

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE POLIAMIDA 11
EMPREGADA EM CABOS UMBILICAIS POR VISCOSIDADE
INERENTE E REOMETRIA EM REGIME OSCILATÓRIO

Patrícia Baggio Severino*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz

*** Vínculo empregatício: Ecolab Química LTDA.**

São Carlos - SP
2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Patricia Baggio Severino, realizada em 29/07/2020.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini (UNESP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pois sem Ele eu não teria forças para essa longa jornada.

Agradeço à professora Sandra Andrea Cruz pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta dissertação e por sempre ter acreditado neste projeto de pesquisa.

Gostaria de agradecer à Ecolab Química LDTA por incentivar e apoiar a pesquisa no Brasil e por me proporcionar tempo e estrutura para realização desta dissertação.

Agradeço a todos os meus amigos que me ajudaram a continuar nos momentos difíceis.

Agradeço meus pais Amauri Radaeli Severino e Valdenir Aparecida Severino por toda a minha formação, e por todo o suporte que sempre me proporcionaram.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Amostra de cabo umbilical. A parte com coloração amarela corresponde a mangueira termoplástica	5
FIGURA 2.2.1 - Síntese de náilon-11 a partir de triglicerídeos derivados da semente da mamona	11
FIGURA 2.2.2 - Estrutura química da poliamida 11.	12
FIGURA 2.2.3 - Estrutura linear ordenada da fase cristalina da poliamida 11	12
FIGURA 2.7.1 - Modelo de deformação por cisalhamento em placas paralelas	25
FIGURA 2.7.2 - Força F aplicada a um elemento de área superficial A	25
FIGURA 2.7.3 - Curva típica de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma temperatura específica	27
FIGURA 3.1 - Diagrama de distribuição do procedimento experimental	32
FIGURA 3.2.1 – Ilustração do perfil de roscas utilizado durante a extrusão	34
FIGURA 4.1.1 - Valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica para as amostras controle em função da quantidade de extrusões... 39	39
FIGURA 4.1.2 - Reação de hidrólise da poliamida 11	39
FIGURA 4.1.3 – Corpos de prova (em duplicata) de poliamida 11 injetados	40
FIGURA 4.2.1 - Aspecto visual do corpo de prova antes e após o teste de imersão no produto A	42
FIGURA 4.2.2 - Aspecto visual do corpo de prova antes e após o teste de imersão no produto B.....	43
FIGURA 4.2.3 – Aspecto visual do produto A e produto B.....	44
FIGURA 4.2.4 - Valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica em função do tempo de imersão no produto A para cada nível de degradação	45
FIGURA 4.2.5 - Valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica em função do tempo de imersão no produto B para cada nível de degradação	48
FIGURA 4.2.6 - Reação de esterificação entre o monômero de formação da poliamida 11 e o álcool 1,2-etanodilbis(oxi)bismetanol.....	48
FIGURA 4.2.7 - Viscosidade complexa em função da frequência angular, após 30 dias de imersão no produto A para todos os níveis de degradação	49
FIGURA 4.2.8 - Viscosidade complexa em função da frequência angular, após 60 dias de imersão no produto A para todos os níveis de degradação	50
FIGURA 4.2.9 - Viscosidade complexa em função da frequência angular, após 90 dias de imersão no produto A para todos os níveis de degradação	50
FIGURA 4.2.10 - Gráfico de Cole-cole para as amostras de PA 11 pós imersão de 30 dias no produto A	51
FIGURA 4.2.11 - Gráfico de Cole-cole para as amostras de PA 11 pós imersão de 60 dias no produto A	52
FIGURA 4.2.12 - Gráfico de Cole-cole para as amostras de PA 11 pós imersão de 90 dias no produto A	52
FIGURA 4.3.1 - Fator β em função da frequência angular para todos os níveis de degradação após 30 dias de imersão no produto A	55
FIGURA 4.3.2 - Fator β em função da frequência angular para todos os níveis de degradação após 60 dias de imersão no produto A.....	55
FIGURA 4.3.3 - Fator β em função da frequência angular para todos os níveis de degradação após 90 dias de imersão no produto A	56

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Resumo do CAPEX para Lula NE	2
TABELA 1.2 - Resumo do OPEX para Lula NE	3
TABELA 1.3 - Custo de descomissionamento para Lula NE	3
TABELA 3.2.2.1 - Características físico-químicas e composição dos produtos	3
TABELA 4.1.1 - Valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica para as amostras controle submetidas ao processo de extrusão	38
TABELA 4.2.2 - Valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica em função do tempo de imersão no produto A para cada nível de degradação	44
TABELA 4.2.3 - Valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica em função do tempo de imersão no produto B para cada nível de degradação	47
TABELA 4.3.1 - Resultados obtidos a partir da viscosidade inerente corrigida e a partir da reologia para os corpos de prova imersos no produto A	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis
API	Instituto Americano de Petróleo
ASTM	<i>American society for testing and materials</i>
CAPEX	<i>Capital expenditure</i>
CP	Corpos de prova
DEC	Densidade de energia coesiva
EX	Extrusão
FISPQ	Ficha de informação de segurança de produto químico
LOG	Logaritmo
M-CRESOL	Meta-cresol
MHS	Mark-Houwink-Sakurada
ND	Não disponível
OPEP	Organização dos países produtores de petróleo
OPEX	<i>Operational expenditure</i>
PA 11	Poliamida 11
PET	Polietileno tereftalato
PP	Polipropileno
RHEOPOL	Laboratório de reologia e processamento de polímeros
UFABC	Universidade federal do ABC
UFSCAR	Universidade federal de São Carlos
VIC	Viscosidade inerente corrigida

LISTA DE SIMBOLOS

β	Letra grega beta
rad/s	Unidade de medida radiano por segundo
%	Unidade de medida de porcentagem
boe/d	Unidade de medida de barris de óleo equivalente por dia
°C	Unidade de medida para graus Celsius
g/cm ³	Unidade de medida de densidade em grama por centímetro
cúbico	
UV	Radiação ultra violeta
δ	Letra grega delta
V	Volume
U	Energia interna
S	Entropia
G	Energia livre de Gibbs
H	Entalpia
p_1	Pressão parcial de vapor
n_1	Fração molar do componente 1
p_1^0	Pressão de vapor do componente puro
Δ	Letra grega delta representando a variação
T	Temperatura
φ	Fração volumétrica
x_1	Parâmetro de interação de Flory-Huggins
A_2	Segundo coeficiente virial
η	Viscosidade
η_0	Viscosidade na taxa de cisalhamento zero
η_∞	Viscosidade Infinita
β_1	Constante de rede
R	Constante dos gases de Clapeyron
Θ	Letra grega teta
pH	Potencial hidrogeniônico de uma solução
t	Tempo
η_r	Viscosidade relativa
η_{sp}	Viscosidade específica

η_{red}	Viscosidade reduzida
η_{iner}	Viscosidade inerente
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
η_0	Viscosidade taxa de cisalhamento zero
η_∞	Viscosidade a taxa de cisalhamento infinita
$\lim_{c \rightarrow 0}$	Limite da concentração tendendo a zero
c	Concentração
M	Massa molar
a	Parâmetro específico polimérico adimensional
K	Parâmetro específico polimérico em g/dL
Log	Logaritmo
Ln	Logaritmo neperiano
De	Número de Deborah
λ_r	Tempo de relaxamento
δy	Altura do fluido antes do deslocamento
δx	Deslocamento
F	Força
\vec{F}	Vetor força
\hat{n}	Vetor unitário normal
A	Área superficial
τ	Tensão
\lim	Limite
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
G^*	Módulo complexo de cisalhamento
G'	Módulo de armazenamento do polímero fundido
G''	Módulo de perda do polímero fundido
η'	Contribuição viscosa do polímero fundido
η''	Contribuição elástica do polímero fundido
ω	Frequência de amplitude
$\eta(\dot{\gamma})$	Viscosidade em regime permanente de cisalhamento
η^*	Viscosidade complexa
min	Minuto
M_w	Massa molar ponderada média
M_n	Massa molar numérica média

Km	Unidade de medida para quilômetros
T _g	Temperaturas de transição vítrea
T _m	Temperatura de fusão
C _p	Capacidade calorífica
Kg/hora	Unidade de medida para quilograma por hora
Rpm	Unidade de medida de rotações por minuto
kN	Unidade de medida quilograma força
mL	Unidade de medida de volume em mililitros
g	Unidade de medida de massa em grama
°	Unidade de medida de grau
Mbar	Unidade de medida de pressão em milibar
<	Menor que
mm	Unidade de medida de comprimento em milímetros
mPa.s	Unidade de medida de viscosidade em milipascal segundo
HD	Unidade de medida <i>Shore D</i>
dL/g	Unidade de medida de concentração de decilitro por grama
g/dL	Unidade de medida de concentração de grama por decilitro
M _v	Massa molar viscosimétrica
\overline{M}_v	Massa molar viscosimétrica média
g/mol	Unidade de medida massa molar
VIC	Viscosidade inerente corrigida

RESUMO

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE POLIAMIDA 11 EMPREGADA EM CABOS UMBILICAIS POR VISCOSIDADE INERENTE E REOMETRIA EM REGIME OSCILATÓRIO.

O cabo umbilical é um dos principais sistemas de monitoramento, alimentação elétrica, e abastecimento de produtos químicos dos poços offshore de petróleo e gás. A poliamida 11 (PA 11) compõe os dutos destinados à injeção de produtos químicos, e pode sofrer com diversos processos de degradação. Pouco se sabe sobre a degradação resultante do contato químico entre os produtos aplicados e a PA 11. Atualmente, a viscosidade inerente é a técnica analítica mais utilizada pela indústria petrolífera no monitoramento da degradação da poliamida 11, por possibilitar fazer inferências sobre a massa molar polimérica. Porém, essa técnica faz uso de solventes tóxicos, e gera resíduos perigosos. Uma alternativa mais complacente com os conceitos da química verde e de segurança operacional, é a utilização de análises reológicas em regime oscilatório de pequena amplitude. Essa técnica permite avaliar mudanças na estrutura molecular do polímero, fornece informações sobre a distribuição da massa molar, módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), não faz uso de solventes e é uma técnica automatizada e robusta. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi estabelecer uma correlação entre as análises de reometria em regime oscilatório com a viscosidade inerente com o intuito de monitoramento da degradação da poliamida 11. Foram analisadas poliamidas com quatro diferentes níveis de degradação e dois produtos químicos, A (base nafta, óleo diesel, butoxietanol e mercaptoetanol) e B (base condensado aldólico e etanol), mais empregados durante a produção de petróleo e gás como inibidores de corrosão e sequestrantes de H_2S , respectivamente. Observou-se por meio dos valores de viscosidade inerente corrigida (VIC) e massa molar viscosimétrica (\overline{M}_v) que o reprocessamento por extrusão resultou em PA 11 com diferentes massas molares possivelmente devido à degradação hidrolítica, associado a reações de policondensação. Pela análise da curva de Cole-Cole, observou-se um alargamento na distribuição de massa molar. Também foi possível constatar que o tempo de imersão e o tipo de meio químico degradante tem maior impacto na degradação da PA 11. Uma vez que não foi identificado o platô newtoniano na curva de viscosidade em função da frequência, uma alternativa à regra de Cox-Merz foi a utilização de β , que apresentou uma maior variação entre os valores obtidos por VIC e por reometria para as amostras mais degradadas. Foi encontrada boa correlação entre a reometria e a viscosidade em solução, indicando que a metodologia empregada pode ser utilizada para medir a variação massa molar da poliamida 11.

Palavras-chave: Poliamida 11, viscosidade inerente, regime oscilatório.

ABSTRACT

EVALUATION OF POLYAMIDE 11 DEGRADATION EMPLOYED IN UMBILICAL CABLES BY INHERENT VISCOSITY AND REOMETRY IN OSCILLATORY REGIME. Umbilical cable is one of the main systems for monitoring, powering, and supplying chemicals for offshore oil and gas wells. Polyamide 11 (PA 11) composes the ducts for the chemical injection and can suffer with several degradation processes. Little is known about the degradation resulting from the chemical contact between the applied products and the PA 11. Currently, the inherent viscosity is the analytical technique most used by the oil industry in monitoring the polyamide 11 degradation, as it allows inferring about the polymeric molar mass. However, this technique makes use of toxic solvents, and generates hazardous waste. A more compliant alternative with the concepts of green chemistry and operational safety, is the use of rheological analyzes in a small amplitude oscillatory regime. This technique allows to evaluate changes in the molecular structure of the polymer, provides information on the molar mass distribution, storage module (G') and loss module (G''), does not use solvents and is an automated and robust technique. In this sense, the objective of this work was to establish a correlation between the analysis of oscillatory rheometry with the inherent viscosity to monitor the degradation of polyamide 11. It were analyzed polyamides with four different levels of degradation and two chemical products, A (naphtha base, diesel oil, butoxyethanol and mercaptoethanol) and B (condensed aldolic base and ethanol), most used during oil and gas production as corrosion inhibitors and H₂S scavengers, respectively. It was observed through the values of corrected inherent viscosity (VIC) and viscosimetric molar mass (\overline{Mv}) that extrusion reprocessing resulted in PA 11 with different molar masses possibly due to hydrolytic degradation, associated with polycondensation reactions. By analyzing the Cole-Cole curve, an increase in the molar mass distribution was observed. It was also possible to verify that the immersion time and the type of degrading chemical medium has a greater impact on the degradation of PA 11. Since the Newtonian plateau was not identified in the viscosity curve as a function of frequency, an alternative to the Cox-rule Merz was the use of β , which showed a greater variation between the values obtained by VIC and by rheometry for the most degraded samples. A good correlation was found between rheometry and viscosity in solution, indicating that the methodology used can be used to measure the variation in the molar mass of the polyamide 11.

Keywords: Polyamide 11, inherent viscosity, oscillatory regime.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
2.1. POLIAMIDAS.....	8
2.2. POLIAMIDA 11	10
2.3. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	13
2.4. DEGRADAÇÃO DA POLIAMIDA 11	15
2.5. TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	17
2.6. VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS E DETERMINAÇÃO DE MASSA MOLAR	20
2.7. PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE POLÍMEROS FUNDIDOS.....	23
2.8. A CORRELAÇÃO DO ÍNDICE DE MASSA MOLAR ATRAVÉS DA VISCOSIDADE INERENTE DA REOMETRIA EM REGIME OSCILATÓRIO	30
3. METODOLOGIA.....	32
3.1. MATERIAL	33
3.2. MÉTODOS.....	33
3.2.1. PROCESSO POR EXTRUSÃO E INJEÇÃO PARA OBTENÇÃO DE PA 11 COM DIFERENTES MASSAS MOLARES.....	33
3.2.2. IMERSÃO DOS CORPOS DE PROVA	34
3.2.3. ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. REPROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO DE PA 11 COM DIFERENTES MASSAS MOLARES... ..	38
4.2. INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE MASSA MOLAR, DO CONTATO QUÍMICO E DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO.....	41
4.3. CORRELAÇÃO ENTRE VISCOSIDADE INERENTE E REOMETRIA EM REGIME OSCILATÓRIO... ..	53
5. CONCLUSÃO	58
PRODUTO DO ESTUDO DA DISSERTAÇÃO.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	60
APÊNDICE A.....	69

1. INTRODUÇÃO

O consumo mundial de petróleo, gás e seus derivados ainda apresenta constante crescimento, mesmo com o desenvolvimento de fontes alternativas de energia e insumos. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP) houve um aumento de 1,5% (1,4 milhão de barris/dia) de consumo mundial de petróleo em 2018 em relação ao ano de 2017, totalizando 99,8 milhões de barris/dia consumidos (ANP, 2019).

Dentre os maiores consumidores de petróleo em 2018 temos, em primeiro lugar, os Estados Unidos, seguido da China e da Índia respectivamente. O Brasil apresenta-se como o sétimo classificado neste *ranking*, com um consumo de aproximadamente 3,1 milhões de barris, ou seja, 3,1% do total mundial (ANP, 2019).

Já em relação ao volume produzido de petróleo, apesar do aumento mundial de 2,4%, em 2019, no Brasil houve um decréscimo de 1,4% desse volume, assim como também em países pertencentes a OPEP (Organização dos Países Produtores de Petróleo) (ANP, 2019).

Cabe ressaltar que para o Brasil, aproximadamente 94% das reservas ativas das quais são extraídos esses volumes estão localizadas nas bacias marítimas (*offshore*)¹, e esse valor só tem aumentado com a exploração do pré-sal (ANP, 2011; NOGUCHI, 2014). Assim, a exploração brasileira tem seu foco nestes campos, devido principalmente a capacidade de produção dos mesmos (IBP-UFRJ, 2016).

Para essa exploração e produção de petróleo em bacias marítimas em águas profundas e ultra profundas são utilizadas plataformas com sistemas submarinos de produção, os quais são compostos por equipamentos, linhas² e sistemas de controle e alimentação submarinos (TALYULI, 2013), que visam basicamente propiciar condições para o escoamento dos fluidos produzidos até uma unidade de produção (SILVA, 2015).

¹ A indústria de exploração e produção de óleo e gás é dividida entre campos *onshore* e *offshore*, que são bacias de exploração que se localizam em continente terrestre ou marítimo, respectivamente (QUEIROZ *et al.* 2019).

² Os principais componentes das linhas submarinas são as linhas flexíveis e os umbilicais (TALYULI, 2013).

Neste cenário, os sistemas submarinos representam o maior custo de uma plataforma, sendo extremamente elevado o capital necessário, principalmente para os processos de implementação e descomissionamento, mas também para sua manutenção. Para exemplificar a dimensão destes valores, a pesquisa realizada por Bispo (2016), na qual são analisadas áreas produtoras do pré-sal da Bacia de Santos, mostra os valores gastos, destinados a cada um destes processos do campo de LULA NE³ (uma dessas áreas analisadas).

Assim, para o CAPEX⁴ dessa região temos os seguintes valores ilustrados na Tabela 1.1.

TABELA 1.1 - Resumo do CAPEX para Lula NE.

Equipamentos	Custo (US\$)
Perfuração e completação	719.310.000
<i>Pipeline</i> de exportação de gás	527.619.000
<i>Pipeline</i> de exportação de óleo	758.633.000
<i>Pipeline</i> de injeção química	287.144.000
Umbilical central	204.577.000
Linha de injeção de gás	466.971.000
Sistema submarino	912.264.000
Bombas centrífugas	30.030.000
Bombas multifásicas	192.192.000
Separador	96.096.000
Contingência	482.124.000
CAPEX total	4.479.383.000

Fonte: (BISPO, 2016).

Para os custos de manutenção do campo LULA NE (BISPO, 2016), tem-se os custos diretos com inspeção, reparo ou substituição dos equipamentos, o seguro, que destina-se a garantia e substituição dos equipamentos submarinos em caso de falha, a verba da base de apoio que refere-se ao aluguel de um centro de apoio logístico em terra para armazenar os equipamentos e por fim o valor do suporte que consiste na manutenção da equipe de gestão do projeto (BISPO, 2016). Estes valores estão discriminados na Tabela 1.2.

³ A plataforma para este campo é uma unidade flutuante de armazenamento e transferência, também chamada como FPSO (FPSO Cidade de Paraty), o nome vem do inglês *Floating Production Storage and Offloading* (BISPO, 2016).

⁴ CAPEX consiste nos investimentos de capital e abrangem as despesas relacionadas com a aquisição de equipamentos, materiais e instalações, e custos relacionados à perfuração e completação. (BISPO, 2016).

TABELA 1.2 - Resumo do OPEX para Lula NE.

Tipo	Descrição	Valor (US\$)
Custos Diretos	Inspeção, manutenção e <i>workover</i>	1.339.983.000
	Seguro	582.222.000
Custos do Projeto	Base de apoio e suporte a operações	495.046.000
Custo Total		2.471.251.000

Fonte: (BISPO, 2016).

Por fim, temos os valores de descomissionamento do campo de LULA NE, que envolvem as operações de desativação, remoção de equipamentos e linhas, ou abandono do leito marinho (BISPO, 2016), e estão representados na Tabela 1.3.

TABELA 1.3 - Custo de descomissionamento para Lula NE.

Equipamentos	Custo (US\$)
Perfuração e completação	151.583.000
Pipeline de exportação de óleo e gás	150.203.000
Pipeline de injeção química	17.648.000
Umbilical central e sistema submarino	459.361.000
Linha de injeção de gás	19.622.000
Bombas centrífugas	6.006.000
Bombas multifásicas	38.438.000
Separador	19.219.000
Scrap	9.837.000
Descomissionamento total	852.243.000

Fonte: (BISPO, 2016).

Cabe ressaltar que dentre destes sistemas submarinos de produção de petróleo, os umbilicais (ou cabos umbilicais) são os maiores responsáveis pelas despesas, tanto em manutenção como em valor de aquisição (BISPO, 2016; DOMINGOS, 2011). Todavia, são estruturas essenciais para o funcionamento de um campo de extração de petróleo e gás.

Os umbilicais podem ser definidos como um conjunto de tubos flexíveis, que visam interligar uma unidade flutuante a um poço submerso de petróleo. O seu interior contém cabos elétricos, cabos óticos e mangueiras hidráulicas, que podem possuir diversos diâmetros (de $\frac{1}{2}$ a $\frac{1}{8}$ in) e que desempenham aproximadamente de três a

sessenta funções, possibilitando uma utilização versátil desse sistema (MORAIS, 2013; TAVARES *et al.*, 2008 apud. TALYULI, 2013).

Segundo Guttner (2016) as principais funções desempenhadas pelos umbilicais nos sistemas submarinos são:

- Condução de potência hidráulica para atuação de válvulas presentes nos equipamentos submarinos;
- Transporte de produtos químicos a serem injetados em pontos específicos da malha submarina para auxiliar e viabilizar, o escoamento da produção;
- Condução de sinais elétricos ou óticos para comunicação com sensores e sistemas de controle presentes nos equipamentos submarinos;
- Condução de potência elétrica para alimentação de sistemas de bombeio submarino.

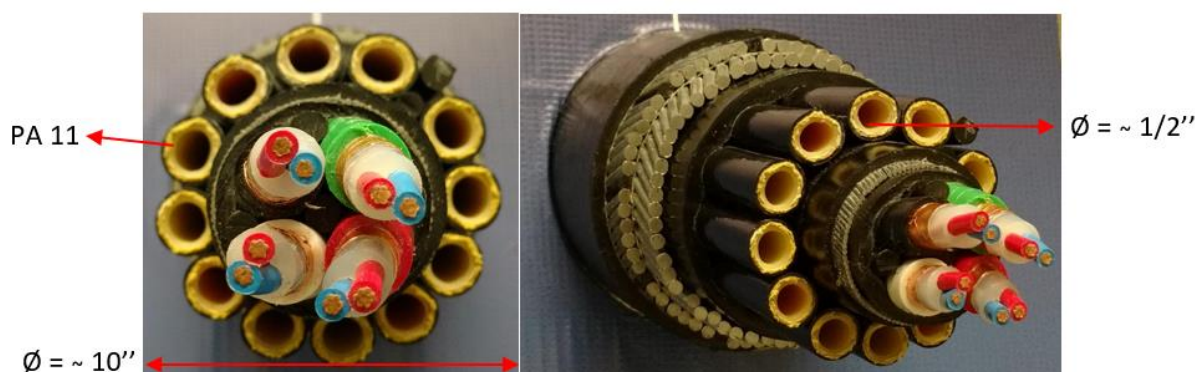
O cabo umbilical foi projetado para suportar diversas condições de estresse, desde a armazenagem onde o cabo sofre o esforço relacionado ao dobramento proveniente dos carretéis, o manuseio que expõe o umbilical à esforços mecânicos e a própria instalação em águas profundas, onde o cabo será exposto à esforços radiais e colapsantes exercidos pela lâmina de água (MORAIS, 2013).

Para isso, estes cabos são compostos por uma carcaça intertravada (que evita o colapso do tubo), camadas plásticas (quando internas garantem a estanqueidade do tubo e o posicionamento dos componentes, e externas mantêm o confinamento dos tendões das armaduras helicoidais), camada circunferencial de pressão (que dá suporte às demais camadas e resiste a pressões internas), armadura de tração helicoidal (que dá suporte as camadas adjacentes e fornece resistência axial ao tubo), fitas (as antifricção minimizam o atrito entre as camadas adjacentes e evitam o desgaste, e as fitas de reforço que aumentam a rigidez radial da raiz da estrutura), *fillers* (que mantêm os elementos posicionados quando há espaço interno não utilizado), núcleo elétrico (fornece energia aos equipamentos submersos, além das funções de comando), mangueira hidráulica (responsáveis pelo comando dos equipamentos submersos), e núcleo eletro-hidráulico (composto por um conjunto de mangueiras e cabos elétricos) (CORREIA, 2013).

No entanto, cabe ressaltar que os cabos umbilicais possuem diversas configurações, que dependem das funções e restrições ao qual está sujeito. Por

exemplo, o cabo umbilical de controle de injeção química possui características semelhantes ao cabo umbilical de controle elétrico-hidráulico, como o núcleo elétrico e as mangueiras de alta pressão, além disso possui também mangueiras de alta pressão para a injeção química e de etanol, que é utilizado principalmente como inibidor termodinâmico de hidratos (CORREIA, 2013), conforme ilustra a Figura 1.1.

FIGURA 1.1 - Amostra de cabo umbilical. A parte com coloração amarela corresponde a mangueira termoplástica.



Essas mangueiras de alta pressão para a injeção de produtos químicos nos reservatórios de óleo são feitas de Poliamida 11 (PA 11), que é um polímero termoplástico cujo nome comercial é náilon 11. Na Figura 1.1 é possível observar uma amostra de umbilical, fornecida pela Petrobrás à Ecolab, que apresenta no seu interior dutos de poliamida 11, com aproximadamente ½ polegada de diâmetro, por onde a injeção de produtos químicos acontece de forma contínua.

A poliamida 11 é um polímero termoplástico e semicristalino que possui 10 grupos metilenos separando o seu grupo amida (BALARIM, 2015). Na indústria petrolífera ela vem sendo usada principalmente na camada interna ou barreira de pressão de dutos flexíveis desde a década de 70 (DOMINGOS *et al.*, 2013; DORNA, 2016; MORAIS, 2013).

A alta proporção de hidrocarbonetos em relação ao grupo amida ($-(CH_2)_{10}CONH-$) faz com que a poliamida 11 apresente significativas propriedades mecânicas (por exemplo: alta resistência à fadiga, flexibilidade e baixo coeficiente de fricção) e resistência química, proporcionando condições para que ela atue como material de barreira durante o transporte da mistura gás, água e óleo (API TECHNICAL REPORT 17TR2, 2003 apud DOMINGOS *et al.* 2013).

No entanto, vários efeitos catalisadores podem levar a PA 11 a perder suas propriedades físico-químicas e sofrer processo de degradação, tais como: água contida nos fluidos, temperatura, acidez (CO_2 , H_2S , ácidos orgânicos e inorgânicos), composição do óleo, e também devido a presença de outros produtos químicos utilizados no tratamento do petróleo (ROMÃO et al. 2009).

Conseqüentemente, diversas propriedades da poliamida 11 podem ser alteradas, entre elas podemos citar perda de plastificante e, conseqüentemente, de elasticidade; variações em sua morfologia; e principalmente diminuição da massa molar devido à reação hidrolítica que acontece na presença de água (ROMÃO et al., 2009).

É fundamental monitorar a massa molar da poliamida 11, a fim de poder estimar com precisão o tempo de vida útil de um sistema submarino em função das mudanças nas propriedades físicas e químicas do polímero. Uma das maneiras mais simples de se fazer este acompanhamento é através da viscosimetria (SANT'ANNA, 2015).

A viscosimetria é a técnica analítica frequentemente utilizada pela indústria petrolífera para monitorar a degradação hidrolítica da poliamida 11, a partir do método da viscosidade inerente. No entanto, essa metodologia utiliza solventes tóxicos como por exemplo o m-cresol, contribuindo para a formação de resíduos orgânicos perigosos, além de necessitar de períodos longos para a realização do ensaio e uma alta precisão de temperatura para que a análise seja válida (DORNA, 2016; DOMINGOS et al. 2013; TEIXEIRA et al. 2003).

Por outro lado, análises reológicas em regime oscilatório de pequena amplitude permitem avaliar mudanças na estrutura molecular do polímero através de suas propriedades viscoelásticas lineares e são bastante sensíveis a distribuição da massa molar. A relação entre a estrutura do polímero e as propriedades viscoelásticas pode ser obtida através da taxa de deformação elástica, tempo de fluxo e taxa de deformação viscosa, como por exemplo a viscosidade complexa. Essa técnica não utiliza solventes orgânicos, sendo essa uma das vantagens frente à viscosidade inerente (BRETAS e D' AVILA, 2005; LECOUVET et al., 2011; ZHANG et al., 2008).

Alternativas que possibilitam a correlação entre as medidas de viscosidade com a massa molar (através das equações de Cox-Merz e Mark-Houwink-Sakurada), na ausência do platô newtoniano em frequências específicas, se dá através da utilização do fator empírico β (beta) (CRUZ, S. A., et al., 2017).

Deste modo, o objetivo geral deste trabalho consiste em estabelecer uma correlação entre as análises de reometria em regime oscilatório com a viscosidade inerente com o intuito de monitoramento da degradação da poliamida 11.

Para isso delimitamos os seguintes objetivos específicos:

- Analisar o comportamento da massa molar através de medidas viscosimétricas em solução (viscosidade inerente);
- Analisar o comportamento da massa molar através de análises reológicas no polímero fundido (viscosidade complexa);
- Analisar a influência do contato entre os produtos químicos utilizados na indústria de petróleo e gás com a poliamida 11;
- Verificar a influência do tempo de exposição ao meio químico degradante frente às condições de desgaste da poliamida 11.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Poliamidas

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de muitas (poli) unidades químicas iguais (meros), ligadas por ligação covalente, que se diferenciam dos demais materiais justamente por possuir uma cadeia longa, isto é, de alta massa molar (CANEVAROLO JUNIOR, 2006; DE PAOLI, 2004), podendo ser naturais (vindos do algodão, amido, proteínas, entre outros) ou sintéticos, ou seja, produzidos em laboratório através de sínteses (SPERLING, 2004).

A polimerização (síntese de polímeros) consiste na formação de um polímero, através de reações químicas que causam a união de pequenas moléculas por ligação covalente (CANEVAROLO JUNIOR, 2006), de modo que a natureza aleatória das reações de polimerização faz com que o polímero produzido apresente moléculas de diferentes tamanhos e diferentes massas molares (CARDOZO; FARIAS; SECCHI, 2008).

Assim, para caracterizar um polímero em termos de massa molar é necessário determinar o valor médio desta propriedade e obter parâmetros adicionais que forneçam informações sobre o formato de distribuição de massa molar. Essa determinação de massa molar e de seus parâmetros tem influência direta sobre a processabilidade e as propriedades finais de um material polimérico, sendo fundamentais para o controle de processos de polimerização (CARDOZO; FARIAS; SECCHI, 2008).

Cabe ressaltar também, que dependendo do tipo de polimerização utilizada para a síntese do polímero, poderemos ter no material final um tipo diferente de grupo químico ligado à cadeia polimérica ou impurezas (por exemplo, resíduos do catalisador), que afetarão a vida útil deste material em relação à sua estabilidade (DE PAOLI, 2008).

Dentro dos tipos de polimerização temos a poliadição (radicalar, catiônica, aniônica e por catálise) e a reação de condensação (DE PAOLI, 2008), sendo que nesta pesquisa trataremos exclusivamente da polimerização por reação de condensação.

A polimerização de condensação pode ser definida como:

Em resumo, um polímero é classificado como polímero de condensação se sua síntese envolve a eliminação de pequenas moléculas, ou contém grupos funcionais como parte da cadeia polimérica, ou sua unidade de repetição não possui certos átomos presentes no monômero (hipotético) para qual pode ser degradado (ODIAN, 2004, p.6).⁵

A polimerização por condensação foi usada pela primeira vez por Carothers para obter a poliamida (náilon) (DE PAOLI, 2008), a qual envolve uma reação de condensação entre um ácido carboxílico e um grupo amina, na qual são formadas as amidas, principal grupo químico da família das poliamidas (SANTOS, 2014; KOHAN, 1995).

As poliamidas constituem uma das classes de polímeros termoplásticos semicristalinos, e se diferenciam pelo número de carbonos presentes entre os grupos amida de cada monômero, o que lhes conferem características específicas (SANTOS, 2014; KOHAN, 1995).

Alguns exemplos de poliamidas sintéticas comerciais são os copolímeros (por exemplo: polihexametilenotereftalamida/policapramida (náilon 6T/6), polihexametilenotereftalamida/polidodecanamida (náilons 6T/12), etc.) e homopolímeros (por exemplo a policaproamida (náilon 6), polihexametileno adipamida (náilon 6,6), poliundecanamida (náilon 11), dentre outros) (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

Assim, as poliamidas abrangem uma grande variedade de materiais, dependendo dos monômeros empregados em sua síntese (MARK, 2004).

A escolha apropriada do monômero pode fornecer um equilíbrio de propriedades para atender a aplicações específicas. No entanto, de modo geral, a família de poliamidas semicristalinas apresentam em maior ou menor grau propriedades de resistência à tração e rigidez relativamente altas, juntamente com boa tenacidade, alto ponto de fusão (e, portanto, estabilidade de temperatura) e boa resistência química, todas combinadas para permitir uma ampla gama de aplicações (MARK, 2004).

⁵ Tradução realizada pela autora desta dissertação.

Adicionalmente a isso, plastificantes podem ser usados para aumentar a flexibilidade da poliamida e melhorar a resistência ao impacto. Frequentemente eles são usados no náilon 11 para aplicações como mangueiras flexíveis (MARK, 2004).

Em relação ao processamento, há várias técnicas para processamento de poliamida (sendo que dependendo do material, mais de uma técnica pode ser necessária), entre elas temos a moldagem por injeção, extrusão, moldagem por sopro, rotomoldagem, moldagem por injeção de reação, revestimento em pó, e técnicas de montagem (MARK, 2004).

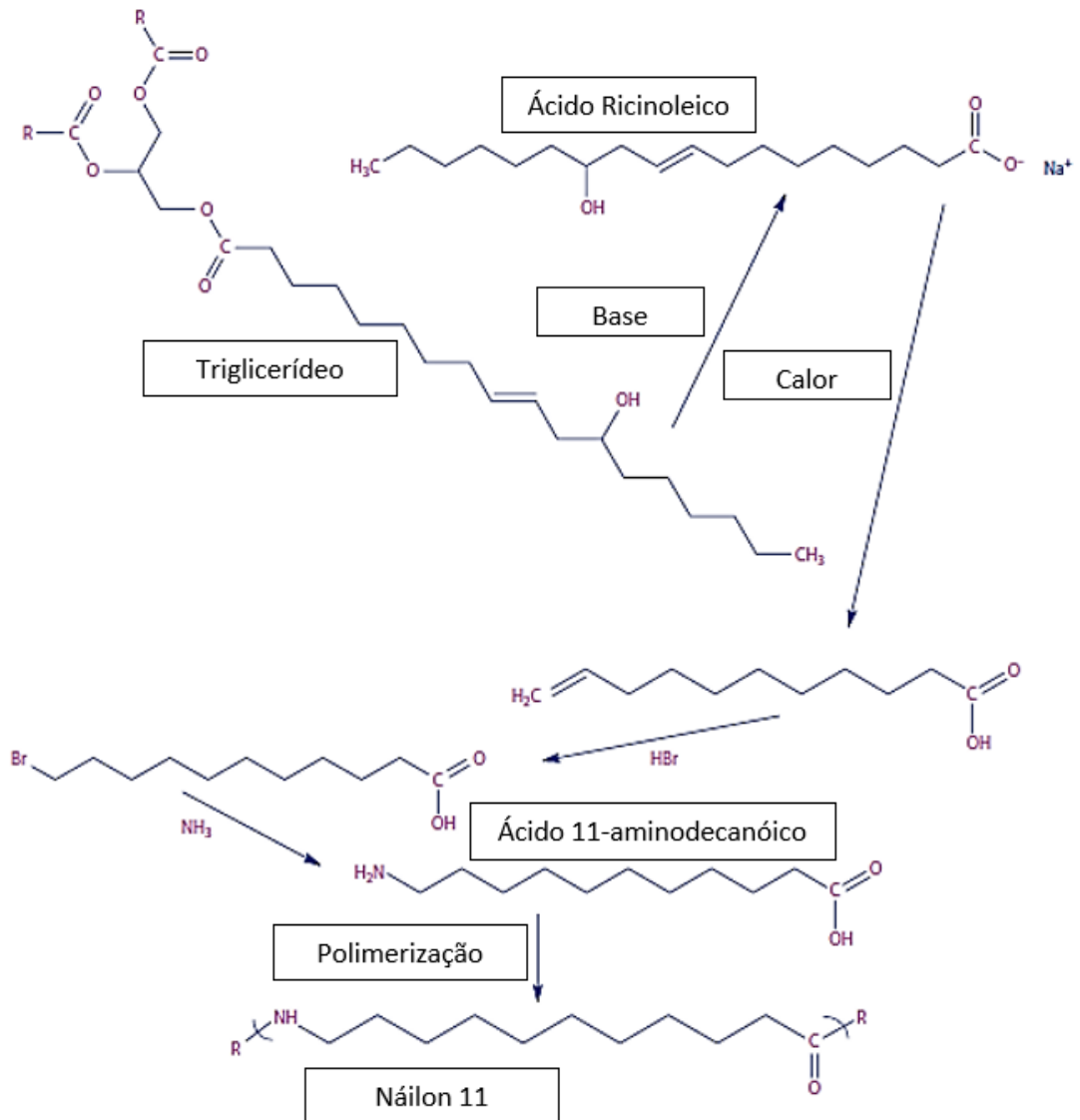
A moldagem por injeção e a extrusão são técnicas bastante utilizadas para o processamento da poliamida. A moldagem por injeção é a maior rota de processamento único de poliamida, consumindo mais de 60% do material produzido. Já a extrusão representa cerca de 30% do náilon produzido (MARK, 2004).

2.2. Poliamida 11

A poliamida 11 (PA 11) comercialmente chamada de náilon 11, é um polímero de alto desempenho, que possui baixa absorção de umidade, e resistência ao envelhecimento superior em comparação com outras poliamidas. Na indústria petrolífera, a PA 11 é utilizada principalmente como matéria prima para a fabricação da camada interna dos dutos flexíveis, por suportar de maneira mais eficiente as condições de exploração dos poços (altas pressões e temperaturas) quando comparada com as outras poliamidas (SCHMIDT, 2018).

A poliamida 11 é produzida a partir da ricina, uma proteína presente na semente da mamona, e sua sequência original está descrita na Figura 2.2.1. Atualmente, existem vários processos sintéticos para obtenção da PA 11, incluindo a matéria-prima do óleo da semente da mamona tratada com metanol, resultando no ricinoleato de metila, que é convertido em ácido 11-aminoundecanóico (CARRAHER JUNIOR, 2017).

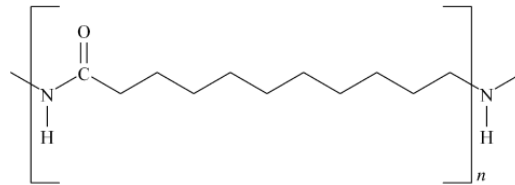
FIGURA 2.2.1 - Síntese de náilon 11 a partir de triglicerídeos derivados da semente da mamona.



Fonte: (CARRAHER JUNIOR, 2017).

O ácido 11-aminoundecanóico (que possui o grupo amina em uma extremidade e o grupo ácido na outra (MCKEEN, 2014) é então polimerizado a 200°C, resultando na molécula de poliamida 11 (CARRAHER JUNIOR, 2017), cuja estrutura molecular possui 11 carbonos entre os nitrogênios dos grupos amida (C₁₁H₂₁NO) (MCKEEN, 2014), e esta ilustrada na Figura 2.2.2.

FIGURA 2.2.2 - Estrutura química da poliamida 11.

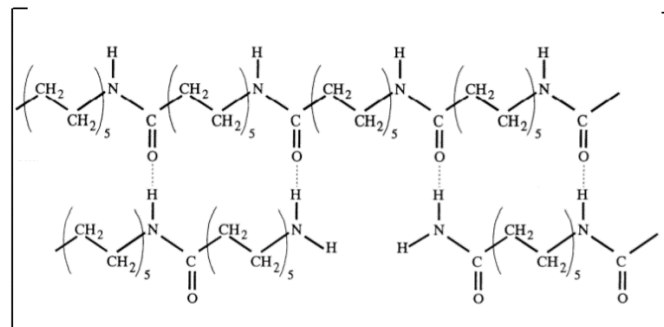


Fonte: (CARRAHER JUNIOR, 2017).

O processo de polimerização da poliamida 11 ocorre em etapas a partir da reação de um monômero bifuncional AB (A representando o grupo amina e B o grupo ácido carboxílico), ou da reação entre os monômeros AA e BB. Em ambos os casos ocorrerá a reação dos grupos funcionais A e B de duas moléculas concorrentes (WEBER, 2000).

A poliamida 11 é considerada um polímero linear. Por se tratar de um polímero semicristalino possui regiões ordenadas e desordenadas. Na fase cristalina apresenta cadeias ordenadas que são mantidas em conformação devido as ligações de hidrogênio entre os grupos CO e NH (C=O...H-) conforme ilustra a Figura 2.2.3. (LADIK, 2001).

FIGURA 2.2.3 - Estrutura linear ordenada da fase cristalina da poliamida 11.



Fonte: (LADIK, 2001).

Em relação a suas características gerais podemos dizer que a poliamida 11 apresenta temperatura de transição vítrea de 46°C, ponto de fusão de 185°C, densidade específica de 1,05 g/cm³ e possui considerável resistência à radiação UV, além de baixa absorção de umidade (SMITH, 2009; ZHANG et al., 2001). A cadeia longa confere melhor resistência à água (apenas 25% da absorção em comparação

ao náilon 6 na condição de saturação), resultando em propriedades elétricas e mecânicas menos sensíveis à variação atmosférica (SMITH, 2009).

Assim, a poliamida 11 possui menor ponto de fusão e gravidade específica quando relacionado aos náilons 6, 6,6 ou 6,10, sendo possível obter alta flexibilidade, mesmo em temperaturas baixas. É possível obter produtos com elevada estabilidade dimensional (em uma ampla variedade de condições de umidade), apresentando excelente tenacidade a baixas temperaturas, combinada com boa resistência à ruptura por tensão (SMITH, 2009).

Outras características da poliamida 11 consistem em menor susceptibilidade a solventes polares fortes (por exemplo, o ácido fórmico), e considerável flexibilidade, de modo que o equilíbrio entre resistência e flexibilidade pode ser facilmente controlado pela adição de plastificantes (SMITH, 2009).

Em suma, a poliamida 11 apresenta significativa resistência ao impacto, à abrasão, e ao ataque da maioria dos produtos químicos; além de satisfatórias propriedades de envelhecimento (SMITH, 2009), boa estabilidade dimensional devido à baixa absorção de umidade, alta resistência ao impacto em baixa temperatura (ZHANG et al., 2001), excelente durabilidade (sendo uma das principais razões para usá-la em condições ambientais severas como ambiente de temperaturas baixas, alta pressão, presença de ácidos e hidrocarbonetos) (HOCHSTETTER, 2007).

2.3. Degradação de polímeros

A degradação pode ser definida por qualquer reação química que modifica a característica inerente ao uso de um material polimérico específico, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, a resistência mecânica, entre outros. Essa degradação pode ser consequência de reações químicas intramoleculares ou intermoleculares, acarretada por diversos eventos, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso (DE PAOLI, 2008).

A primeira etapa do processo de degradação (iniciação) consiste na quebra de uma ligação química covalente da cadeia principal ou lateral, resultando na formação de espécies reativas (na maioria das vezes radicais livres), responsáveis pela propagação deste processo. Esta etapa inicia-se devido à exposição do polímero ao calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico,

dentre outros, que provocam o fornecimento de energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas (DE PAOLI, 2008).

Segundo De Paoli (2008) há vários modos de abordar a degradação de polímeros, dentre elas:

- Pela variedade de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação: quebra de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização.
- Pelo processo de iniciação destas reações: térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou *stress-cracking*.

Neste sentido, temos no processo de degradação reações de degradação (cisão de cadeias, cisão de cadeias e reticulação, degradação sem cisão de cadeias, auto-oxidação, despolimerização, e copolímeros), formas independentes (térmica, fotoquímica, e radiação de alta energia) e associadas de iniciação das reações de degradação (mecânica e termo-mecânica, química, foto e química, termo e química, *stress-cracking*) (DE PAOLI, 2008).

Em relação as formas independentes de iniciação das reações de degradação podemos citar a hidrólise, a qual consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico da cadeia polimérica, com a cisão de uma ligação, e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes (DE PAOLI, 2008).

A hidrólise também pode ser considerada como um tipo específico de ataque químico, sendo causada por enzimas (hidrolases) ou por processo químico comum, de modo que o meio ácido ou básico e a alta temperatura favorecem essas reações (DE PAOLI, 2008; DORNA, 2016).

Para os polímeros obtidos por reações de condensação, como por exemplo as poliamidas, o rompimento na cadeia principal acontecem principalmente por causa da hidrólise (pode acontecer também por fotólise, radiólise, termólise, ou rompimento mecânico) (DE PAOLI, 2008).

Além da hidrólise, a degradação térmica é outra forma independente de iniciação das reações de degradação. A termólise é a quebra das ligações químicas dos polímeros, devido ao fornecimento de energia na forma de calor igual ou superior

as energias de ligações químicas dos polímeros, em um período curto ou longo. Ou seja, para que ocorra o rompimento de ligações devido ao calor, é necessário que a energia fornecida seja maior que a energia da ligação (DE PAOLI, 2008).

Cabe ressaltar que, devido à baixa condutividade térmica dos polímeros, o tempo de exposição a uma determinada temperatura e a velocidade de aquecimento também exercerão um efeito marcante na sua estabilidade térmica (DE PAOLI, 2008).

Em relação as formas associadas de iniciação das reações de degradação, podemos citar a degradação química, a qual consiste na degradação iniciada por agentes químicos externos (por exemplo, ataque químico por óleos lubrificantes, combustíveis ou fluidos hidráulicos em tubos e vedações, entre outros) e internos (contaminações resultantes do processo de polimerização, resíduos de catalisador, aditivos, mistura com produto *off-grade*, cargas, agentes de cor, componentes da formulação em geral, e interações químicas resultantes da obtenção de blendas) (DE PAOLI, 2008).

Cabe destacar que, qualquer tipo de polímero produzido em escala industrial contém algum tipo de contaminante, sendo alguns apenas ativados na presença de luz e/ou de calor, podendo iniciar a degradação por ataque químico. Outra forma associada de iniciação das reações de degradação é o *stress-cracking*, no qual o polímero é degradado por um agente químico, devido a ação simultânea da tensão mecânica e o contato com um fluido, sendo responsável por causar mais de 15% de danos em peças poliméricas (DE PAOLI, 2008).

2.4. Degradação da poliamida 11

No cenário *offshore*, temos vários fatores externos que catalisam o processo de degradação dos tubos de PA 11, como água contida em fluidos, temperatura, acidez, composição do óleo e presença de outros produtos químicos utilizados no tratamento do óleo. No entanto, a água presente durante a produção de óleo é um dos principais fatores que afetam o envelhecimento da poliamida 11 (DOMINGOS *et al.*, 2013; ROMÃO *et al.*, 2009).

As principais propriedades afetadas são a perda de plastificante e, conseqüentemente, de elasticidade, variações em sua morfologia, e principalmente

redução da massa molar devido à hidrólise (DOMINGOS *et al.*, 2013; ROMÃO *et al.*, 2009).

Neste caso, a reação de hidrólise é a reação reversa da polimerização por condensação, na qual a molécula de água reage com a ligação C-N-C da poliamida regenerando a amina. Este processo, resulta na quebra da cadeia carbônica principal, gerando duas moléculas distintas de diferentes massas molares de menor valor. Essas moléculas irão apresentar outras propriedades e diferentes comportamentos quando comparado com a molécula de origem (DE PAOLI, 2008; SCHMIDT, 2018).

Além disso, ácidos e gases (ácidos inorgânicos, como ácido carbônico e sulfeto de hidrogênio e, em menor grau, vários ácidos orgânicos) também influenciam o processo de degradação da poliamida 11, pois catalisam a hidrólise quando a concentração de água adsorvida na PA 11 excede a dos grupos terminais de aminas (KUNSTSTOFFE, 1964 apud ROMÃO *et al.*, 2009).

Naturalmente existe uma grande quantidade de água presente nos poços de petróleo, principalmente devido a perfuração de rochas. Essa água contém uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, e é o elemento mais corrosivo que se encontra nas operações de campo petrolíferos (devido à presença de grandes quantidades de dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e sais agressivos, como cloretos e sulfatos). A quantidade de água usada para extrair petróleo pode atingir valores da ordem de 50% em volume produzido ou até mais (cerca de 100% no final da vida produtiva dos poços). Assim como outros fatores, como temperatura, pH e pressão, o envelhecimento dos tubos flexíveis é bastante acelerado nessas condições (ROMÃO *et al.*, 2009).

A cinética da degradação da poliamida por hidrólise se encontra muito bem estabelecida (ROMÃO *et al.*, 2009). Como descrito anteriormente, os polímeros obtidos por reações de condensação, como a poliamida 11, podem sofrer cisão homolítica das ligações covalentes C-H, C-C, C-N ou C-O, formando radicais livres na presença de oxigênio e dando início ao processo de oxidação. Okamba-Diogo e colaboradores realizaram um estudo de oxidação térmica da Poliamida 11 não estabilizada. A distribuição da massa molar é afetada devido à cisão da cadeia que ocorre principalmente na fase amorfa (OKAMBA-DIOGO, 2014).

Quanto maior é o processo de cisão na cadeia principal, menor será a distribuição de massa molar, o efeito de cristalização química é favorecido e, como

resultado, a distância interlamelar é diminuída, gerando em um material fragilizado. Em atmosferas inertes, o aumento da massa molar é consequência da polimerização em estado sólido e é o principal fator que leva a alterações nas propriedades da poliamida 11 (OKAMBA-DIOGO, 2015).

Portanto, um conhecimento mais aprofundado quanto ao efeito dos ácidos nas condições de produção de petróleo e gás *offshore* é importante para estimar a vida útil dos dutos de PA-11 dos cabos umbilicais (ROMÃO et al., 2009).

Para determinar o nível de degradação do polímero, as análises de variação de massa molar são as mais utilizadas e indicadas, como, por exemplo, as de medida de viscosidade intrínseca, sendo considerado um dos métodos mais simples para a determinação de massa molar de polímeros (SCHMIDT, 2018).

Basicamente, para realizar a medida de viscosidade intrínseca de um polímero é necessário que o polímero seja diluído em um solvente e são realizadas medidas de tempo de escoamento através de um capilar de tamanho conhecido em temperatura controlada. O escoamento da solução será dependente da velocidade de cisalhamento da solução. Para a PA 11, é recomendado o uso do solvente meta-cresol (m-cresol) para a diluição (SCHMIDT, 2018).

2.5. Termodinâmica de soluções poliméricas

A dissolução de polímeros desempenha um papel fundamental em muitas aplicações industriais e em diversas áreas. Uma compreensão completa do processo e mecanismo de dissolução do polímero permite melhorar e otimizar as condições de fabricação e as propriedades físicas desejadas nos produtos finais (MILLER-CHOW e KOENIG, 2003), e em como entender a sua aplicabilidade.

A solubilização de um polímero é um processo físico reversível e não altera a sua estrutura química. É um processo lento que acontece em três estágios, sendo a molhabilidade, o inchamento e a dissolução (CARRAHER JUNIOR, 2017).

Quando um polímero vítreo, não-reticulado, está em contato com um solvente termodinamicamente compatível, este difunde-se no polímero (MILLER-CHOW e KOENIG, 2003) por meio de um processo chamado de solvatação. As moléculas de polímero incham por um fator δ , que está relacionado a DEC (densidade de energia

coesiva). Polímeros lineares e ramificados se dissolvem, e os polímeros de rede permanecem em uma condição inchada pós solvatação (CARRAHER JUNIOR, 2017).

Devido à plastificação do polímero pelo solvente, uma camada inchada do tipo gel é formada juntamente com duas interfaces separadas, uma entre o polímero vítreo e a camada de gel e a outra entre a camada de gel e o solvente (MILLER-CHOW e KOENIG, 2003).

Este estágio não acontecerá se as estruturas químicas do polímero e do solvente forem muito diferentes, se existir alta densidade de ligações cruzadas e se as interações polímero-polímero forem muito maiores que as interações polímero-solvente (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

Após o tempo de indução, o polímero se dissolve (MILLER-CHOW; KOENIG, 2003). No segundo estágio, a entrada de mais solvente leva a desintegração do gel inchado, com a conseqüente formação de uma solução real. Este estágio será prejudicado (mas não necessariamente inviabilizado) se na massa polimérica estiverem presentes elevada cristalinidade, pontes de hidrogênio e, ligações cruzadas (em baixas concentrações) (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

Quando a solução é ideal, não existe interação preferencial no sistema, a variação da entalpia é zero e não existe arranjo molecular preferencial (ocorre ao acaso). O potencial químico depende da fração molar do polímero (que está relacionada à pressão de vapor) obedecendo a lei de Raoult⁶. Quando a solução não obedece a lei de Raoult, tem-se uma solução não-ideal (solução real) (LUCAS; MONTEIRO; SOARES, 2001).

Soluções reais de polímeros apresentam características específicas (inchamento antes da dissolução, viscosidade alta, difusão lenta etc.), principalmente devido ao tamanho molecular (LUCAS; MONTEIRO; SOARES, 2001).

Uma solução é caracterizada pelos seguintes parâmetros termodinâmicos: volume (V), energia interna (U), entropia (S), energia livre de Gibbs (G), entalpia (H), entre outros. No caso de um processo de solubilização, é importante determinar a diferença entre as funções termodinâmicas antes e após a dissolução (LUCAS; MONTEIRO; SOARES, 2001). Essa diferença é quantitativamente expressa pela energia livre de mistura (SPERLING, 2006):

⁶ A lei de Raoult é expressa por $p_1 = p_1^0 n_1$, sendo p_1 a pressão parcial de vapor, n_1 a fração molar do componente 1 e p_1^0 a pressão de vapor do componente puro (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (\text{Eq.1})$$

Fonte: (SPERLING, 2006).

Sendo ΔG_M é a mudança na energia livre de Gibbs, T é a temperatura absoluta e ΔS_M é a entropia da mistura. Um valor negativo de ΔG_M significa que o processo de dissolução irá ocorrer espontaneamente. Este processo pode levar muitas horas e até mesmo dias para acontecer, devido especialmente à elevada massa molar dos polímeros (SPERLING, 2006).

Para ocorrer solubilização de um soluto em um líquido, a variação da energia livre deve ser negativa, então, é necessário que a variação da entalpia seja a menor possível pois $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (LUCAS; MONTEIRO; SOARES, 2001).

A entalpia é uma função relacionada ao número de arranjos das moléculas em solução (LUCAS; MONTEIRO; SOARES, 2001) e foi definida por Hildebrand, em 1916 e é expressa por (CARRAHER JUNIOR, 2017):

$$\Delta H_m = \varphi_1\varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

Fonte: (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

Sendo $\delta = \sqrt{DEC}$ parâmetro de solubilidade, φ é a fração volumétrica, e os subíndices 1 e 2 indicam polímero e solvente, respectivamente. Para que haja solubilização, a diferença em módulo entre o parâmetro de solubilidade do polímero e do solvente deve ser a menor possível. Isto irá ocorrer quando polímero e solvente apresentarem semelhança química e estrutural (CANEVALORO, 2006).

Porém, a teoria de Hildebrand considera apenas a contribuição de ΔH_m . De forma a explicar a entropia da mistura em soluções poliméricas, Flory-Huggins introduziram parâmetro de interação de Flory-Huggins (x_1), que permite caracterizar uma ampla variedade de interações polímero-solvente e polímero-polímero (SPERLING, 2006).

O parâmetro de interação de Flory-Huggins (x_1) depende da temperatura e da concentração da solução e está relacionado ao segundo coeficiente virial A_2 (que fornece informações sobre as interações polímero-solvente) (SPERLING, 2006). x_1 é expresso por:

$$x_1 = \beta_1 + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{(Eq.3)}$$

Fonte: (SPERLING, 2006).

Sendo β_1 a constante de rede, V_1 representa o volume molar do solvente, R é a constante dos gases de Clapeyron e T a temperatura na condição teta (θ). Assim, a energia livre de mistura de Flory-Huggins está relacionada aos parâmetros de solubilidade. A expansão da cadeia polimérica é avaliada sobre o estado de condição teta (SPERLING, 2006).

A temperatura teta (θ) é a temperatura mais baixa na qual um polímero de massa molar infinita é completamente miscível com um solvente específico. A cadeia do polímero se expande acima da temperatura teta e se contrai a temperaturas mais baixas. Na condição teta o volume hidrodinâmico é mínimo e o volume excluído⁷ é zero (CARRAHER JUNIOR, 2017).

Existe uma inter-relação teórica entre as equações usadas na determinação da massa molar com as equações discutidas anteriormente, pois a equação de Mark-Houwink-Sakurada depende da massa molar na condição teta (SPERLING, 2006).

2.6. Viscosidade de soluções poliméricas e determinação de massa molar

Uma das formas mais indicadas para determinar o nível de degradação de um polímero é através da análise de variação de massa molar (SCHMIDT, 2018).

A maioria dos métodos para determinar a massa molar e o tamanho das moléculas do polímero depende da dissolução do polímero em um solvente adequado, e a medida das propriedades ocorre através de uma solução polimérica diluída (OBERLERCHNER, 2015).

Existem diversos métodos, como por exemplo, técnicas baseadas no espalhamento de luz (FLORENZANO, 2008), cromatografia (CHANG, 2005), osmometria (de pressão de vapor e de membrana), ultracentrifugação, viscosimetria, entre outros (OBERLERCHNER, 2015).

⁷ Cada molécula presente em uma solução polimérica diluída, considerando um bom solvente, possui a tendência de excluir todas as outras moléculas do volume que ela ocupa. Esse fenômeno é definido como volume excluído (LUCAS, MONTEIRO, SOARES, 2001).

A viscosimetria é a técnica mais utilizada na medida de viscosidade de soluções poliméricas diluídas (BARTH e MAYS, 1991), sendo um dos métodos mais simples de determinação de massa molar (SCHMIDT, 2018).

A variação da viscosidade está diretamente relacionada com o tamanho que as moléculas adquirem quando estão em solução e como estão emaranhadas. A conformação das macromoléculas em solução é dependente da força iônica, contra íons em solução, temperatura, pH, concentração de sólidos, diluição, número e tipo de unidades carregadas presentes no polímero (SASTRY *et al.*, 1999).

A conformação resultante das macromoléculas em solução causa maior ou menor resistência ao fluxo. Assim diferentes viscosidades são obtidas dependendo do espaço ocupado pelas macromoléculas em solução em determinado solvente e temperatura (MANO e MENDES, 2004).

É sabido que pequenas quantidades de polímero dissolvido podem ser suficientes para causar grandes aumentos na viscosidade da solução. As moléculas maiores, por sua vez, irão impedir o fluxo da solução muito mais do que as moléculas menores e irão fornecer uma viscosidade bastante alta para a solução (BRAZEL e ROSEN, 2012)

O método mais simples para determinar a viscosidade de uma solução diluída de um polímero é por viscosimetria capilar. Nesse método, são medidos o tempo de fluxo da solução do polímero (t) e o tempo de fluxo do solvente puro (t_0). A razão entre o tempo de fluxo t/t_0 é proporcional à razão de suas viscosidades (η/η_0) se suas densidades são iguais. Essa relação é denominada viscosidade relativa e é verdadeira para soluções diluídas, nas quais as diferenças de densidade são niveladas (OBERLERCHNER, 2015).

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0} \quad \text{(Eq. 4)}$$

Fonte: (BIMESTRE, 2012).

É possível minimizar o efeito da viscosidade do solvente calculando o aumento fracionário na viscosidade causada pelo polímero adicionado, através da viscosidade específica (BRAZEL e ROSEN, 2012):

$$\Pi_{sp} = \frac{\eta - \eta_r}{\eta_r} = \frac{\eta}{\eta_r} - 1 = \Pi_r - 1 \quad (\text{Eq. 5})$$

Fonte: (BRAZEL e ROSEN, 2012).

Da mesma forma, é possível normalizar em função da concentração, dividindo a viscosidade específica pela concentração para obter a viscosidade reduzida (BRAZEL e ROSEN, 2012):

$$\Pi_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{Eq. 6})$$

Fonte: (BIMESTRE, 2012).

Para minimizar a influência dos emaranhados no valor da viscosidade, extrapolamos Π_{red} para concentração zero a fim de obter a viscosidade intrínseca $[\eta]$ (BRAZEL e ROSEN, 2012):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{red}}{C} \quad (\text{Eq. 7})$$

Fonte: (BIMESTRE, 2012).

A viscosidade intrínseca, portanto, deve ser uma função da massa molar do polímero em solução, do sistema polímero-solvente e da temperatura (BRAZEL e ROSEN, 2012). O escoamento da solução depende da velocidade de cisalhamento da solução. A viscosidade depende da massa molar e da interação entre os segmentos do polímero e das moléculas do solvente (SCHMIDT, 2018).

Se forem feitas medições de viscosidade intrínseca em temperatura constante usando um solvente específico para um polímero específico, a viscosidade obtida deve ser quantitativamente relacionada a massa molar do polímero (BRAZEL e ROSEN, 2012).

Para um dado par polímero-solvente, a viscosidade intrínseca é função da massa molar. A equação de Mark-Houwink-Sakurada relaciona a massa molar do polímero, mais o solvente, a uma temperatura específica à viscosidade intrínseca (OBERLERCHNER, 2015):

$$[\eta] = KM^a \quad (\text{Eq. 8})$$

Fonte: (BARNES, 2000).

Onde M é a massa molar e K e a são constantes do polímero (BARNES, 2013). A $[\eta]$ fornecerá a massa molar para uma molécula desconhecida, o que normalmente é feito plotando o $\log [\eta]$ contra o $\log M$ e interpolação subsequente (OBERLERCHNER, 2015).

A viscosidade intrínseca é expressa como o limite da viscosidade reduzida em concentrações zero. A viscosidade inerente é definida como o logaritmo natural da viscosidade relativa dividido pela concentração. Quando em concentração tendendo a zero, o valor de viscosidade inerente torna-se igual ao valor da viscosidade intrínseca. Extrapolando a viscosidade reduzida ou a viscosidade inerente, é possível obter a viscosidade intrínseca (OBERLERCHNER, 2015). A viscosidade inerente é expressa por:

$$\eta_{\text{iner}} = \frac{\ln \eta_r}{C} \quad (\text{Eq. 9})$$

Fonte: (BIMESTRE, 2012).

Neste projeto de pesquisa, a viscosidade inerente foi utilizada como metodologia de análise para obtenção do valor de massa molar da poliamida 11. Uma vez que a concentração da solução tende a zero, utilizou-se a equação de Mark-Houwink-Sakurada e a massa molar viscosimétrica foi estimada.

2.7. Propriedades reológicas de polímeros fundidos

A reologia é a ciência que estuda o comportamento de fluxo e deformação de um material frente as alterações promovidas durante a aplicação de uma tensão ou deformação (SCHARAMM, 2000). Além disso, ela é a base teórica para o processamento de polímeros (HU, 2006).

Assim, podemos dizer que a reologia de polímeros é a ciência que lida com a deformação e fluxo de materiais poliméricos (HAN, 2007), sendo que o conhecimento do comportamento reológico de um material polimérico é fundamental para garantir condições controladas de processamento (como, por exemplo, definição da vazão, controle de pressão e temperatura dos equipamentos de processamento) (ACIERNO, 2004).

O fator que determina se um material se comporta como sendo sólido ou líquido é o número de Deborah (De). Este número estabelece uma relação entre o tempo de relaxamento do material (λ_r), que é o tempo necessário para que ocorra movimentação molecular, e o tempo de duração (t) da aplicação de uma tensão ou deformação (SCHARAMM, 2000).

O tempo é infinito para sólidos elásticos hookeanos e é zero para os fluidos newtonianos viscosos. Já a água em estado líquido, o tempo de relaxamento é tipicamente 10^{-12} s, enquanto que para óleos lubrificantes é da ordem de 10^{-6} s, já para o escoamento de polímeros fundidos é da ordem de alguns segundos (SCHARAMM, 2000).

Assim, um número de Deborah alto define um comportamento semelhante a um sólido, e um número de Debora baixo indica um comportamento similar de um líquido, já para números de Deborah intermediários, é possível observar o comportamento viscoelástico (SCHARAMM, 2000). Esse número pode ser encontrado através da seguinte equação:

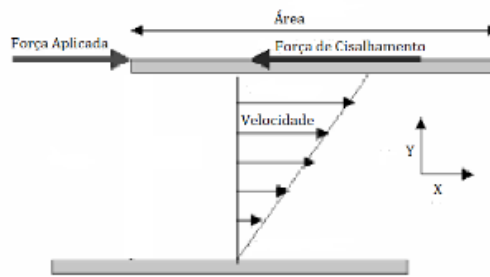
$$De = \lambda_r/t \quad \text{(Eq. 10)}$$

Fonte: (SCHARAMM, 2000).

Outro fator que deve ser considerado na Equação 10, é a escala de tempo dos processos de deformação, de modo que para cada material pode ser atribuído um fator de tempo característico para sua deformação (SCHARAMM, 2000).

A deformação está associada à mudança de forma do corpo. Uma das maneiras de se fazer isso é através do cisalhamento, o qual ocorre quando um fluido é colocado entre duas superfícies paralelas aonde uma superfície se movimenta e a outra permanece estática. Assumindo que existe uma diferença entre as superfícies e que o fluido não escoa sobre a superfície, tem-se que cada elemento deste fluido irá sofrer a mesma deformação (BRETAS e D'AVILA, 2005), conforme ilustra Figura 2.7.1.

FIGURA 2.7.1 - Modelo de deformação por cisalhamento em placas paralelas.



Fonte: (BRETAS e D'AVILA, 2005).

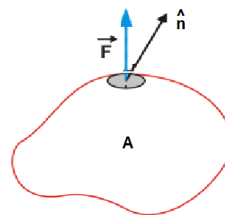
A deformação por cisalhamento local pode ser expressa conforme mostra a Equação 8, na qual δy corresponde a altura do fluido antes do deslocamento e δx refere-se ao deslocamento sofrido em direção x:

$$\gamma_{xy} = \frac{\delta x}{\delta y} \quad (\text{Eq. 11})$$

Fonte: (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Além do fator deformação, temos também a tensão, a qual consiste na força aplicada sobre uma área pontual. Ela pode ser descrita como uma função vetorial pois precisa-se conhecer a magnitude da área e a orientação da força em relação à superfície. Ou seja, tensão de cisalhamento é a força que atua paralelamente a uma face do elemento de fluido (Figura 2.7.2) (BRETAS e D'AVILA, 2005).

FIGURA 2.7.2 - Força F aplicada a um elemento de área superficial A.



Fonte: (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Aonde \vec{F} é o vetor força, \hat{n} é o vetor unitário normal à superfície aonde a força é aplicada e A é a área superficial (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Portanto a tensão é descrita por:

$$\tau = \lim \frac{\Delta F}{\Delta A} \quad (\text{Eq. 12})$$

Aonde $\Delta A \rightarrow 0$.

Fonte: (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Cabe ressaltar, que se aplicada uma tensão ou deformação a um sólido ideal ele irá deformar elasticamente, recuperando toda energia que foi necessária para causar a deformação, uma vez que as tensões são removidas. Já os líquidos e gases ideais, sofrem deformação irreversível (eles fluem) (SCHARAMM, 2000).

As respostas dos polímeros à tensão e deformação definem o seu comportamento reológico. De acordo com isso, os polímeros podem ser classificados como materiais viscosos, elásticos e materiais viscoelásticos. A principal diferença nesta classificação está em como o polímero irá armazenar ou dissipar a energia exercida sobre ele (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Assim, os polímeros viscosos dissipam todo o trabalho externo aplicado durante a sua deformação, os elásticos armazenam e os viscoelásticos conseguem tanto absorver quanto dissipar toda energia transferida (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Os polímeros fundidos são classificados como viscoelásticos e suas características são inerentes a sua massa molar elevada (BRETAS e D'AVILA, 2005). Para prever seu comportamento reológico é necessário analisar seu fluxo (ou deformação) sob certas condições de temperatura e pressão (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Por fluxo entende-se que uma quantidade de massa é transportada através de um volume fixo. O transporte dessa massa implica no transporte de uma quantidade de movimento (vetor velocidade) que é afetada pelo campo de temperatura. Ou seja, o comportamento reológico de um polímero fundido é descrito pelas equações da conservação de massa, conservação de quantidade de movimento e conservação de energia (equações reológicas de estado ou equações constitutivas do material⁸) (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Assim como qualquer fluido, os polímeros fundidos são divididos em newtonianos e não-newtonianos. Se um determinado fluido apresentar uma relação

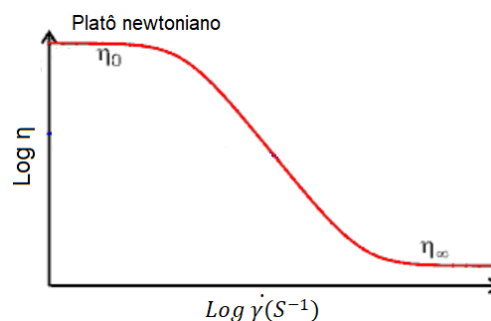
⁸ As equações constitutivas descrevem os perfis de velocidade, tensão, temperatura e concentração para um determinado fluxo. COSTI (2006), OLIVEIRA (1996) e WASILKOSKI (2006) explicam a metodologia numérica desenvolvida na definição das equações.

entre tensão e deformação igual a uma constante, sua resistência ao escoamento não se altera em função das tensões aplicadas. Nestes casos, o fluido é chamado de Newtoniano. Os fluídos que têm sua resistência ao fluxo dependente da tensão aplicada são chamados de fluídos não-newtonianos (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Normalmente os polímeros fundidos são classificados como fluídos newtonianos, e comportam de acordo com a lei das potências. Quando a taxa de cisalhamento (a taxa de cisalhamento está associada ao gradiente de velocidade, como por exemplo a frequência) tender a zero temos a η_0 (viscosidade taxa de cisalhamento zero). Em compensação, se ela for muito elevada temos η_∞ (viscosidade a taxa de cisalhamento infinita). Esse comportamento está apresentado na Figura 2.7.3 (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Quando as taxas de cisalhamento são elevadas o gradiente de velocidade é capaz de promover a orientação da macromolécula no sentido do fluxo por provocar o desemaranhamento das cadeias poliméricas, desfazendo os nós temporários entre elas e diminuindo sua viscosidade. Diversos estudos fazem uso da reologia em regime oscilatório para determinação das propriedades reológicas de materiais poliméricos a fim de identificar condições de processamento, aplicação e comportamento de degradação dos materiais (BRETAS e D'AVILA, 2005).

FIGURA 2.7.3 - Curva típica de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma temperatura específica.



Fonte: (BRETAS e D'AVILA, 2005).

A viscosidade é a propriedade reológica mais importante quando se considera o processamento dos polímeros em estado fundido, principalmente porque é em função da viscosidade que se define a vazão da extrusora, a temperatura da injeção,

entre outras condições. Uma vez que a viscosidade de polímeros fundidos sofre influência da frequência angular, e é dependente de sua estrutura molecular, é possível correlacionar as duas propriedades (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Para obter informações sobre as propriedades viscoelásticas poliméricas, o regime oscilatório é frequentemente empregado, pois fornece informações sobre as propriedades viscoelásticas do material. O regime oscilatório é quando a tensão de cisalhamento varia em função da frequência (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Neste regime, aplica-se uma tensão de cisalhamento de pequena amplitude, que irá oscilar na mesma frequência que a deformação de forma senoidal em função do tempo, porém elas não estarão em fase gerando um ângulo de defasagem, exibindo comportamento viscoelástico linear. Primeiramente se fazem necessários ensaios de varredura de frequência e amplitude, nos quais as deformações sofridas são reversíveis (BRETAS e D'AVILA, 2005).

É possível correlacionar a frequência angular com a deformação através do módulo complexo de cisalhamento, G^* , o qual representa a relação entre o módulo de armazenamento G' (contribuição elástica ao armazenamento de energia associada em fase com a deformação) e o módulo de perda G'' (contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo associada a componente fora de fase com a deformação) (BRETAS e D'AVILA, 2005).

A viscosidade complexa do material é a relação entre a dissipação de energia em cada ciclo e o armazenamento de energia em cada ciclo, sendo expressa por (BRETAS, D'ÁVILA, 2005):

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad (\text{Eq. 13})$$

Fonte: (BRETAS, D'ÁVILA, 2005).

Onde η' é a contribuição viscosa e η'' é a contribuição elástica da solução polimérica fundida. η' e η'' são a correlação dos módulos de armazenamento e perda em função da frequência (ω). Dessa forma, quanto menor a frequência e a amplitude aplicadas durante o fluxo oscilatório, maior será a tendência de o polímero viscoelástico se comportar como um fluido newtoniano, pois tanto a tensão quanto a taxa de deformação serão pequenas (BRETAS, D'ÁVILA, 2005).

É possível fazer mais uma aproximação. Para a maioria dos polímeros fundidos a viscosidade em regime permanente de cisalhamento pode ser correlacionada com a viscosidade complexa através da relação conhecida como regra de Cox-Merz. Essa regra é utilizada para homopolímeros sem carga, e é expressa por (BRETAS, D'ÁVILA, 2005):

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|, \text{ quando } \dot{\gamma} = \omega \quad (\text{Eq. 14})$$

Fonte: (BRETAS, D'ÁVILA, 2005).

Aonde $\eta(\dot{\gamma})$ é a viscosidade em regime permanente de cisalhamento, η^* é a viscosidade complexa e ω é a frequência. Um exemplo de sua aplicação é o trabalho desenvolvido por Cruz e colaboradores (2013), no qual medidas reológicas foram utilizadas a fim de identificar os efeitos do processo de reciclagem e da presença de contaminante no polipropileno (PP). Neste estudo, foi possível obter o platô newtoniano para as medidas de viscosidade complexa em função da frequência, e então obter informações sobre a média da massa molar fazendo uso da regra de Cox-Merz, sabendo-se qual foi o processo que causou maior degradação no material (CRUZ *et al.*, 2013).

Nesta dissertação as medidas de viscosidade da poliamida 11 foram realizadas dentro da região de viscoelasticidade linear em regime oscilatório de pequena amplitude através da reometria de placas paralelas.

A maior vantagem da reologia de placas paralelas é a obtenção da caracterização reológica completa de um polímero, tornando esta técnica sensível a pequenas alterações de massa molar, distribuição de massa molar e ramificações nos polímeros (MEZGER, 2006), requer menor tempo de análise quando comparado com a cromatografia de permeação em gel (SCHARAMM, 2000), fornece informações quanto a cristalização primária, desenvolvimento microestrutural e sobre as propriedades macroscópicas em uma única análise (DEGRAEF, 2006).

Uma das limitações é que não é possível determinar as propriedades reológicas a médias e altas frequências, essa é uma característica dos processos de transformação industrial dos polímeros (MEZGER, 2006).

2.8. A correlação do índice de massa molar através da viscosidade inerente da reometria em regime oscilatório

A grande maioria dos estudos sobre as propriedades reológicas dos polímeros é fundamentada na viscosidade em taxa de cisalhamento zero (η_0) (CRUZ *et al.*, 2017). É sabido que a viscosidade de um polímero fundido na taxa de cisalhamento zero é proporcional à média ponderada da massa molar do polímero elevado a 3,4 (TATE e NARUSAWA, 1996).

Portanto, é possível supor que η_0 é praticamente igual a viscosidade em baixas taxas de cisalhamento ($0,1 \text{ s}^{-1}$). (TATE e NARUSAWA, 1996), e coincidem com os valores de viscosidade complexa em função da frequência (situações nas quais o cisalhamento estacionário orienta as moléculas) (ACQUARONE, 1997).

É por este motivo que quando são realizados testes reológicos em regime oscilatório com varredura de frequência, geralmente a regra de Cox-Merz (Eq. 14) é aplicada para correlacionar a viscosidade complexa (η^*) com a viscosidade em estado estacionário ($\eta(\dot{\gamma})$) e então obter informações sobre a massa molar. Essa relação empírica, afirma que a dependência da taxa de cisalhamento da viscosidade em estado estacionário é igual à dependência de frequência para a viscosidade viscoelástica linear. A regra de Cox-Merz também se mantém bem em taxas de cisalhamento mais altas (CRUZ *et al.*, 2013; MACOSKO, 1994).

Com base nos resultados de viscosidade em taxa de cisalhamento zero (η_0) é possível associar a viscosidade diretamente com a massa molar de acordo com equação de Mark-Howink-Sakurada (CRUZ *et al.*, 2013; BARNES, 2000):

$$\eta_0 = KM^a \quad \text{(Eq. 15)}$$

Fonte: (BARNES, 2000)

Onde M é a massa molar, K e a são constantes do polímero. Através dessa equação, é possível calcular a razão entre a massa molar da amostra requerida (M_1) e a amostra referência (M_2), M_1/M_2 . Com base nos resultados obtidos a partir da η_0 , e sendo a constante K igual para todas as amostras (do mesmo tipo de polímero que está sob análise), é possível igualar a Equação 15 como a razão entre as massas molares da seguinte maneira (CRUZ *et al.*, 2013):

$$\frac{\eta_{01} = KM_1^a}{\eta_{02} = KM_2^a} \quad (\text{Eq. 16})$$

Fonte: (CRUZ, 2013)

Finalmente, a razão da massa molar pode ser calculada através da Equação 17 (CRUZ *et al.*, 2013).

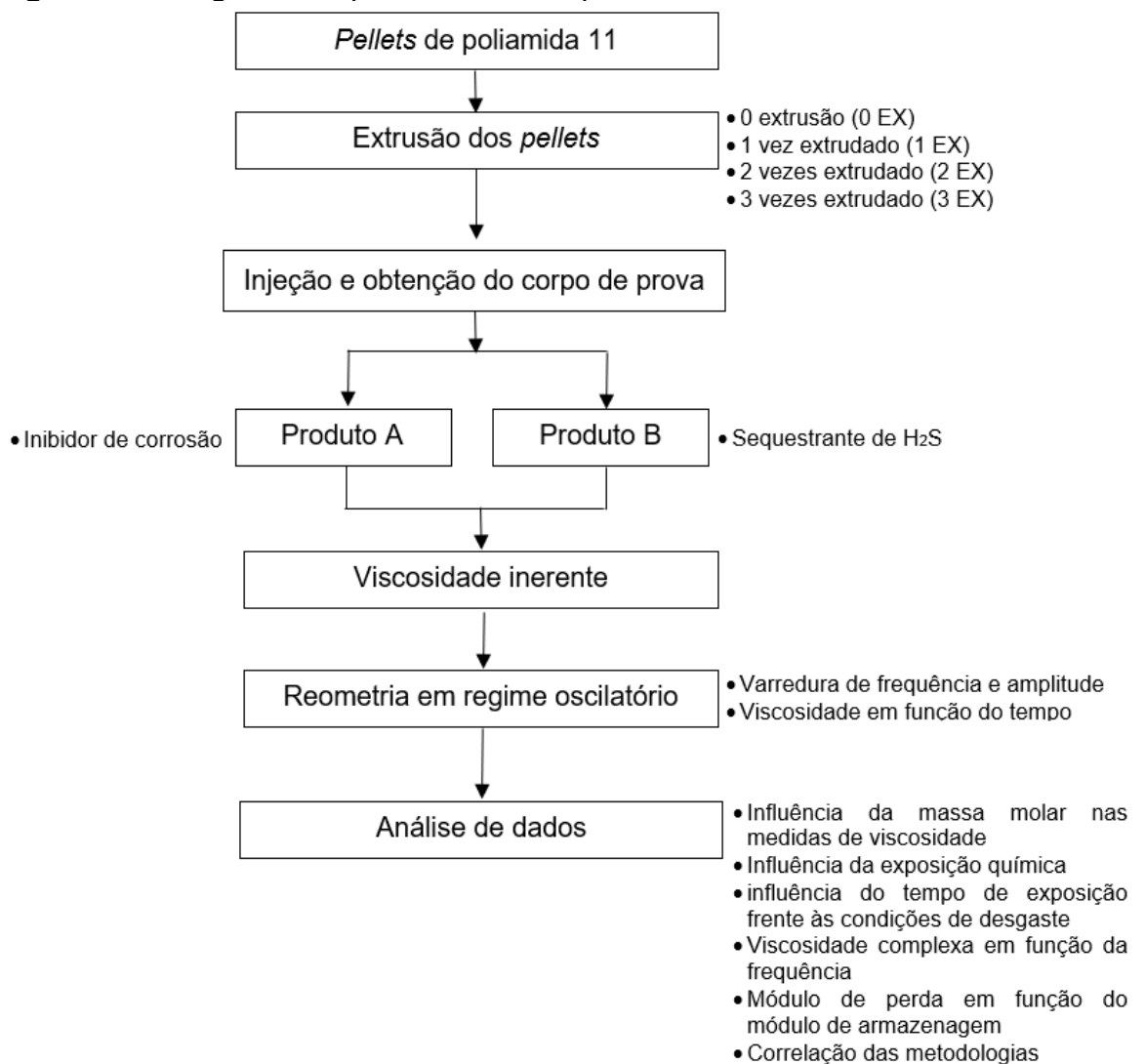
$$\frac{M_1}{M_2} = \sqrt[a]{\frac{\eta_{01}}{\eta_{02}}} \quad (\text{Eq. 17})$$

Fonte: (CRUZ, 2013)

3. METODOLOGIA

Neste estudo, em uma primeira etapa, a poliamida passou por três ciclos de extrusão com o intuito de gerar materiais com diferentes massas molares. Posteriormente, foram confeccionados corpos de prova injetados os quais foram submetidos a testes de degradação por contato químico. Através de medidas viscosimétricas e reológicas foram analisadas a influência do tempo de imersão, tipo de químico e variação da massa molar. A seguir está apresentado um diagrama esquemático das etapas do processo (Figura 3.1).

Figura 3.1: Diagrama do procedimento experimental.



3.1. Material

Foram utilizados *pellets* de poliamida 11 fabricados e fornecidos pela empresa *Arkema Innovative Chemistry* do tipo Rilsan® BESNO *grade* P40 TLO. De acordo com a FISPQ (ficha de informação de segurança de produto químico) fornecida pela *Arkema*, este tipo natural é projetado para extrusão. O *pellet* fornecido não possui plastificantes em sua composição. Apresenta ponto de fusão aproximadamente 182°C (determinado pela metodologia ISO 11357-1/-3), densidade de 1,05 g/cm³ (de acordo com método ISO 1183), absorção de água de 1,6% (de acordo com o método ISO 62) e índice de fluidez volumétrica de 3 cm³/10 min (determinado via ISO 1133) (CAMPUS, 1988).

O solvente utilizado na etapa de dissolução da PA 11 foi o *m*-Cresol 99% de pureza, do fabricante Sigma-Aldrich.

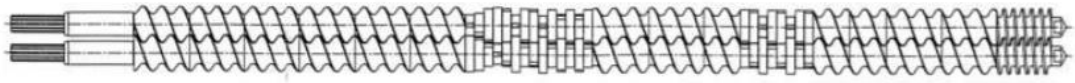
Dois diferentes produtos químicos da empresa Ecolab Química LTDA foram utilizados, o produto A (inibidor de corrosão a base de nafta, óleo diesel, butoxietanol e mercaptoetanol) e o produto B (sequestrante de H₂S a base de condensado aldólico e etanol).

3.2. Métodos

3.2.1. Processo por extrusão e injeção para obtenção de PA 11 com diferentes massas molares

Para o processamento por extrusão foi utilizado uma extrusora dupla rosca corotante do fabricante B&P *Process Equipment Systems*, modelo MP-19 disponível no do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Utilizou-se a temperatura de 190 °C na zona de alimentação e 210°C nas zonas de compressão e moldagem. A rotação da rosca foi de 100 rpm e a vazão do alimentador igual a 1,0 Kg/hora, resultando em um tempo médio de residência do polímero de 60 segundos entre a zona de alimentação e a saída da extrusora. A rosca possui L/D = 25, sendo o D = 19 mm. A figura 3.2.1 apresenta o perfil das roscas utilizadas.

FIGURA 3.2.1 – Ilustração do perfil de roscas utilizado durante a extrusão.



Fonte: OLIVEIRA, 2014.

A etapa de secagem antes do processamento por extrusão é importante, uma vez que em presença de umidade, a poliamida pode sofrer degradação hidrolítica, levando a uma redução na massa molar (DOMINGOS *et al.*, 2013; EL-MAZRY *et al.*, 2012; JACQUES *et al.*, 2002; MAÏZA *et al.*, 2019; Mazan *et al.*, 2015). Neste trabalho, a etapa de secagem não foi realizada, a fim de possibilitar reações de hidrólise e consequentemente variações na massa molar.

O material passou por 3 processamentos consecutivos. Inicialmente foram processados os *pellets* originais, enviados pelo fornecedor. Foram segregados alguns quilos desse material, e o restante do material foi submetido ao segundo processamento. Da mesma forma, segregou-se mais alguns quilos de PA 11 degradada, e o restante passou pelo terceiro processamento por extrusão, resultando em 3 diferentes poliamidas extrudadas (1 EX, 2 EX e 3 EX), e a poliamida original (0 EX), a qual não foi extrudada.

Na sequência, foi utilizada uma micro injetora *Xplore* IM12, do fabricante *Xplore*[®] disponível no Laboratório de Reologia e Processamento de Polímeros (Rheopol) da Universidade Federal do ABC (UFABC), para a injeção dos corpos de prova. Durante o procedimento de injeção, foi empregada força de 18 kN e o volume de injeção foi de 12 mL. A temperatura utilizada foi de 210°C. O molde selecionado para este trabalho foi o modelo “gravata” ou modelo tipo IV da ASTM D638. Sua espessura é de $3,2 \pm 0,4$ mm, o comprimento total é de aproximadamente 115 mm, sendo o comprimento da seção estreita de 33 mm e as larguras totais das extremidades são iguais a 19 mm. Empregou-se a mesma nomenclatura descrita anteriormente para os corpos de prova injetados (0 EX, 1 EX, 2 EX e 3 EX).

3.2.2. Imersão dos corpos de prova

Para o controle acurado da temperatura durante o teste de imersão, utilizou-se termo bloco de aquecimento com tampa e *rack* para acomodar frascos, do fabricante

LGI Scientific. Para controle da atmosfera, usou-se uma *glove box* de laboratório disponibilizados pela empresa Ecolab Química LTDA.

Foram utilizados dois produtos da Ecolab Química LTDA como meio químico degradante. O produto A (inibidor de corrosão a base de nafta, óleo diesel, butoxietanol e mercaptoetanol) e o produto B (sequestrante de H₂S a base de condensado aldólico e etanol). As características físico-químicas dos produtos A e B estão descritas na Tabela 3.2.2.1.

TABELA 3.2.2.1 - Características físico-químicas e composição dos produtos.

Características	Produto A	Produto B
pH (25°C)	4,6 (solução 50%)	5,0 (Solução 1%)
Densidade (20°C)	0,95 g/cm ³	1,13 g/cm ³
Viscosidade dinâmica (25°C)	17,5 mPa.s	55 mPa.s
Aparência	Líquido límpido âmbar	Líquido límpido incolor
Composição	Nafta, óleo diesel, butoxietanol e mercaptoetanol	Condensado aldólico e etanol
Uso	Inibidor de corrosão	Sequestrante de H ₂ S

Assim, os corpos de prova foram submetidos ao procedimento de imersão em produto químico. Este procedimento foi baseado na API 17TR2 e se resume em imergir completamente o corpo de prova em solução a 40°C em sistema fechado e com atmosfera inerte. O teste de imersão teve duração total de 90 dias, com retiradas intermediárias em 30 e 60 dias. Antes e após a imersão foi feito o registro fotográfico do corpo de prova.

3.2.3. Análise da degradação

A análise da degradação do material foi realizada por meio da determinação da viscosidade inerente e da reometria em regime oscilatório. Para as duas medidas as amostras foram previamente secas a 80°C por uma noite em estufa a vácuo (aproximadamente 12h).

Para a determinação da viscosidade empregou-se um micro viscosímetro *AMVN Anton Paar Automated micro-viscometer* do fabricante Anto Paar, disponível no Laboratório de Polímeros da Universidade Federal de São Carlos.

O procedimento foi baseado na norma API 17TR2. Pesou-se 0,05 g de poliamida 11, essa quantidade foi definida no volume de solvente a ser utilizado para garantir a concentração de $5 \pm 0,02 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. A pesagem aconteceu em menos de 2 minutos para evitar a absorção de umidade novamente pelo material. O polímero foi adicionado em 10 mL de solvente m-cresol e foi aquecido a 100°C por 60 minutos sob agitação. Para checar se a dissolução foi eficiente, uma análise visual foi feita. O teste foi conduzido em temperatura ambiente (25°C) e o ângulo da medida foi de 70°, capilar 1.8. Antes da medida da solução polimérica, 3 medidas foram realizadas com o solvente puro com concordância de 0,5%. Para a solução polimérica, as medidas foram feitas em duplicata, com solução nova a cada medida. Ao final das leituras das soluções poliméricas, foi feita mais uma análise do solvente puro a fim de comparar o tempo de fluxo.

Para determinar a massa correta do material foi considerado, as amostras pré-secas foram submetidas ao procedimento de determinação de extraíveis. Pesou-se 0,05 g de amostras pré secas. Essas amostras foram levadas a estufa por 90 minutos a 80°C em vácuo <0,1 mbar, em duplicata.

O resultado para viscosidade inerente foi obtido através da Equação 18.

$$VI \text{ (dL/g)} = \ln(t / t_0) \cdot 1/c \quad \text{(Eq. 18)}$$

Fonte: Adaptado de API 17TR2, 2003.

Aonde VI é a viscosidade inerente, t é o tempo de fluxo da solução polimérica, t_0 é o tempo de fluxo do solvente e c é a concentração da solução polimérica em g/dL.

A correção dos extraíveis foi obtida por:

$$VIC = VI \cdot (100 / (100 - \% \text{ extraíveis})) \quad \text{(Eq. 19)}$$

Fonte: Adaptado de API 17TR2, 2003.

Aonde VIC é a viscosidade inerente corrigida. A média dos valores obtidos para os extraíveis foi de 2,33%.

A massa molar (\overline{M}_v) foi calculada através da equação de Mark-Houwink-Sakurada (Eq. 8). Cabe ressaltar que, em sistemas bastante diluídos, como é o caso das condições definidas para esta dissertação (concentração de 0,5 g/dL), é possível fazer a aproximação da viscosidade intrínseca com a viscosidade inerente (CARRAHER JUNIOR, 2017; LAPASIN, PRICL, 1995; MANO, MENDES, 2004; OBERLERCHNER, POTTHAST, ROSENAU, 2015). Neste sentido, os valores de VIC foram utilizados para obtenção de \overline{M}_v .

Na equação MHS, para a poliamida 11, a 30°C e solvente *m*-cresol, a constante *a* tem o valor de 0,69 e a constante *K* tem o valor de $9,1 \cdot 10^{-4}$ g/dL (ZENG *et al.*, 2007). Esses valores foram utilizados em nossa pesquisa mesmo ela sendo realizada em 25°C, pois não há informação das constantes nessa temperatura. Além disso, o escopo do trabalho não contempla a determinação destas constantes. A utilização das constantes na temperatura de 30°C não invalida o ensaio, visto que é um estudo comparativo.

Por fim, os testes reológicos foram conduzidos em regime dinâmicos oscilatório de pequena amplitude de deformação, atendendo a região de viscoelasticidade linear. As propriedades reológicas obtidas foram o módulo de armazenamento G' , módulo de perda G'' e a viscosidade complexa (η^*) em função da frequência.

Os ensaios reológicos foram realizados empregando-se geometria de placas paralelas com diâmetro de 25mm e distância entre placas de 1mm, temperatura de 230°C, frequências de oscilação com variação entre 0,01 e 500 rad/s, foram inicialmente feitos testes para a determinação da região de visco elasticidade linear e obteve-se o valor de 1% para amplitude de deformação. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio. Essas condições foram definidas após o ensaio de varredura de frequência e varredura de amplitude. Para isso, o equipamento utilizado foi um reômetro de placas paralelas Anton Paar MCR 305, disponível no Laboratório de Polímeros da Universidade Federal de São Carlos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar o entendimento este capítulo será dividido em três etapas: (i) o reprocessamento para obtenção de PA 11 com diferentes massas molares, (ii) a influência da variação de massa molar, do contato químico e tempo de imersão na degradação da PA 11, e por fim (iii) a correlação entre viscosidade inerente e reometria em regime oscilatório.

4.1. Reprocessamento para obtenção de PA 11 com diferentes massas molares

Durante o procedimento de extrusão, foi possível observar que, a partir da terceira extrusão não foi possível obter um filamento ao final do processamento, devido a isso, optou-se por trabalhar com o material original e os submetidos a até três extrusões.

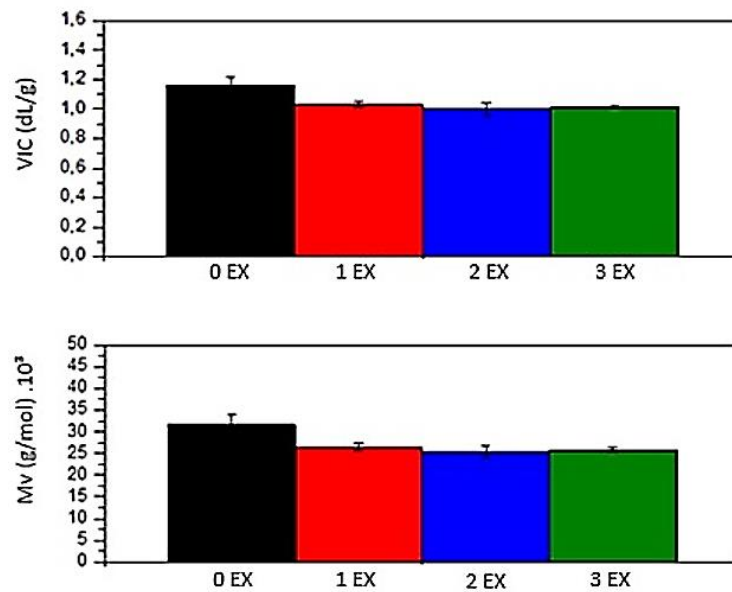
A etapa de secagem não foi conduzida uma vez que a intenção era provocar a degradação do material e obter poliamidas com diferentes massas molares. A Tabela 4.1.1 apresenta os valores médios de VIC, e conseqüentemente da massa molar, para as amostras analisadas

TABELA 4.1.1 - Valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica para as amostras submetidas ao processo de extrusão.

Amostras	VIC (dL/g)	Desvio Padrão VIC	$\overline{M}_v \cdot 10^3$ (g/mol)	Desvio Padrão \overline{M}_v
0 EX	1,16	±0,06	31,65	±2,21
1 EX	1,03	±0,02	26,51	±0,81
2 EX	1,00	±0,04	25,50	±1,30
3 EX	1,01	±0,01	25,86	±0,48

Para uma maior ilustração, os valores da Tabela 4.1.1 estão apresentados na Figura 4.1.2.

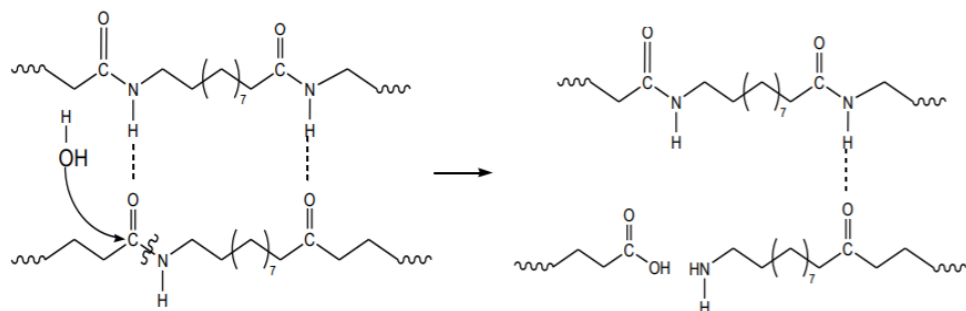
FIGURA 4.1.1 - Valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica para as amostras controle em função da quantidade de extrusões.



Na Figura 4.1.1 pode-se notar que quanto maior o número de extrusões, maior a tendência dos valores VIC e conseqüentemente de \overline{Mv} , serem menores. Essa diminuição da massa molar permite inferir que conforme aumenta-se o número deste procedimento, maior é a probabilidade de ocorrer degradação (devido a hidrólise, termooxidação, degradação mecânica, entre outros) e esta ser mais acentuada.

Na degradação hidrolítica o grupo amida (CONH) reage com a água (presente na matriz polimérica), causando a cisão da cadeia polimérica em um grupo ácido e um grupo amina (MAÏZA *et al.*, 2019). A Figura 4.1.2 ilustra a cisão da ligação entre o carbono da carbonila e o N do grupamento amida, resultando na redução da sua massa molar.

FIGURA 4.1.2 – Reação de hidrólise da poliamida 11.



Fonte: (DOMINGOS, 2013).

A degradação hidrolítica da cadeia polimérica durante o processo de extrusão também foi observada em outros estudos Ferreira, Fonseca e Saron (2011) identificaram que para o PET e suas blendas com PA, a massa molar dos materiais reduziu drasticamente pós etapa de extrusão, a qual foi associada a presença de umidade nos polímeros, possivelmente ocasionadas por problemas de secagem.

Neste trabalho, a ausência de secagem poderia intensificar as reações de hidrólise resultando em redução acentuada na massa molar. Entretanto, a queda da \overline{M}_v foi levemente sutil (Tabela 4.1.1), o que pode estar associado a reações de policondensação que ocorreram simultaneamente as reações de hidrólise durante o processo de extrusão. Segundo OLIVEIRA *et al.* (2005), essas reações podem ocorrer em estado fundido, resultando num aumento da massa molar.

Além disso, as reações de policondensação formam uma molécula de H₂O como subproduto (ZHANG *et al.*, 2001), o que poderia favorecer ainda mais a ocorrência de hidrólise, e conseqüentemente acentuar a queda da massa molar. Em outras palavras, enquanto a reação de policondensação aumenta a massa molar, ela também pode colaborar para que ocorra a hidrólise, que por sua vez diminui a massa molar.

Assim, os resultados obtidos indicam que ambos os processos (hidrólise e policondensação) ocorreram simultaneamente. Esta conclusão é baseada, além da pequena alteração da massa molar, no amarelecimento do corpo de prova (Figura 4.1.3) (KARSTENS, ROSSBACH, 1990; LÁNSKÁ *et al.*, 1999a), tendendo a uma coloração amarelada cada vez mais escura, conforme o aumento no número de reprocessamentos.

Figura 4.1.3 – Corpos de prova (em duplicata) de poliamida 11 injetados.



O amarelecimento está associado a uma maior quantidade de grupos cromóforos, incluindo hidroperóxidos, aldeídos ou ácidos carboxílicos, gerados através da cisão das ligações N-C ou C-C (YEBRA-RODRÍGUEZ, 2014), que se supõe serem os geradores da coloração amarela e, posteriormente, responsáveis pelo escurecimento das poliamidas (KARSTENS, ROSSBACH, 1990; LÁNSKÁ *et al.*, 1999a)

Além das reações de hidrólise, a termooxidação contribui significativamente para alterações desfavoráveis nas propriedades das poliamidas durante a degradação e envelhecimento do material. As poliamidas que contêm grupos terminais amina primários, como o caso da poliamida 11, apresentam um amarelecimento praticamente desde o início da oxidação, enquanto suas massas molares caem de forma bem mais lenta (ARNAUD, GARDETTE, LEMAIRE, 1991; KARSTENS, ROSSBACH, 1990; LÁNSKÁ *et al.*, 1999a).

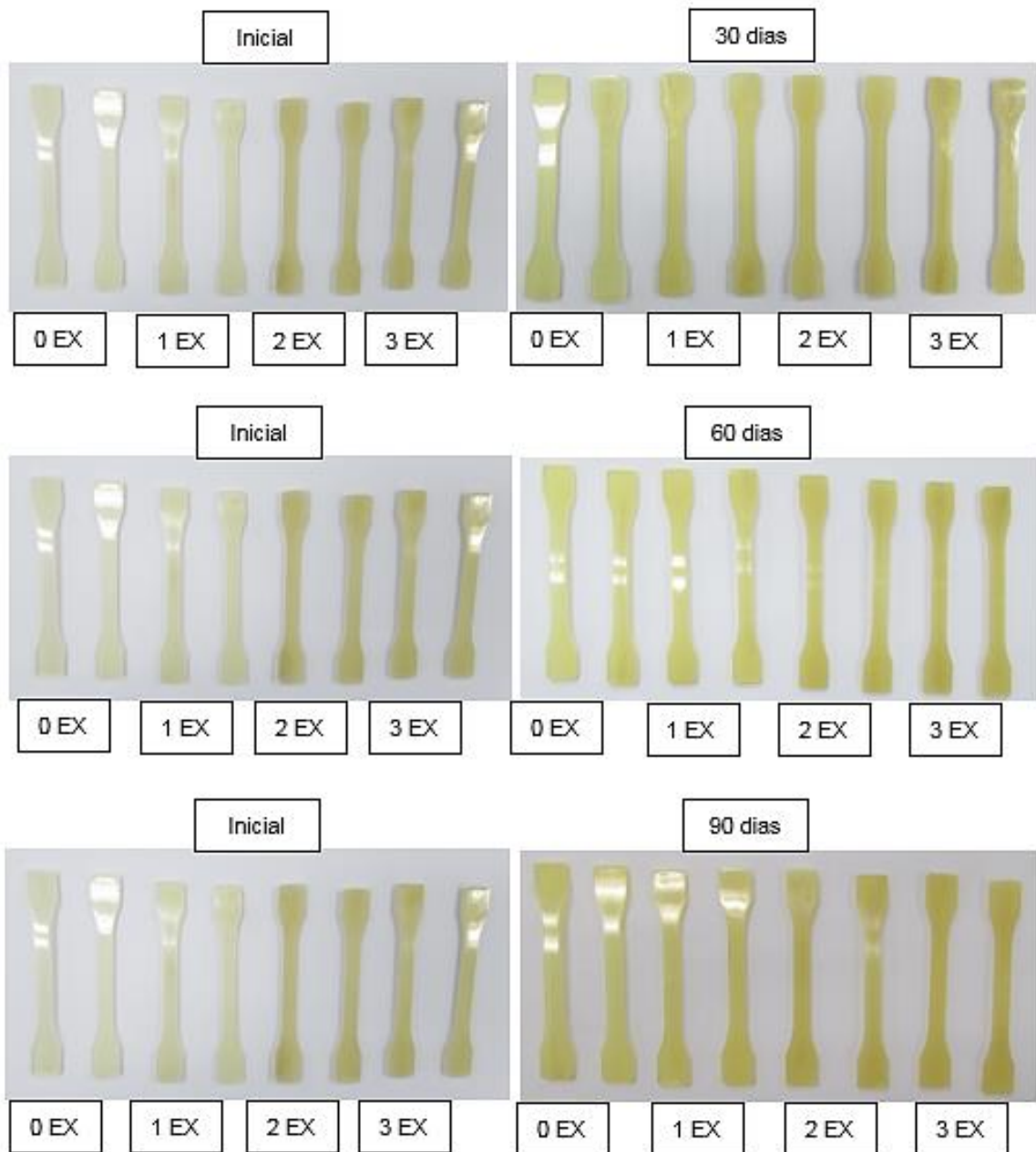
As ligações carbono-hidrogênio (presentes nos grupos metileno adjacentes ao nitrogênio do grupo amida, CONH₂) são consideradas as ligações mais fracas da molécula da PA 11, o que faz com que a maioria das reações de oxidação ocorram nesses carbonos (LÁNSKÁ *et al.*, 1999b).

Os processos de degradação das poliamidas são bastante complexos, visto a variedade de fenômenos que podem ocorrer devido a coexistência da cisão e da extensão das cadeias poliméricas (BOTELHO, OLIVEIRA, 2008).

4.2. Influência da variação de massa molar, do contato químico e do tempo de exposição

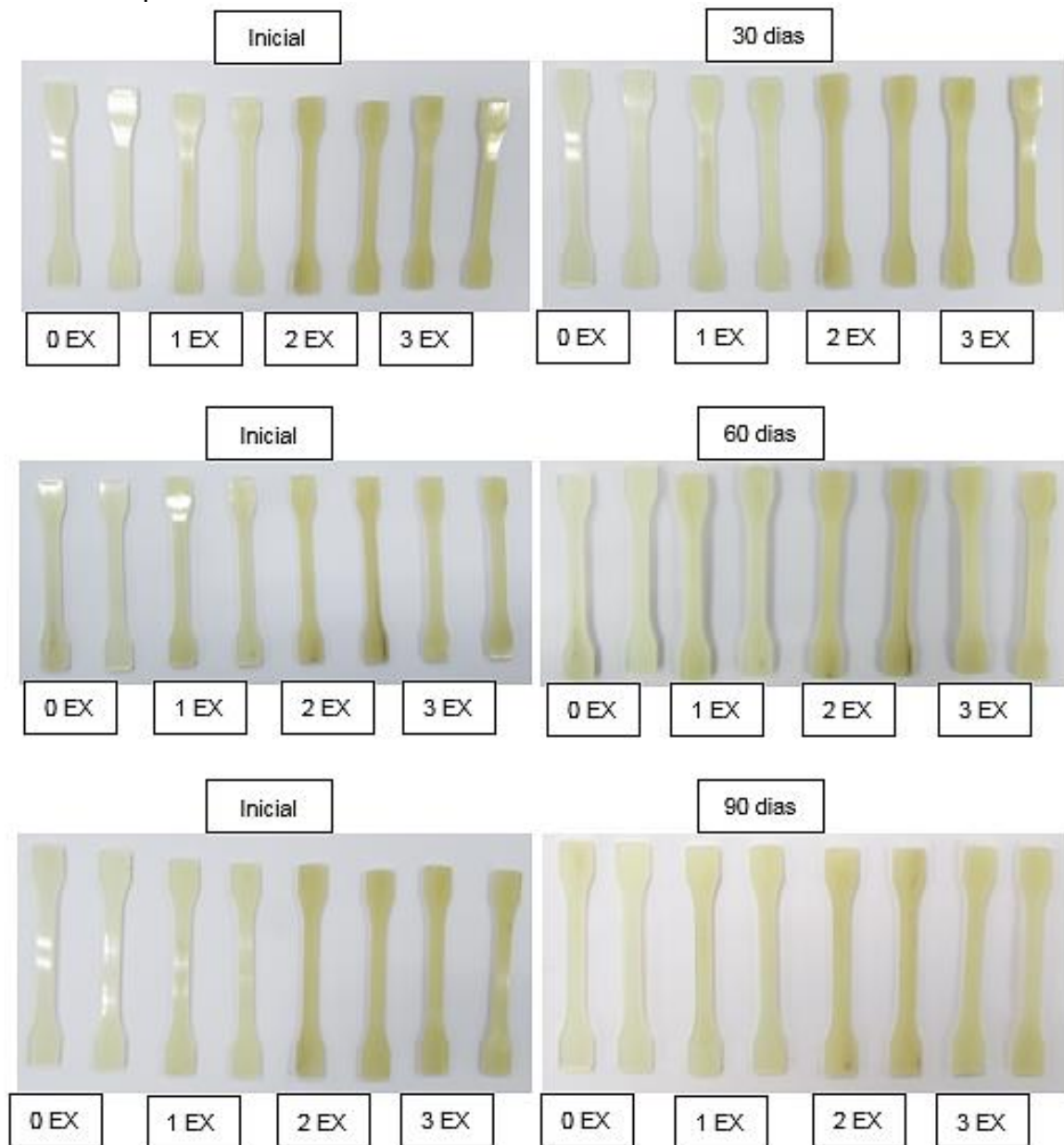
Nesta etapa do projeto, os corpos de prova foram imersos no produto A e B e analisados por 30, 60 e 90 dias. As Figuras 4.2.1 e 4.2.2 apresentam os corpos de prova imersos no produto A e B, respectivamente (0 EX, 1 EX, 2 EX e 3 EX).

FIGURA 4.2.1 - Aspecto visual dos corpos de prova antes e após o teste de imersão no produto A.



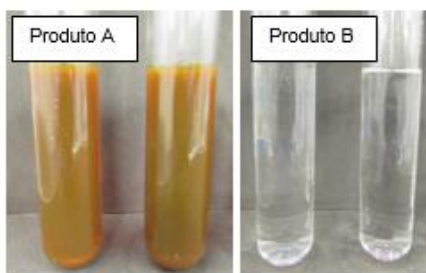
Observou-se uma alteração na coloração dos corpos de prova imersos no produto A. Já para os corpos de prova imersos no produto B, não foi observada alteração na coloração para os níveis de degradação (0 EX, 1 EX, 2 EX e 3 EX) nos períodos analisados (30, 60 e 90 dias (Figura 4.2.2)).

FIGURA 4.2.2 - Aspecto visual do corpo de prova antes e após o teste de imersão no produto B.



Isso provavelmente aconteceu pelo fato do produto B não apresentar pigmentação quando comparado ao produto A, como indicado na FIGURA 4.2.3.

FIGURA 4.2.3 – Aspecto visual do produto A e produto B.



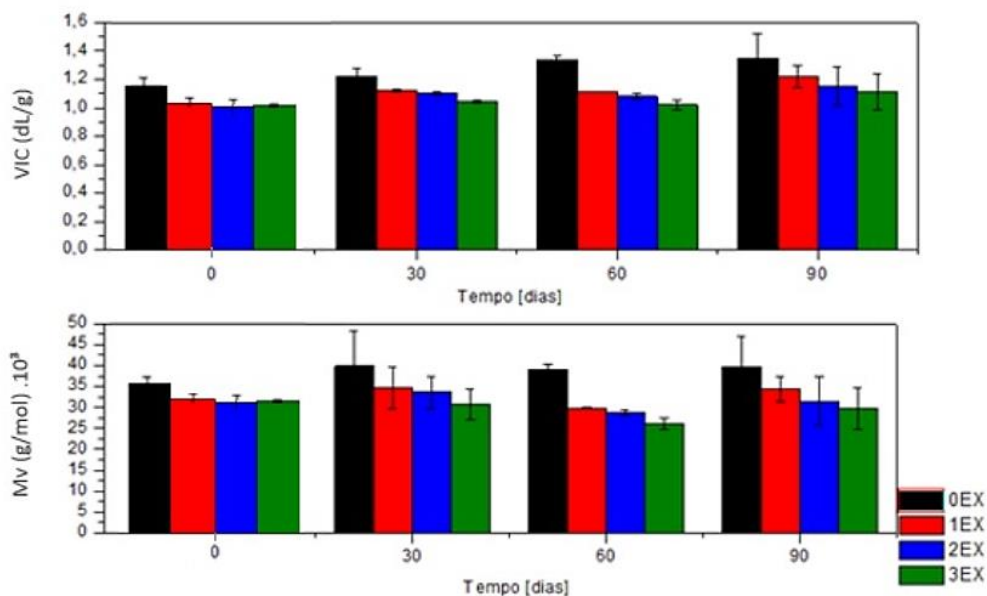
Analisou-se a absorção dos produtos A e B nos corpos de prova, através da pesagem antes e após a imersão. A diferença observada na massa foi de aproximadamente $\pm 0,02$ g para o produto A, indiferente do nível de degradação do corpo de prova. Não foi possível, somente com esse dado, fazer qualquer inferência quanto a quantidade de produto absorvido. A Tabela 4.2.2 apresenta os valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica em função do tempo de imersão no produto A para cada nível de degradação.

TABELA 4.2.2 - Valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica em função do tempo de imersão no produto A para cada nível de degradação.

Amostra	Tempo em Imersão (dias)	VIC (dL/g)	Desvio Padrão VIC	$\overline{Mv} \cdot 10^3$ (g/mol)	Desvio Padrão \overline{Mv}
0 EX	0	1,16	$\pm 0,06$	31,65	$\pm 2,21$
0 EX	30	1,22	$\pm 0,06$	34,00	$\pm 2,60$
0 EX	60	1,34	$\pm 0,03$	38,95	$\pm 1,18$
0 EX	90	1,35	$\pm 0,17$	39,73	$\pm 7,16$
1 EX	0	1,03	$\pm 0,02$	26,51	$\pm 0,81$
1 EX	30	1,12	$\pm 0,01$	30,11	$\pm 0,34$
1 EX	60	1,11	$\pm 0,00$	29,84	$\pm 0,09$
1 EX	90	1,22	$\pm 0,08$	34,27	$\pm 3,05$
2 EX	0	1,00	$\pm 0,04$	25,50	$\pm 1,30$
2 EX	30	1,10	$\pm 0,01$	29,27	$\pm 0,51$
2 EX	60	1,08	$\pm 0,02$	28,71	$\pm 0,60$
2 EX	90	1,15	$\pm 0,14$	31,50	$\pm 5,71$
3 EX	0	1,01	$\pm 0,01$	25,86	$\pm 0,48$
3 EX	30	1,04	$\pm 0,01$	26,93	$\pm 0,28$
3 EX	60	1,02	$\pm 0,03$	26,10	$\pm 1,24$
3 EX	90	1,11	$\pm 0,13$	29,80	$\pm 4,94$

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.2.2, comparando as amostras que passaram pela mesma quantidade de extrusões, os valores de \overline{M}_v aumentam em função da maior exposição ao meio químico degradante. No entanto, para um mesmo corpo de prova e diferentes quantidades de extrusões (Figura 4.2.4), os valores de \overline{M}_v foram menores conforme o material era mais extrudado, por exemplo, a variação em 90 dias de imersão, foi de 39,73 g/mol para a amostra 0 EX a 29,80 g/mol para a amostra 3 EX.

FIGURA 4.2.4 - Valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica em função do tempo de imersão no produto A para cada nível de degradação.



O aumento da massa molar, para os corpos de prova com a mesma quantidade de extrusões em função da maior exposição ao meio químico degradante, pode ser consequência da ocorrência de reações de condensação no estado sólido durante o processo de imersão química, pois a temperatura do teste de imersão está próxima da Tg da poliamida. Segundo Okamba-Diogo *et al.* (2015) essas reações podem acontecer no estado sólido, uma vez que os grupos terminais das poliamidas permanecem reativos, quando se tem temperaturas entre a Tg e a Tm, possibilitando a formação de novas reações de condensação intramoleculares. Essas reações também podem ser chamadas de pós condensação no estado sólido (SSP), e são favorecidas quando em atmosfera inerte (PAPASPYRUDES, VOUYIOUKA, 2009).

Além disso, outro fator que poderia influenciar na variação da massa molar da PA 11 são reações entre sua cadeia polimérica e o produto A. Este produto possui como principais componentes o óleo diesel, nafta, 2-butoxietanol, álcool 2-mercaptoetilo. No entanto, não são esperadas reações da PA 11 com o diesel e nem com a nafta nas condições do teste (40°C), e apesar da PA 11 apresentar baixa resistência a álcoois no geral, dependendo das condições pode inchar e até dissolver (EBNESAJJAD, WOISHNIS, 2012), não são esperadas reações entre estes.

Todavia, cabe ressaltar que, na literatura não foram encontradas reações de hidrólise em temperaturas menores do que 80°C (CHAUPART, SERPE, VERDU, 2003; DOMINGOS *et al.*, 2013; HOCKER *et al.*, 2014; HOCKER *et al.*, 2017; MANZAN *et al.*, 2015; MERDAS, THOMINETTE, VERDU, 2003).

De forma semelhante ao que foi discutido para o produto A, em relação a massa molar da PA 11, não foi possível concluir qual foi o impacto da variação de \overline{M}_v na quantidade de produto sorvido, pois a análise da massa do corpo de prova antes e após a imersão no produto B, resultou em uma diferença de apenas $\pm 0,03$ g absorvidos, tanto para a amostra menos reprocessada quanto para a amostra mais reprocessada. Não foi possível, somente com esse dado, fazer qualquer inferência quanto a quantidade de produto absorvido

Já para a degradação da PA 11 durante sua imersão no produto B, os fatores que tiveram maior impacto em sua variação também foram o tempo de contato com o produto químico e a composição do meio degradante. Isso pode ser observado através do comportamento dos valores de \overline{M}_v ilustrados na Tabela 4.2.3.

TABELA 4.2.3 - Valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica em função do tempo de imersão no produto B para cada nível de degradação.

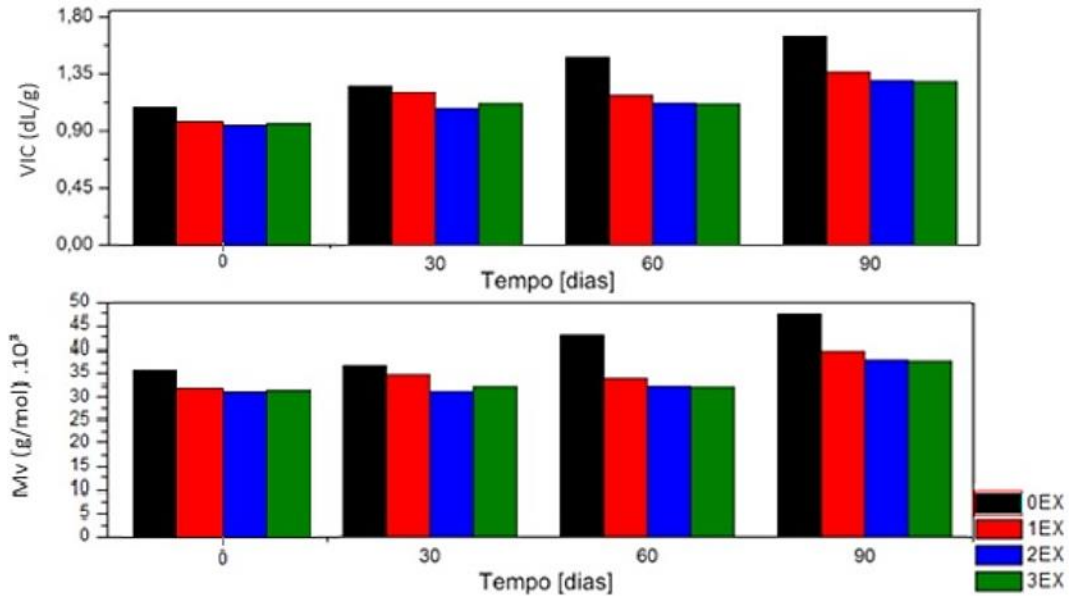
Processamento por Extrusão	Tempo em Imersão (dias)	VIC (dL/g)	$\overline{Mv} \cdot 10^3$ (g/mol)
0 EX	0	1,16	31,65
0 EX	30	1,32	38,09
0 EX	60	1,45	43,70
0 EX	90	1,53	47,43
1 EX	0	0,81	26,51
1 EX	30	1,28	36,44
1 EX	60	1,26	35,70
1 EX	90	1,38	40,71
2 EX	0	1,30	25,50
2 EX	30	1,20	33,14
2 EX	60	1,22	34,19
2 EX	90	1,34	39,13
3 EX	0	0,48	25,86
3 EX	30	1,22	34,07
3 EX	60	1,22	34,07
3 EX	90	1,34	38,93

De acordo com a Tabela 4.2.3, a poliamida 11 em imersão no produto B apresentou um comportamento semelhantemente ao ocorrido na sua imersão com o produto A.

Para os corpos de prova com a mesma quantidade de extrusões, os valores de \overline{Mv} aumentaram em função da maior exposição ao meio químico degradante (só que neste caso, não foi possível gerar as duplicatas).

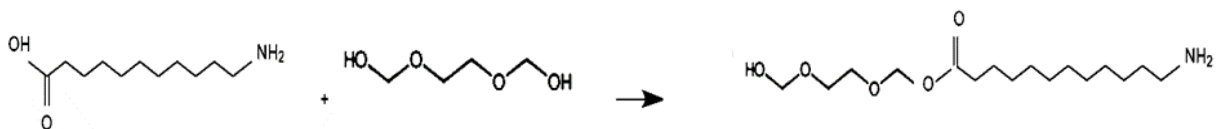
No entanto, para um mesmo corpo de provas e diferentes quantidades de extrusões (Figura 4.2.5), os valores de \overline{Mv} foram menores conforme o material era mais extrudado.

FIGURA 4.2.5 - Valores de viscosidade inerente corrigida e massa molar viscosimétrica em função do tempo de imersão no produto B para cada nível de degradação.



O principal componente do produto B é o 1,2-etanodilbis(oxi)bismetanol, considerando que o pH é levemente ácido (característica do produto), pode ocorrer uma reação de esterificação de Fischer onde o ácido carboxílico (monômero da poliamida 11) reage com o álcool produzindo éster e água. A carbonila do ácido carboxílico reage com a hidroxila do álcool e o produto da reação tem sua cadeia aumentada, conforme Figura 4.2.6.

FIGURA 4.2.6 - Reação de esterificação entre o monômero de formação da poliamida 11 e o álcool 1,2-etanodilbis(oxi)bismetanol.



O fato de a temperatura de ensaio ser próxima a temperatura de transição vítrea da poliamida, faz com que haja maior mobilidade das cadeias. Juntamente com o controle de atmosfera inerte que foi promovida no procedimento de imersão, o processo de pós condensação no estado sólido é favorecido (FILGUEIRAS *et al.*, 2015; KARAKATSANI; PAPASPYRIDES; VOUYIOUKA, 2005; STEINBORN-ROGULSKA; ROKICKI, 2013).

A seguir serão discutidos os resultados de reometria em regime oscilatório para os corpos de prova analisados nesta pesquisa. Os dados reológicos obtidos possibilitam analisar a viscosidade complexa em função da frequência de oscilação, e a distribuição da massa molar por meio dos gráficos de Cole-Cole.

Destaca-se que as amostras imersas no produto B apresentaram alteração em sua temperatura de fusão, o que fez com que não fosse possível avaliar este material frente às análises reológicas. Para realizar a análise, o perfil de temperatura teria que ser ajustado para novas condições, não sendo possível contrapor os dados do produto B com o produto A. O fator comparação seria perdido.

As Figuras 4.2.7 a 4.2.9 ilustram os resultados de viscosidade complexa em função da frequência angular obtidos para os corpos de prova imersos no produto A, para cada tempo de imersão. Observa-se que as amostras não apresentaram comportamento de fluido newtoniano na faixa de frequência analisada.

FIGURA 4.2.7 - Viscosidade complexa em função da frequência angular, após 30 dias de imersão no produto A para todos os níveis de degradação.

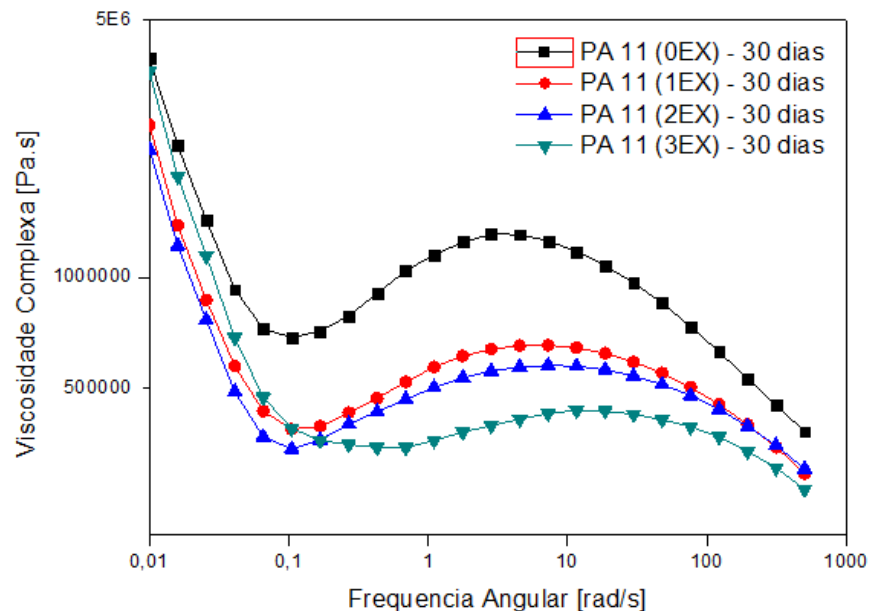


FIGURA 4.2.8 - Viscosidade complexa em função da frequência angular, após 60 dias de imersão no produto A para todos os níveis de degradação.

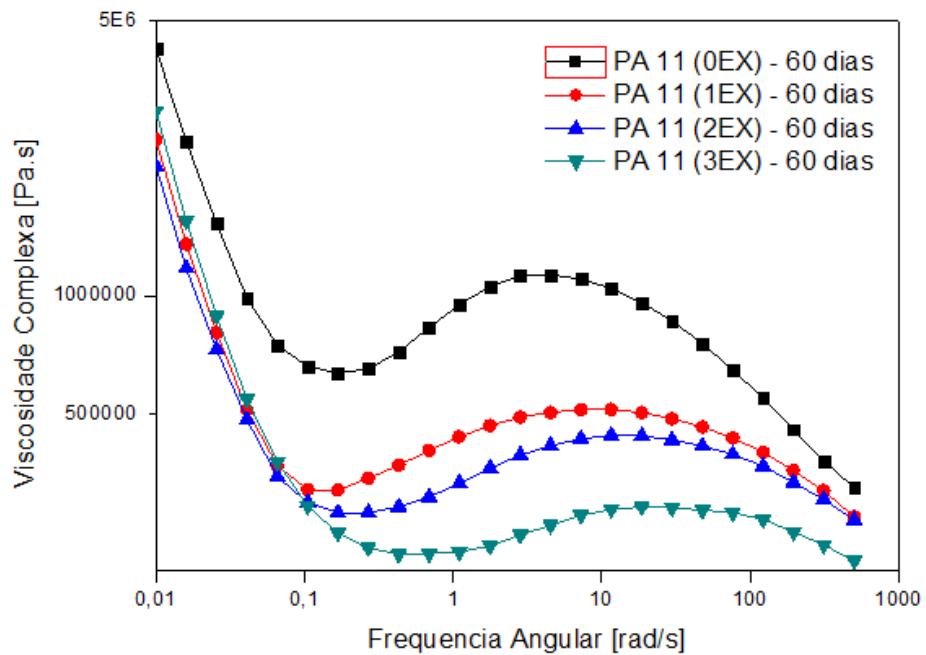
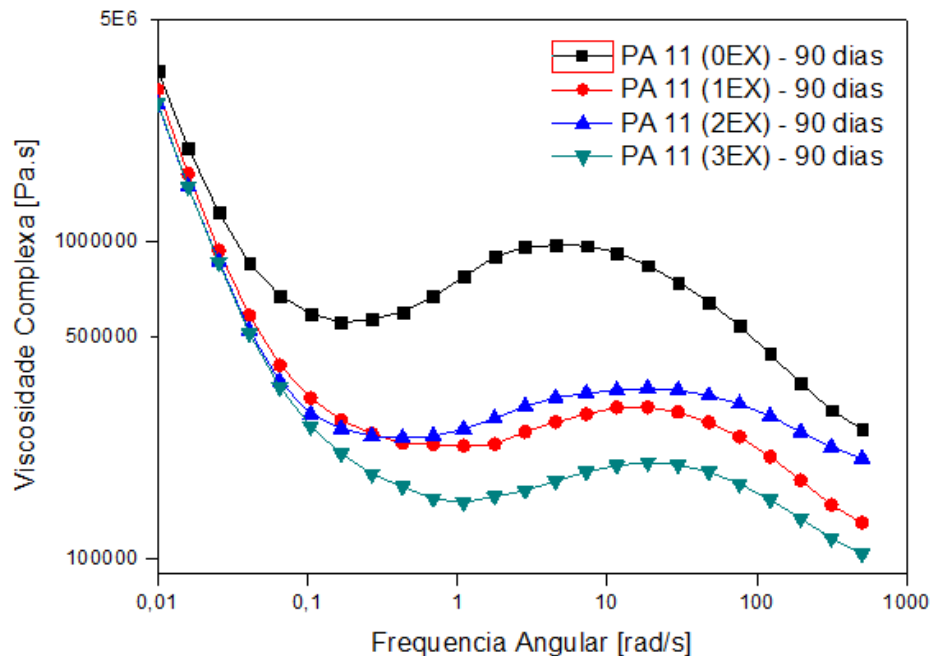


FIGURA 4.2.9 - Viscosidade complexa em função da frequência angular, após 90 dias de imersão no produto A para todos os níveis de degradação.



Observa-se em valores de menores frequências, uma redução e um posterior aumento na viscosidade complexa. Este aumento pode estar associado às reações

de policondensação, que podem ocorrer durante o ensaio em função da temperatura elevada, acima da temperatura de fusão (OLIVEIRA *et al.*, 2005).

A viscosidade complexa, avaliada em função da frequência angular para os diferentes níveis de extrusão, possibilita observar que quanto mais foi extrudada a amostra e maior o tempo de imersão em produto químico, menor foi o valor de viscosidade. Entretanto, para os corpos de prova que ficaram imersos por 90 dias no produto A, houve uma inversão nesse comportamento, ou seja, uma amostra mais extrudada (2 EX) apresentou maiores valores de viscosidade complexa do que a amostra menos reprocessada (1 EX).

Já para a curva de Cole-Cole, foram obtidas distribuições de massa molar semelhantes entre todos os níveis de extrusão, que podem ser observadas nas Figura 4.2.10. a 4.2.12.

FIGURA 4.2.10 - Gráfico de Cole-cole para as amostras de PA 11 pós imersão de 30 dias no produto A.

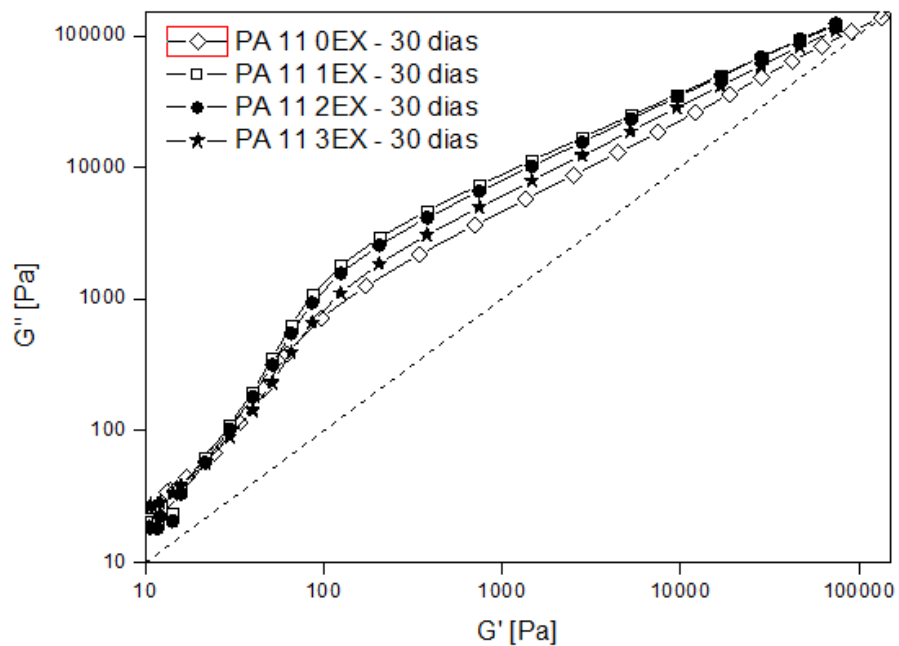


FIGURA 4.2.11 - Gráfico de Cole-cole para as amostras de PA 11 pós imersão de 60 dias no produto A.

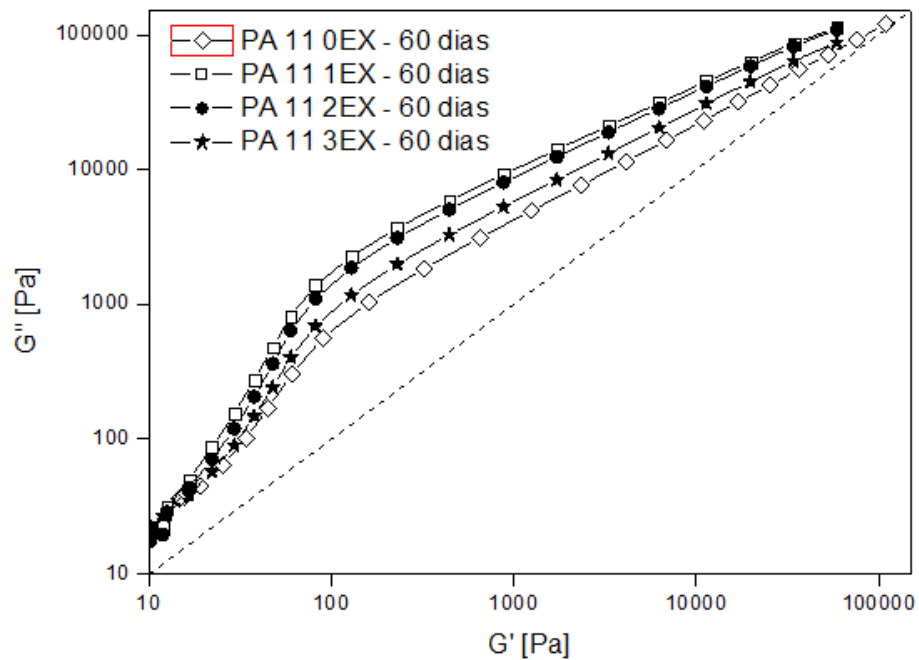
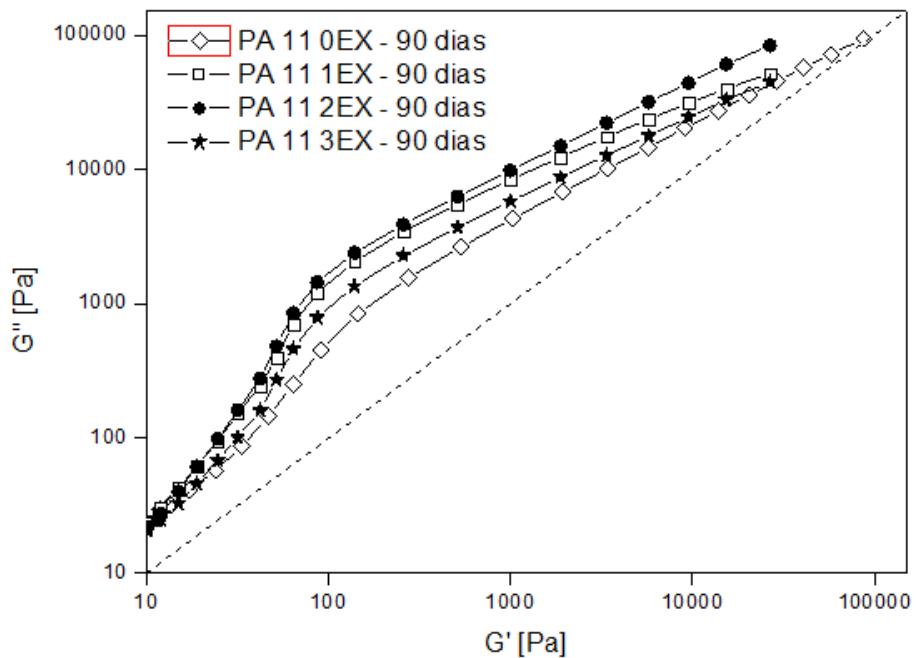


FIGURA 4.2.12 - Gráfico de Cole-cole para as amostras de PA 11 pós imersão de 90 dias no produto A.



A curva de Cole-Cole representa o módulo de perda (G'') versus o módulo de armazenamento (G'). O módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G''), são extremamente dependentes do tamanho da cadeia. A posição dos dados em relação à linha dos equimodulos ($G'' = G'$), é uma medida do grau de elasticidade do

polímero fundido. A inclinação da curva Cole-Cole está associada com a distribuição da massa molar, portanto, quanto maior a inclinação da curva, menor sua distribuição (CRUZ et al., 2017).

A curva de Cole-Cole é independente da massa molar, porém é dependente distribuição de massa molar, ou seja, da relação M_w/M_n (Massa molar ponderada média/Massa molar numérica média) e da ramificação da cadeia (CRUZ et al., 2017).

É possível observar, para todos os casos, dois comportamentos distintos, um comportamento em frequências menores e outro em frequências maiores. Em frequências menores, os valores de G' e G'' estão bastante próximos entre si e próximos da linha do equimódulo. Isso indica que os mecanismos de relaxamento são semelhantes nestas condições.

Com o aumento da frequência, é percebido um distanciamento das curvas. As amostras menos degradadas (0 EX) e mais degradadas (3 EX), apresentaram comportamentos mais próximos entre si, e as amostras 1 EX e 2 EX possuem as curvas mais distantes e comportamentos próximos entre si. Neste caso, esse resultado pode estar associado a diferentes mecanismos de relaxação, provavelmente devido a presença de segmentos moleculares de diferentes tamanhos. Para todas as amostras analisadas observa-se que ocorre um alargamento na distribuição de massa molar, uma vez que é observado para essas amostras um distanciamento no ponto de equimódulo. Este resultado fica ainda mais proeminente para as amostras que foram expostas a tempos de 90 dias no líquido de imersão.

4.3. Correlação entre viscosidade inerente e reometria em regime oscilatório

A regra de Cox-Merz não é reproduzida para testes dinâmicos ou situações aonde não se observa platô Newtoniano (para as medidas de viscosidade complexa em função da frequência angular) (CRUZ et al., 2013).

Uma alternativa é usar os dados de viscosidade em frequências variadas (teste em regime oscilatório) e usar a Equação 15, considerando o valor de β como semelhante à razão de massa molar da seguinte maneira (CRUZ et al., 2017):

$$\beta = \frac{\eta_1(\omega_1)}{\sqrt{\eta_2(\omega_1)}} \quad (\text{Eq. 20})$$

Fonte: (CRUZ, 2017)

Onde $[\eta_1(\omega_1)]$ e $[\eta_2(\omega_1)]$ são, respectivamente, as viscosidades complexas da amostra do polímero e da amostra controle. Da mesma forma, para os resultados obtidos por viscosidade inerente, os valores da viscosidade são determinados como massa molar média através da equação de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) (Eq. 8) (BARNES, 2000).

As Equações 16 e 17 também são aplicadas (descritas no item 2.8), considerando a relação entre a viscosidade inerente (da amostra do polímero e amostra controle) e a massa molar média viscosimétrica (CRUZ *et al.*, 2017).

A correlação do índice de massa molar a partir de amostras de polímero fundido e polímero em solução, se dá em função do valor de β . Quanto mais próximo de 1, maior é a indicação de que os valores obtidos de viscosidade complexa em frequências mais altas, acima da região do platô newtoniano, são próximos a viscosidade da taxa de cisalhamento zero (CRUZ *et al.*, 2017).

No caso dos resultados obtidos por VIC, para cada corpo de prova foram feitos os cálculos de M_1/M_2 segundo a Equação 20. Como, por meio das análises reológicas, a determinação de β em diferentes condições de faixa de frequência, é necessário identificar a região com maior linearidade dos resultados. O ponto a partir do qual o comportamento é linear, é considerado o valor de β referência. O valor de β referência é o valor que foi considerado na análise de correlação dos resultados. As Figuras 4.3.1 a 4.3.3 apresentam os resultados de β em função da frequência para as amostras.

FIGURA 4.3.1 – β em função da frequência angular para todos os níveis de degradação após 30 dias de imersão no produto A.

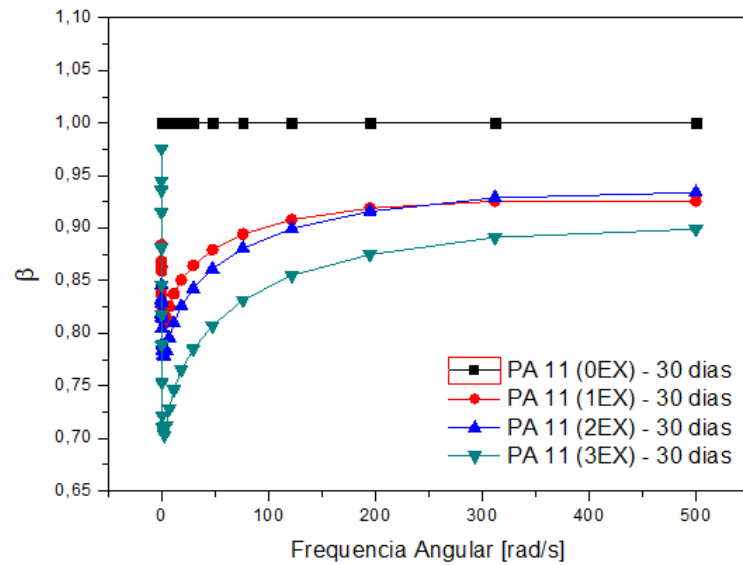


FIGURA 4.3.2 - β em função da frequência angular para todos os níveis de degradação após 60 dias de imersão no produto A.

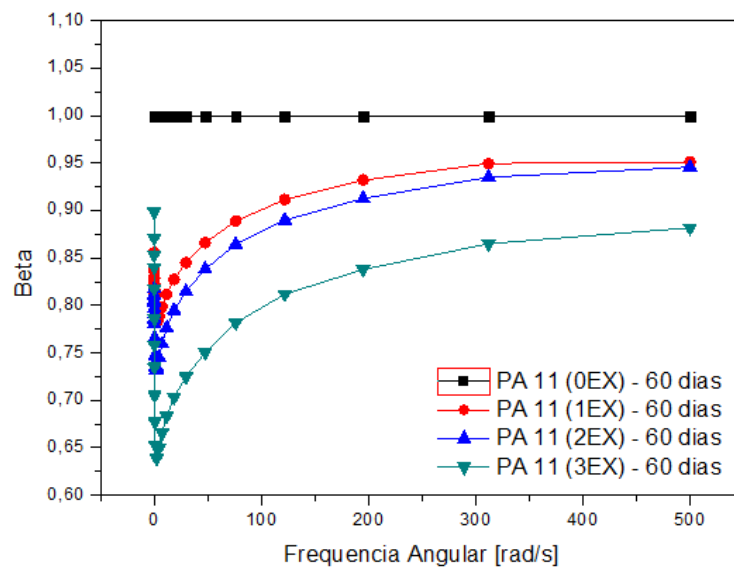
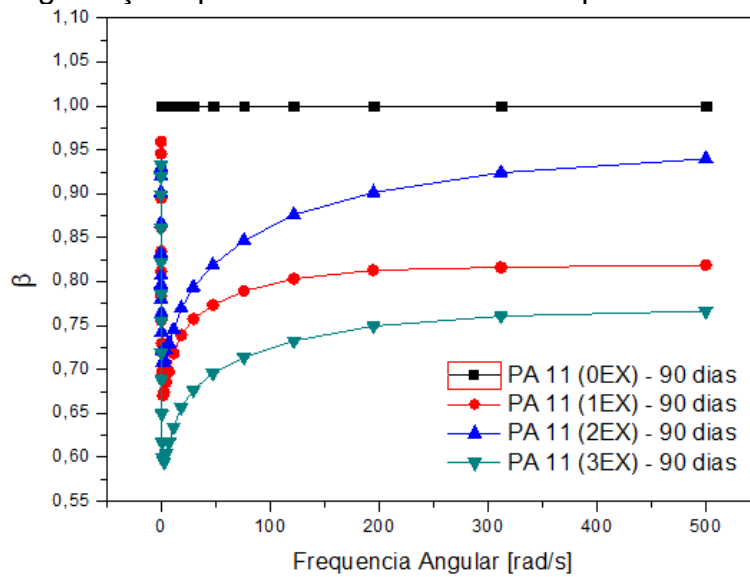


FIGURA 4.3.3 - Fator β em função da frequência angular para todos os níveis de degradação após 90 dias de imersão no produto A.



É possível observar que, para todos os casos, β se torna linear na frequência acima de 300 rad/s. A Tabela 4.3.1 apresenta os resultados de M_1/M_2 , η e \overline{M}_v .

TABELA 4.3.1 - Resultados obtidos a partir da viscosidade inerente corrigida e a partir da reologia para os corpos de prova imersos no produto A.

Nível de degradação	Tempo em Imersão (dias)	VIC (dL/g)	$\overline{M}_v \cdot 10^3$ (g/mol)	M_1/M_2^*	$\frac{M_1}{M_2}^{**}$
0EX	0	1,16	31,65	1,00	ND
1EX	0	1,03	26,51	0,97	ND
2EX	0	1,00	25,50	0,96	ND
3EX	0	1,01	25,86	0,96	ND
0EX	30	1,22	39,81	1,01	1,00
1EX	30	1,12	34,72	0,99	0,93
2EX	30	1,10	33,55	0,98	0,93
3EX	30	1,04	30,81	0,97	0,90
0EX	60	1,34	38,95	1,04	1,00
1EX	60	1,11	29,84	0,99	0,95
2EX	60	1,08	28,71	0,98	0,95
3EX	60	1,02	26,10	0,96	0,88
0EX	90	1,35	39,73	1,04	1,00
1EX	90	1,22	34,27	1,02	0,82
2EX	90	1,15	31,50	1,00	0,94
3EX	90	1,11	29,80	0,99	0,77

Legenda: ND = Não disponível

* Resultados obtidos através da viscosidade inerente

** Resultados obtidos através da reometria de placas paralelas

É possível observar uma tendência de acréscimo no valor de VIC ao longo dos tempos de imersão, para as amostras submetidas à mesma quantidade de reprocessamentos. Nesse sentido, espera-se que o índice M_1/M_2 obtido para as soluções diluídas também seja maior, o que está em concordância com os valores apresentados na Tabela 4.3.1.

Quando analisamos o índice M_1/M_2 obtido para o polímero fundido, o mesmo comportamento é observado nas amostras menos degradadas. Porém, para as amostras mais degradadas 3 EX, e com maiores tempos de imersão, M_1/M_2 esse valor decresce.

Já quando comparados os índices M_1/M_2 para os valores obtidos a partir da VIC e da reometria, é observado que M_1/M_2 apresentou boa correlação, variando dentro da mesma ordem de grandeza. Entretanto, é possível notar que as maiores alterações aconteceram para 90 dias, para as amostras mais degradadas, o que nos leva ao questionamento se essa variação seria ainda maior se aumentássemos a quantidade de extrusões e o tempo de imersão para a PA11.

Diante disso, podemos concluir que existe uma boa correlação entre os valores de M_1/M_2 obtidos por viscosidade em solução e por reometria especialmente para as amostras expostas a 30 e 60 dias. Entretanto, após 90 dias observa-se a perda na correlação para amostras mais degradadas.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que o processamento por extrusão resultou em poliamidas 11 com diferentes massas molares. O principal processo degradativo apontado nesta etapa foi a hidrólise, como consequência do conteúdo de água presente nos *pellets* e temperatura acima da T_m da PA 11. Também é possível que reações de policondensação tenham ocorrido nesse mesmo estágio. A coloração mais amarelada dos *pellets* ao longo do reprocessamento, foi associada a formação de grupos cromóforos resultantes dos processos degradativos

Os resultados de VIC e \overline{M}_v provaram quantitativamente que a massa molar diminui quanto maior o nível de degradação das amostras, e aumenta em função do tempo de imersão. O aumento da massa molar foi associado a reações de SSP e reações de esterificação de Fischer. O tempo de contato e o tipo do meio químico degradante demonstraram ter maior influência na degradação da PA 11. Pela análise da curva de Cole-Cole, observa-se que ocorre um alargamento na distribuição de massa molar, uma vez que é observado para essas amostras um distanciamento no ponto de equimódulo.

Por meio dos resultados obtidos foi possível mostrar a viabilidade do emprego da reometria em regime oscilatório como método para avaliar a degradação de poliamida 11 empregada em cabos umbilicais, como alternativa a medida de viscosidade inerente. Houve uma variação na ordem de grandeza entre o M_1/M_2 obtido a partir de testes reológicos e o M_1/M_2 obtido a partir da VIC, para as amostras mais degradadas e que foram submetidas a maior tempo de contato químico, por este motivo, definiu-se que a utilização da reometria é efetiva até 60 dias de imersão.

PRODUTO DO ESTUDO DA DISSERTAÇÃO

Este projeto de pesquisa verificou a correlação entre as medidas de viscosidade inerente com as medidas provenientes de ensaios reológicos em regime oscilatório. Essa correlação possibilita que a identificação da degradação da poliamida 11, através da massa molar, possa ser conduzida por análises de viscosidade complexa em função da frequência angular.

Atualmente, as medidas de viscosidade inerente são realizadas de laboratórios terceiros. Já as análises reológicas podem ser feitas dentro da estrutura da empresa Ecolab Química LTDA.

Além de que os ensaios reológicos fornecem uma análise mais completa, mais rápida e de menor custo para a empresa, o fato de que esta metodologia não gera resíduos tóxicos é um grande benefício desta proposta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACIERNO, S.; PUYVELDE, P. V. Rheological Behaviour of Polyamide 11 with varying Initial Moisture Content. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 97, n. 2, p. 666-670, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2011**. Rio de Janeiro, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 16 mai. 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2019**. Rio de Janeiro, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 16 abri. 2020.

API TECHNICAL REPORT 17TR2, **Technical report: The ageing of PA-11 in flexible pipes**, ed. American Petroleum Institute, Washington D. C. 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638-14**: Standard test method for tensile properties of plastics. Montgomery, 2014.

ACQUARONE, V. M. **Caracterização reológica de soluções de CMC: viscoelasticidade e influência de características da molécula**. Dissertação de Mestrado - Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

BALARIM, C. V. M. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliamida 11 / dióxido de titânio para aplicação na indústria petrolífera**. 2015. 127f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Universidade Federal De São Carlos, São Carlos, 2015.

BARNES, H. A. **A handbook of elementary rheology**. 1 Ed. Aberystwyth: University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.

BIMESTRE, B. H.; SARON, C. Chain Extension of Poly (Ethylene Terephthalate) by reactive Extrusion with Secondary Stabilizer. **Materials Research**. v. 15, n. 3, p. 467-472, 2012.

BISPO, F. J. S. **Análise técnico-econômica de um sistema submarino subsea to shore associado aos campos do pré sal**. 2016. 92f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Petróleo) - Escola politécnica - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

BOTELHO, G.; OLIVEIRA, M. J. Degradation of polyamide 11 in rotational moulding. **Polymer degradation and Stability**. v. 93, p. 139-146, 2008.

BRACIFORTI, M. C.; BARROS, R. M. Correlação entre orientação molecular, cristalinidade e permeabilidade de filmes biaxialmente orientados de polietileno linear de baixa densidade. **Matéria (Rio J.)**. v. 23, n. 1, 2018.

BRAZEL, C. S.; ROSEN, S. L. Polymer Solubility and Solutions *In*: BRAZEL, C. S.; ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**. 3 Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2012.

BRETAS, E. S; D'AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2 Ed. São Carlos: EDUFSCar. 2005.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto basico para tecnólogos e engenheiros**. 2 Ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CAMPUS. Computer Aided Material Preselection by Uniform Standards. Frankfurt, 1988. Site. Disponível em: <https://www.campusplastics.com/>. Acesso em: 15 Mai. 2020.

CARRAHER JUNIOR, C. E. **Introduction to Polymer Chemistry**. 4 Ed. Boca Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2017.

CARRAHER JUNIOR, C. E. Molecular Weight of Polymer. *In*: CARRAHER JUNIOR, C. E. **Introduction to Polymer Chemistry**. 4 Ed. Boca Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2017.

CHANG, T. Polymer Characterization by Interaction Chromatography. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. v. 43, n. 13, p. 1591-1607, 2005.

CHAUPART, N.; SERPE, N.; VERDU, J. Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis. *Polymer*. v. 39 n. 6-7, p. 1375-1380, 1998.

CORREIA, R. P. **Contribuições ao projeto de cabos umbilicais e tubos flexíveis: ferramentas de CAD e modelo de macro elementos**. 2013. Tese de doutorado (Engenharia de controle e automação mecânica) – Escola Politecnica – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

COSTI, F. **Metodologia numérica aplicada a viscoelasticidade em polímeros**. 2006. 138f. Dissertação de mestrado (Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2006.

CRUZ, S. A.; GARCIA, P. S.; SCURACCHIO, C. H. Effect of residual contaminants and of different types of extrusion process on the rheological properties of the post-consumer polypropylene. **Polymer testing**. v. 32, 2013.

CRUZ, S. A.; GARCIA, P.S; NERIN, C. Comparison of Different Extrusion Processes for Cleaning the Recycled Polypropylene Removing Volatile and Non-volatile Contaminants, *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.* v. 30, p. 37-53, 2014.

CRUZ, S. A.; SCURACCHIO, L. B.; OLIVEIRA, É. C. The use of melt rheology and solution viscometry for degradation study of post-consumer poly(ethylene terephthalate): The effects of the contaminants, reprocessing and solid state polymerization. **Polymer testing**. v. 60, n. 6, 2017.

CRUZ, S.A.; ZANIN, M. Evaluation and identification of degradative processes in postconsumer recycled high-density polyethylene, **Polymer degradation and Stability**. v. 80, p. 31-37, 2003.

DAMIANI, R. A. **Estudo do efeito de parâmetros de processamento por injeção nas propriedades mecânicas do nanocompósito de poliamida/fibra de vidro/montmorilonita**. 2013. 145f. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Catarinense, Criciúma, 2013.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2 Ed. São Paulo: Chemkeys, 2008.

DOMINGOS, E. **Utilização de técnicas espectroscópicas e análise térmica no monitoramento da degradação da poliamida 11 utilizada em dutos flexíveis**. 2011. 98f. Dissertação de Mestrado (Programa de PósGraduação em Química) - Centro de Ciências Exatas-Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

DOMINGOS, E.; PEREIRA, T. M. C.; CASTRO, E. V. R.; ROMÃO, W.; SENA, G. L.; GUIMARÃES, R. C. L. Monitorando a degradação da poliamida 11 (pa-11) via espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de fourier (FTIR). **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n.1, p.37-41, 2013.

DORNA, M. Z. **Estudo da degradação da poliamida 11 pela técnica de índice de fluidez (MFI)**. 2016. 72f. Monografia (Departamento de Metalurgia e Materiais) - Escola Politécnica - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

EBNESAJJAD, S.; WOISHNIS, W. A. Chemical resistance of thermoplastics. **Plastics design library**, v. 2, p. 1797-1812, 2012.

EL-MAZRY, C.; CORREC, O.; COLIN, X. A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 6, p. 1049-1059, 2012.

FARIAS, T. M.; CARDOZO, N. S. M.; SECCHI, A. R. Determinação da distribuição de massa molar de polímeros por reometria. *In*: SEMINÁRIO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA, 7., 2008, Porto Alegre. **Anais [...]**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

FERREIRA, C. T.; FONSECA, J. B.; SARON, C. Reciclagem de rejeitos de poli(tereftalato de etileno) (PET) e de poliamida (PA) por meio de extrusão reativa para a preparação de blendas. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 118-122, 2011.

FILGUEIRAS, V.; VOUYIOUKA, S. N.; KONSTANTAKOPOULOU, M. O.; BOUSSIA, A. C.; PAPASPYRIDES, C. D.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Modeling of polyamide 66

solid state polymerization: drawing a chemical reaction scheme. **Macromolecular reaction engineering**. v. 9, n. 2, 2015.

FLORENZANO, F. H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 18, n. 2, p. 100-105, 2008.

GIJSMAN, P. Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service. **E-Polymers**. v. 065, p. 1-34, 2008.

GRAEF, V. D.; DEWETTINCK, K.; VERBEKEN, D.; FOUBERT, I. Rheological behavior of crystallizing palm oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**. v. 108, n. 10, p. 864-870, 2006.

GUEDES, S. L. T. **Aplicação da Análise de Riscos nas Fases de Projeto de Sistemas Submarinos de Produção de Petróleo**. 1998. 129p. Dissertação de Mestrado (Engenharia Oceânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

GUTTNER, W. C. **Modelo Tridimensional em Elementos Finitos para a Análise de Cabo Umbilical STU Submetido ao Carregamento de Crushing**. 2016. 141p. Dissertação de Mestrado (Departamento de Engenharia Naval e Oceânica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

HAN, C. D. **Rheology and Processing of Polymeric Materials**. 1 Ed. New York: Oxford, 2007.

HOCHSTETTER, G.; AMOUROUX, N.; HUGON, L.; DANG, P.; WERTH, M. Polyamide 11 in Offshore conditions, Hydrolytical ageing, Mechanical behaviour in flexible pipes. *In*: 26th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering - OMAE2007-29645, 3., 2007, San Diego. **Anais [...]**. San Diego: ASME, 2007.

HOCKER, S.; RHUDY, A. K.; GINSBURG, G.; KRANBUEHL, D. E. Polyamide hydrolysis accelerated by small weak organic acids. **Polymer**. v. 55, n. 20, p. 5057-5064, 2014.

HOCKER, S. J. A.; DICKINSON, L. R.; HUDSON-SMITH, N. V.; KOMATSU, C. H.; KRANBUEHL, D. E.; SCHNIEPP, H. C.; SMITH, P. T. Graphene oxide reduces the hydrolytic degradation in polyamide-11. **Polymer**. v. 126, p. 248-258, 2017.

HUDSON, N.; MACDONALD, W. A.; NEILSON, A.; RICHARDS, R. W.; SHERRINGTON, D. C. Synthesis, and characterization of nonlinear PETs produced via a balance of branching and end capping. **Macromolecules**. v. 33, p. 9255–9261, 2000.

HU, G. S.; WANG, B. B.; GAO, F. Z. Investigation on the rheological behavior of nylon 6/11. **Materials Science and Engineering**. v. 226, n. 1-2, p. 263-265, 2006.

IBP-UFRJ. Custos e benefícios da atual política de conteúdo local. Texto para discussão. 2016.

JACQUES, B.; WERTH, M.; MERDAS, I.; THOMINETTE, F.; VERDU, J. Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. **Polymer**, v. 43, n. 24, p. 6439-6447, 2002.

JARIYAVIDYANONT, K.; WILLIAMS, J. L.; RHOADES, A. M.; KUHNERT, I.; FOCKE, W.; ANDROSCH, R. Crystallization of polyamide 11 during injection molding. **Polymer Engineering & science**. v. 58, n. 7, p. 1053-1061, 2017.

KARSTENS, T.; ROSSBACH, V. Thermo-oxidative degradation of polyamide 6 and polyamide 6,6 structure of UV/VIS-active chromophores. **Macromolecular Chemistry and Physics**. v. 191, n. 4, p. 757-771, 1990.

KOHAN, M. I. **Nylon Plastics Handbook**. 1 Ed. New York: Hanser, 1995.

LADIK, J. J., The effect of rotations around all 11 single bonds in the unit cell of náilon-11 on the free energy of a disordered chain. **Journal of molecular structure**. v. 547, n. 1-3, p. 13-16, 2001.

LÁNSKÁ, B. Oxidizability of lactams and lactam-based polyamides. **Die Angewundte Mukromolekulare Chemie**. v. 252, p. 139-151, 1997.

LÁNSKÁ, B.; DOSKOCILAVÁ, D.; MATISOVÁ-RYCHLÁ.; PUFFR, R.; RYCHLÝ, J. Thermooxidation of lactam-based polyamides with amino end-groups. Thermooxidation of hexano-6-lactam and decomposition of 6—hydroperoxyhexano-6-lactam in the presence of primary amines. **Polymer degradation and stability**. v. 63, n. 3, p. 469-479, 1999a.

LÁNSKÁ, B.; DOSKOCILAVÁ, D.; MATISOVÁ-RYCHLÁ.; RYCHLÝ, J. Chemiluminescence of polyamides II. Luminescence accompanying thermooxidation of lactam-based polyamides related to the content of end-groups of molecules. **Polymer degradation and stability**. v. 66, n. 3, p. 433-444, 1999b.

LAPASIN, R; PRICL, S. **Rheology of industrial polysaccharides: Ththeory and applications**. 1 Ed. Trieste: Springer-science+business media, B.V., 1995.

LEMAIRE, J.; ARNAUD, R.; GARDETTE, J. Low temperature thermo-oxidation of thermoplastics in the solid state. **Polymer Degradation and Stability**. v. 33, n. 2, p. 277-94, 1991.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Introdução ao comportamento de soluções de polímeros. *In*: LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1 Ed. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001.

MACOSKO, C. W. **Rheology Principles, measurements and applications**. 1 Ed. Canadá: Wiley-VCH, 1994.

MAÏZA, S.; LEFEBVRE, X.; BRUSSELLE-DUPEND, N.; KLOPFER, M. H.; CANGÉMI, L.; CASTAGNET, S.; GRANDIDIER, J. C. Physicochemical and mechanical degradation of polyamide 11 induced by hydrolysis and thermal aging. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 136, n. 23, 2019.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. O peso molecular e as propriedades dos polímeros. In: MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2 Ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA. 2004. p. 24-33.

MAZAN, T.; BERGGREN, R.; JORGENSEN, J. K.; ECHTERMEYER, A. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 132, n. 20, 2015.

MARK, H. F. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. 3 Ed. Hoboken: Wiley-Blackwell, 2004.

MAYS, J. W.; HADJICHRISTIDIS, N. Polymer Characterization using dilute solution viscometry. In: BARTH, J.; MAYS, W. **Modern Methods of Polymer Characterization**. 1 Ed. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1991.

MCKEEN, L. W. **The effect of temperature and other factors on plastics and elastomers**. 3 Ed. Norwich: William Andrew, 2014.

MERDAS, I.; THOMINETTE, F.; VERDU, F. Hydrolytic aging of polyamide 11 - Effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis. **Polymer Degradation and Stability**. v. 79, n. 3, p. 419-425, 2003.

MEZGER, T. G., **The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers**. 2 Ed. Hannover: Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006.

MILLER-CHOU, B. A.; KOENIG, J. L. A review of polymer dissolution. **Progress in Polymer Science**. v. 28, n. 8, p. 1223-1270, 2003.

MORAIS, J. M. O. **Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore**. 1 Ed. Brasília: Ipea - Petrobras, 2013.

MORAIS, J. M. O. **Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore**. 1 Ed. Brasília: Ipea - Petrobras, 2013.

NOGUCHI A. **Estudo de um sistema de controle para um manifold submarino de injeção**. 2014. 86f. Monografia de Especialização (Programa de Especialização em Automação Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

OBERLERCHNER, J. T.; ROSENAU, T.; POTTHAST, A. Overview of Methods for the Direct Molar Mass Determination of Cellulose. **Molecules**. v. 20, n. 6, p. 10313-10341, 2015.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4 Ed. New Jersey: John Wiley & Sons-Interscience, 2004.

OKAMBA-DIOGO, O.; RICHAUD, E.; VERDU, J.; FERNAGUT, F.; GUILMENT, J.; FAYOLLE, B. Investigation of polyamide 11 embrittlement during oxidative degradation. **Polymer**. v. 82, p. 49-56, 2016.

OKAMBA-DIOGO, O.; RICHAUD, E.; VERDU, J.; FERNAGUT, F.; GUILMENT, J.; FAYOLLE, B. Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation. **Polymer degradation and Stability**. v. 108, n. 9, p. 123-132, 2014.

OKAMBA-DIOGO, O.; RICHAUD, E.; VERDU, J.; FERNAGUT, F.; GUILMENT, J.; FAYOLLE, B. Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation – Kinetic modeling. **Polymer degradation and stability**. v. 120, p. 76-87, 2015.

OLIVEIRA, J. A.; SOUZA, D. F. S.; VIEIRA, R. C.; BISCAIA JUNIOR, E. C.; PINTO, J. C. Estudo das condições ótimas para um processo semibatelada de policondensação e estado fundido do poli(tereftalato de etileno) (PET). *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 8., 2005, Águas de Lindóia. **Anais** [...]. Águas de Lindóia: Associação brasileira de polímeros, 2005.

OLIVEIRA, R. A. **Simulação de escoamento multicamadas de polímeros viscoelásticos à base de poli (etileno tereftalato)**. 1996. 170f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

OLIVEIRA, A. D. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos de blendas de PA6/AES compatibilizadas com copolímero acrílico**. 2014. 231 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2014.

QUEIROZ, H.; AZEVEDO JUNIOR, G. M.; BENTES, F. M.; NÓBREGA, M. J. R.; FATTORILLO, F. Sistemas marítimos de produção de petróleo: um exemplo de interdisciplinaridade do ciclo básico das engenharias. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.5, n.9, p.17157-17168, 2019.

PAPASPYRIDES, C. D., VOUYIOUKA, S. N. **Fundamentals of solid state polymerization**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

ROMÃO, W.; CASTRO, E. V. R.; SILVA FILHO, E. A.; GUIMARÃES, R. C. L.; SILVA, A. L. N.; TEIXEIRA, S. C. S.; PAOLI, M. A.; SENA, G. L. Ageing of polyamide 11 used in the manufacture of flexible piping. **Journal of Applied Polymer Science**, v.114, n.3, p.1777-1783, 2009.

SANT'ANNA, T. **Estudo da influência do envelhecimento nas propriedades da PA-12**. 2015. 48f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.

SANTOS, C. R. **Propriedades reológicas e mecânicas de compósitos e nanocompositos poliamida 12 e montmorilonita**. 2014. 100f. Dissertação de mestrado (Engenharia de Materiais) – Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.

SAMUEL, J. A.; HUDSON-SMITH, N. V.; SMITH, P. T.; KOMATSU, C. H.; DICKINSON, L. R.; SCHNIEPP, H. C.; KRANBUEHL, D. E. Graphene oxide reduces the hydrolytic degradation in polyamide 11. **Polymer**. v. 126, p. 248-259, 2017.

SASTRY, N. V.; DAVE, P. N.; VALAND, M. K. Dilute solution behavior of polyacrylamides in aqueous media. **European Polymer Journal**, v. 35, n. 3, p. 517–525, 1999.

SCHARAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. 2 Ed. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH, 2000.

SCHMIDT, D. M. **Avaliação da degradação da barreira de vedação de um duto flexível retirado de operação**. 2018. 67f. Dissertação de mestrado (Engenharia de Minas, Metalúrgicas e de Materiais) – Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

SILVA, P. T. C. **Estudo de alternativas de arranjos submarinos de produção com o uso de manifolds e bombas multifásicas: otimização da vazão e análise financeira**. 2015. 75f. Projeto de Graduação (Curso de Engenharia de Petróleo) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

SMITH, B. E. R. **Polymers a property database**. 3 Ed. Boca Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2009.

SMITH, B. E. R. **Polymers a property database**. 3 Ed. Boca Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2009.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4 Ed. New Jersey: John Wiley & Sons - Interscience, 2004.

STEINBORN-ROGULSKA, I.; ROKICKI, G. Solid-state polycondensation (SSP) as method to obtain high molecular weight polymers. **Polimery**. v. 58, n. 2, p. 83-164, 2013.

TALYULI, H.O. **Aplicação do processo de raciocínio da teoria das restrições na gestão da manutenção de equipamentos submarinos de petróleo: um estudo de caso**. 2013. 220f. Dissertação de Mestrado (Centro de Ciências e Tecnologia) - Engenharia de Produção - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2013.

TATE, S.; NARUSAWA, H. Thermal degradation and melt viscosity of ultra-high-molecular-weight poly (ethylene terephthalate). **Polymer**. v. 37, n. 9, 1996.

TEIXEIRA, S. C. S.; MOREIRA, M. M.; LIMA, A. P.; SANTOS, L. S.; SILVA, A. L. N. Avaliação do comportamento térmico de linhas flexíveis à base de poliamida-11 por DSC. *IN: 7º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2003, Belo Horizonte. **Anais** [...]. Belo Horizonte: UFMG, 2003. p.684-685.

VOUYIOUKA, S.N.; KARAKATSANI, C. D.; PAPASPYRIDES, C. D. Solid state polymerization. **Progress in polymer science**. v. 30, n. 1, p. 10-37, 2005.

WASILKOSKI, C. M., **Comportamento mecânico dos materiais poliméricos**. 2006. 82f. Tese de Doutorado (Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

WEBER, J. N. Polyamides *In: KIRK-OTHMER. Encyclopedia of chemical technology*, 2000, 4 Ed. Watcher, v. 19, p. 215-225, 2000.

YEBRA-RODRÍGUEZ, A.; FERNÁNDEZ-BARRANCO, C.; RUBIA, M. D.; YEBRA, A.; RODRÍGUES-NAVARRO, A. B.; JIMÉNEZ-MILLÁN, J. Thermooxidative degradation of injection-moulded sepiolite/polyamide 66 nanocomposites. **Mineralogical Magazine**. v. 78, n. 5, p. 1227-1239, 2014.

ZENG, W.; DU, Y.; XUE, Y.; FRISCH, H. L. Mark-houwink-staudinger-sakurada constants. *In: MARK, J. E. Physical properties of polymers handbook*. 2 Ed. Cincinnati: Springer. 2007. p. 305-315.

ZHANG, Q.; MO, Z.; ZHANG, H.; LIU, S.; CHENG, S. Z. D. Crystal transitions of Náilon 11 under drawing and annealing. **Polymer**. v. 42, n. 13, p. 5543-5547, 2001.

APÊNDICE A

Tabela 1. Dados brutos obtidos para as amostras controle referentes a porcentagem de extraíveis.

N° do Corpo de Prova	Processamento por Extrusão	Massa inicial de polímero pesada (g)	Massa final (pós secagem) (g)	% Extraíveis
0.0	0	0,05100	0,05000	1,96
0.1	0	0,05015	0,04864	3,01
0.2	1	0,05032	0,04932	1,99
0.3	1	0,05023	0,04898	2,49
0.4	2	0,05040	0,04940	1,98
0.5	2	0,05010	0,04899	2,22
0.6	3	0,05041	0,04941	1,98
0.7	3	0,05007	0,04919	1,76

Tabela 2. Dados brutos obtidos para as amostras controle referentes a viscosidade e massa molar.

N° do Corpo de Prova	Processamento por Extrusão	Massa de polímero pesada(g)	Tempo de escoamento (s)	η (dL/g) obtida a partir da VI	η (dL/g) obtida a partir da VIC	\overline{M}_v (g/mol) obtida através da equação MHS ($\times 10^3$)	Desvio Padrão VIC	Desvio Padrão \overline{M}_v
0.0	0	0,05	35,32	1,21	1,22	33,86	$\pm 0,06$	$\pm 2,21$
0.1	0	0,05	25,10	1,10	1,10	29,44	$\pm 0,02$	$\pm 0,81$
0.2	1	0,05	32,52	1,05	1,05	27,32	$\pm 0,04$	$\pm 1,30$
0.3	1	0,05	23,89	1,00	1,00	25,69	$\pm 0,01$	$\pm 0,48$
0.4	2	0,05	31,99	0,96	0,96	24,20		
0.5	2	0,05	24,25	1,03	1,03	26,81		
0.6	3	0,05	31,47	1,00	1,00	25,37		
0.7	3	0,05	24,10	1,02	1,02	26,34		

Tabela 3. Dados brutos obtidos para as amostras imersas no produto A referentes a porcentagem de extraíveis.

N° do Corpo de Prova	Processamento por Extrusão	Tempo em Imersão (dias)	Massa inicial de polímero pesada (g)	Massa final (pós secagem) (g)	% Extraíveis
1	0	30	0,05074	0,04974	1,97
2	0	30	0,0501	0,04887	2,46
3	0	60	0,05084	0,04984	1,97
4	0	60	0,05005	0,04877	2,56
5	0	90	0,05009	0,04909	2,00
6	0	90	0,05045	0,04945	1,98
7	1	30	0,05034	0,04934	1,99
8	1	30	0,05012	0,04924	1,76
9	1	60	0,05150	0,05050	1,94
10	1	60	0,05033	0,04933	1,99
11	1	90	0,05022	0,04913	2,17
12	1	90	0,05031	0,04931	1,99
13	2	30	0,05007	0,04907	2,00
14	2	30	0,05028	0,04916	2,23
15	2	60	0,05011	0,04911	2,00
16	2	60	0,05026	0,04915	2,21
17	2	90	0,05024	0,04903	2,41
18	2	90	0,05200	0,05100	1,92
19	3	30	0,05940	0,05840	1,68
20	3	30	0,05011	0,04907	2,08
21	3	60	0,05013	0,04913	1,99
22	3	60	0,05003	0,04883	2,40
23	3	90	0,05003	0,04864	2,78
24	3	90	0,05117	0,05017	1,95

Tabela 4. Dados brutos obtidos para as amostras imersas no produto A referentes a viscosidade e massa molar.

N° do Corpo de Prova	Processamento por Extrusão	Tempo de Imersão (dias)	Massa de polímero pesada(g)	Tempo de escoamento (s)	η (dL/g) obtida a partir da VI	η (dL/g) obtida a partir da VIC	\overline{M}_v (g/mol) obtida através da equação MHS ($\times 10^3$)	Desvio Padrão VIC	Desvio Padrão \overline{M}_v
1	0	30	0,05	36,56	1,28	1,28	36,60		
2	0	30	0,05	25,74	1,15	1,15	31,40	$\pm 0,06$	$\pm 2,60$
3	0	60	0,05	39,12	1,37	1,37	40,13	$\pm 0,03$	$\pm 1,18$
4	0	60	0,05	27,84	1,31	1,31	37,78		
5	0	90	0,05	26,12	1,18	1,18	32,57	$\pm 0,17$	$\pm 7,16$
6	0	90	0,05	40,92	1,52	1,52	46,88		
7	1	30	0,05	33,87	1,13	1,13	30,45	$\pm 0,01$	$\pm 4,94$
8	1	30	0,05	25,21	1,11	1,11	29,77		
9	1	60	0,05	34,52	1,12	1,12	29,93	$\pm 0,00$	$\pm 0,09$
10	1	60	0,05	25,20	1,11	1,11	29,74		
11	1	90	0,05	25,68	1,15	1,15	31,22	$\pm 0,08$	$\pm 3,05$
12	1	90	0,05	36,63	1,30	1,30	37,32		
13	2	30	0,05	33,14	1,09	1,09	28,76	$\pm 0,01$	$\pm 3,78$
14	2	30	0,05	25,21	1,11	1,11	29,77		
15	2	60	0,05	33,71	1,07	1,07	28,10	$\pm 0,02$	$\pm 0,60$
16	2	60	0,05	25,06	1,10	1,10	29,31		
17	2	90	0,05	23,92	1,01	1,01	25,78	$\pm 0,14$	$\pm 5,71$
18	2	90	0,05	36,58	1,30	1,30	37,21		
19	3	30	0,05	32,23	1,03	1,03	26,65	$\pm 0,01$	$\pm 3,60$
20	3	30	0,05	24,38	1,04	1,04	27,21		
21	3	60	0,05	32,28	0,98	0,98	24,86	$\pm 0,03$	$\pm 1,24$
22	3	60	0,05	24,42	1,05	1,05	27,33		
23	3	90	0,05	23,62	0,98	0,98	24,85	$\pm 0,13$	$\pm 4,94$
24	3	90	0,05	35,50	1,24	1,24	34,74		

Tabela 5. Dados brutos obtidos para as amostras imersas no produto B referentes a viscosidade e massa molar.

N° do Corpo de Prova	Processamento por Extrusão	Tempo em Imersão (dias)	Massa de polímero pesada(g)	Tempo de escoamento (s)	η (dL/g) obtida a partir da VI	η (dL/g) obtida a partir da VIC	\overline{M}_v (g/mol) obtida através da equação MHS ($\times 10^3$)
25	0	30	0,05	37,22	1,32	1,32	38,09
27	0	60	0,05	40,77	1,45	1,45	43,70
30	0	90	0,05	41,17	1,53	1,53	47,43
31	1	30	0,05	36,49	1,28	1,28	36,44
33	1	60	0,05	37,10	1,26	1,26	35,70
36	1	90	0,05	38,13	1,38	1,38	40,71
37	2	30	0,05	35,04	1,20	1,20	33,14
39	2	60	0,05	36,42	1,22	1,22	34,19
42	2	90	0,05	37,43	1,34	1,34	39,13
43	3	30	0,05	36,37	1,22	1,22	34,07
45	3	60	0,05	36,37	1,22	1,22	34,07
48	3	90	0,05	37,34	1,34	1,34	38,93

Tabela 6. Dados brutos obtidos para as amostras imersas no produto B referentes a porcentagem de extraíveis.

N° do Corpo de Prova	Processamento por Extrusão	Tempo em Imersão (dias)	Massa inicial de polímero pesada (g)	Massa final (pós secagem) (g)	% Extraíveis
25	0	30	0,05095	0,04995	1,96
26	0	30	0,05023	0,04914	2,17
27	0	60	0,05141	0,05041	1,95
28	0	60	0,05012	0,04845	3,33
29	0	90	0,05037	0,04672	7,25
30	0	90	0,05076	0,04976	1,97
31	1	30	0,05068	0,04968	1,97
32	1	30	0,05003	0,04863	2,80
33	1	60	0,05010	0,04910	2,00
34	1	60	0,05020	0,04870	2,99
35	1	90	0,05016	0,04842	3,47
36	1	90	0,05140	0,05040	1,95
37	2	30	0,05052	0,04952	1,98
38	2	30	0,03710	0,03598	3,02
39	2	60	0,05115	0,05015	1,96
40	2	60	0,05001	0,04837	3,28
41	2	90	0,05003	0,04875	2,56
42	2	90	0,05267	0,05167	1,90
43	3	30	0,05024	0,04924	1,99
44	3	30	0,05010	0,04870	2,79
45	3	60	0,05073	0,04973	1,97
46	3	60	0,05033	0,04921	2,23
47	3	90	0,05015	0,04895	2,39
48	3	90	0,05262	0,05162	1,90