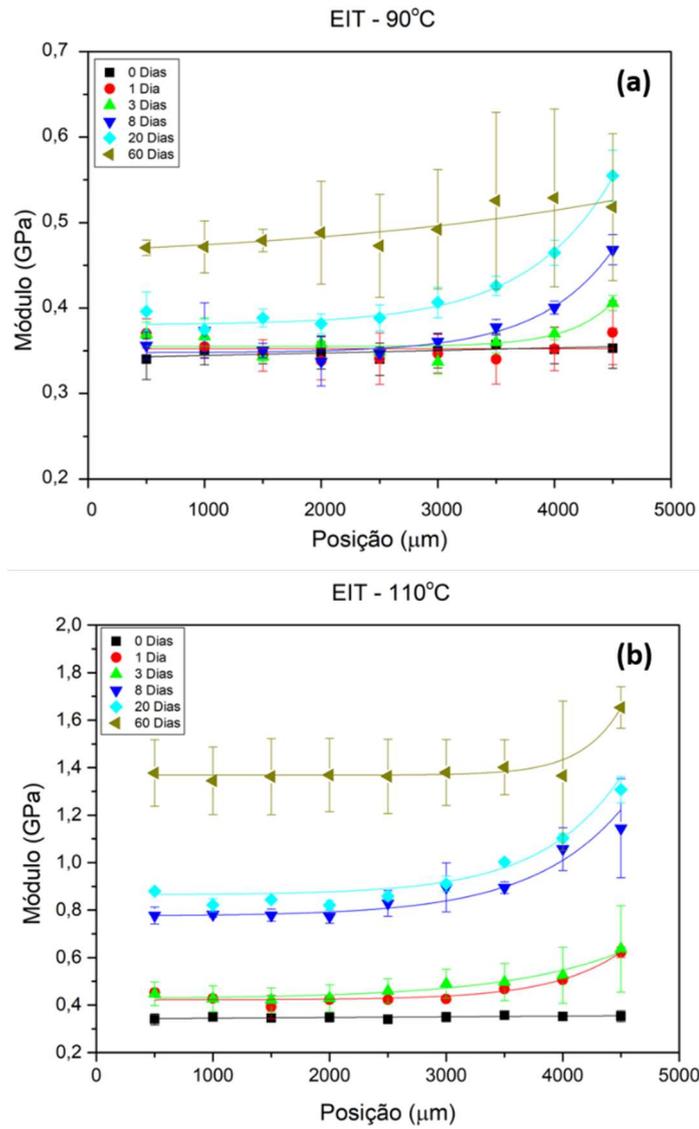


Figura 28: Módulo elástico ao longo da espessura das amostras envelhecidas obtido utilizando a TII: (a) envelhecidas a 90°C, (b) envelhecidas a 110°C

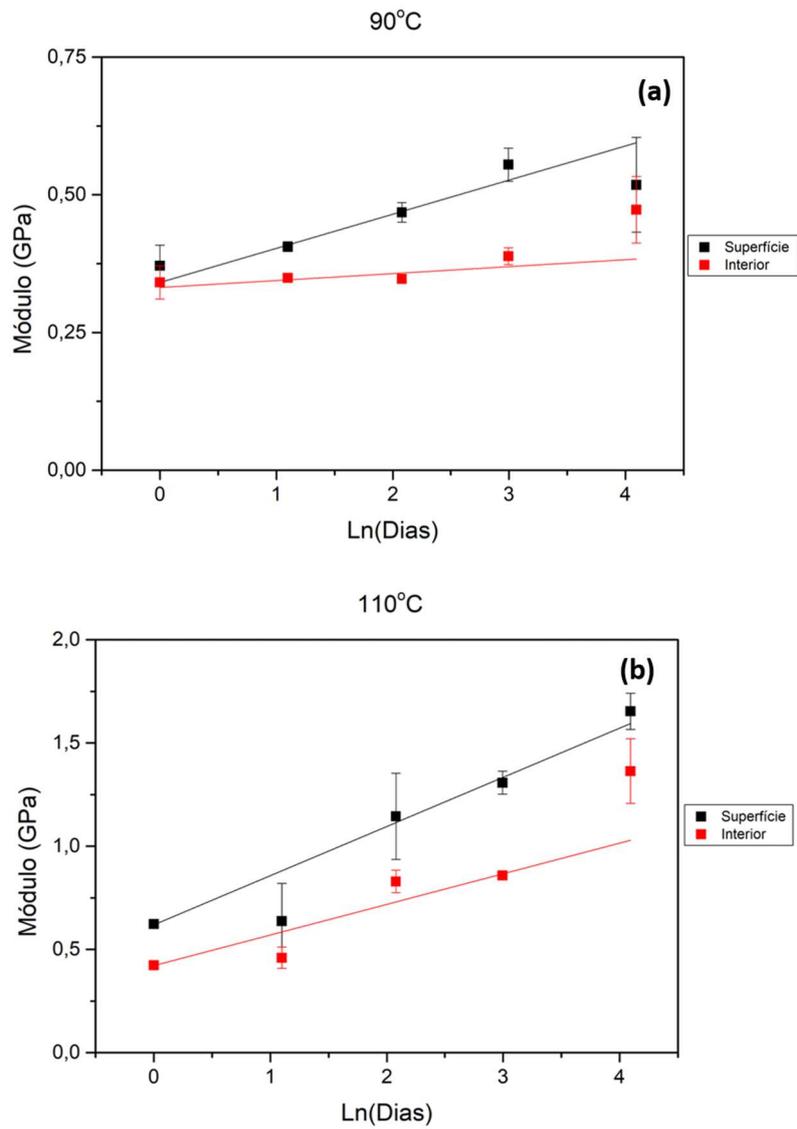


Figura 29: Módulo elástico em função do logaritmo neperiano dos dias de envelhecimento das amostras envelhecidas: (a) envelhecidas a 90°C, (b) envelhecidas a 110°C

Tabela 13: Diferença entre o módulo elástico na superfície exposta (4500µm) e no interior das amostras envelhecidas (2500µm)

Tempo de envelhecimento (Dias)	90°C	110°C
1	8%	57%
3	16%	51%
8	35%	47%
20	43%	52%
60	10%	20%

O aumento do módulo elástico nas amostras envelhecidas a 110°C é muito mais rápido e intenso do que o que ocorre nas amostras envelhecidas a 90°C. Na Tabela 14 podemos observar o aumento do módulo elástico na superfície exposta das amostras envelhecidas em relação ao material virgem.

*Tabela 14: Comparação entre o módulo elástico na superfície exposta ao fluido das amostras envelhecidas e das amostras virgens*

Tempo de envelhecimento (dias)	90°C		110°C	
	Módulo (GPa)	Aumento (%)	Módulo (GPa)	Aumento (%)
0	0,348 ± 0,005	0	0,348 ± 0,005	0
1	0,371 ± 0,037	6,6 ± 10,6	0,622 ± 0,022	78,7 ± 6,3
3	0,406 ± 0,009	16,7 ± 2,6	0,637 ± 0,182	83,0 ± 52,3
8	0,468 ± 0,018	34,5 ± 5,2	1,145 ± 0,209	329,0 ± 60,1
20	0,555 ± 0,030	59,5 ± 8,6	1,307 ± 0,055	375,6 ± 15,8
60	0,518 ± 0,086	48,9 ± 24,7	1,653 ± 0,088	475,0 ± 25,3

O módulo alcançado após 60 dias de envelhecimento a 110°C, 1,653 GPa, se encontra acima do valor de 1,45GPa da PA11 sem a presença de plastificante, (ARKEMA, [s.d.]), indicando novamente que o aumento do módulo elástico não está ligado somente ao processo de perda de plastificante do material.

Os valores de módulo elástico encontrados próximos a superfície exposta ao fluido estão de acordo com o encontrado por MAZAN (2011) em ensaios de tração realizados em amostras de PA11 envelhecidas em imersão total em água desaerada, enquanto o interior dos corpos de prova apresenta módulo inferior a este.

Na Figura 30 é comparado o módulo elástico com o teor de plastificante e com a cristalinidade das amostras analisadas com o intuito de se encontrar uma correlação entre estes parâmetros.

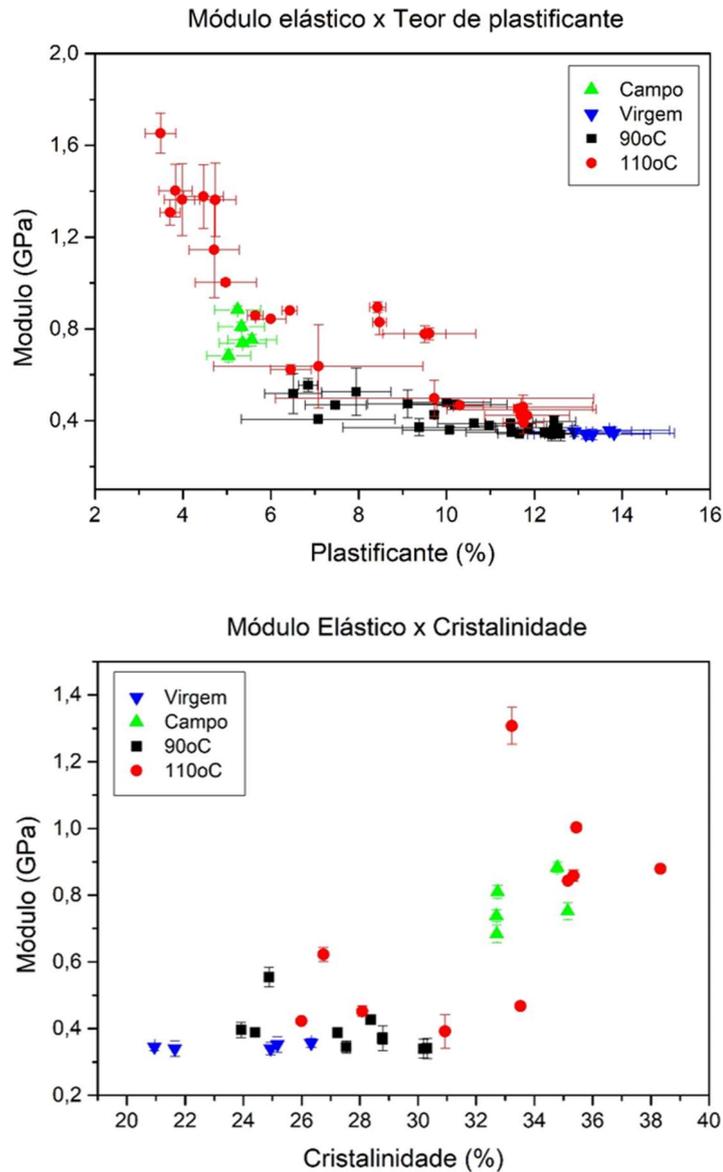


Figura 30: Módulo elástico em função do teor de plastificante, acima, e em função da cristalinidade do material, abaixo

É possível observar que o módulo elástico é inversamente proporcional ao teor de plastificante no material, e que em baixas concentrações, o módulo de elasticidade do material aumenta rapidamente, enquanto em altas concentrações o valor permaneça inalterado. O teor de cristalinidade aparenta ser menos relevante no aumento do módulo, apresentando um aumento significativo apenas na presença de valores elevados de cristalinidade, acima de 32%. A separação da influência do plastificante e do teor de cristalinidade no material é muito complexa, uma alternativa seria a realização do envelhecimento de amostras livres de plastificante e analisar a evolução das propriedades do material durante o processo de degradação.

A Tabela 15 apresenta a dureza na superfície exposta das amostras envelhecidas, e o aumento sofrido em relação as amostras virgens, durante o processo de envelhecimento. A Figura 31 apresenta os resultados da dureza ao longo da espessura das amostras envelhecidas a 90°C e 110°C. Analisando as curvas das amostras envelhecidas a 90°C não é possível observar a formação de um gradiente na superfície exposta ao fluido devido à grande dispersão dos dados. Porém, as medidas das amostras envelhecidas a 110°C a formação de um gradiente é clara.

*Tabela 15: Comparação entre a dureza na superfície exposta ao fluido das amostras envelhecidas e das amostras virgens*

Tempo de envelhecimento (dias)	90°C		110°C	
	Dureza (MPa)	Aumento (%)	Dureza (MPa)	Aumento (%)
1	39,4 ± 4,2	-2,2 ± 10,6	48,2 ± 0,3	20,9 ± 0,8
3	50,0 ± 11,5	25,5 ± 28,8	53,5 ± 8,9	34,2 ± 22,2
8	45,4 ± 3,0	14,00 ± 7,6	82,2 ± 14,3	106,1 ± 35,9
20	51,3 ± 5,7	28,8 ± 14,3	89,7 ± 7,7	125,0 ± 19,7
60	50,2 ± 3,7	25,9 ± 9,4	117,6 ± 19,4	195,0 ± 48,7

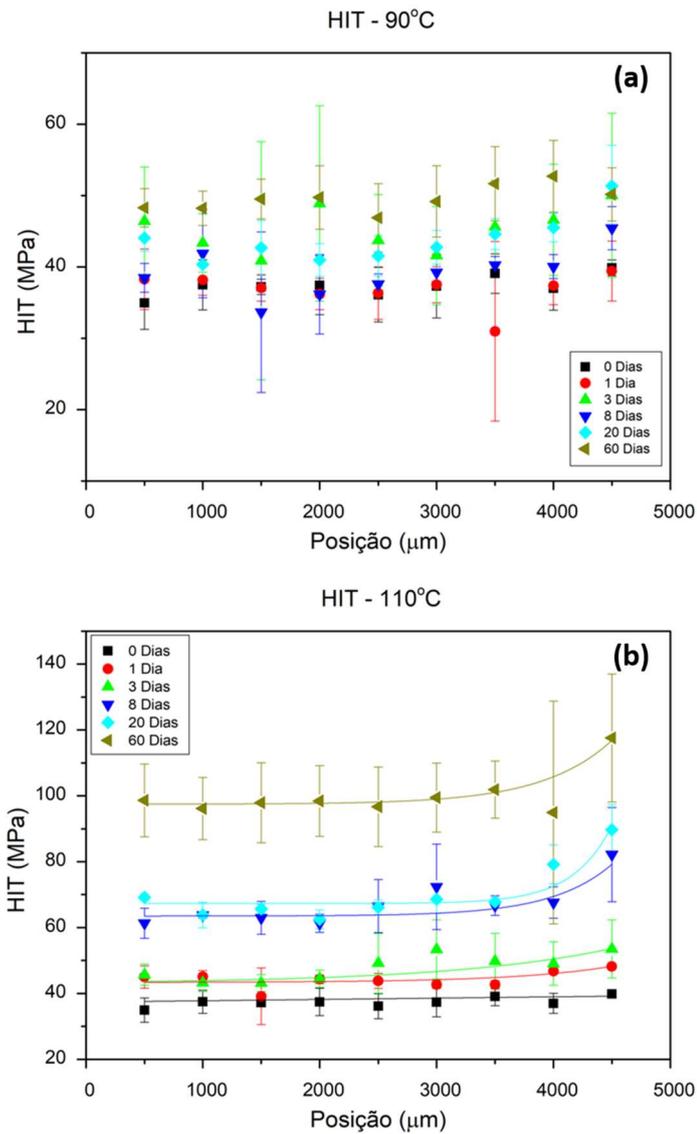


Figura 31: Dureza ao longo da espessura calculada através da TII das amostras envelhecidas: (a) envelhecidas a 90°C, (b) envelhecidas a 110°C

Assim como o módulo elástico o aumento da dureza na amostra ocorre de forma exponencial, Figura 32. E a velocidade de aumento da dureza na superfície da amostra é superior a no interior das amostras em ambas as temperaturas. Após 60 dias de envelhecimento é possível observar um aumento da velocidade de aumento da dureza no interior das amostras. Indicando, assim como nos valores obtidos de módulo elástico, uma mudança no mecanismo de envelhecimento no interior do material.

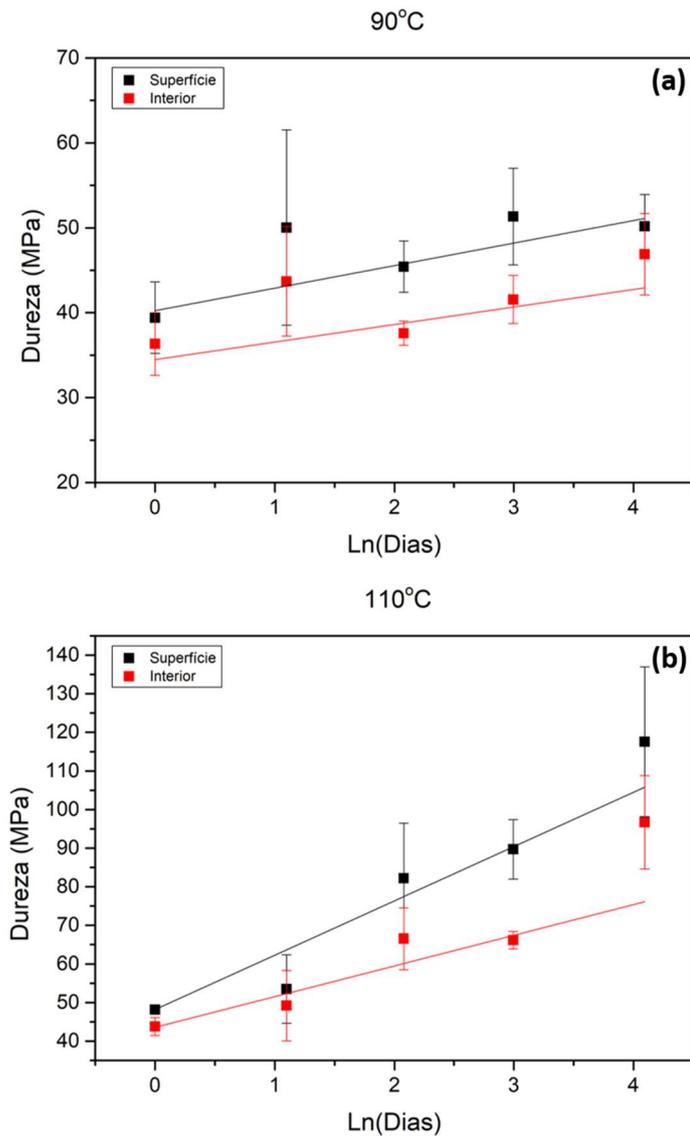


Figura 32: Dureza em função do logaritmo neperiano dos dias de envelhecimento das amostras envelhecidas: (a) envelhecidas a 90°C, (b) envelhecidas a 110°C

Por fim, para analisar a variação do teor de plastificante e da evolução do processo de hidrólise foram realizadas as análises de XPS nas amostras virgem e envelhecidas a 90°C por 1 e 20 dias. Os espectros obtidos se encontram no anexo A.

Durante as medidas não foi possível detectar uma quantidade considerável de enxofre no material, para tentar melhorar sua detecção foi realizada uma etapa de sputtering na superfície das amostras. Porém, este processo levou a alterações na composição superficial das amostras, como o aumento exacerbado do teor de carbono e a redução do teor de oxigênio e nitrogênio muito diferentes das esperadas. Por isso foi considerado que o sputtering causou alterações na composição das camadas externas do material e os

resultados obtidos não foram considerados, e a determinação do teor de plastificante no material através da medida da quantidade de enxofre presente no material não foi possível.

A Figura 33 mostra o espectro de varredura da amostra virgem. O espectro mostra que os principais constituintes das amostras analisadas são carbono, oxigênio e nitrogênio.

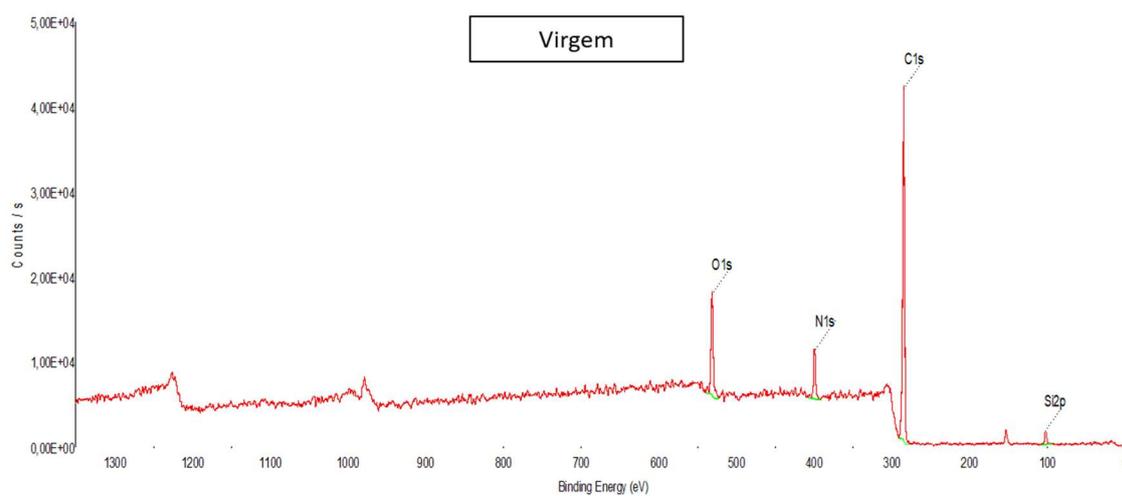


Figura 33: Espectro de varredura da amostra virgem de PA11

A Tabela 16 apresenta os teores de cada elemento encontrado nas amostras caracterizadas. O teor de carbono encontrado na amostra virgem se encontra próximo a faixa de 80%, valor próximo ao esperado ao se fazer o balanço estequiométrico da PA11 (84,6%), enquanto o teor de oxigênio detectado é superior ao de nitrogênio, 11,92% e 7,93% respectivamente. Este comportamento é observado em análises de amostras de poliamida 6,6 (OLIVEIRA *et al.*, 2017, PENG, 2017).

Ao longo do envelhecimento ocorreu um aumento do teor de oxigênio e uma redução do teor de nitrogênio nas amostras analisadas. É possível que este fenômeno esteja ligado a um processo de oxidação do material, apesar de não ter sido observado nenhum indício de degradação oxidativa nas amostras durante a inspeção visual.

*Tabela 16: Composição atômica obtida através dos espectros de varredura das amostras analisadas*

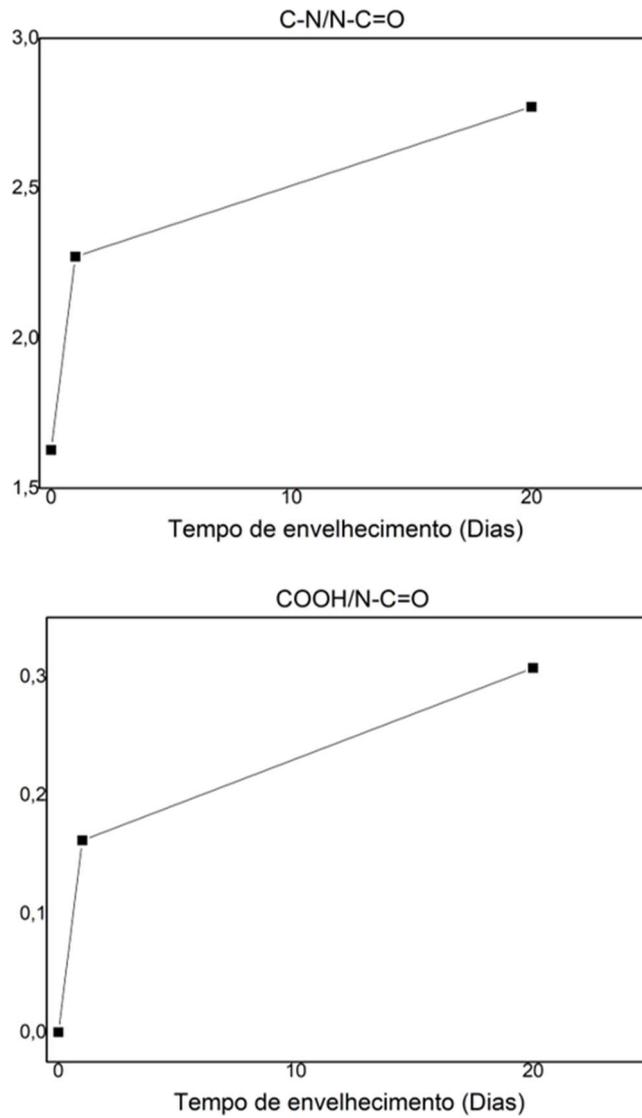
<b>Amostra</b>	<b>C1s (%)</b>	<b>O1s (%)</b>	<b>N1s (%)</b>
<b>Virgem</b>	80,15	11,92	7,93
<b>1 dia (90°C)</b>	74,26	20,11	5,17
<b>20 dias (90°C)</b>	79,84	15,52	4,64

As análises dos picos de alta resolução C1s mostram que a amostra virgem apresenta os grupos funcionais C-C (284,8eV), C-N (285,8eV) e N-C=O (287,9eV) (PENG, 2017). Indicando que o material virgem não apresenta nenhum indício de degradação, Tabela 2. Após 1 dia de envelhecimento a 90°C observa-se o aparecimento dos picos relacionados aos grupamentos COOH (289,1eV), ligado ao processo de hidrólise, e C-O (286,8eV), possivelmente ligado a oxidação do material, e a redução do número de ligações amida no material. Após 20 dias de envelhecimento a diminuição da quantidade de grupamentos amida e o aumento do teor de grupamentos carboxila e carbonila continuam a ocorrer.

*Tabela 17: Composição química obtida das análises dos picos de alta resolução C1s*

<b>Amostra</b>	<b>C=C/C-C</b>	<b>C-N</b>	<b>C-O</b>	<b>N-C=O</b>	<b>COOH</b>	<b>CN/NCO</b>	<b>COOH/NCO</b>
<b>Virgem</b>	79,74	12,55	0	7,71	0	1,63	0
<b>1 dia (90°C)</b>	85,28	9,27	0,7	4,08	0,66	2,27	0,16
<b>20 dias (90°C)</b>	82,99	9,92	2,41	3,58	1,1	2,77	0,31

A análise do grau da degradação pode ser realizada através da análise das razões entre os picos C-N/ N-C=O e COOH/N-C=O, uma vez que o processo de hidrólise do material leva quebra do grupamento amida, levando a formação de uma terminação amina e uma carboxila. O aumento das razões indica o avanço do processo de hidrólise do material, e podem ser observados nos gráficos apresentados na Figura 34. Os gráficos mostram que o processo de hidrólise tende a ocorrer rapidamente durante os primeiros dias de envelhecimento, prosseguindo durante a duração do ensaio a uma velocidade mais lenta.



*Figura 34: Razão entre os grupamentos amina e amida e carboxila e amida*

Estes resultados estão de acordo com os encontrados na literatura para medidas de redução de massa molecular através da técnica de viscosidade inerente corrigida (VIC), indicando que a análise de XPS pode ser uma alternativa para determinação do grau de despolimerização sofrido pelo material.

## 7. Conclusões

As células de envelhecimento utilizadas foram capazes de expor somente uma das faces do material ao fluido. Os resultados de XPS indicam que uma oxidação das amostras ocorreu, porém, nenhuma evidência de um processo de oxidação foi observada durante a inspeção visual das amostras (amarelamento das amostras). Foram observadas regiões aonde os aditivos presentes nos o-rings utilizados para realizar vedação do sistema contaminaram as amostras, porém, as contaminações se mostraram localizadas apenas na região de contato e os resultados obtidos destas amostras não apresentaram nenhuma discrepância em relação as outras amostras.

Os resultados de perda de massa revelaram que o processo ocorre em duas etapas distintas: a primeira, que ocorre durante os primeiros dias, aonde a maior parte da perda, e a segunda, aonde a velocidade de perda de massa desacelera e o valor absoluto tende a um equilíbrio, o qual aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento. Foi observado que as amostras parcialmente imersas apresentam perda de massa mais lenta do que as amostras totalmente imersas.

O modelo de Korsmeyer-Peppas indicou que a processo difusional de perda de massa para as amostras parcialmente imersas muda com o aumento da temperatura, sendo fickiano a 90°C e não fickiano a 110°C. A correlação entre o modelo e os dados das amostras totalmente imersas é inferior à das amostras parcialmente imersas, possivelmente indicando que outro modelo de análise deva ser utilizado, e os resultados indicam que o processo de perda de massa no material em ambas as temperaturas é fickiano.

As curvas de TGA mostram que o teor de plastificante ao longo da espessura das amostras virgens é constante, e que a amostra retirada de campo apresenta uma redução do teor de plastificante, não apresentando um gradiente. Os resultados das amostras envelhecidas com apenas uma das faces expostas mostram a formação e a propagação de um gradiente ao longo da espessura das amostras. As curvas também mostram que o aumento da temperatura leva a uma aceleração da taxa de perda de plastificante, e que este tende a um valor de equilíbrio no material muito próximo ao observado nas análises de perda de massa. O gradiente de plastificante observado pode apresentar grande importância na determinação das propriedades do material, uma vez que as suas propriedades mecânicas e sei VIC são dependentes do teor de plastificante.

Os resultados de DSC mostram que as amostras envelhecidas apresentam uma evolução complexa em sua estrutura cristalina. Devido ao forte polimorfismo característico da PA11 a determinação das fases cristalinas presentes no material em cada estágio com apenas as curvas de DSC é complexo, estudos da cristalinidade do material através da técnica de DRX seriam ideais para complementar os dados obtidos.

Os resultados indicam a presença de um gradiente de cristalinidade nas amostras virgens do material, possivelmente devido a etapa de processamento do material. Observa-se um aumento da cristalinidade do material com o decorrer do processo de envelhecimento, com exceção da amostra envelhecida a 90°C por 20 dias. O processo de envelhecimento do material leva a um deslocamento de sua temperatura de fusão para valores mais elevados, de 182°C para 189°C. Este aumento está fortemente ligado a perda de plastificante do material, porém, os valores de temperatura de fusão encontrados para algumas das amostras envelhecidas se encontra acima do documentado para este material livre de aditivos (186°C), o que indica que outros fatores, como o coalescimento dos cristais, causam o aumento da  $T_m$ . Observa-se também a formação de um pico endotérmica largo que se sobrepõe ao pico de fusão durante o processo de envelhecimento, contribuindo com o aumento da cristalinidade, e que tende a se deslocar para temperaturas mais elevadas no decorrer do envelhecimento, se tornando mais estreito e com maior amplitude. Acredita-se que sua presença esteja ligada a formação de cristais secundários durante o envelhecimento, que coalescem devido ao efeito do recozimento.

As análises de microdureza revelaram que o material virgem apresenta módulo e dureza homogêneos ao longo da espessura, e os valores obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura para este material. As amostras de campo apresentaram um aumento da dureza e do módulo em relação ao material virgem, heterogeneamente distribuídos ao longo da espessura, com um máximo próximo a superfície exposta e um mínimo na face oposta, indicando que o processo de degradação ocorre mais agressivamente na superfície que permanece em contato com o fluido.

As amostras envelhecidas também apresentaram um aumento da dureza e do módulo. Observou-se a que o aumento do módulo e da dureza ocorre exponencialmente ao longo da espessura das amostras, e que o aumento ocorre mais rapidamente na superfície exposta ao fluido do que em seu interior, formando um gradiente. O gradiente tende a diminuir em longos períodos de envelhecimento (60 dias) para ambas as temperaturas,

porém ainda existe uma diferença entre os valores observados próximos a superfície exposta e no interior das amostras.

O aumento da temperatura de envelhecimento levou a um aumento da mais rápido do módulo e da dureza nas amostras, acompanhado também de um aumento significativo dos valores de dureza e módulo quando comparadas as amostras envelhecidas a 110°C com as a 90°C.

As propriedades mecânicas do material se mostraram fortemente dependentes do teor de plastificante, apresentando um aumento de módulo elástico e de dureza conforme o teor de plastificante diminui. A cristalinidade também aparenta influenciar os valores de módulo elástico e dureza, isso é melhor observado nas amostras retiradas de campo, que possuem um teor de plastificante quase constante ao longo da espessura e ainda assim apresentam um gradiente de módulo e dureza ao longo da seção transversal do material.

As análises de XPS não foram capazes de detectar o enxofre presente no plastificante das amostras analisadas. Porém, a análise dos picos de alta resolução do C1s pode apresentar resultados interessantes quanto a progressão do processo de hidrólise do material, uma vez que é capaz de detectar a redução da quantidade de grupamentos amida no material e o aumento dos grupamentos carboxila e amina. Estes resultados, quando combinados com outra técnica de caracterização como a cromatografia em coluna ou VIC, pode se mostrar uma boa opção para determinar o grau de degradação do material.

Os resultados de envelhecimento apresentaram muitas similaridades com as amostras retiradas de campo, indicando que o processo de envelhecimento empregado é uma boa comparação com o fenômeno real. Dessa forma, é possível observar que os resultados encontrados na literatura, aonde o processo de envelhecimento é realizado em imersão total, podem apresentar resultados conservadores em relação ao processo de envelhecimento natural.

## 8. Trabalhos futuros

- Análise da viscosidade inerente corrigida (VIC) ao longo da espessura das amostras envelhecidas para analisar a variação da massa molecular média do material.
- Análises de DRX para melhor caracterizar a cristalinidade presente no material antes e após o envelhecimento.
- Análise do material sem a adição de plastificante para analisar a variação das propriedades do material sem sua influência.
- Análise de permeação de gases através de camadas espessas de poliamida 11 em alta pressão e temperatura.

## 9. Bibliografia

4SUBSEA; NTNU; SINTEF OCEAN. **Handbook on Design and operation of flexible pipes**. [s.l: s.n.].

**API TECHNICAL REPORT 17TR2**. . [s.l: s.n.].

ARKEMA. **RILSAN® PA 11 : CREATED FROM A RENEWABLE SOURCE**. [s.l: s.n.].

BAI, Y. Subsea Production Risers Chapter. In: **Subsea Engineering Handbook**. [s.l.] : Elsevier, 2019.

BAI, Y.; BAI, Q. **Subsea Pipelines and Risers**. Primeira e ed. [s.l.] : Elsevier, 2005. v. 53

BAI, Y.; BAI, Q.; RUAN, W. **Advances in pipes and pipelines: Flexible pipes**. [s.l: s.n.].

BALTA CALLEJA, F. J.; FAKIROV, S. **Microhardness of polymers**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9780511565021>>

BERGE, S. et al. **Handbook on Design and Operation of Flexible Pipes**. [s.l: s.n.].

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Primeira e ed. São Paulo: Artliber, 2004.

CHENG, Y. T.; CHENG, C. M. Relationships between initial unloading slope, contact depth, and mechanical properties for spherical indentation in linear viscoelastic solids. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 409, n. 1–2, p. 93–99, 2005.

CUI, X.; YAN, D. Preparation, characterization and crystalline transitions of odd-even polyamides 11,12 and 11,10. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 41, n. 4, p. 863–870, 2005.

DA COSTA RODRIGUES, A. et al. Modeling instrumented indentation testing to evaluate the behavior of PA11 and CaCO<sub>3</sub>composites for offshore applications. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 56, p. 140–147, 2016.

DE PAOLI, M.-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Primeira e ed. São Paulo: Artliber, 2009.

DOERNER, M. F.; NIX, W. D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 1, n. 4, 1986.

DOMINGOS, E. et al. Monitorando a degradação da poliamida 11 (PA-11) via espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de fourier (FTIR). **Polímeros**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 37–41, 2012. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282013000100010&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282013000100010&lng=pt&tlng=pt)>

DOMINGOS, E. et al. Monitoring the polyamide 11 degradation by thermal properties and X-ray fluorescence spectrometry allied to chemometric methods. **X-Ray Spectrometry**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 79–86, 2013.

EL MOUMEN, A.; TARFAOUI, M.; LAFDI, K. Mechanical characterization of carbon nanotubes based polymer composites using indentation tests. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 114, p. 1–7, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.005>>

HAY, J. C.; PHARR, G. M. Instrumented Indentation Testing. In: KUHN, H; MEDLIN, D. (Ed.). **Mechanical Testing and Evaluation**. 10 edition ed. [s.l.] : ASM International, 2000. v. ASM Handbop. 232–243.

JACQUES, B. et al. c. **Polymer**, [s. l.], v. 43, n. 24, p. 6439–6447, 2002.

JANG, J.; LEE, D. K. Plasticizer effect on the melting and crystallization behavior of polyvinyl alcohol. **Polymer**, [s. l.], v. 44, n. 26, p. 8139–8146, 2003.

JHA, VINEET, ANDERSON, TODD, DODDS, NEVILLE, VERMILYEA, M. Qualification of Flexible Fiber-Reinforced Pipe for 10000-Foot Water Depths OTC 24160 Qualification of Flexible Fiber-Reinforced Pipe for 10 , 000-Foot Water Depths. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE 2013, Houston. **Anais...** Houston

KLAPPERICH, C.; KOMVOPOULOS, K.; PRUITT, L. Nanomechanical Properties of Polymers Determined From Nanoindentation Experiments. **Journal of Tribology**, [s. l.], v. 123, n. 3, p. 624, 2001. Disponível em: <<http://tribology.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=1466501>>

KORSMEYER, R. W. et al. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. [s. l.], v. 15, p. 25–35, 1983.

LIMA, H. F. De et al. Creep behavior of in-service flexible flowline polyamide 11. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 81, n. March 2019, p. 106205, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106205>>

MAZAN, T. et al. Aging of polyamide 11. Part 1: Evaluating degradation by thermal, mechanical, and viscometric analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 132, n. 20, p. 1–11, 2015.

MENČÍK, J.; HE, L. H.; NĚMEČEK, J. Characterization of viscoelastic-plastic properties of solid polymers by instrumented indentation. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 101–109, 2011.

MERDAS, I.; THOMINETTE, F.; VERDU, J. Hydrolytic ageing of polyamide 11 - Effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 79, n. 3, p. 419–425, 2003.

NAIR, S. S.; RAMESH, C.; TASHIRO, K. Crystalline phases in nylon-11: Studies using HTWAXS and HTFTIR. **Macromolecules**, [s. l.], v. 39, n. 8, p. 2841–2848, 2006.

OLIVEIRA, F. R. et al. Physical, chemical and morphological characterization of polyamide fabrics treated with plasma discharge. **Materials Research**, [s. l.], v. 20, p. 60–68, 2017. a.

OLIVEIRA, F. R. et al. Physical , Chemical and Morphological Characterization of Polyamide Fabrics Treated with Plasma Discharge 2 . **Materials and Methods**. [s. l.], v. 20, p. 60–68, 2017. b.

OLIVEIRA, G. L. et al. **The use of nano- and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly ( vinylidene fluoride ) ( PVDF )**, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.12.006>>

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments W. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 7, n. No. 6, 1992.

PENG, M. et al. Study on surface properties of polyamide 66 using atmospheric glow-like discharge plasma treatment. **Coatings**, [s. l.], v. 7, n. 8, 2017.

PENG, M. Study on Surface Properties of Polyamide 66 Using. [s. l.], 2017.

PEPIN, JULIE; MIRI, VALÉRIE; LEFEBVVRE, J.-M. New Insights into the Brill Transition in Polyamide 11 and Polyamide 6. **Macromolecules**, [s. l.], v. 49, p. 564–573, 2016.

ROMÃO, W. et al. Ageing of polyamide 11 used in the manufacture of flexible piping. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 114, n. 3, p. 1777–1783, 2009.

SERPE, G.; CHAUPART, N.; VERDU, J. Ageing of polyamide 11 in acid solutions. **Polymer**, [s. l.], v. 38, n. 8, p. 1911–1917, 1997.

SILVA, M. **MEMBRANAS BIOREABSORVÍVEIS DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) CARREGADAS COM METRONIDAZOL PARA REGENERAÇÃO TECIDUAL GUIADA**. 2014. Universidade Federal do Rio de Janeiro, [s. l.], 2014.

SMITH, P. The Effect of Ethanol , Methanol , and Water on the Hydrolytic Degradation of Polyamide-11. [s. l.], 2016.

SUBRAMANIAN, S. **Analysis and Optimization of Rigid Pipeline Installation with Inline Structures**. 2013. University of Stavanger, [s. l.], 2013.

VOYIADJIS, G. Z.; SAMADI-DOOKI, A.; MALEKMOTIEI, L. Nanoindentation of high performance semicrystalline polymers : A case study on PEEK. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 61, p. 57–64, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.05.005>>

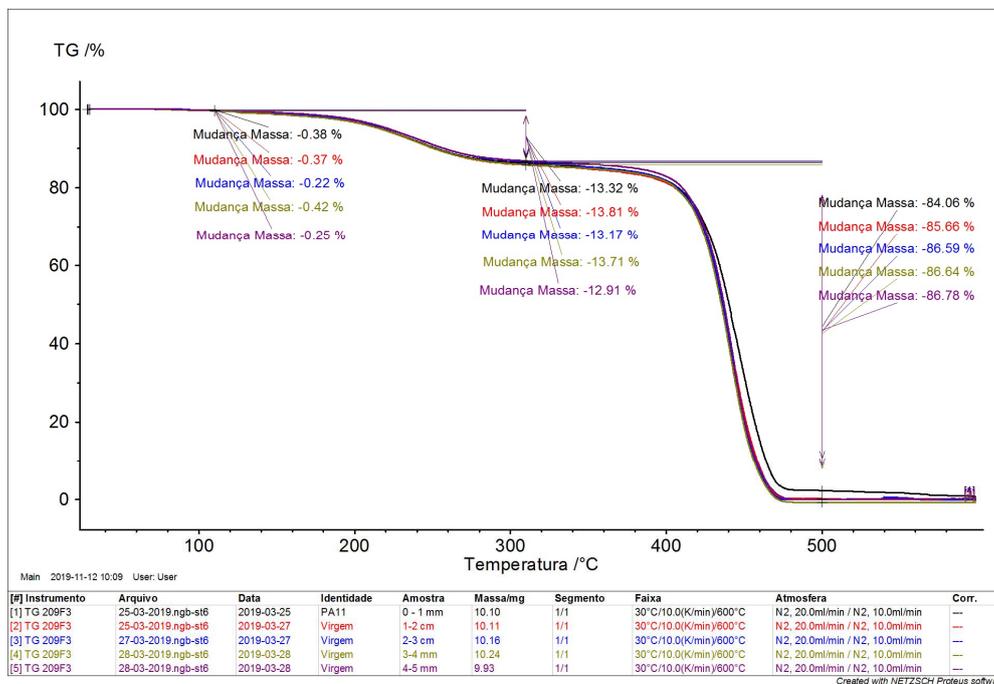
WEI, X.-F. et al. Plasticizer loss in a complex system (polyamide 12): Kinetics, prediction and its effects on mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 169, n. polyamide 12, p. 108985, 2019.

WEI, X. F. et al. Long-term performance of a polyamide-12-based fuel line with a thin poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) inner layer exposed to bio- and petroleum diesel. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 156, p. 170–179, 2018.

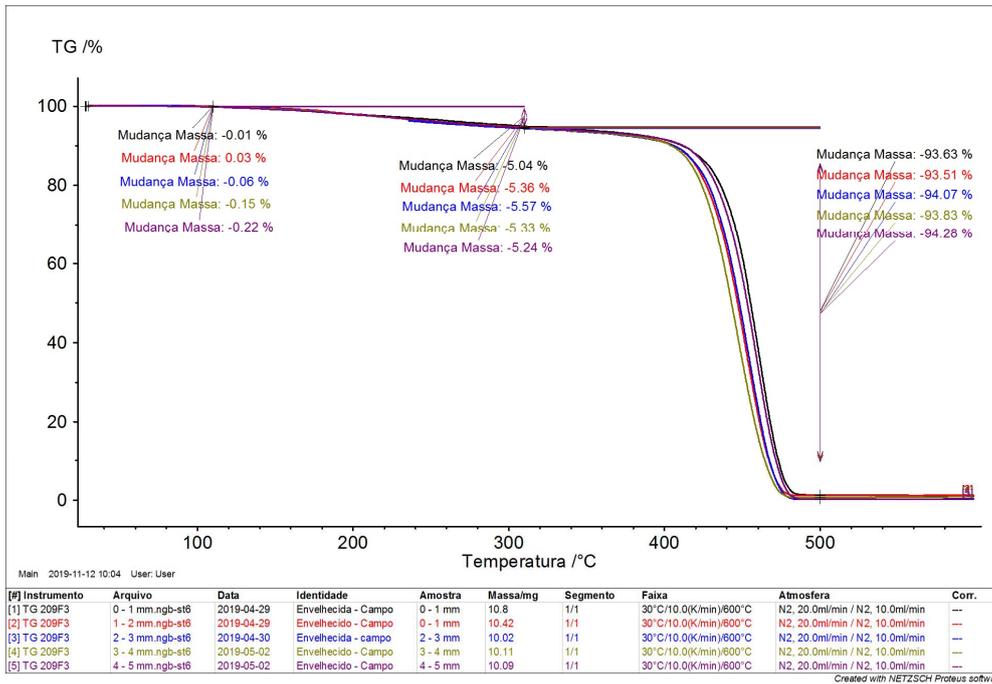
## 10. Anexo A - Resultados

### TGA

### Virgem

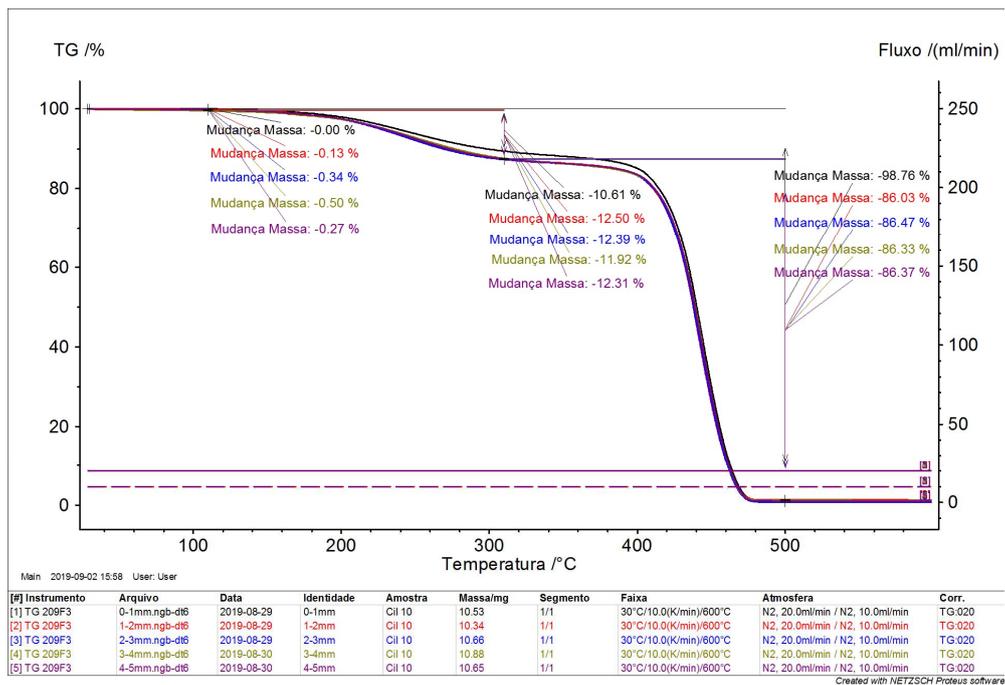


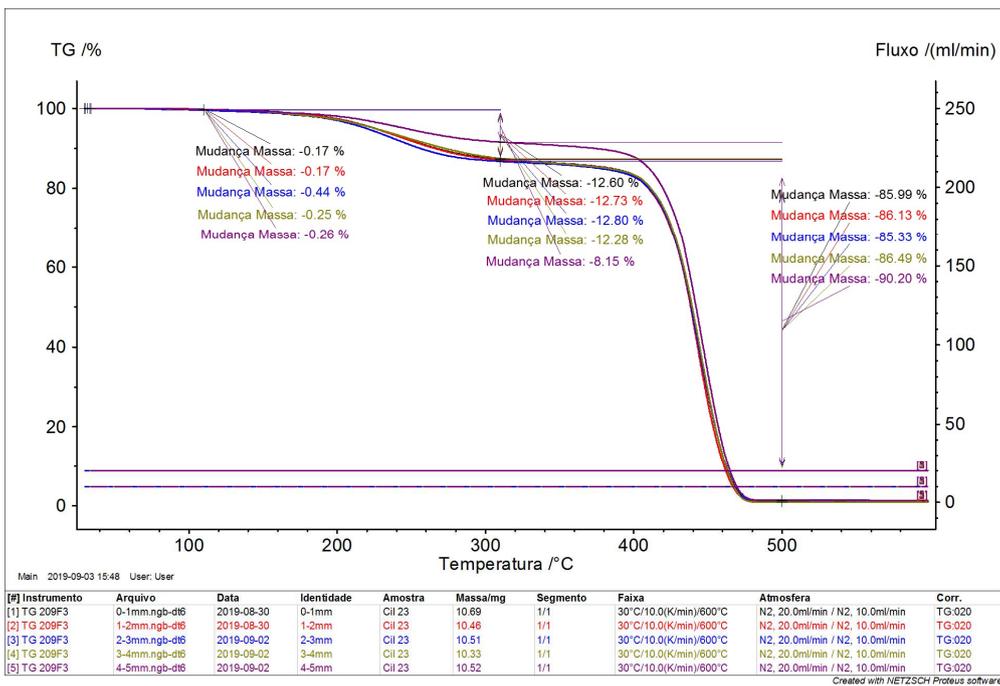
# Campo



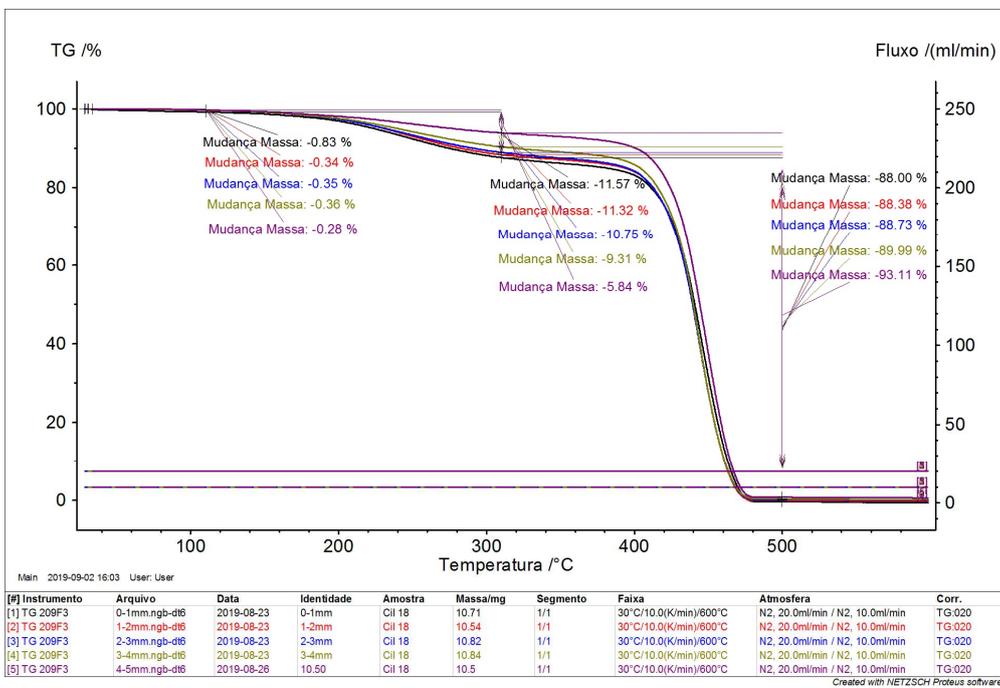
# 90°C

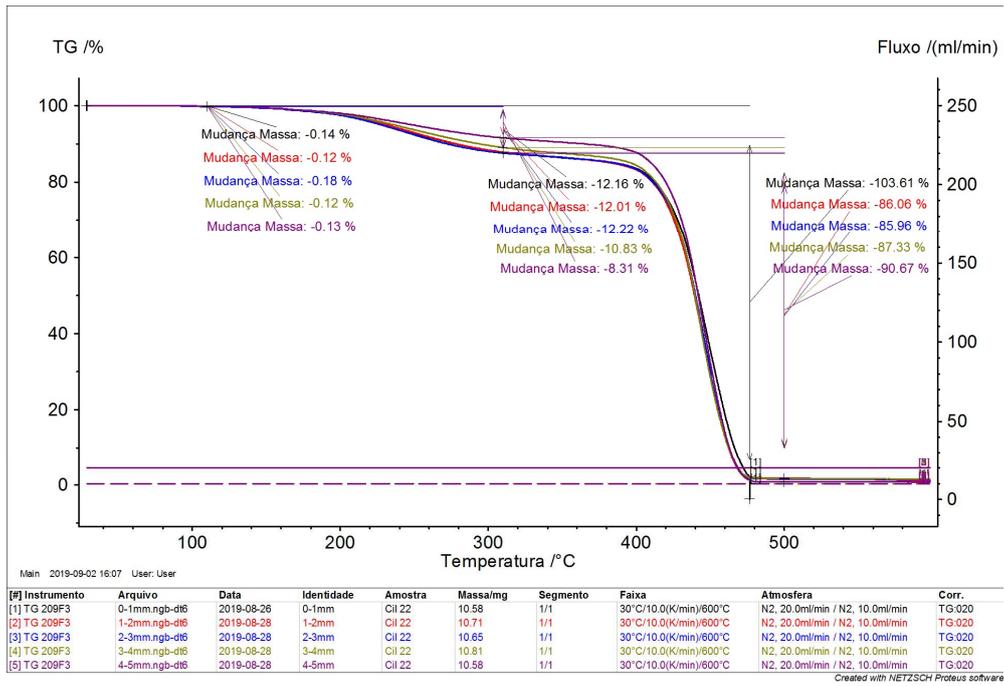
# 1 Dia



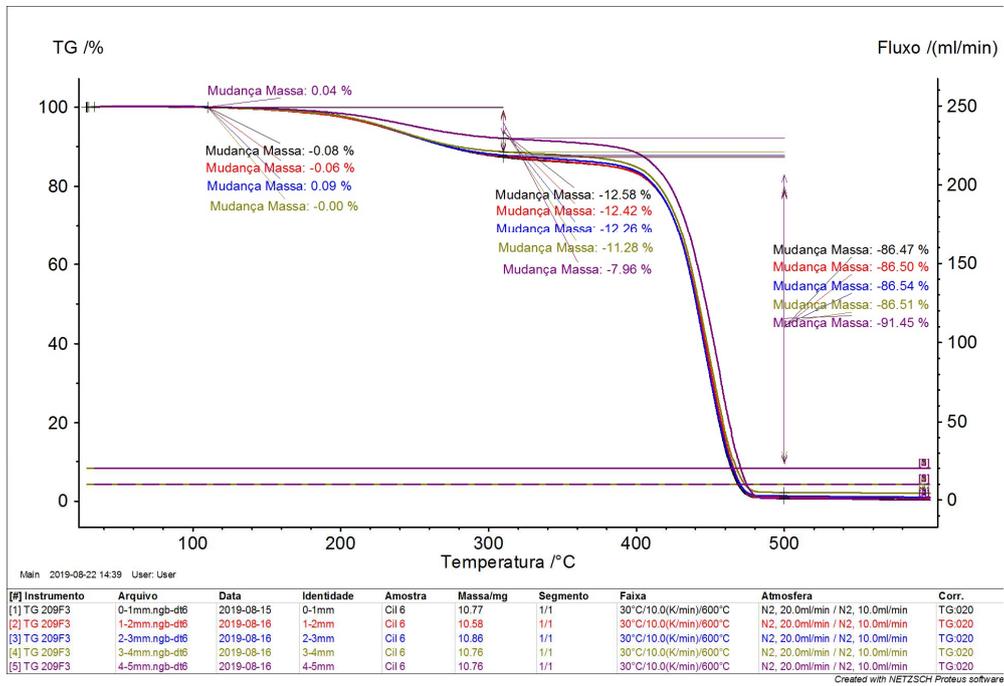


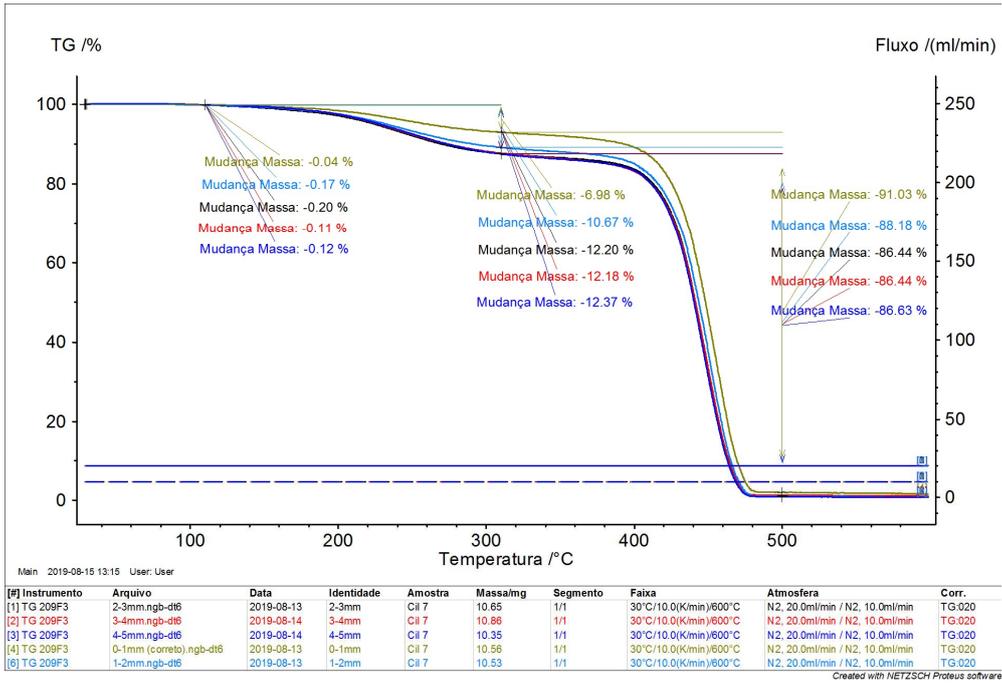
### 3 Dias



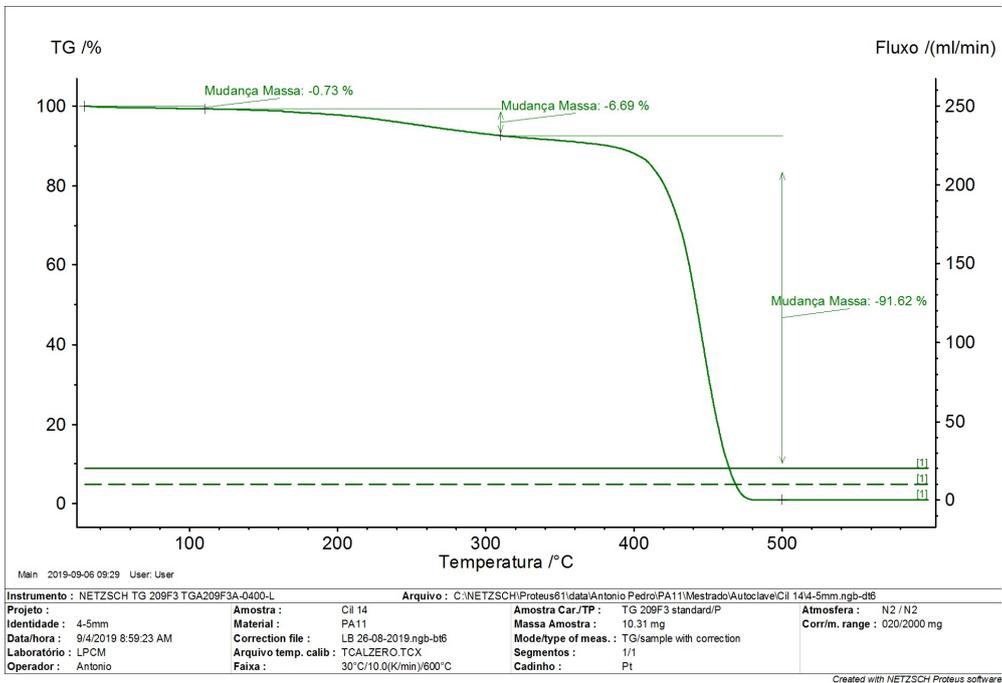


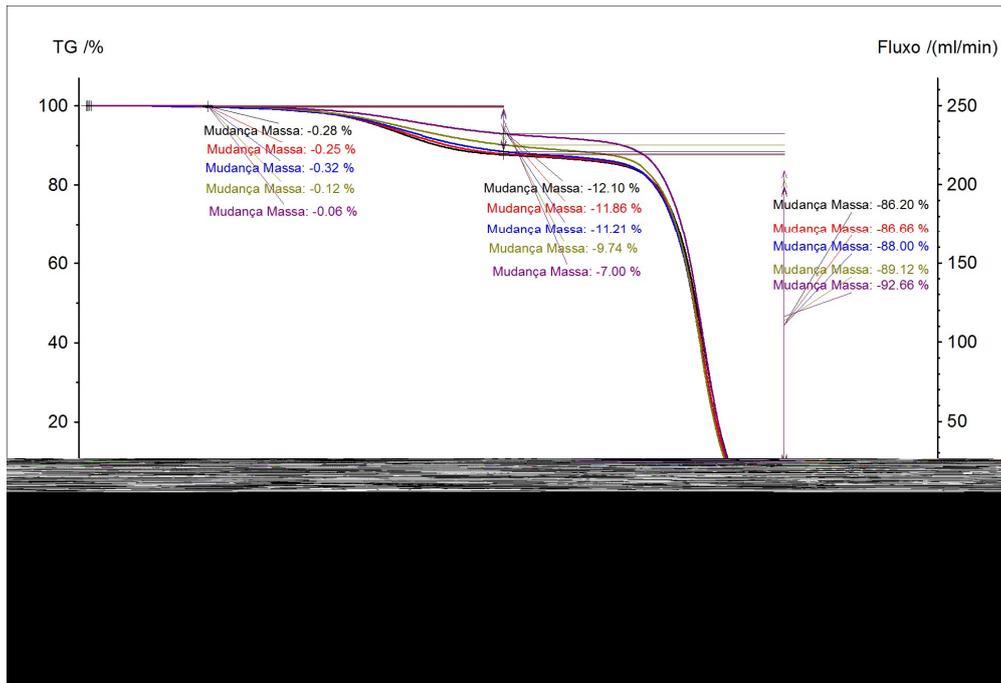
8 Dias



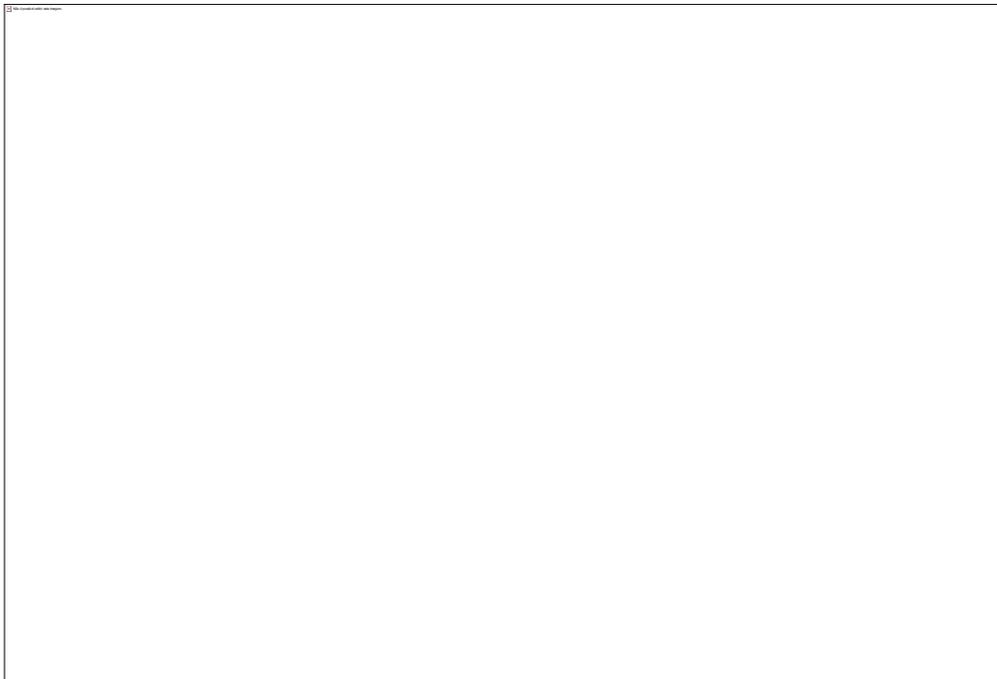


20 Dias



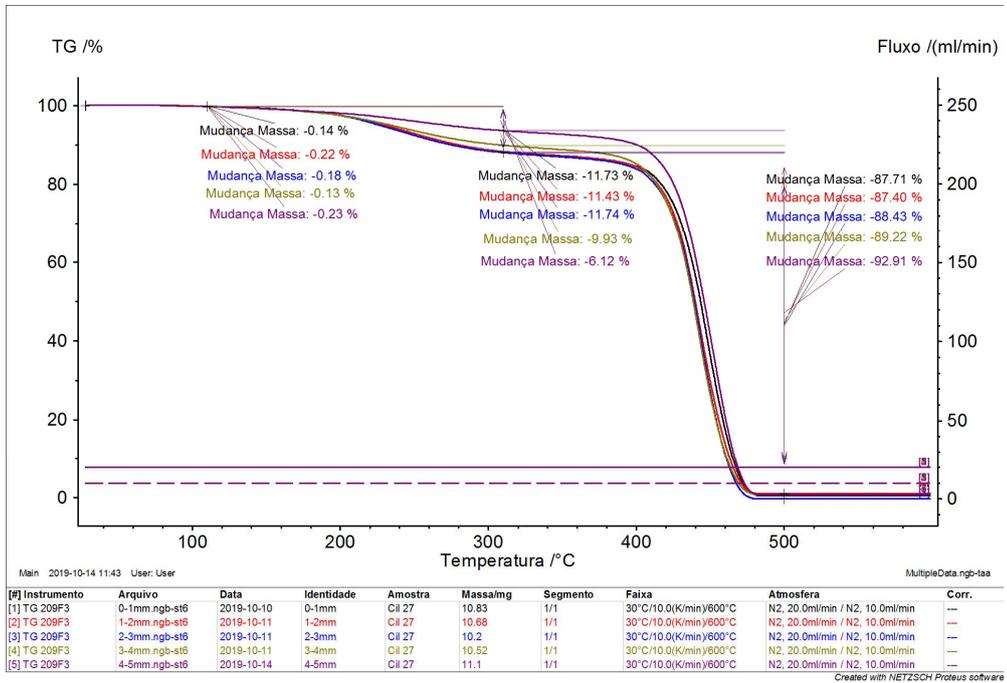
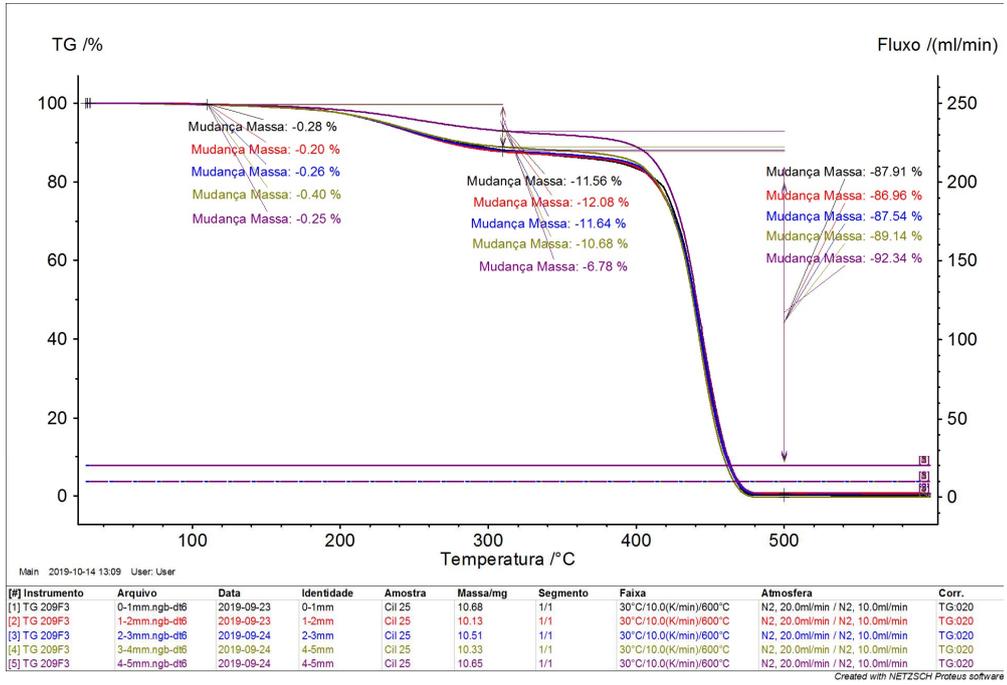


60 Dias

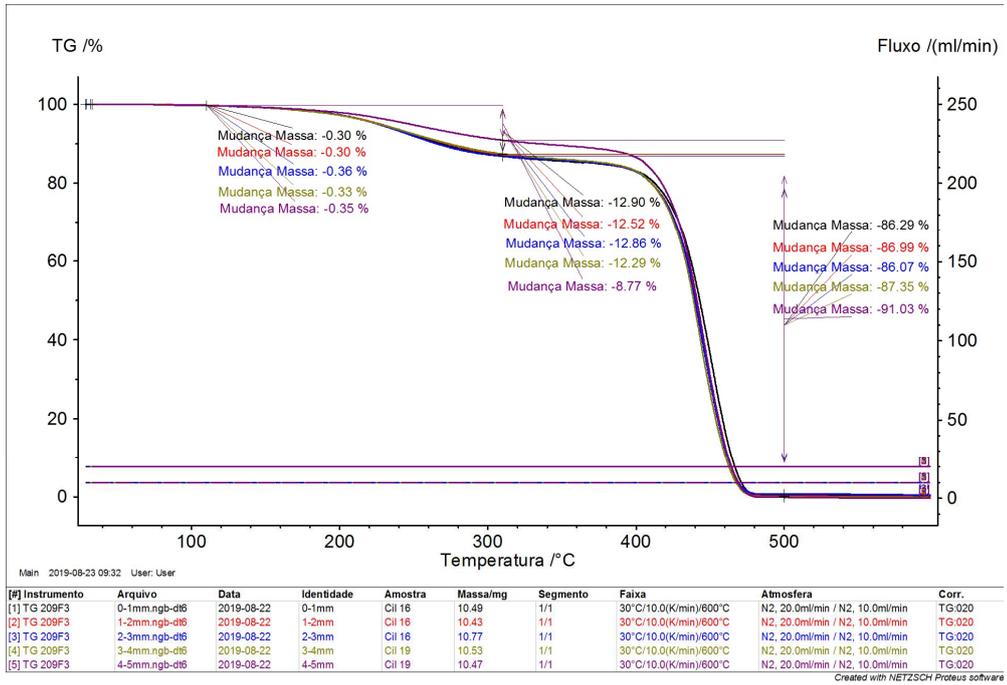
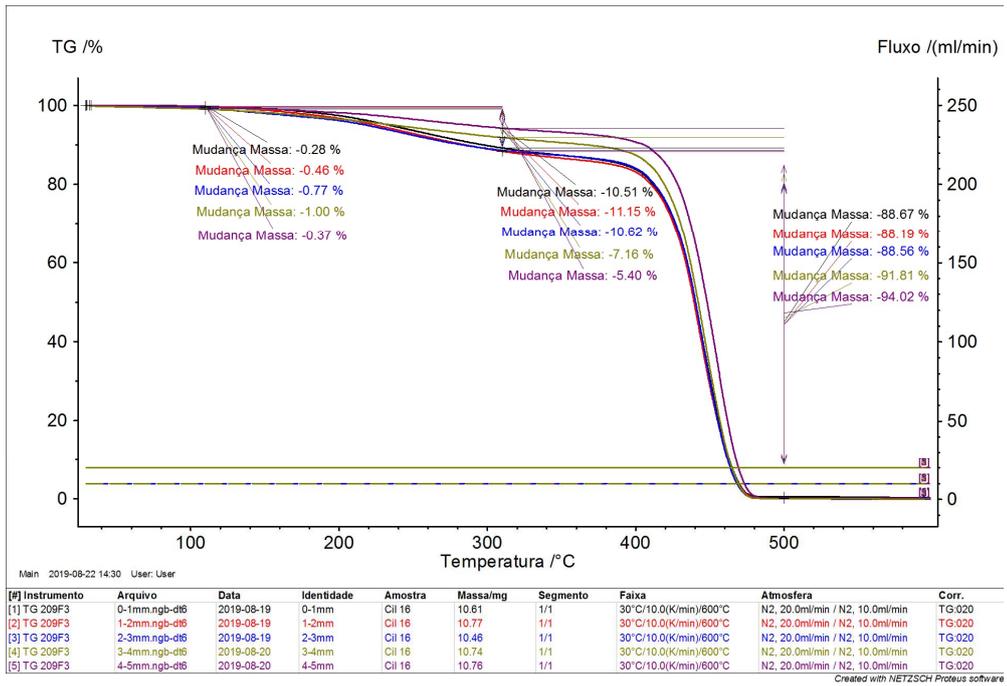


110°C

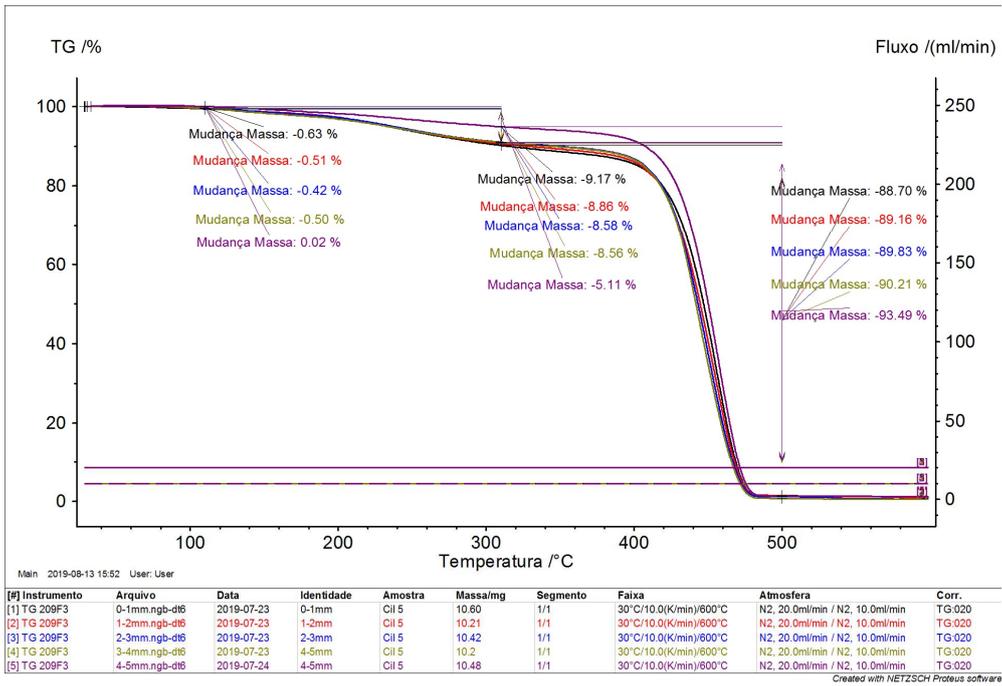
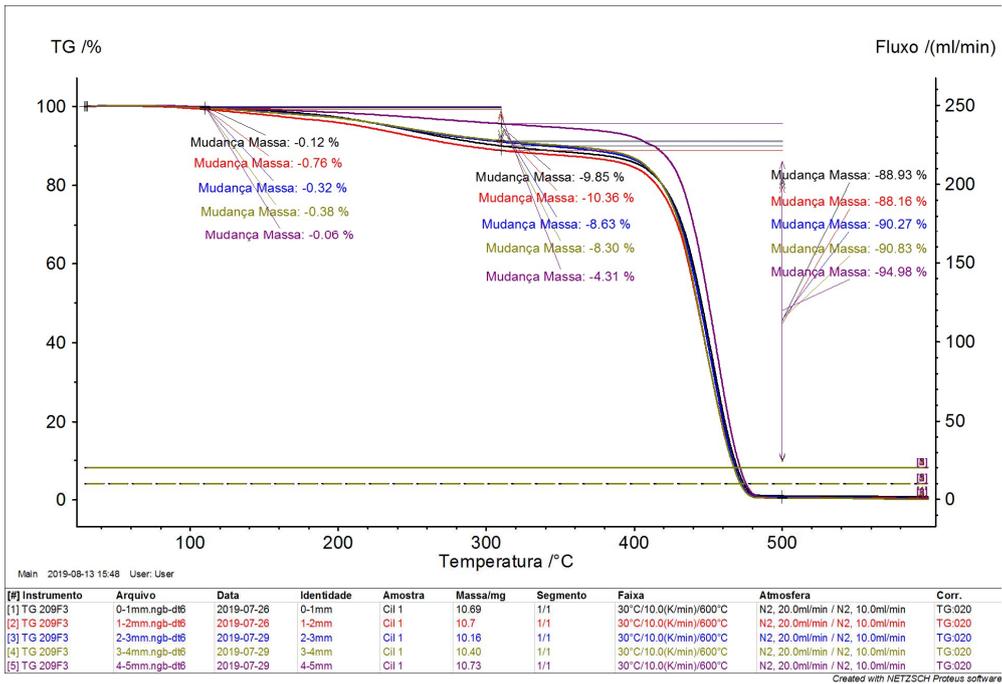
1 dia



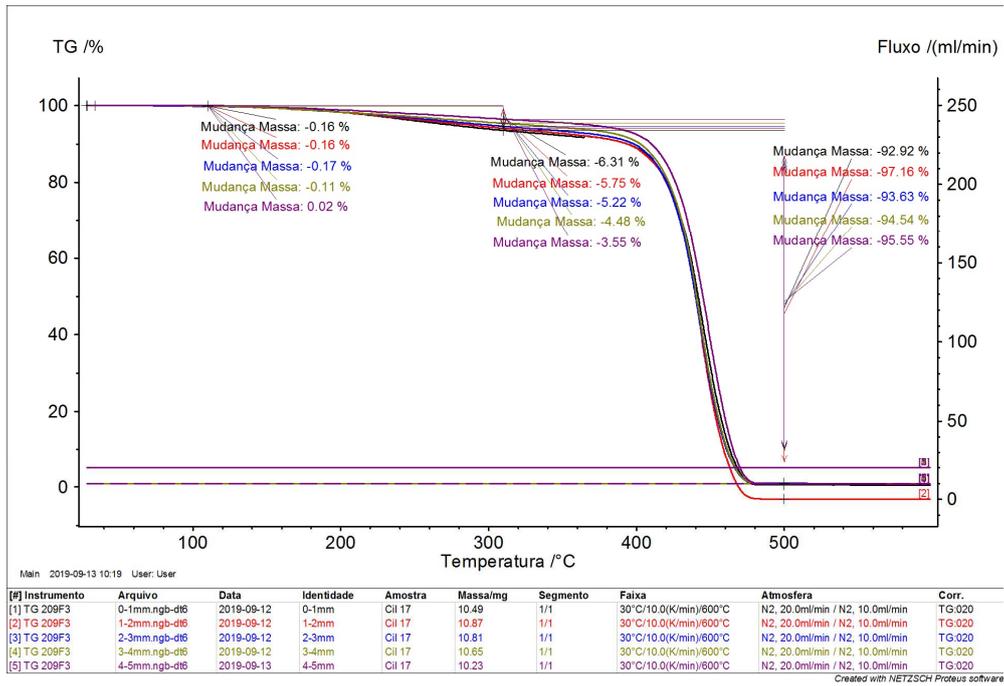
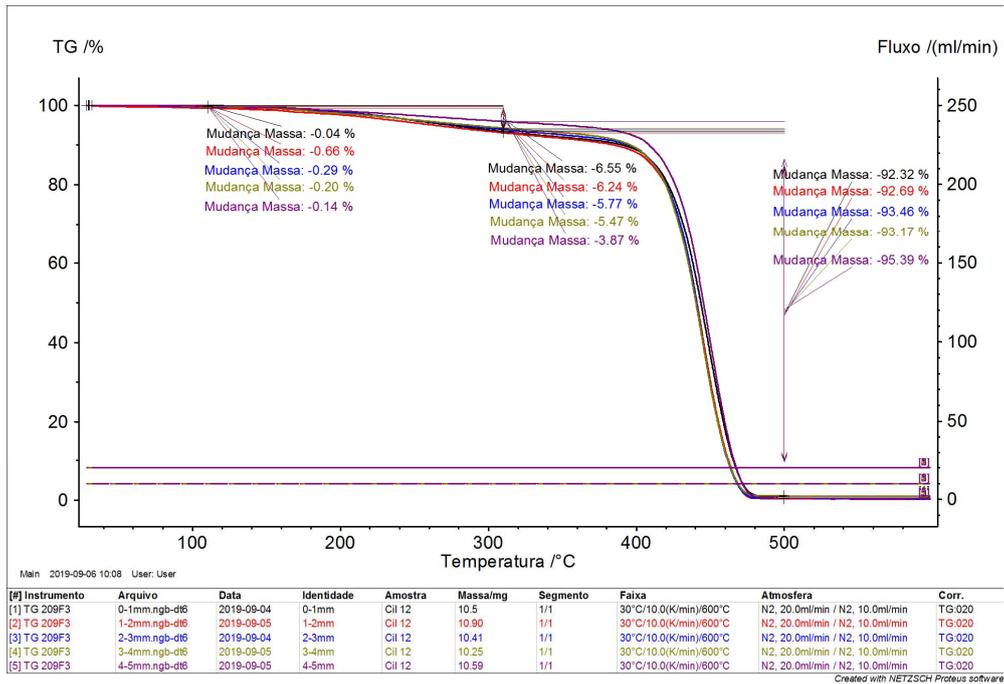
### 3 Dias



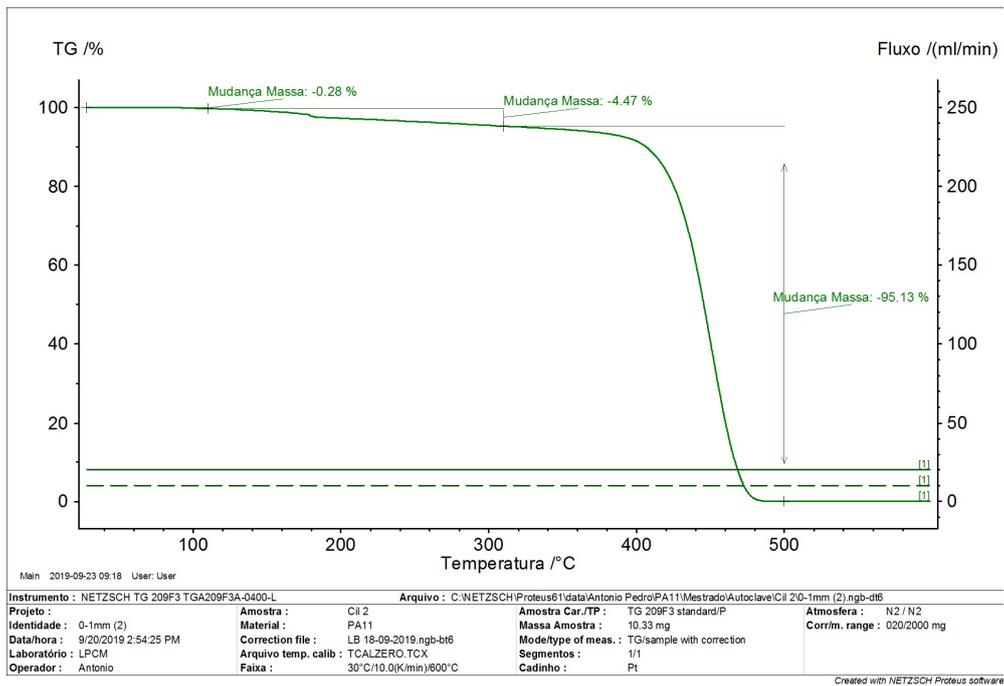
# 8 Dias



# 20 Dias

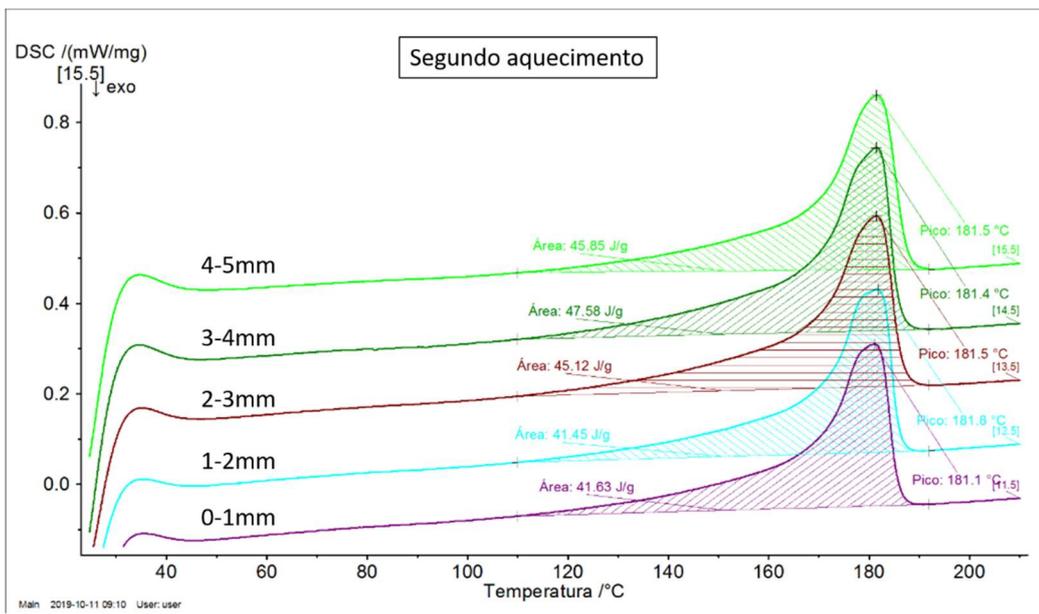
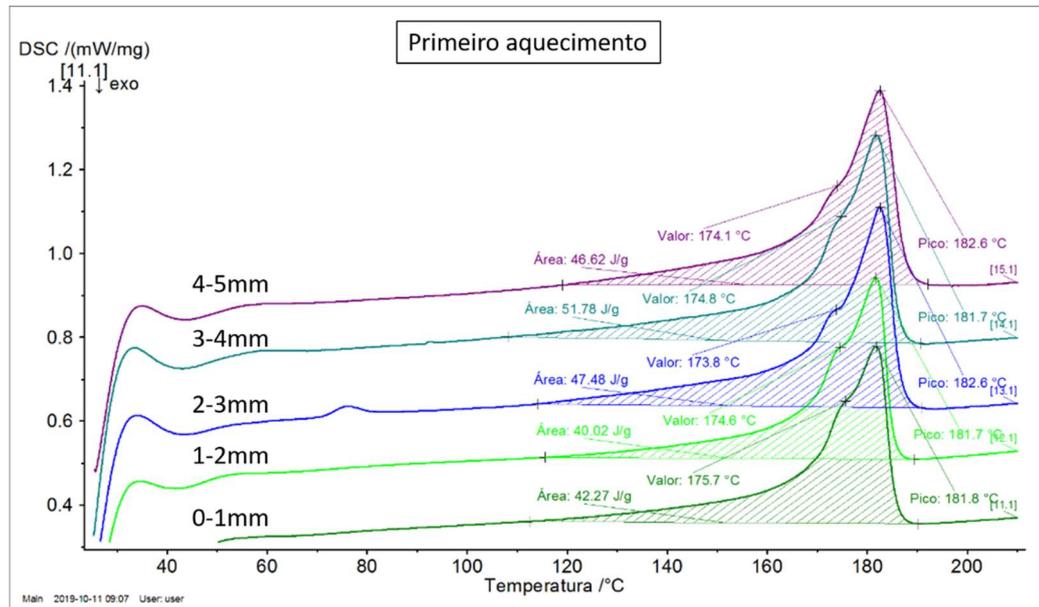


# 60 Dias

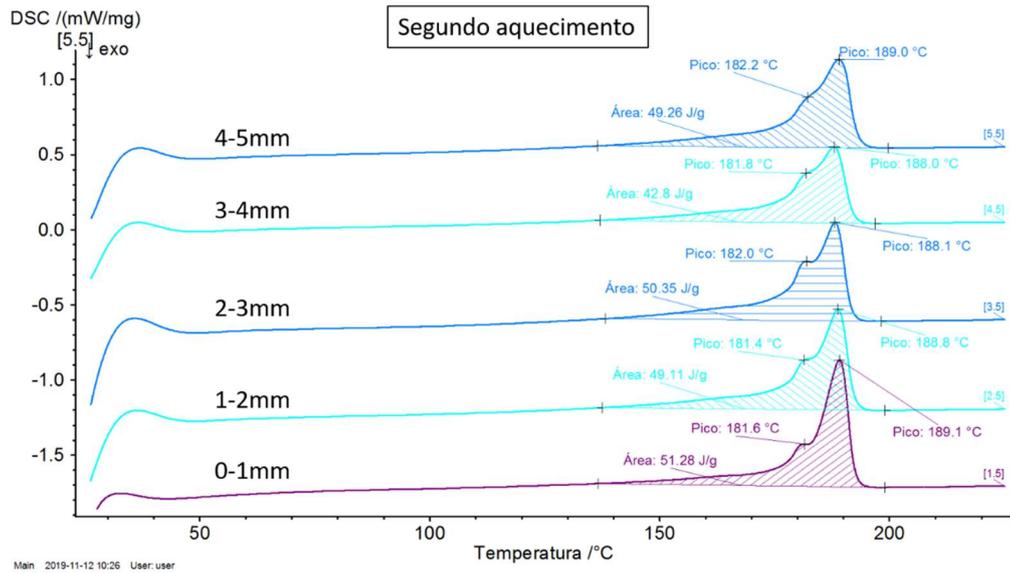
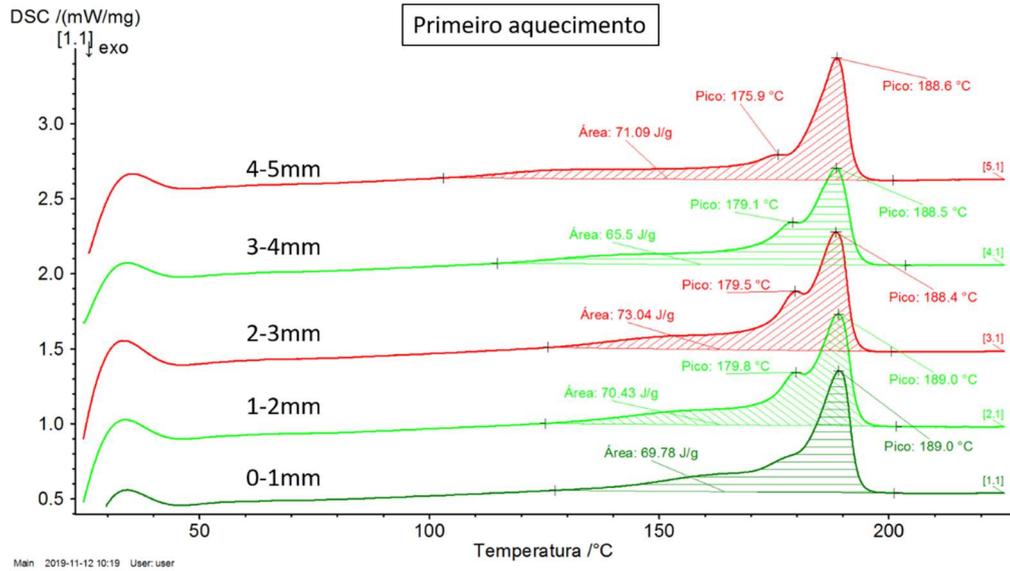


# DSC

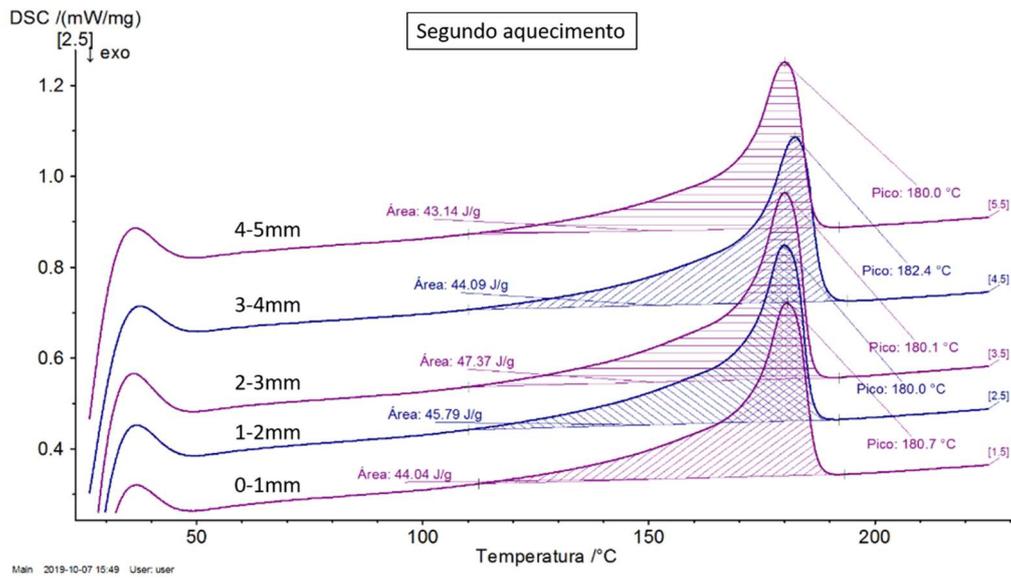
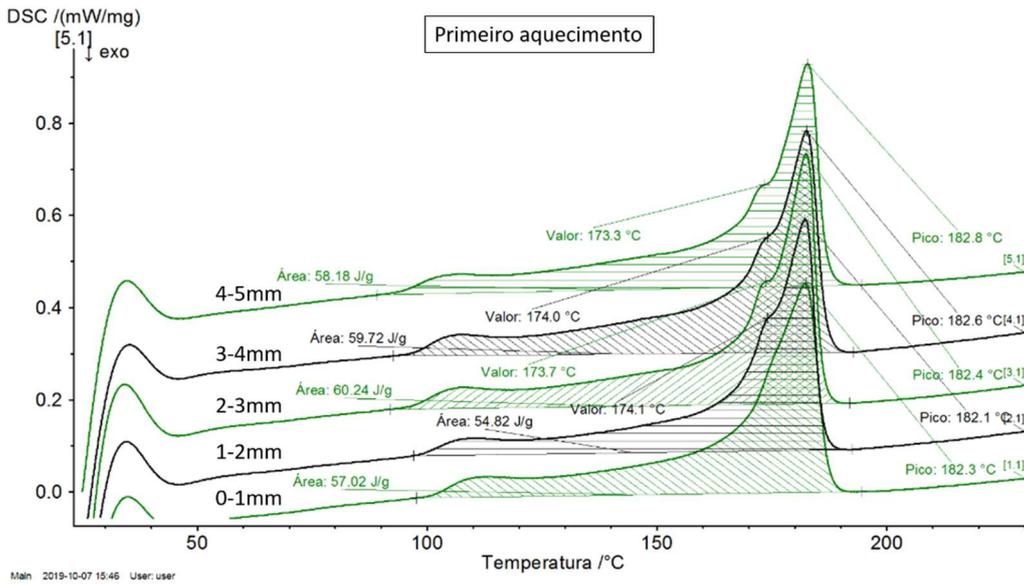
## Virgem



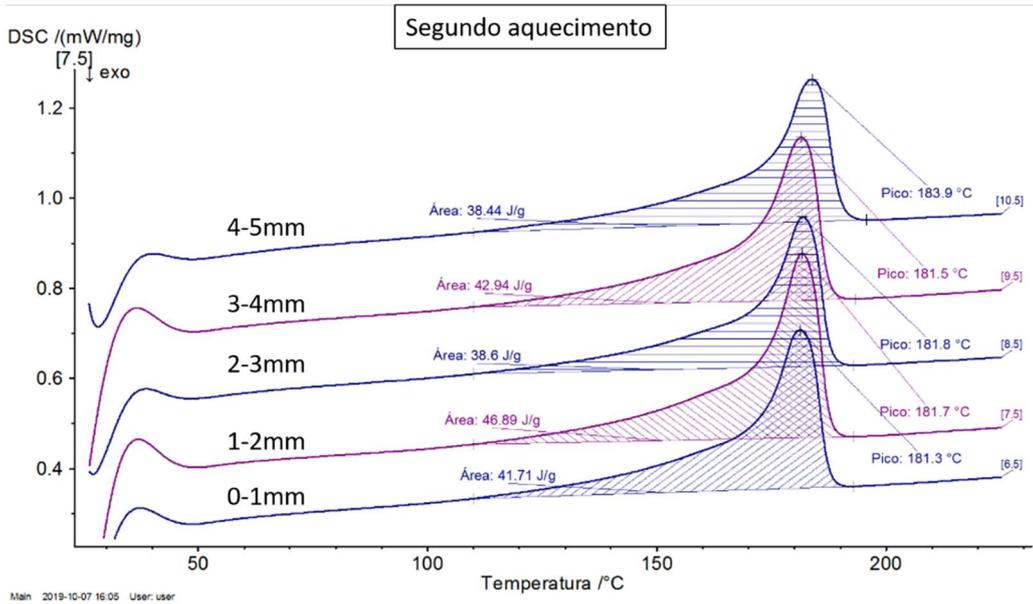
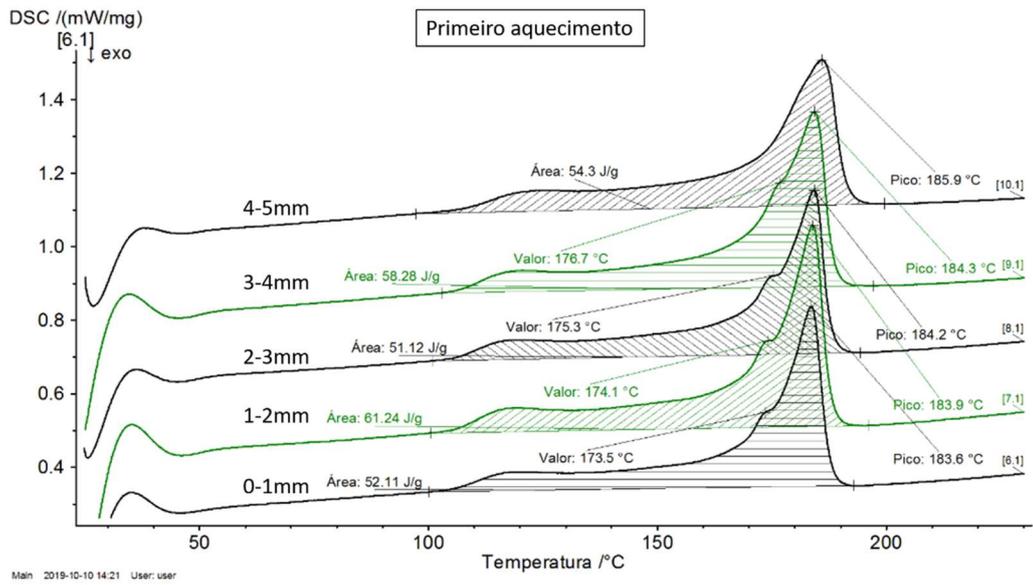
# Campo



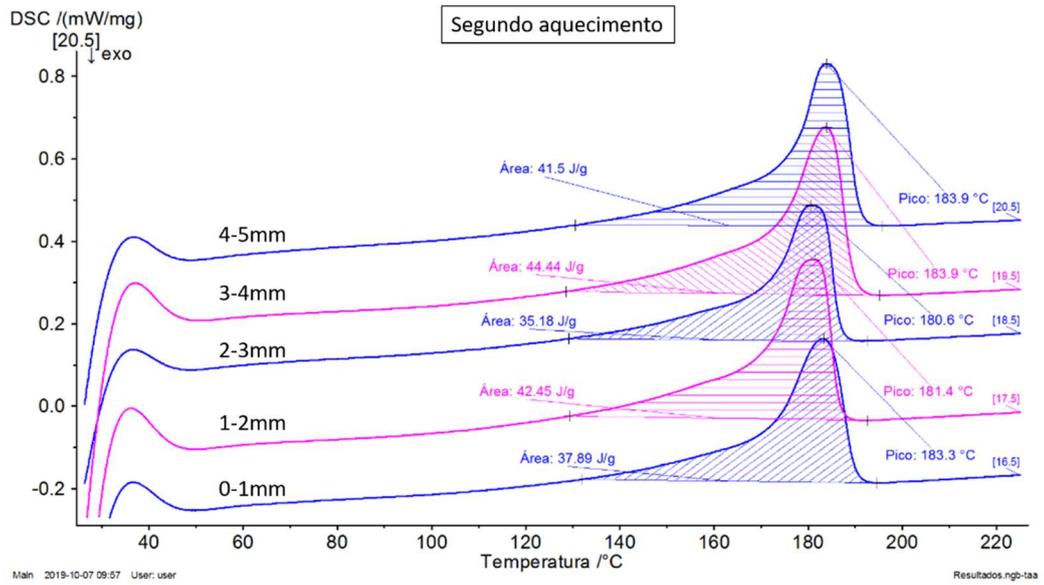
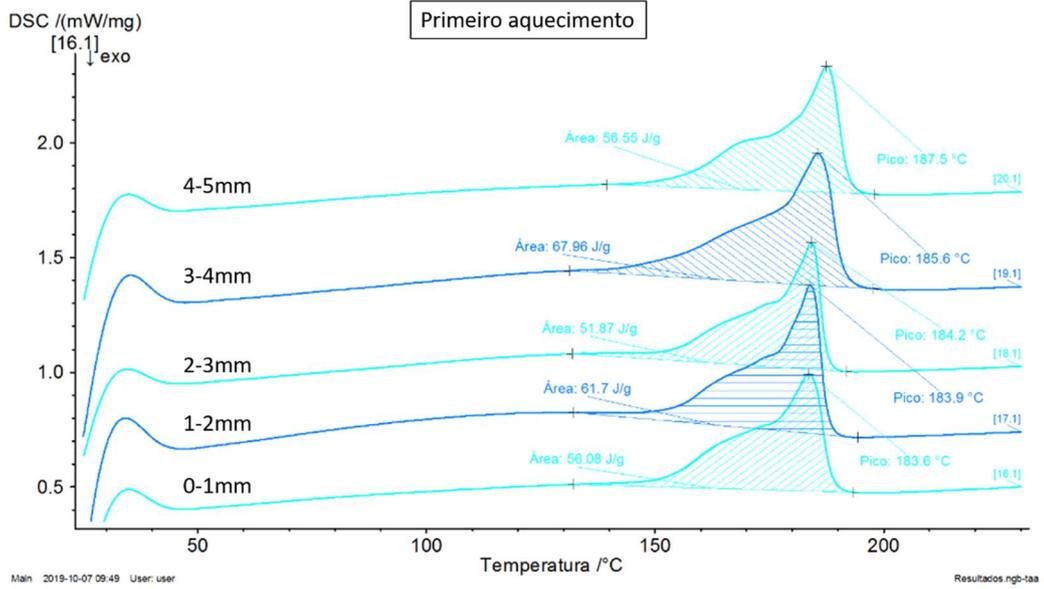
90°C – 1 Dia



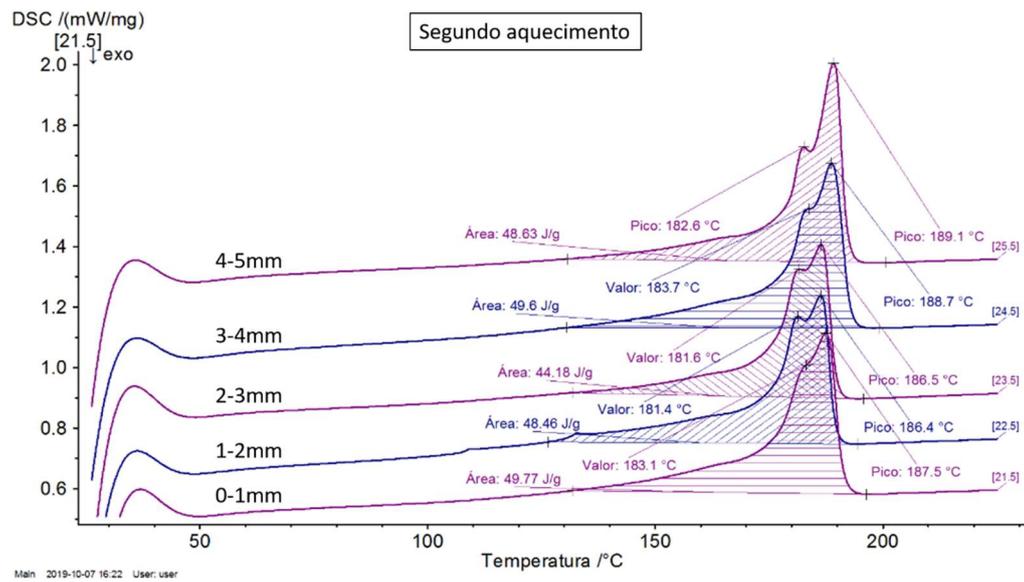
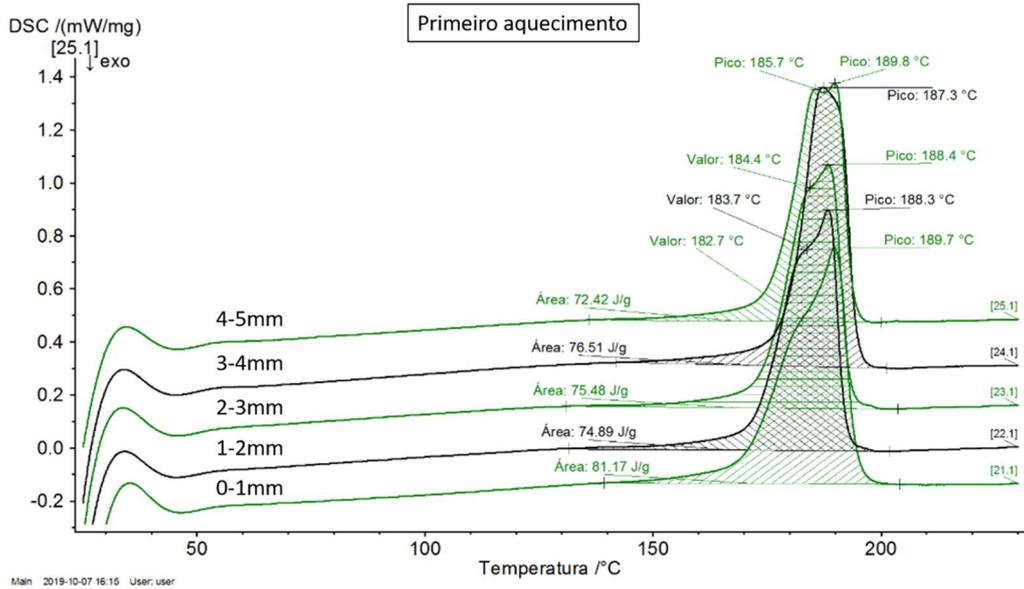
90°C – 20 Dias



110°C – 1 Dia



110°C – 20 Dias



## Microdureza

Virgem

Posição (µm)	Módulo elástico (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Dureza (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
500	0,340	0,024	34,94	3,70
1000	0,349	0,016	37,48	3,52
1500	0,345	0,010	37,21	1,08
2000	0,348	0,019	37,42	4,12
2500	0,340	0,019	36,10	3,81
3000	0,350	0,020	37,32	4,46
3500	0,357	0,013	39,07	2,77
4000	0,351	0,017	37,00	3,08
4500	0,353	0,023	39,86	1,12

90°C

1 Dia

Posição (µm)	Módulo elástico (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Dureza (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
500	0,370	0,017	38,25	4,23
1000	0,355	0,013	38,15	2,13
1500	0,345	0,019	37,06	1,87
2000	0,338	0,022	36,19	2,19
2500	0,341	0,030	36,32	3,68
3000	0,347	0,023	37,49	2,52
3500	0,340	0,029	30,96	12,58
4000	0,352	0,026	37,36	2,68
4500	0,371	0,037	39,41	4,21

3 Dias

Posição (µm)	Módulo elástico (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Dureza (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
500	0,369	0,014	46,42	7,58
1000	0,367	0,022	43,36	4,09
1500	0,343	0,006	40,87	16,68
2000	0,358	0,002	48,88	13,70
2500	0,349	0,006	43,70	6,44
3000	0,337	0,014	41,59	6,88
3500	0,360	0,013	45,63	6,48
4000	0,370	0,007	46,59	7,78

4500	0,406	0,009	50,02	11,49
------	-------	-------	-------	-------

8 Dias

Posição (μm)	Módulo elástico (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Dureza (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
4500	0,468	0,018	45,43	3,02
4000	0,401	0,008	40,03	1,68
3500	0,378	0,009	40,25	1,20
3000	0,361	0,010	39,21	2,08
2500	0,347	0,007	37,59	1,42
2000	0,338	0,029	36,16	5,59
1500	0,350	0,008	33,65	11,25
1000	0,374	0,032	41,86	6,20
500	0,356	0,016	38,47	2,016

20 Dias

Posição (μm)	Módulo elástico (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Dureza (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
500	0,396	0,023	44,06	1,84
1000	0,375	0,012	40,33	2,06
1500	0,388	0,011	42,66	3,86
2000	0,382	0,012	40,97	2,30
2500	0,389	0,015	41,56	2,83
3000	0,407	0,018	42,75	2,37
3500	0,426	0,011	44,59	2,16
4000	0,465	0,015	45,51	1,99
4500	0,555	0,030	51,33	5,69

60 Dias

Posição (μm)	Módulo elástico (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Dureza (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
500	0,471	0,009	48,27	2,71
1000	0,472	0,030	48,22	2,40
1500	0,479	0,013	49,51	2,80
2000	0,488	0,060	49,73	4,45
2500	0,473	0,060	46,88	4,79
3000	0,492	0,070	49,17	4,99
3500	0,526	0,104	51,66	5,19
4000	0,529	0,104	52,69	5,05
4500	0,518	0,086	50,18	3,73

110°C

1 Dia

Posição (µm)	Módulo elástico (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Dureza (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
500	0,469	0,021	46,30	2,69
1000	0,478	0,076	46,64	2,59
1500	0,433	0,058	43,66	8,16
2000	0,445	0,028	45,44	2,26
2500	0,448	0,035	45,47	2,42
3000	0,463	0,041	44,97	2,80
3500	0,495	0,037	47,17	3,59
4000	0,552	0,054	50,51	3,81
4500	0,704	0,096	59,78	7,68

3 Dias

Posição (µm)	Módulo elástico (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Dureza (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
500	0,448	0,050	45,68	3,19
1000	0,427	0,054	43,24	2,65
1500	0,422	0,051	43,16	2,55
2000	0,429	0,057	44,42	2,65
2500	0,459	0,052	49,18	9,09
3000	0,490	0,061	53,36	9,00
3500	0,497	0,078	49,77	8,51
4000	0,525	0,118	49,07	6,60
4500	0,637	0,182	53,50	8,85

8 Dias

Posição (µm)	Módulo elástico (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Dureza (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
500	0,778	0,036	61,32	4,60
1000	0,782	0,011	63,74	0,88
1500	0,779	0,026	62,91	4,98
2000	0,773	0,028	61,31	2,77
2500	0,829	0,054	66,51	8,04
3000	0,896	0,103	72,37	12,98
3500	0,894	0,024	66,68	3,00
4000	1,057	0,090	67,63	4,75
4500	1,145	0,209	82,16	14,29

20 Dias

Posição (μm)	Módulo elástico (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Dureza (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
4500	1,307	0,055	89,68	7,68
4000	1,103	0,020	79,19	5,90
3500	1,003	0,013	67,74	1,37
3000	0,910	0,032	68,59	4,29
2500	0,858	0,017	66,15	2,23
2000	0,821	0,020	62,48	2,91
1500	0,843	0,008	65,66	1,41
1000	0,821	0,029	63,82	3,90
500	0,879	0,005	69,20	0,96

60 Dias

Posição (μm)	Módulo elástico (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Dureza (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
500	1,377	0,140	98,61	11,04
1000	1,345	0,142	96,13	9,43
1500	1,362	0,161	97,90	12,14
2000	1,369	0,154	98,42	10,70
2500	1,363	0,156	96,69	12,07
3000	1,379	0,139	99,46	10,49
3500	1,402	0,115	101,87	8,69
4000	1,366	0,314	94,94	33,82
4500	1,653	0,088	117,57	19,42

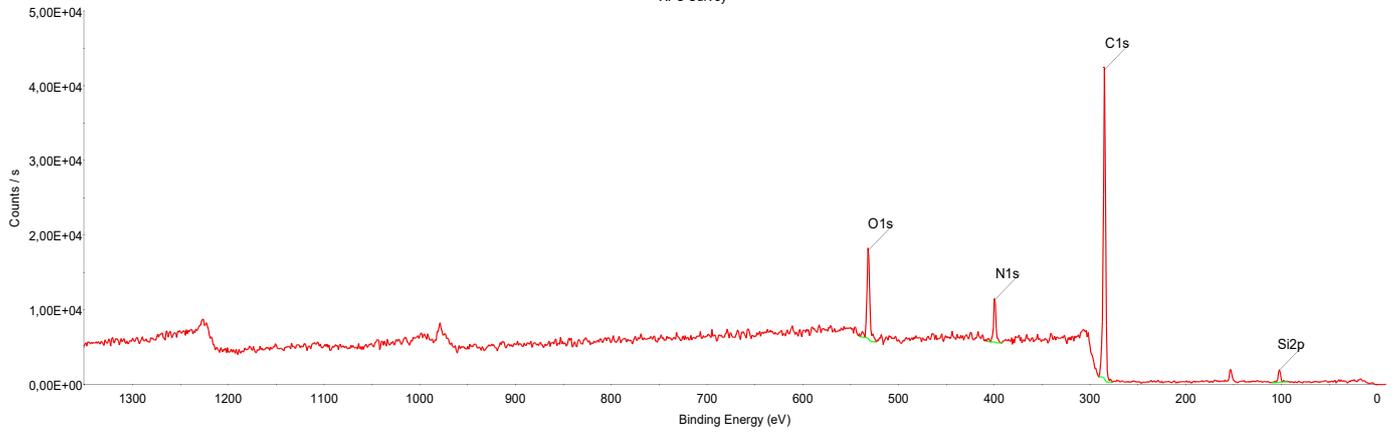
Campo

Posição (μm)	Módulo elástico (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Dureza (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
500	0,684	0,027	58,32	3,08
1000	0,725	0,006	61,04	0,11
1500	0,738	0,018	62,70	3,01
2000	0,729	0,034	58,95	4,90
2500	0,752	0,025	60,47	4,44
3000	0,777	0,012	63,03	1,37
3500	0,810	0,019	65,17	1,97
4000	0,835	0,007	66,51	0,89
4500	0,883	0,016	69,16	1,88

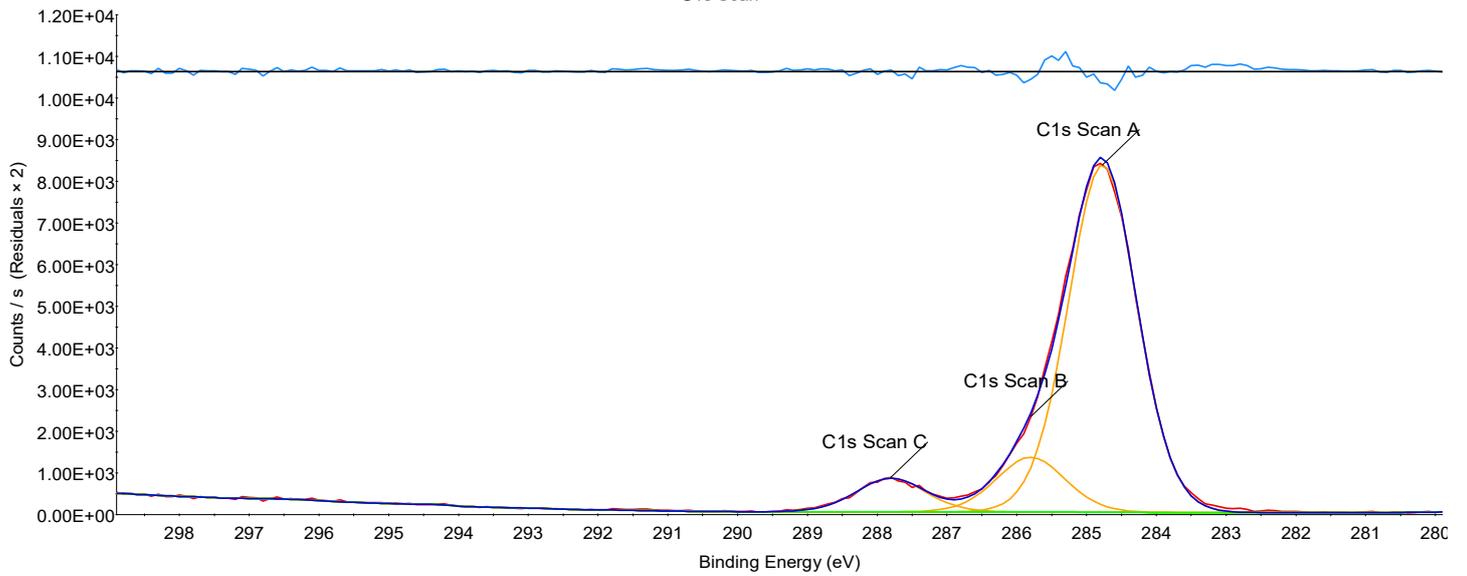
# XPS

## Virgem

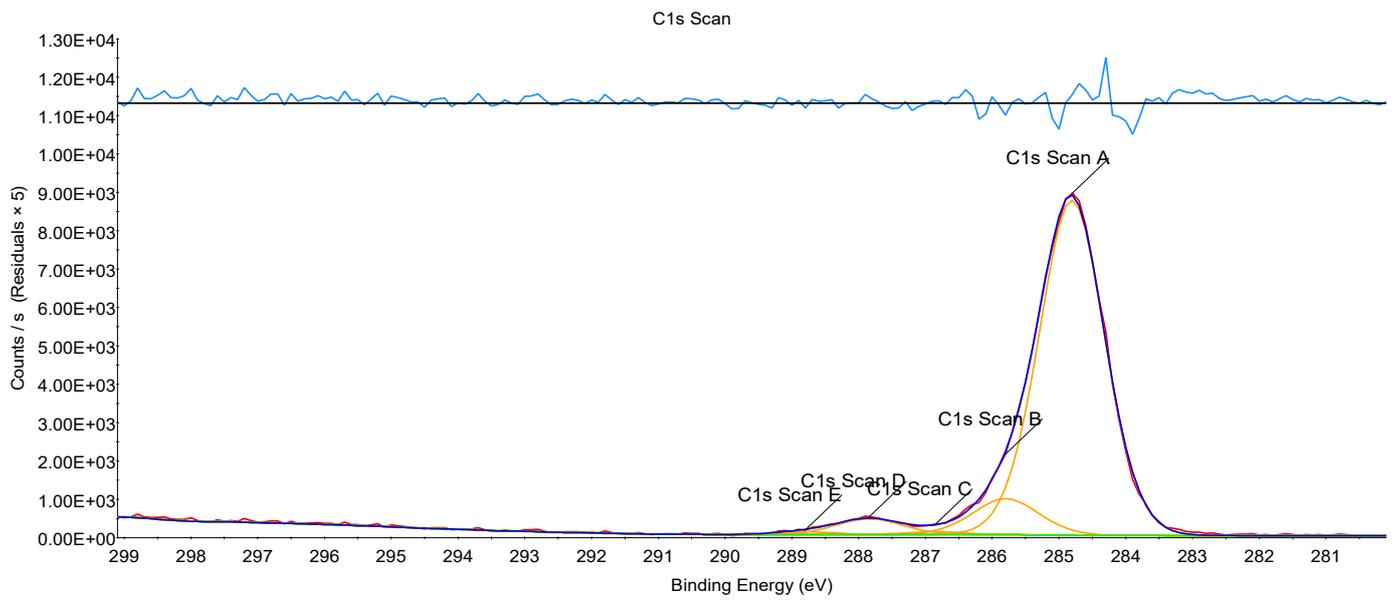
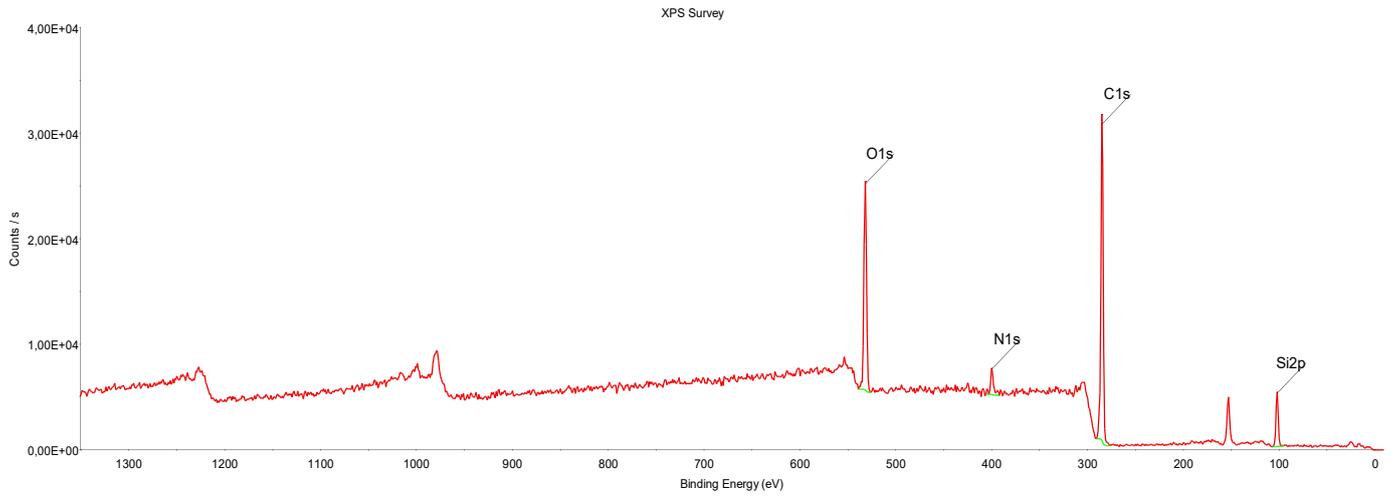
XPS Survey



C1s Scan



# 90°C - 1 dia



# 90°C - 20 dias

