



Karine Costa Machado Menezes

**Comportamento mecânico e térmico da poliamida 11,
poliuretano e polietileno empregados em mangueiras de umbilicais
termoplásticos antes e após envelhecimento UV e em ambiente
salino**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química, de Materiais e
Processos Ambientais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Rio de Janeiro
Abril de 2023



Karine Costa Machado Menezes

**Comportamento mecânico e térmico da poliamida 11,
poliuretano e polietileno empregados em mangueiras de umbilicais
termoplásticos antes e após envelhecimento UV e em ambiente
salino**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química, de Materiais e
Processos Ambientais da PUC-Rio.

Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof^o. José Roberto Moraes d’Almeida

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

Prof^a. Marysilvia Ferreira Da Costa

PEMM – UFRJ

Prof^a. Laura Hecker de Carvalho

UFGC

Rio de Janeiro, 27 de abril de 2023

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Karine Costa Machado Menezes

Graduou-se em Engenharia Mecânica pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) em 2017.

Ficha Catalográfica

Menezes, Karine Costa Machado

Comportamento mecânico e térmico da poliamida 11, poliuretano e polietileno empregados em mangueiras de umbilicais termoplásticos antes e após envelhecimento UV e em ambiente salino / Karine Costa Machado Menezes ; orientador: José Roberto Moraes d'Almeida. – 2023.

147 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2023.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Polietileno. 3. Poliamida 11. 4. Poliuretano termoplástico. 5. Envelhecimento. 6. UV. I. Almeida, José Roberto Moraes d'. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedico este trabalho a minha mãe Dalva Salgueiro Costa Machado (*in memoriam*), por todo apoio, amor e incentivo. Levo comigo seus ensinamentos, minha eterna Estrela Dalva.

Agradecimentos

A Deus por ser a minha fortaleza e refúgio. Com Ele eu posso, eu consigo e eu sou capaz de realizar todos os meus sonhos.

Ao meu amado esposo Diego, que me ajudou, me amparou e foi um verdadeiro companheiro em toda a minha trajetória. Sem ele seria impossível suportar a dura tarefa de estudar e trabalhar. Obrigada por ser meu maior incentivador e amigo.

A melhor família do mundo, principalmente meu pai Machado e meu amado irmão Diego. Obrigada por todos os almoços em família, conselhos e incentivos, eles tornaram esta caminhada mais leve e agradável, me ajudando a ter uma vida social em meio a tanta dedicação, trabalho e estudo.

Agradeço aos meus colegas de trabalho, principalmente a Patrícia Souza, Rogério Dutra, Marco Paiva, Rosi Balena e Thiago Brizzi, eles me ajudaram a tornar este projeto possível.

Ao meu orientador, Professor José Roberto Moraes d'Almeida por todo apoio, ensinamentos, atenção e paciência ao longo de todo o projeto. Sua orientação foi de sua suma importância para que eu pudesse atingir o objetivo deste trabalho.

A todo o Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio, que me possibilitou a realização de todos os ensaios necessários para o desenvolvimento do projeto.

Ao Laboratório de Estruturas e Materiais do Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio, que me auxiliou na realização dos testes de tração, principalmente, agradeço ao Técnico Euclides por toda atenção e suporte.

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

Resumo

Menezes, Karine Costa Machado; d'Almeida, José Roberto Moraes (Orientador). **Comportamento mecânico e térmico da poliamida 11, poliuretano e polietileno empregados em mangueiras de umbilicais termoplásticos antes e após envelhecimento UV e em ambiente salino.** Rio de Janeiro, 2023. 147p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As mangueiras termoplásticas, um dos componentes funcionais mais importantes dos umbilicais, são compostas de tubo interno, reforço de fibra sintética e capa externa fabricada em material termoplástico com proteção contra ozônio e radiação ultravioleta (UV). A poliamida 11 (PA11) e o poliuretano termoplástico (TPU) são geralmente especificados para as capas externas, mas outros materiais que atendam a função podem ser utilizados, como o polietileno de alta densidade (PEAD). Independentemente do polímero selecionado para a fabricação das capas, elas precisam garantir a integridade das camadas inferiores da mangueira em um ambiente *offshore* severo devido à exposição constante ao sol e ao ambiente marítimo. Não é grande a quantidade de trabalhos que estudaram e correlacionaram os efeitos da sobreposição da radiação UV e ambiente salino nos materiais PA11, TPU e PEAD. Assim, o objetivo deste trabalho foi comparar as propriedades mecânicas e térmicas de PA11, TPU e PEAD, por meio de análises térmicas, espectroscópicas e de tração antes e após o envelhecimento por UV e névoa salina, a fim de simular um mecanismo de degradação semelhante ao da vida real das mangueiras termoplásticas e correlacionar o comportamento termomecânico dos três materiais após o envelhecimento. Os materiais utilizados para a fabricação das amostras deste estudo foram obtidos a partir de mangueiras não utilizadas, extrudadas com PA11, TPU e PEAD comerciais. As capas virgens foram submetidas as análises por infravermelho (FTIR), termogravimetria (TGA), termogravimetria derivativa (DTGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaio de tração, para obtenção das propriedades iniciais dos materiais. Em seguida, foram realizados os testes de envelhecimento, que foram desenvolvidos em quatro ciclos. O primeiro ciclo foi o envelhecimento por UV por 720h das amostras inicialmente na condição virgem (1º ciclo: UV), o segundo ciclo foi o envelhecimento por névoa salina por 720h das amostras envelhecidas do primeiro ciclo (2º ciclo: UV+NS), o terceiro ciclo foi o envelhecimento por névoa salina por 720h das amostras inicialmente na

condição virgem (3º ciclo: NS) e o quarto ciclo foi o envelhecimento UV por 720h das amostras envelhecidas do terceiro ciclo (4º ciclo: NS+UV). Após o término de cada ciclo de envelhecimento, as amostras de PA11, TPU e PEAD foram submetidas à mesma análise das amostras virgens para fins comparativos. No FTIR todos os materiais apresentaram redução na intensidade dos picos característicos do material, associado a quebra de ligações das cadeias. No PEAD ocorreu o aumento do índice de carbonila e no TPU o surgimento de novo grupo funcional (estiramento C=C em alcenos), associados à oxidação da cadeia polimérica, cisão da cadeia e possível reticulação. Os testes térmicos mostraram um aumento na temperatura de degradação e pequena alteração na temperatura de fusão do PA11 associado à extração de plastificante; no PEAD e TPU ocorreu a diminuição da estabilidade térmica dos materiais após os envelhecimentos e não foram identificadas alterações na temperatura de fusão. Nos ensaios de tração foi verificado no PA11 e PEAD uma diminuição do módulo de elasticidade após os envelhecimentos, atribuída ao processo de cisão das cadeias poliméricas e consequente diminuição da massa molar e no TPU foi observado uma tendência ao aumento da tensão na deformação de 300% nas amostras envelhecidas por UV+NS, NS e NS+UV e uma tendência ao aumento da tensão de ruptura nas amostras envelhecidas por NS+UV, associado a uma concorrência entre a cisão de cadeias e reticulação. A partir dos resultados encontrados nesse estudo, pode-se concluir que o material menos afetado com os ciclos de envelhecimento em sua estrutura química e termicamente foi o PA11. Em relação ao comportamento mecânico, o TPU sofreu menos influência em suas propriedades comparado aos demais materiais.

Palavras-chave

Polietileno; Poliamida 11; Poliuretano Termoplástico; Envelhecimento; UV; Névoa Salina; Umbilical.

Abstract

Menezes, Karine Costa Machado; d'Almeida, José Roberto Moraes (Advisor). **Mechanical and thermal behavior of polyamide 11, polyurethane and polyethylene used in thermoplastic umbilical hoses before and after UV aging and in saline environment.** Rio de Janeiro, 2023. 147p. MSc. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Thermoplastic hoses, one of the most important functional components of umbilicals, are composed of inner liner, synthetic fibre reinforcement and outer sheath manufactured from thermoplastic material with protection against ozone and ultraviolet (UV) radiation. Polyamide 11 (PA11) and thermoplastic polyurethane (TPU) are generally specified for the sheaths, but other materials that meet the function can be used, as high density polyethylene (HDPE). Regardless of the polymer selected for the sheath manufacturing, they need to guarantee the hose lower layers integrity in an offshore environment due to constant sun exposure and to the maritime environment. The amount of works that studied and correlated the effects of the overlap of UV radiation and saline environment on PA11, TPU and HDPE materials is not large. So, the objective of this work was to compare the mechanical and thermal properties of PA11, TPU and HDPE, by thermal, spectroscopic, and tensile analysis before and after UV and salt spray aging, in order to reproduce a degradation mechanism similar to real life of the thermoplastic hoses and relate the thermomechanical behavior of the three materials after aging to evaluate the material which best suits the use of the sheath. The materials used to manufacture the samples in this study were obtained from unused hoses, extruded with commercial PA11, TPU and HDPE. The virgin sheaths were submitted to infrared (FTIR), thermogravimetric (TGA), derivative thermogravimetric (DTGA), differential scanning calorimetry (DSC) analysis and tensile test, to obtain the initial properties of the materials. Then the aging tests were carried out, which were developed in four cycles. The first cycle was UV aging for 720h of samples initially in the virgin condition (1st cycle: UV), the second cycle was salt spray aging for 720h of aged samples from the first cycle (2nd cycle: UV+NS), the third cycle was salt spray aging for 720h of samples initially in the virgin condition (3rd cycle: NS) and the fourth cycle was UV aging for 720h of aged samples from the third cycle (4th cycle: NS+UV). After the end of each aging cycle, the PA11, TPU and HDPE samples were submitted to the

same analysis as the virgin samples for comparative purposes. In FTIR, all materials had a reduction in the intensity of the material characteristic peaks, associated with breaking chain bonds. In HDPE, there was an increase in the carbonyl index and in TPU, the formation of a new functional group (C=C stretching in alkenes), associated with oxidation of the polymeric chain, chain scission and possible crosslinking. Thermal tests showed an increase in the degradation temperature and a small change in the melting temperature of PA11 associated with plasticizer extraction; in HDPE and TPU, there was a decrease in the thermal stability of the materials after aging and no changes in the melting temperature were identified. In the tensile tests, a decrease in the modulus of elasticity was observed in PA11 and HDPE after aging, attributed to the process of scission of the polymeric chains and consequent decrease in molar mass, and in TPU, a tendency to increase tension in deformation of 300% was observed in the samples aged by UV+NS, NS and NS+UV and a tendency to increase tensile strength in samples aged by NS+UV, associated with competition between chain scission and crosslinking. From the results found in this study, it can be concluded that the material least affected by aging cycles in its chemical structure and thermally was PA11. Regarding the mechanical behavior, TPU suffered less influence in its properties compared to other materials.

Keywords

Polyethylene; Polyamide 11; Thermoplastic Polyurethane; Aging; UV; Salt Spray; Umbilical.

Sumário

1	Introdução	20
2	Objetivo	23
2.1	Objetivos gerais	23
2.2	Objetivos específicos	23
3	Revisão Bibliográfica	24
3.1	Umbilicais	24
3.2	Classificação	24
3.2.1	Principais tipos de umbilicais da indústria offshore	26
3.2.1.1	Umbilical termoplástico	26
3.2.1.2	Umbilical de tubo metálico	27
3.2.1.3	Umbilical integrado de serviço	27
3.2.1.4	Umbilical elétrico de potência	28
3.2.2	Componentes dos umbilicais	28
3.2.2.1	Mangueiras termoplásticas	29
3.2.2.2	Mangueiras resistentes ao colapso	30
3.2.2.3	Tubos metálicos	31
3.2.2.4	Cabos elétricos e ópticos	31
3.2.2.5	Preenchimento polimérico	32
3.2.2.6	Capa polimérica interna	32
3.2.2.7	Armadura metálica	32
3.2.2.8	Capa polimérica externa	33
3.3	Polímeros	33
3.3.1	Estrutura molecular	34
3.3.1.1	Polímeros lineares	34
3.3.1.2	Polímeros ramificados	35
3.3.1.3	Polímeros com ligações cruzadas	35
3.3.1.4	Polímeros em rede	36
3.3.2	Classificação dos polímeros	36

3.3.2.1	Termoplásticos	36
3.3.2.2	Termorrígidos	37
3.3.2.3	Elastômeros	38
3.3.3	Comportamento mecânico dos polímeros	38
3.3.4	Efeito da cristalinidade nas propriedades dos polímeros	41
3.3.5	Degradação dos polímeros	42
3.3.5.1	Degradação térmica	43
3.3.5.2	Degradação Mecânica	44
3.3.5.3	Degradação Química	44
3.3.5.4	Degradação por Radiação Ultravioleta (UV)	45
3.3.6	Poliamidas	46
3.3.6.1	Estrutura e Propriedades das Poliamidas	47
3.3.6.2	Poliamida 11	49
3.3.6.3	Poliamida 11 com plastificante	50
3.3.6.4	Poliamida 11 com aditivo de negro de fumo	50
3.3.7	Polietileno	52
3.3.7.1	Estrutura e Propriedades dos Polietilenos	52
3.3.7.2	Classificação dos Polietilenos	54
3.3.8	Poliuretano	57
3.3.8.1	Estrutura e propriedades do Poliuretano	57
3.3.8.2	Poliuretano Termoplástico	58
4	Revisão bibliográfica específica	60
5	Materiais e métodos	68
5.1	Obtenção e classificação dos materiais	68
5.2	Procedimento Experimental	69
5.2.1	Corte e preparação das amostras	70
5.2.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	71
5.2.3	Termogravimetria (TGA)	72
5.2.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	72
5.2.5	Ensaio de tração	73
5.2.6	Envelhecimento por UV	74
5.2.7	Envelhecimento por névoa salina	75

6 Resultados e Discussão	76
6.1 Efeitos do envelhecimento nas propriedades espectroscópicas, térmicas e mecânicas da PA11	76
6.1.1 Análise dos Espectros FTIR	76
6.1.2 Análise do TGA e DTGA	82
6.1.3 Análise de DSC	87
6.1.4 Caracterização mecânica	89
6.1.4.1 Análise estatística das propriedades mecânicas	91
6.2 Efeitos do envelhecimento nas propriedades espectroscópicas, térmicas e mecânicas da PEAD	95
6.2.1 Análise dos Espectros FTIR	95
6.2.2 Análise do TGA e DTGA	102
6.2.3 Análise de DSC	105
6.2.4 Caracterização mecânica	107
6.2.4.1 Análise estatística das propriedades mecânicas	108
6.3 Efeitos do envelhecimento nas propriedades espectroscópicas, térmicas e mecânicas do TPU	112
6.3.1 Análise do TGA e DTGA	118
6.3.2 Análise de DSC	121
6.3.3 Caracterização mecânica	124
6.3.3.1 Análise estatística das propriedades mecânicas	125
7 Conclusões	131
8 Trabalhos futuros	133
9 Referências Bibliográficas	134
Anexo A	141
Anexo B	143
Anexo C	145

Lista de figuras

Figura 1 - Umbilical dinâmico conectando o sistema de produção flutuante a um equipamento de produção [17].	25
Figura 2 - Umbilical estático conectando uma plataforma fixa a um equipamento de produção [17].	25
Figura 3 - Umbilical termoplástico eletro-hidráulico [12].	26
Figura 4 - Vista em corte de umbilical de tubo metálico, (a) umbilical STU e (b) umbilical STU contendo cabos elétricos [9].	27
Figura 5 - Vista em corte de umbilical integrado [19].	28
Figura 6 - Vista em corte de umbilical elétrico de potência [19].	28
Figura 7 - Representação esquemática de um umbilical termoplástico armado. Componentes estruturais indicados em vermelho e componentes funcionais indicados em azul. Adaptado de [12].	29
Figura 8 - Representação esquemática da mangueira termoplástica [9].	30
Figura 9 - Representação esquemática da mangueira resistente ao colapso [9].	31
Figura 10 - Para o polietileno, (a) uma representação esquemática da unidade repetida e das estruturas da cadeia, e (b) uma perspectiva da molécula, indicando a estrutura em zigue-zague da cadeia [3].	33
Figura 11 - Representação esquemática de estrutura molecular linear [3].	34
Figura 12 - Representação esquemática de estrutura molecular ramificada [3].	35
Figura 13 - Representação esquemática de estrutura molecular com ligações cruzadas [3].	35
Figura 14 - Representação esquemática de estrutura molecular em rede [3].	36
Figura 15 - Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e elastômeros (curva C) [3].	39
Figura 16 - Curva tensão-deformação esquemática para um polímero plástico [3].	40
Figura 17 - Representação da estrutura de uma esferulita [3].	41
Figura 18 - Representação da estrutura da PA 6 e PA 6,6. Adaptado de [2].	47
Figura 19 - Ponte de hidrogênio formada entre a carbonila (C=O) e o grupo N-H, pertencentes a dois segmentos de cadeias de poliamida [2].	48

Figura 20 - Obtenção da Poliamida 11 (PA11) a partir do monômero ácido ω -aminoundecanóico [30].	49
Figura 21 - Plastificante benzeno-butilsulfonamida [21].	50
Figura 22 - Estrutura característica do negro de fumo [31].	51
Figura 23 - Para o polietileno, (a) Representação esquemática da polimerização por adição e (b) equação para a reação de polimerização. Adaptada de [33].	53
Figura 24 - Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária para o PE [3].	54
Figura 25 - Esquema de formação de ligação uretânicas [35,36].	57
Figura 26 - Mangueiras de umbilicais conectadas na plataforma <i>offshore</i> . (a) Mangueiras conectadas diretamente ao painel fixo da plataforma. (b) Mangueiras conectadas a mangueiras hidráulicas da plataforma.	66
Figura 27 - Amostras de mangueiras termoplásticas.	68
Figura 28 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.	70
Figura 29 - Sequência do corte e preparação das amostras. (a) corte longitudinal para remoção da capa da mangueira, (b) capa externa extraída da mangueira e (c) corpos de prova (ISO 527-3 – tipo 2).	71
Figura 30 - Espectrômetro de infravermelho Bruker, modelo Alpha II.	72
Figura 31 - Amostra de PA11 na máquina EMIC DL 3000.	74
Figura 32 - Câmara de envelhecimento UV. (a) Câmara modelo CE-850-L, (b) corpos de prova dentro da câmara modelo CE-850-L.	75
Figura 33 - Câmara de envelhecimento NS. (a) Câmara modelo SSEQ Walk-in 14, (b) corpos de prova dentro da câmara modelo SSEQ Walk-in 14	75
Figura 34 - Espectro da PA11 virgem.	76
Figura 35 - Espectros da PA11, PA11 UV e PA11 UV+NS.	78
Figura 36 - Espectros da PA11, PA11 NS e PA11 NS+UV.	80
Figura 37 - Comparação entre os espectros de PA11 envelhecidas.	81
Figura 38 - TGA e DTGA da PA11.	83
Figura 39 - TGA da PA11 virgem e PA11 após envelhecimentos.	84
Figura 40 - DTGA da PA11 virgem e PA11 após envelhecimentos.	85
Figura 41 - DSC da PA11 virgem e PA11 após envelhecimentos.	87
Figura 42 - Curva representativa Tensão x Deformação para PA11 virgem e PA11 após envelhecimento.	90

Figura 43 - Diagrama de caixa para as propriedades mecânicas da PA11 e PA11 após envelhecimentos: (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de escoamento e (c) tensão na ruptura.	93
Figura 44 - Espectro da PEAD virgem.	95
Figura 45 - Espectros do PEAD, PEAD UV e PEAD UV+NS.	97
Figura 46 - Espectros do PEAD, PEAD NS e PEAD NS+UV.	100
Figura 47 - Comparação entre os espectros de PEAD envelhecidas.	101
Figura 48 - TGA e DTGA do PEAD.	102
Figura 49 - TGA da PEAD virgem e PEAD após envelhecimentos.	103
Figura 50 - DTGA da PEAD virgem e PEAD após envelhecimentos.	104
Figura 51 - DSC da PEAD virgem e PEAD após envelhecimentos.	105
Figura 52 - Curva representativa Tensão x Deformação para PEAD virgem e PEAD após envelhecimento.	107
Figura 53 - Diagrama de caixa para as propriedades mecânicas do PEAD e PEAD após envelhecimentos: (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de escoamento e (c) tensão na ruptura.	110
Figura 54 - Espectro do TPU virgem.	112
Figura 55 - Espectros do TPU, TPU UV e TPU UV+NS. (a) Espectros sobrepostos, (b) espectros transladados.	114
Figura 56 - Espectros do TPU, TPU NS e TPU NS+UV. (a) Espectros sobrepostos, (b) espectros transladados.	116
Figura 57 - Comparação entre os espectros de TPU envelhecidos.	117
Figura 58 - TGA e DTGA do TPU.	118
Figura 59 - TGA do TPU virgem e TPU após envelhecimentos.	120
Figura 60 - DTGA do TPU virgem e TPU após envelhecimentos.	120
Figura 61 - DSC do TPU virgem e TPU após envelhecimento.	122
Figura 62 - Resultado do DSC TPU 80 SH(A) e TPU 94 SH(A) [65].	123
Figura 63 - Curva representativa Tensão x Deformação para TPU virgem e TPU após envelhecimento.	124
Figura 64 - Diagrama de caixa para as propriedades mecânicas do TPU e TPU após envelhecimentos: (a) tensão na deformação de 50%, (b) tensão na deformação de 100%, (c) tensão na deformação de 300%, (d) tensão na deformação de 500% e (e) tensão na ruptura.	128

Lista de tabelas

Tabela 1 - Propriedades típicas dos polímeros industriais mais utilizados. Adaptado de [4].	40
Tabela 2 - Estrutura cristalina e densidade teórica da PA 6 e PA11 [29] [30].	48
Tabela 3 - Temperatura de transição vítrea e ponto de fusão de algumas PAs [29,30].	49
Tabela 4 - Propriedades da PA11 com e sem plastificante [21].	50
Tabela 5 - Propriedades mecânicas da poliamida 11 comercial com e sem aditivo negro de fumo [21].	51
Tabela 6 - Efeito das ramificações sobre as propriedades mecânicas do polietileno [6].	55
Tabela 7 - Propriedades de um PEAD comercial [13].	56
Tabela 8 - Propriedades de um TPU comercial a base de poliéter aromático [22].	59
Tabela 9 - Atribuição das bandas características do espectro da PA11 virgem [30,45,46].	77
Tabela 10 - Comparação da taxa de redução da banda 1160 cm ⁻¹ .	82
Tabela 11 - Temperaturas de degradação da PA11.	83
Tabela 12 - Temperaturas de degradação da PA11 e PA11 após envelhecimentos.	85
Tabela 13 - Perda de massa nas amostras de PA11 e PA11 após o envelhecimento.	86
Tabela 14 - Temperatura de fusão da PA11 e PA11 após envelhecimento.	88
Tabela 15 - Entalpia de fusão e cristalinidade da PA11 e PA11 após envelhecimento.	89
Tabela 16 – Propriedades mecânicas da PA11 virgem e PA11 após envelhecimentos.	90
Tabela 17 - ANOVA das propriedades mecânicas da PA11 virgem e após envelhecimento.	92
Tabela 18 - Atribuição das bandas características do espectro da PEAD virgem [16,45,56].	96
Tabela 19 - Comparação dos índices CI e DB1 das amostras de PEAD.	101
Tabela 20 - Temperaturas de degradação do PEAD.	103

Tabela 21 - Temperaturas de degradação da PEAD e PEAD após envelhecimentos.	104
Tabela 22 - Temperatura de fusão da PEAD e PEAD após envelhecimento.	106
Tabela 23 - Entalpia de fusão e cristalinidade da PEAD e PEAD após envelhecimento.	106
Tabela 24 - Propriedades mecânicas da PEAD virgem e PEAD após envelhecimentos.	108
Tabela 25 - ANOVA das propriedades mecânicas do PEAD virgem e após envelhecimento.	109
Tabela 26 - Atribuição das bandas características do espectro do TPU virgem [45,60,61].	113
Tabela 27 - Temperaturas de degradação do TPU.	119
Tabela 28 - Temperaturas de degradação do TPU e TPU após envelhecimentos.	121
Tabela 29 - Propriedades mecânicas do TPU virgem e TPU após envelhecimentos.	125
Tabela 30 - ANOVA das propriedades mecânicas do TPU virgem e após envelhecimento.	126

Lista de abreviaturas e de siglas

ANOVA - Análise de variância.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ASTM - *American Society for Testing and Materials*.

ATR - Attenuated total reflection.

CI - *Carbonyl Index*.

DBI - *Double Band Index*.

DMTA - Análise térmica dinâmico-mecânica.

DSC - Calorimetria exploratória diferencial.

DTGA - Termogravimetria derivativa.

F_m - Fração mássica.

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.

GPC - Cromatografia de permeação em gel.

HCR - *High Collapse Resistance*.

ISO - *International Organization for Standardization*.

LRT - Limite de resistência à tração.

MEV - Microscópio Eletrônica de Varredura.

MFI - Índice de fluidez.

NS - Névoa salina.

PA - Poliamida.

PA11 - Poliamida 11.

PE - Polietileno.

PEAD - Polietileno de Alta Densidade.

PEBD - Polietileno de baixa densidade.

PELBD - Polietileno linear de baixa densidad

PEMD - Polietileno de média densidade.

PU - Poliuretano.

STU - *Steel Tube Umbilicals*.

T_f - Temperatura de Fusão.

T_g - Temperatura vítrea.

TGA - Termogravimetria.

T_{max. degr.} - Temperatura da taxa máxima de degradação.

T_{off set} - Temperatura final.

T_{on set} – Temperatura inicial.

TPU - *Termoplastic Polyurethane*.

UR - Umidade relativa.

UV - Ultravioleta.

VIC - viscosidade inerente corrigida.

XLPE - Polietileno com ligações cruzadas.

Introdução

Atualmente as operações de exploração e produção da indústria *offshore* no Brasil se dividem em dois grandes segmentos conhecidos como *oil & gas*, que estão em constante crescimento. Em função da ampla disponibilidade de recursos de óleo e gás, principalmente na região do Rio de Janeiro, o Brasil foi capaz de se tornar um polo de desenvolvimento e investimento neste setor. De acordo com a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), a produção nacional de petróleo em fevereiro de 2023 atingiu 4,183 milhões de barris de óleo equivalente por dia. Considerando apenas a produção correspondente ao pré-sal, a média foi de 3,268 milhões de barris de óleo equivalente por dia, o que correspondeu a cerca de 78,1% da produção do país, maior percentual de participação já registrado. Já a produção de gás natural atingiu 111,55 milhões de m³/dia. Em ambos os segmentos, a elevação foi liderada pela oferta de petróleo e gás do pré-sal [1].

Para acompanhar o crescimento econômico da indústria *offshore* em conjunto com as condições cada vez mais críticas para prospecção, extração, processamento e transporte de petróleo e derivados, os projetos de desenvolvimento, avaliação de desempenho e estudos de materiais alternativos para os componentes utilizados na área de *oil & gas*, tais como tubos flexíveis, umbilicais, cabos elétricos e de potência, mangueiras termoplásticas e de resistência ao colapso (HCR - *High Collapse Resistance*) são necessários.

Uma classe de materiais largamente utilizada nestes componentes devido à sua ampla faixa de valores de massa molar e, conseqüentemente, de propriedades, baixa densidade, alta razão resistência/densidade, elevada resistência química, ductilidade e versatilidade de fabricação, são os polímeros. Os polímeros são materiais orgânicos ou inorgânicos de alta massa molar, compostos por dezenas de milhares de unidades de repetição denominadas meros, unidas por ligações covalentes [2,3].

Atualmente existe uma grande variedade de polímeros para atender a diversas áreas de aplicações, podendo ser variações e/ou desenvolvimentos sobre moléculas já conhecidas. Desta forma, dentro desta extensa família de materiais existem diferenças entre si, que permitem classificá-los em diferentes grupos conforme o critério escolhido. Uma forma usual de categorizá-los é levando em consideração o comportamento mecânico do polímero frente ao aumento da temperatura e aos esforços aplicados. Dentro deste critério é possível subdividir os polímeros em termoplástico, termorrígido e elastômeros [3,4].

Polímeros termoplásticos são materiais que à temperatura ambiente encontram-se em estado sólido. Quando são aquecidos amolecem, podendo se tornar um fluido ou líquido viscoso pela ação do calor e quando são novamente resfriados, solidificam. Esse processo de aquecimento e resfriamento é reversível e pode ser repetido, permitindo assim dar a forma desejada ao material repedidas vezes [3,4].

Os polímeros termorrígidos são polímeros em rede e conservam sua geometria ao serem aquecidos. Ou seja, não apresentam amolecimento com o aumento da temperatura e não podem ser remodelados. Já os elastômeros são os polímeros que à temperatura ambiente podem ser deformados em níveis de deformação bastante elevada repetidamente e quando retirado o esforço, voltam rapidamente ao tamanho original (desde que não seja ultrapassado seu limite elástico) [3,4].

Devido às diversas propriedades dos materiais poliméricos termoplásticos e a viabilidade de serem moldados por aquecimento, esses são especificados para uma série de componentes *offshore*. Para os revestimentos dos tubos flexíveis e dos umbilicais, são usualmente utilizados o polietileno (PE) e a poliamida (PA) e para os cabos elétricos e de potência o PE [5,6,7].

O umbilical pode ser definido como uma estrutura formada por um grupo de elementos funcionais, tais como cabos elétricos, cabos de fibra óptica, tubos, mangueiras termoplásticas e HCR, tanto isoladamente ou a combinação destes, agrupados em um único cabo de forma flexível para desempenhar atribuições específicas. As mangueiras, são um dos elementos funcionais mais importantes dos umbilicais e são compostas por um tubo interno, revestimentos de fibras sintéticas e uma capa polimérica externa [8,9].

Para capa polimérica externa das mangueiras termoplásticas e HCR, de acordo com as especificações de mangueiras hidráulicas (termoplásticas) e mangueiras para injeção química (HCR) para umbilicais da Petrobras, principal operadora de petróleo e gás do Brasil, os materiais especificados para os revestimentos destes componentes são o poliuretano (PU) à base de poliéter e poliamida 11 (PA11), com aditivos que conferem resistência a radiação UV [10,11].

Apesar da Petrobras especificar apenas os materiais PU e PA11 para a capa externa das mangueiras termoplásticas, de acordo com a ISO 13628-5 (2009) a capa externa da mangueira pode ser composta por material termoplástico que incorpore proteção contra ozônio e radiação ultravioleta (UV) e que cumpra a função de proteger o revestimento e tubo interno [8]. Desta forma outros materiais termoplásticos que cumpram a função definida pela ISO 13628-5 (2009) da capa externa das mangueiras podem ser usados.

Um material que também é normalmente especificado para a capa externa da mangueira é o PE [5]. Por exemplo, para mangueiras de injeção de gás e fluidos de molécula pequena, quando a permeação de fluidos é uma preocupação, uma alternativa é o uso do polietileno de média densidade (PEMD) à base de hexano e, para mangueiras que precisam ter altas propriedades mecânicas e excelente resistência ao tenso-fissuramento, uma possibilidade é o polietileno de alta densidade (PEAD), mesmo material geralmente utilizado na capa externa dos umbilicais [12,13,14].

O PE é um polímero termoplástico parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. O PE é inerte à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Normalmente o polietileno é classificado de acordo com sua densidade e quantidade de ramificações, desta forma, existem vários produtos comercializados levando em consideração essa classificação, como o polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de média densidade (PEMD), polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno com ligações cruzadas (*cross-linked polyethylene*, XLPE) [6,15,16].

Devido ao polietileno ser um material com propriedades como inércia química e elétrica, facilidade de manuseio e processabilidade, alta resistência à abrasão, durabilidade e baixo custo, é de grande valia a aplicação desse polímero como potencial material para fabricação de mangueiras termoplásticas e HCR, aplicando-o como um material alternativo ao poliuretano e poliamida 11 [15,16].

2

Objetivo

2.1

Objetivos gerais

Este trabalho visa realizar um estudo comparativo das propriedades mecânicas e térmicas dos materiais PA11, poliuretano termoplástico (*Termoplastic Polyurethane* - TPU) e PEAD utilizados na capa externa de mangueiras hidráulicas termoplásticas antes e após serem submetidos ao envelhecimento por UV e em ambiente salino, com a finalidade de reproduzir um mecanismo de degradação similar aos encontrados na vida útil das mangueiras termoplásticas.

2.2

Objetivos específicos

- Caracterizar os materiais propostos antes do envelhecimento através das técnicas de caracterização de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaio de tração, com o objetivo de obter os parâmetros e propriedades dos materiais virgens;
- Avaliar os efeitos do envelhecimento por UV e névoa salina nos materiais submetidos separadamente à cada tipo de mecanismos de degradação através das mesmas técnicas de caracterização submetidas nos materiais virgens;
- Avaliar os efeitos do envelhecimento por UV e névoa salina nos materiais submetidos aos dois mecanismos de degradação através das mesmas técnicas de caracterização submetidas nos materiais virgens;
- Correlacionar o comportamento termomecânico dos três materiais após os envelhecimentos e avaliar através das análises/ensaios realizados os diferentes efeitos em cada material.

3

Revisão Bibliográfica

O desenvolvimento dessa dissertação foi elaborado a partir de uma revisão bibliográfica, principalmente através de artigos, livros, trabalhos acadêmicos e sites específicos de polímeros e umbilicais, para permitir uma análise dos temas de interesse e suas inter-relações, que serão apresentados nos tópicos a seguir.

3.1

Umbilicais

Umbilical pode ser definido como uma estrutura formada por um grupo de componentes funcionais, tais como cabos elétricos, cabos de fibra óptica, mangueiras e tubos, tanto isoladamente ou a combinação destes, agrupados em um único cabo de forma flexível para desempenhar atribuições específicas [8].

Os umbilicais possuem a função básica de interligar uma plataforma *offshore* ou embarcação aos equipamentos de produção instalados no leito marinho, transmitindo o controle hidráulico proveniente da plataforma, produtos químicos para a melhoria do escoamento ou realizar a monitoramento elétrico necessário ao controle da produção do campo de petróleo.

Esses cabos flexíveis podem desempenhar uma ou a combinação das seguintes atribuições: potência ou sinal elétrico, força hidráulica, transporte de fluido de serviço do poço e transmissão de dados ópticos.

3.2

Classificação

Os umbilicais podem ser classificados, de uma maneira mais ampla, como dinâmicos (*Risers*) ou estáticos (*Flowlines*). Esta é uma distinção importante, uma vez que cada tipo depende do local onde será instalado e muitas vezes requer características específicas do produto.

Umbilicais dinâmicos são os trechos dos umbilicais que se encontram normalmente conectados de uma unidade flutuante até o equipamento submarino posicionado no leito marinho, Figura 1 [17].

Eles ficam posicionados em catenária e estão sob constante carga dinâmica causada pela flexão e movimentos resultantes das correntes marítimas e movimentação da unidade flutuante. O umbilical dinâmico é dimensionado para ter estabilidade hidrodinâmica no fundo do mar e suportar essas cargas na instalação e operação [17,18].

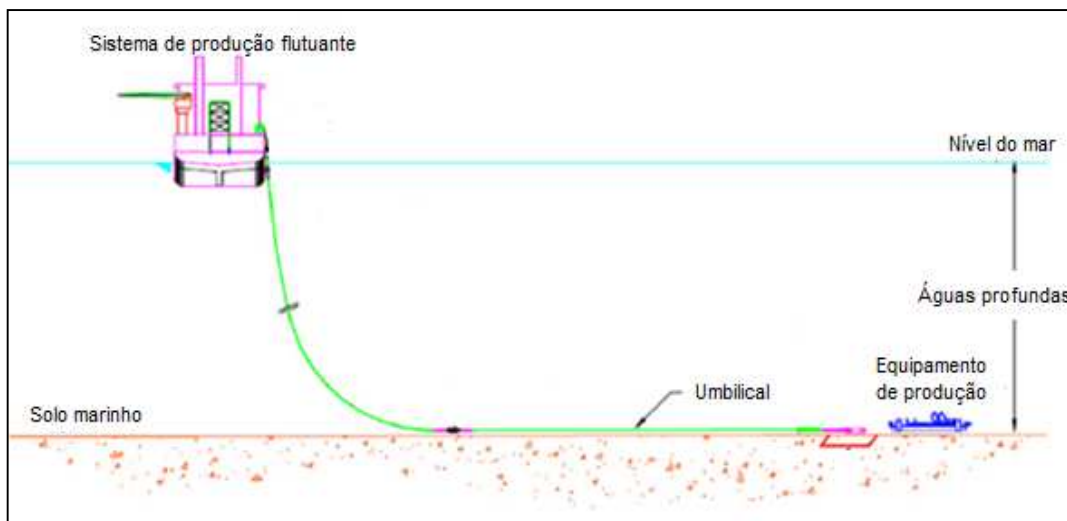


Figura 1 - Umbilical dinâmico conectando o sistema de produção flutuante a um equipamento de produção [17].

Já os umbilicais estáticos, também chamados de umbilicais de leito de mar, são os trechos dos umbilicais que permanecerão estáticos durante o período de operação, Figura 2. Portanto, não serão submetidos a esforços cíclicos significativos decorrentes da ação das ondas, correntes e movimentação da unidade flutuante [17].

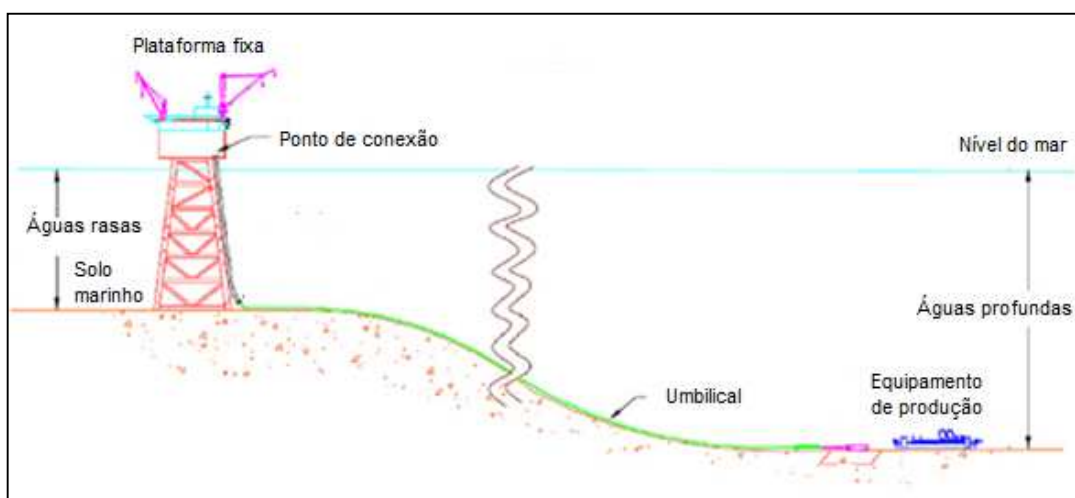


Figura 2 - Umbilical estático conectando uma plataforma fixa a um equipamento de produção [17].

3.2.1

Principais tipos de umbilicais da indústria offshore

Para atender as grandes demandas operacionais e funcionais colocadas sobre os umbilicais e os requisitos variados do cliente, a indústria *offshore* possui uma ampla variedade de tipos de umbilicais, cada um projetado exclusivamente para uma aplicação específica, que varia de acordo com o fabricante e a necessidade do projeto.

A seguir serão apresentados os tipos funcionais de umbilicais mais usuais da indústria *offshore*.

3.2.1.1

Umbilical termoplástico

Umbilicais termoplásticos são largamente utilizados na indústria *offshore* brasileira. Eles são compostos por mangueiras poliméricas (termoplásticas) como condutoras de fluidos para controle hidráulico e mangueiras HCR (*High Collapse Resistance*) para injeção química, podendo (ou não) conter cabos elétricos ou fibras ópticas no seu núcleo central, Figura 3 [12].

Uma vantagem significativa deste tipo de umbilical é a sua inerente flexibilidade em condições dinâmicas agressivas, onde níveis significativos de flexão são impostos sobre os umbilicais. No entanto, como as mangueiras termoplásticas não têm rigidez axial, este tipo de umbilical deve ser blindado com fios de arame para proporcionar equilíbrio de torque, resistência à tração, peso para a estabilidade do fundo do mar e rigidez para carregamento dinâmico [9,17].



Figura 3 - Umbilical termoplástico eletro-hidráulico [12].

3.2.1.2

Umbilical de tubo metálico

Umbilical de tubos metálicos, também chamado de STUs (*Steel Tube Umbilicals*) é composto por tubos metálicos como condutores de fluidos para controle hidráulico e para injeção química, podendo (ou não) conter cabos elétricos ou fibras ópticas no seu núcleo central, Figura 4 [9].

Os umbilicais de tubo de aço geralmente não precisam ser blindados devido à resistência axial dos próprios tubos de aço. No entanto, a blindagem pode ser adicionada para reduzir a fadiga dinâmica e proporcionar peso e estabilidade no fundo do mar [9,17].

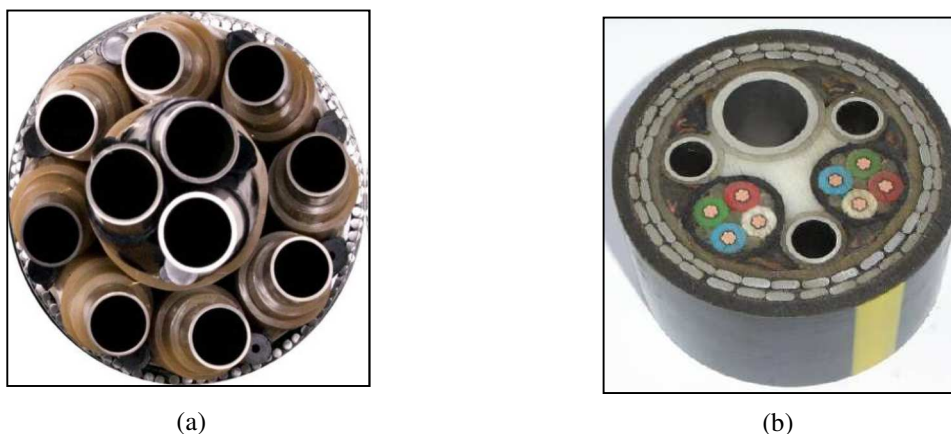


Figura 4 - Vista em corte de umbilical de tubo metálico, (a) umbilical STU e (b) umbilical STU contendo cabos elétricos [9].

3.2.1.3

Umbilical integrado de serviço

Dependendo da complexidade do projeto, o umbilical pode ter um núcleo funcional composto da mistura de mangueiras termoplásticas, tubos metálicos, cabos elétricos ou fibras ópticas no seu núcleo central [19].

Um umbilical integrado, Figura 5, fornece uma solução flexível para injetar produtos químicos através de tubos de aço e fluido de controle hidráulico através de mangueiras termoplásticas.



Figura 5 - Vista em corte de umbilical integrado [19].

3.2.1.4

Umbilical elétrico de potência

Um umbilical de potência contém no seu núcleo funcional cabos elétricos de média voltagem combinados com cabos de fibra óptica, se necessário, Figura 6. São utilizados para interligar plataformas, alimentar bombas submarinas de alta e média tensão e outros equipamentos de injeção e processamento submarino [19].

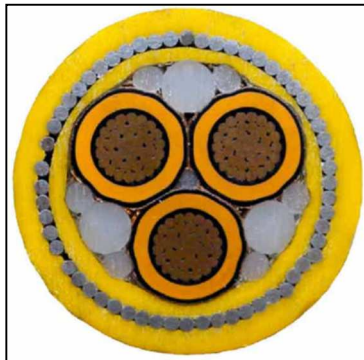


Figura 6 - Vista em corte de umbilical elétrico de potência [19].

3.2.2

Componentes dos umbilicais

Os umbilicais são formados por componentes estruturais, que são as camadas poliméricas homogêneas (capas), enchimentos poliméricos (*fillers*) e camadas de aço (armaduras de arame), os quais lhe conferem flexibilidade e rigidez, e componentes funcionais que ficam concentrados em um núcleo central, Figura 7. Estes componentes podem ser cabos ópticos, cabos elétricos, cabos de potência, mangueiras hidráulicas ou tubos de aço. O tubo de aço, em especial, pode

ser classificado como componente funcional e estrutural, pois além de transportar fluido ele também confere rigidez ao umbilical [9,12].

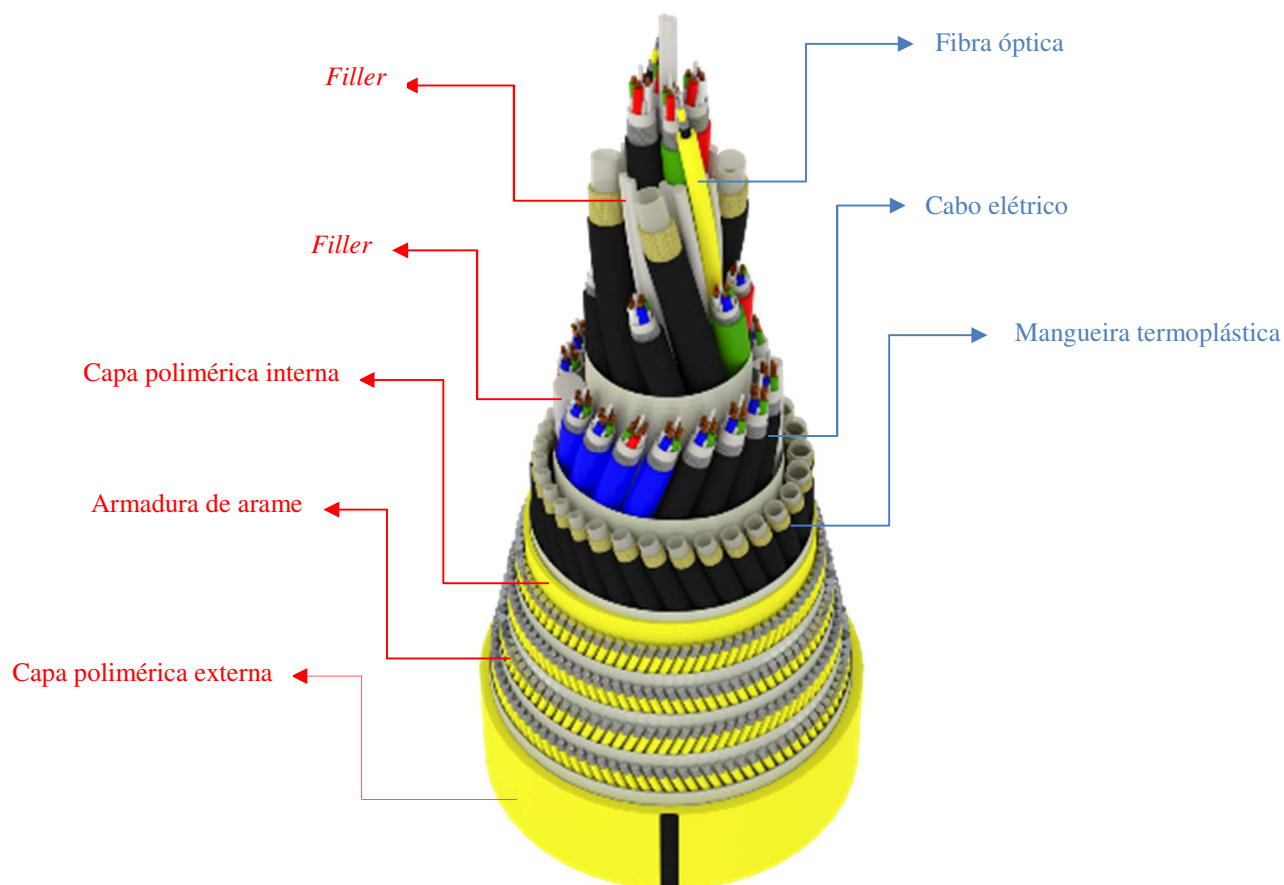


Figura 7 - Representação esquemática de um umbilical termoplástico armado. Componentes estruturais indicados em vermelho e componentes funcionais indicados em azul. Adaptado de [12].

A seguir, serão abordados os principais componentes dos umbilicais, os materiais nos quais são fabricados e alguns aspectos da sua manufatura.

3.2.2.1

Mangueiras termoplásticas

Conforme apresentado na Figura 8, as mangueiras hidráulicas termoplásticas são compostas por um tubo interno, revestimentos de fibras sintéticas e uma capa polimérica externa.

O tubo interno possui a função de contenção e transporte do fluido de controle. Sendo assim, ele entra em contato direto com o fluido conduzido pela mangueira. Fabricado por extrusão circular e concêntrica de material virgem polimérico; o material largamente utilizado para a sua fabricação é a Poliamida 11 (PA11) [9].

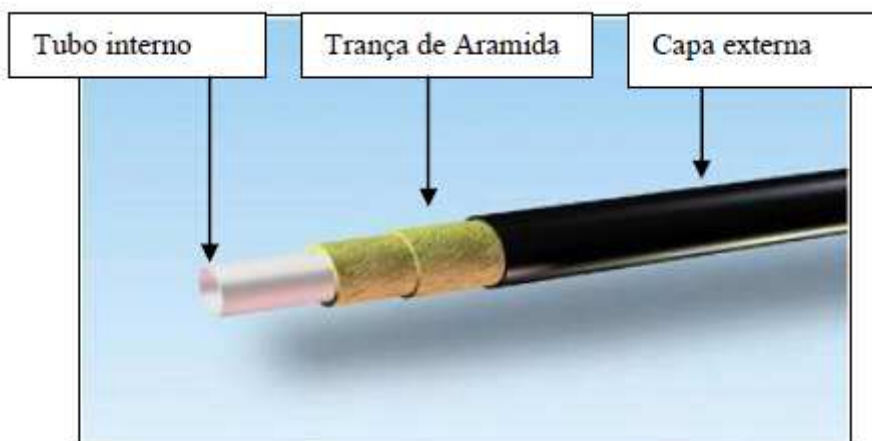


Figura 8 - Representação esquemática da mangueira termoplástica [9].

Nas camadas de fibras sintéticas trançadas, geralmente se utiliza aramida. Essas camadas são aplicadas em torno do tubo interno, com o objetivo de fornecer alta resistência à pressão interna gerada pelo fluido transportado [9].

A capa externa é constituída de um material polimérico termoplástico extrudado sobre a camada de fibras sintéticas. Normalmente se utiliza a Poliamida 11 com aditivo de negro de fumo, o poliuretano ou polietileno. Esta capa possui a função de proteger as camadas inferiores contra abrasão, erosão ou danos mecânicos [9].

As mangueiras termoplásticas são fabricadas de acordo com a ISO 13628-5 2009, que contém todas as especificações para a manufatura e qualificação das mangueiras termoplásticas. Um aspecto relevante abordado nesta norma é a necessidade de o material da camada externa da mangueira ser resistente à radiação UV.

3.2.2.2

Mangueiras resistentes ao colapso

As mangueiras poliméricas resistentes ao colapso, comumente chamadas de mangueiras HCRs (*High Collapse Resistant*), são utilizadas para o transporte de produtos químicos e são bem similares as mangueiras poliméricas em termos de construção.

Conforme apresentado na Figura 9, o que difere a mangueira HCR da polimérica é uma camada metálica intertravada, geralmente de aço AISI 316L que lhe confere a resistência a esforços de compressão radial [9].

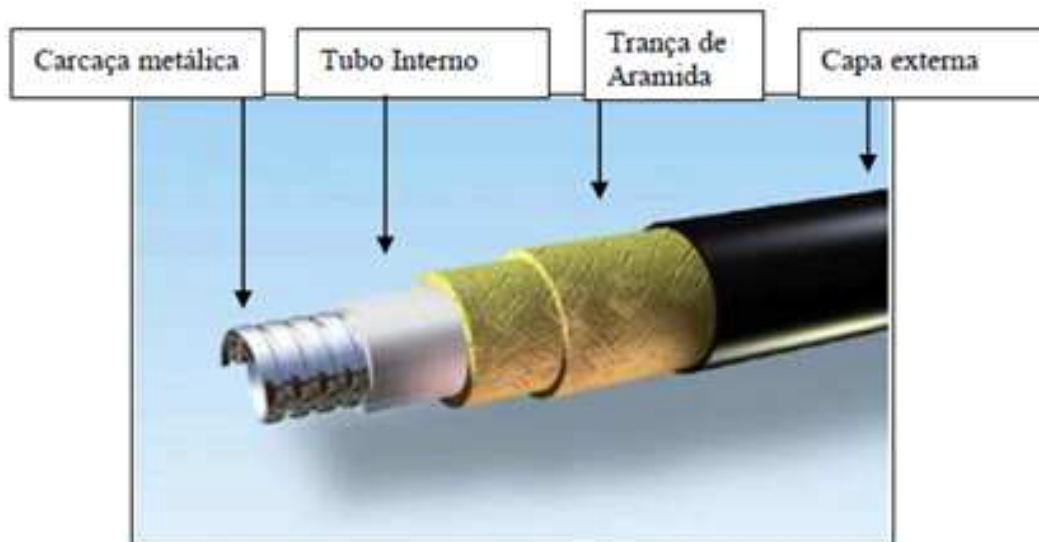


Figura 9 - Representação esquemática da mangueira resistente ao colapso [9].

3.2.2.3

Tubos metálicos

Os tubos de aço são componentes que podem ser utilizados tanto para controle quanto para transporte de produtos químicos.

O desenvolvimento de tubos de aço como uma alternativa para as mangueiras termoplásticas começou no início da década de 90 e resultou na criação do conceito de “umbilical de tubo de aço”. Os tubos metálicos são normalmente em ligas de aço inoxidável com alta resistência a corrosão. O aumento na resistência a colapso, expansão volumétrica reduzida e permeação nula de fluídos são alguns dos benefícios que o tubo de aço oferece em relação às mangueiras termoplásticas [9].

3.2.2.4

Cabos elétricos e ópticos

Os cabos elétricos são utilizados para transmissão de energia elétrica ou sinais elétricos entre as unidades e equipamentos submarinos diversos e também entre unidades de produção. Os cabos elétricos de baixa tensão são chamados de cabos elétricos de controle (bitolas de cobre variando de 2,5mm² a 10mm²), já os trifásicos de média tensão são chamados de cabos de potência (bitolas de cobre variando de 50mm² a 240mm²) [9].

Os cabos de fibra óptica são geralmente utilizados para a comunicação quando combinados com cabos elétricos de alta voltagem devido a sua imunidade a interferência elétrica. A fibra óptica é incluída em um umbilical para suportar a transmissão de dados.

3.2.2.5

Preenchimento polimérico

Os preenchimentos, também chamados de “*fillers*”, são componentes estruturais fabricados de material polimérico e são utilizados dentro do umbilical para preencher os espaços vazios e possuem o objetivo de evitar o atrito entre os demais componentes e equalizar a forma e a pressão do umbilical.

3.2.2.6

Capa polimérica interna

A capa polimérica interna é manufaturada, de acordo com a norma ISO 13628-5 (2009), através do processo contínuo de extrusão de um material polimérico termoplástico, sendo depositada sobre o conjunto de cabos, mangueiras e enchimentos cabeados, que compõem o núcleo funcional do umbilical [8].

A capa interna possui a finalidade de proteger o núcleo do umbilical contra danos mecânicos e fornecer uma superfície de suporte para os arames da armadura interna.

3.2.2.7

Armadura metálica

As armaduras metálicas de um umbilical submarino são formadas por arames com seções transversais de forma contra-helicoidal, assentados sobre a capa interna do umbilical. Ou seja, uma das camadas apresenta ângulo de assentamento positivo e outra apresenta o mesmo ângulo, porém negativo. As armaduras são dimensionadas para suportar as cargas de transporte, instalação, operação e em alguns casos conferir peso ao umbilical [8].

3.2.2.8

Capa polimérica externa

A capa externa de um umbilical é manufaturada de acordo com a norma ISO 13628-5 (2009), por um processo contínuo de extrusão de um material polimérico termoplástico, que é depositado sobre a última armadura metálica do umbilical [8].

A capa externa possui a finalidade de proteger o umbilical contra a abrasão provocada pelo ambiente marinho, de possíveis danos induzidos durante o processo de instalação e contribuir para o isolamento térmico e elétrico do cabo [8].

3.3

Polímeros

Os polímeros podem ser de origem inteiramente natural, derivados de plantas e animais (como as proteínas, enzimas, celulosas) ou podem ser semi-sintéticos ou sintéticos. O polímero é dito semi-sintético, quando é obtido por reações químicas a partir de polímeros naturais, já os polímeros sintéticos são os sintetizados através de processos de polimerização controlados pelo homem (como o PE) [2,3].

Os polímeros são macromoléculas, compostas por dezenas de milhares de unidades de repetição denominadas monômeros, que se repetem sucessivamente ao longo da cadeia, unidas por ligações covalentes, geradas durante o processo de polimerização, Figura 10 [2,3].

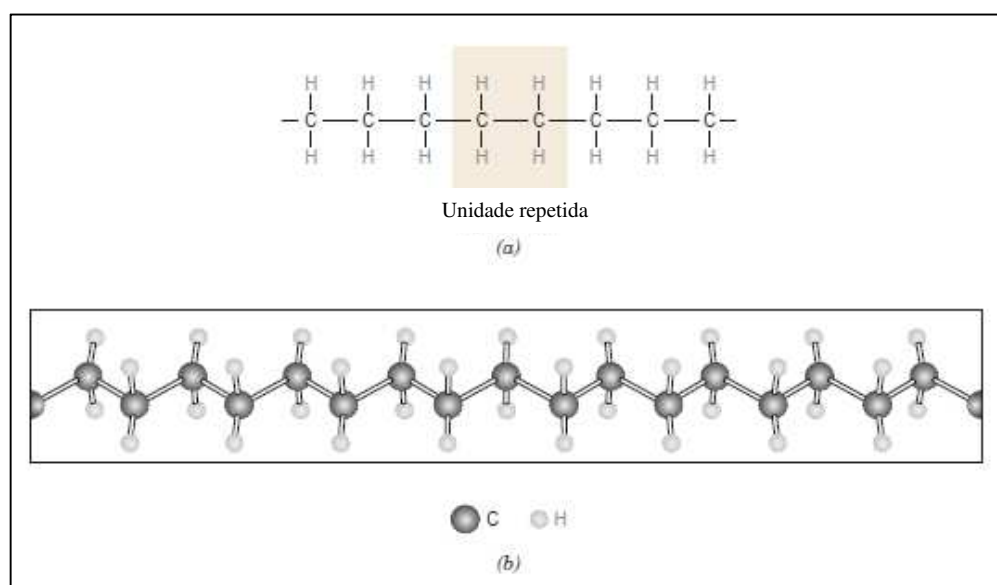


Figura 10 - Para o polietileno, (a) uma representação esquemática da unidade repetida e das estruturas da cadeia, e (b) uma perspectiva da molécula, indicando a estrutura em zigue-zague da cadeia [3].

Quando todos os meros ao longo da cadeia são do mesmo tipo, o polímero resultante é denominado homopolímero, mas quando os padrões de repetição dentro da cadeia são constituídos por dois ou mais tipos de meros, o polímero é chamado de copolímero.

3.3.1

Estrutura molecular

Muitas das propriedades dos polímeros são afetadas pelo comprimento das cadeias poliméricas. Dessa forma, o mesmo material polimérico pode apresentar propriedades bastante diferentes se for produzido com massa molar diferente. No entanto, as características físicas de um polímero não dependem apenas de sua massa molar e de sua forma, mas também das diferentes estruturas das cadeias moleculares, que podem ser lineares, ramificadas, cruzadas e em rede [3].

3.3.1.1

Polímeros lineares

Os polímeros lineares são aqueles que apresentam uma estrutura sequencial, ou seja, as suas unidades repetidas estão unidas entre si pelos seus extremos em uma única cadeia, Figura 11. Estas cadeias são flexíveis, onde podem ser observadas grandes quantidades de ligações de van der Waals e de hidrogênio entre elas. Alguns polímeros usualmente conhecidos, como o Polietileno, o Poliestireno, o Nylon, os Fluorocarbonos, entre outros, são exemplos de polímeros lineares [2,3].

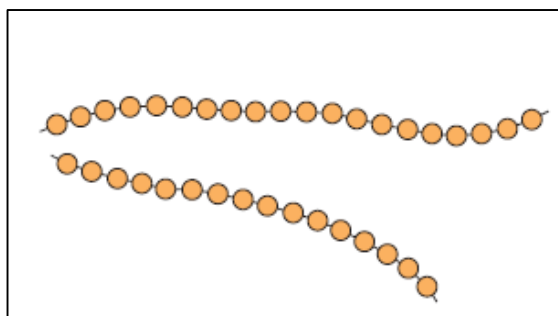


Figura 11 - Representação esquemática de estrutura molecular linear [3].

3.3.1.2

Polímeros ramificados

Os polímeros ramificados apresentam uma cadeia principal da qual partem uma série de ramificações laterais, que podem ser longas ou curtas, formadas pelo mesmo mero que compõe a cadeia ou por um mero diferente, Figura 12. Essas ramificações laterais são consideradas como parte dessa cadeia principal e são obtidas como resultado de reações paralelas que ocorrem durante a síntese do polímero. As ramificações presentes interferem no movimento relativo das cadeias moleculares, implicando uma baixa eficiência na compactação da cadeia, o que resulta numa redução da massa específica e da densidade do polímero. Polímeros de estruturas lineares também podem ser ramificados, como é o caso do polietileno, onde o PEAD é um polímero linear e o PEBD contém ramificações curtas em sua cadeia [2,3].

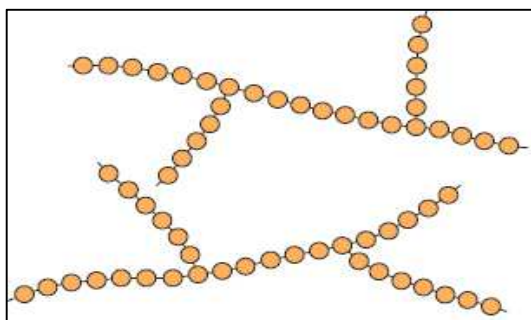


Figura 12 - Representação esquemática de estrutura molecular ramificada [3].

3.3.1.3

Polímeros com ligações cruzadas

São polímeros formados por cadeias lineares adjacentes interligadas através de ligações covalentes, Figura 13. O processo de formação de ligações cruzadas ocorre durante a síntese do polímero ou por meio de uma reação química irreversível. Essa estrutura é comumente encontrada em materiais elásticos com características de borracha [3].

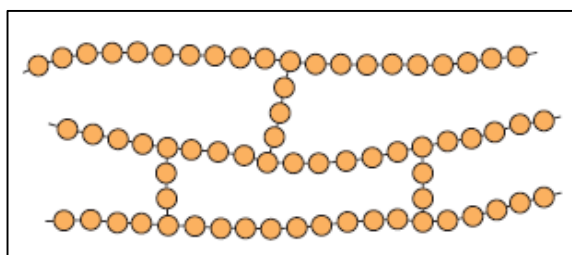


Figura 13 - Representação esquemática de estrutura molecular com ligações cruzadas [3].

3.3.1.4

Polímeros em rede

Polímeros em redes é uma denominação utilizada para os aqueles polímeros que possuem monômeros multifuncionais com três ou mais ligações covalentes ativas, formando uma rede no espaço, ou seja, tridimensional, Figura 14. Um polímero com muitas ligações cruzadas pode ser também considerado como um polímero em rede [3].

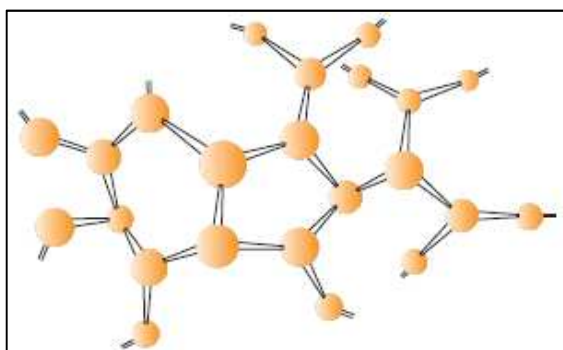


Figura 14 - Representação esquemática de estrutura molecular em rede [3].

3.3.2

Classificação dos polímeros

Os polímeros são usualmente classificados de acordo com o seu comportamento mecânico frente ao aumento da temperatura e aos esforços aplicados. Dentro deste critério é possível subdividir os polímeros em termoplásticos, termorrígidos e elastômeros, nos quais o comportamento aos esforços mecânicos está relacionado a sua estrutura molecular dominante.

3.3.2.1

Termoplásticos

Os polímeros termoplásticos são comumente utilizados na indústria *offshore* como revestimentos de componentes, como umbilicais, tubos flexíveis ou cabos elétricos, devido as suas propriedades de se tornarem moldáveis, ou seja, quando expostos a determinados níveis de temperatura e pressão perdem sua geometria inicial e passam a preencher o recipiente em seu entorno. Estes polímeros são materiais que à temperatura ambiente encontram-se em estado sólido e quando são aquecidos amolecem, podendo se tornar um fluido ou líquido viscoso pela

ação do calor e quando são novamente resfriados, solidificam retornando a sua estabilidade original. Este processo de aquecimento e resfriamento é reversível e pode ser repetido, permitindo assim dar a forma desejada ao material repetidas vezes, o que permite sua reciclagem [3,4,20].

A fluidez dos termoplásticos, quando aquecidos, se deve principalmente ao fato desses polímeros terem, em geral, estruturas moleculares lineares ou que apresentem algumas estruturas ramificadas com cadeias flexíveis, nas quais as ligações secundárias, que unem as cadeias transversalmente entre si, são rompidas quando aquecidas. Num nível molecular, conforme a temperatura é elevada, as forças de ligação secundárias diminuem devido ao aumento da intensidade do movimento molecular, de forma que o movimento relativo das cadeias adjacentes é facilitado quando uma tensão é aplicada. No geral, têm dureza relativamente baixa e são dúcteis. São exemplos de polímeros termoplásticos o polietileno, poliamida, poliuretano termoplástico e polipropileno, dentre outros [2,3,4,20].

3.3.2.2

Termorrígidos

Diferente dos termoplásticos, os polímeros termorrígidos são polímeros com uma estrutura molecular em rede e que se tornam permanentemente rígidos durante sua formação e não fluem quando aquecidos. Ou seja, não podem ser remoldados com o aumento da temperatura.

Devido a apresentarem uma estrutura tridimensional com cadeias poliméricas muito rígidas e com ligações cruzadas covalentes entre as cadeias moleculares adjacentes, durante o aquecimento a temperaturas elevadas, ao invés do polímero se tornar fluido como os termoplásticos, ocorre sua conversão em sólidos mais rígidos do que os originais, devido a reações químicas que fornecem novos cruzamentos, o que permite endurecer ainda mais o material e o transformá-lo em um sólido não fusível. O aquecimento, porém, pode acarretar em degradação por pirólise, tornando estes polímeros materiais complexos em termos de reciclagem. Os polímeros termorrígidos são, em geral, mais duros e mais resistentes que os termoplásticos, e possuem maior estabilidade dimensional. Os polímeros com ligações cruzadas e em rede são termorrígidos, como é o exemplo dos epóxis, das resinas fenólicas e de algumas resinas de poliéster [2,3,4,20].

3.3.2.3

Elastômeros

Os elastômeros são os polímeros que à temperatura ambiente podem ser deformados a níveis de deformação bastante elevados repetidamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original e quando retirado o esforço, voltam rapidamente ao tamanho original (desde que não seja ultrapassado seu limite elástico) [3,4].

O elastômeros são polímeros que apresentam uma maior liberdade dos movimentos das cadeias moleculares, no qual possuem uma estrutura molecular com ligações cruzadas que são altamente, torcidas, dobradas e espiraladas [3].

3.3.3

Comportamento mecânico dos polímeros

O comportamento mecânico dos polímeros é caracterizado pelo modo com que esses materiais respondem às solicitações aplicadas, como tensões ou deformações. A natureza da resposta depende da estrutura química, temperatura, tempo e do histórico de processamento do polímero [2].

A estrutura molecular dos polímeros permite que esses apresentem comportamento semelhante à de líquidos viscosos e, paralelamente, semelhante ao comportamento de sólidos que obedecem a Lei de Hooke. Essa característica de apresentar ambos os comportamentos, é chamada de viscoelasticidade. Para os polímeros, a velocidade na qual a solicitação é realizada tem grande influência na resposta do material [2,3].

Existem diversos ensaios que possibilitam caracterizar mecanicamente um polímero, dentre eles, o ensaio de tração é o mais popular e permite quantificar a resistência mecânica dos polímeros por meio de parâmetros como o módulo de Young ou de elasticidade, tensão e deformação no escoamento e tenacidade. Os ensaios de tração são realizados por equipamentos que aplicam carga em um corpo de prova, geralmente no formato “ampulheta” ou “gravatinha” no caso de polímeros e as deformações são quantificadas através de um extensômetro. Os dados obtidos do ensaio de tração permitem a construção de uma curva que é denominada de curva tensão x deformação [2,3].

Na Figura 15, pode-se observar os três tipos diferentes de comportamento tensão-deformação para materiais poliméricos. Na curva A, observa-se o comportamento tensão-deformação de um polímero frágil, que fratura enquanto deforma elasticamente. Na curva B, é

mostrado o comportamento de um polímero plástico, cuja deformação inicial elástica é seguida por escoamento e deformação plástica. A deformação apresentada pela curva C é totalmente elástica, característica dos elastômeros [3]. O comportamento dos polímeros que serão analisados neste trabalho a temperatura ambiente, se assemelha ao de um plástico (curva B) para o Polietileno e a Poliamida 11 ou se assemelha ao de um elastômero (curva C) para o Poliuretano.

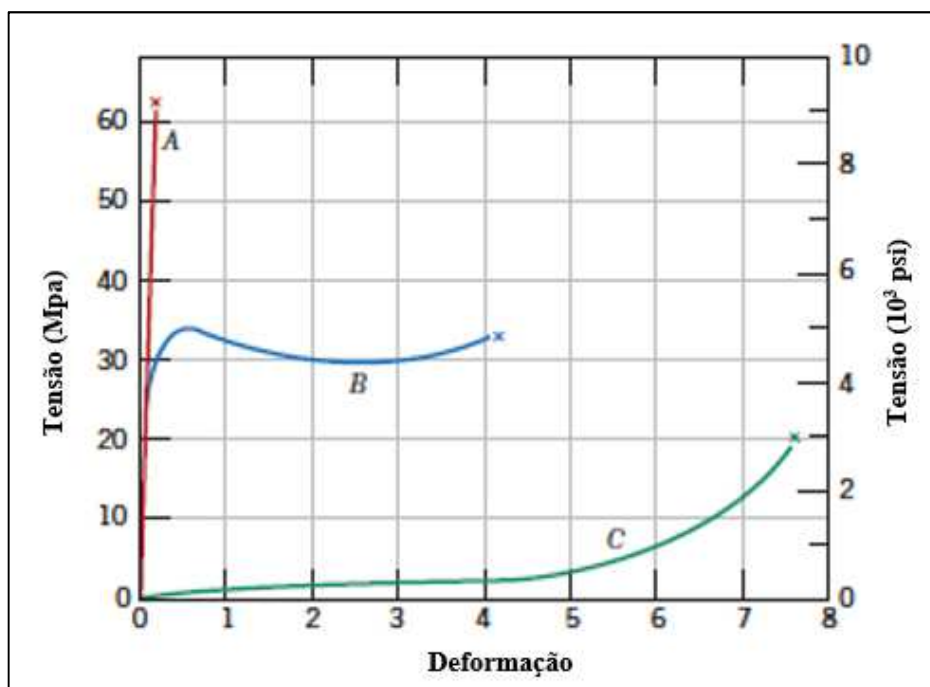


Figura 15 - Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e elastômeros (curva C) [3].

A rigidez do polímero está diretamente relacionada ao módulo de elasticidade. Esse é obtido, no caso de polímeros, pelo coeficiente angular da região elástica no gráfico tensão x deformação.

Para os polímeros plásticos (curva B) é possível identificar o limite de escoamento (σ_y) na curva, como o valor máximo que ocorre imediatamente após o término da região elástica linear, Figura 16. Além disso, o limite de resistência à tração (LRT) corresponde à tensão na qual a fratura ocorre, conforme mostrado na Figura 16 [3].

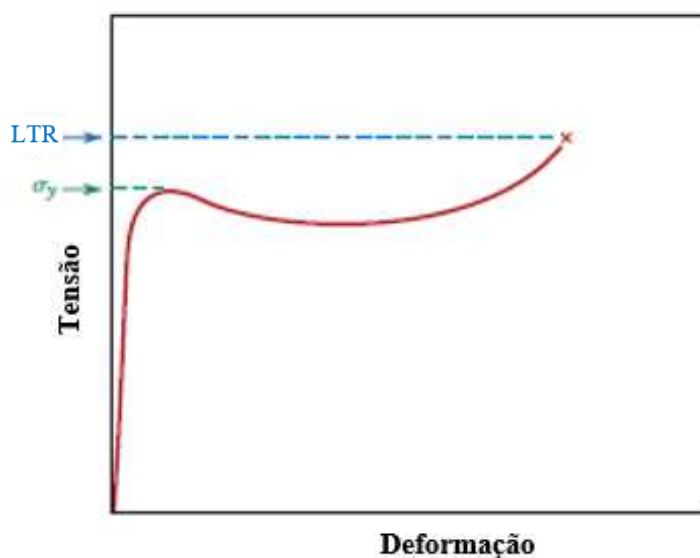


Figura 16 - Curva tensão-deformação esquemática para um polímero plástico [3].

A Tabela 1 mostra algumas propriedades típicas dos polímeros industriais mais utilizados [4].

Tabela 1 - Propriedades típicas dos polímeros industriais mais utilizados. Adaptado de [4].

Polímero	Transição Térmica (°C)		Propriedades Típicas		
	Vítrea (T_g)	Fusão (T_f)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEBD	-30	120	16	650	250
Polipropileno	4-12	165	55	160	1210
Poliestireno	100	235	23	3	3100
Poli (metacrilato de metila)	105	160	31	6	3000
Policarbonato	150	268	47	80	2500
PA6	50	215	39	250	2500
PA11*	45	188	48	360	1300
Borracha Natural	-72	28	16	800	70
TPU*	-45	140	52	500	12,4**

* Os valores para a PA11 e para o TPU (à base de poliéter aromático) foram retirados das folhas de dados das referências [21,22].

** Módulo de elasticidade a 300% de deformação.

Alguns fatores influenciam diretamente as propriedades mecânicas dos polímeros, como o aumento do grau de cristalinidade, temperatura e a taxa de deformação. O aumento da temperatura gera uma diminuição do módulo de elasticidade e do LRT e, em geral, uma

diminuição na taxa de deformação proporciona a mesma influência sobre o material. Entretanto, há uma melhora na ductilidade do material tornando se mais dúctil. Já o aumento do grau de cristalinidade, gera um crescimento significativo no módulo de elasticidade e no limite de resistência à tração dos polímeros semicristalinos e será abordado no próximo tópico.

3.3.4

Efeito da cristalinidade nas propriedades dos polímeros

Os polímeros podem ser classificados quanto à cristalinidade em amorfos e semicristalinos. A cristalinidade nos polímeros é devida ao empacotamento das cadeias moleculares para produzir um arranjo atômico ordenado. As estruturas cristalinas são especificadas em termos de células unitárias, porém devido à complexidade das moléculas e os tamanhos que estas podem apresentar, os polímeros são, em geral, apenas parcialmente cristalinos (semicristalinos). Ou seja, possuem regiões cristalinas dispersas numa matriz amorfa; essas regiões cristalinas nos polímeros são chamadas cristalitos. Muitos polímeros que são cristalizados a partir de uma massa fundida, possuem uma estrutura chamada esferulita, Figura 17, que consiste em inúmeras lamelas formadas por cadeias poliméricas dobradas que se irradiam a partir de um ponto central. Separando as lamelas, existem áreas de material que não possuem padrão de organização, denotada, região amorfa [3,16].

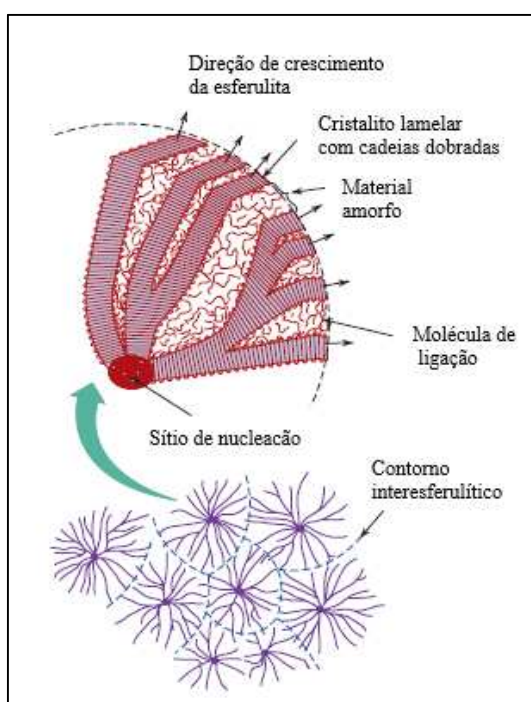


Figura 17 - Representação da estrutura de uma esferulita [3].

No caso dos polímeros amorfos as cadeias estão em estado desorganizado, arrançadas randomicamente. Esses polímeros não têm ponto de fusão definido, mas possuem temperatura de transição vítrea definida. Já os polímeros semicristalinos, que possuem um grau de cristalinidade alto, são mais resistentes mecanicamente, apresentam um ponto de fusão definido e são mais resistentes à dissolução e ao amolecimento pelo calor [3,15].

O grau de cristalinidade de um polímero depende da taxa de resfriamento durante a solidificação e da configuração da cadeia. Visto que quanto mais rápido o resfriamento, menor será o tempo das cadeias moleculares se ordenarem e menor será a cristalinidade do polímero. Já em relação à complexidade das cadeias, polímeros que apresentam uma estrutura das cadeias moleculares complexas, como polímeros de ligação cruzadas, apresentam uma maior dificuldade em sua cristalização. Ao contrário, polímeros com cadeias moleculares lineares são mais propensos à cristalização, como é o caso do PEAD, da poliamida 11 e de poliuretanos lineares, que serão objetos de estudo neste trabalho.

O grau de cristalinidade está diretamente ligado às características físicas e mecânicas do material, uma vez que ele afeta a extensão das ligações secundárias intermoleculares. Nas regiões cristalinas, onde as cadeias moleculares estão densamente compactadas em um arranjo ordenado e paralelo, existe uma grande quantidade de ligações secundárias entre os segmentos de cadeias adjacentes, que inibem o movimento da cadeia polimérica. Em virtude disso, o módulo de elasticidade e o limite de resistência à tração dos polímeros semicristalinos aumenta com o grau de cristalinidade. Além da significativa influência no módulo de elasticidade à tração, o aumento das regiões cristalinas dificulta a difusão de líquidos e gases através do polímero, diminuindo a sensibilidade a solventes. Isso ocorre, pois as taxas de difusão são maiores através das regiões amorfas do que através das regiões cristalinas, uma vez que nos polímeros os movimentos de difusão ocorrem através de pequenos vazios entre as cadeias poliméricas. Pode-se destacar também o efeito da cristalinidade na densidade do polímero, uma vez que a região cristalina é mais densa do que a região amorfa [3,15].

3.3.5

Degradação dos polímeros

Qualquer alteração indesejada relacionada ao rompimento, ou formação de ligações covalentes na estrutura polimérica é considerado como degradação de um polímero, onde ocorre a formação de radicais livres, os quais interagem de inúmeras maneiras com o próprio

polímero e também com o meio. Essas interações geram alterações nas propriedades físicas e químicas do material [23,24].

A degradação de componentes constituídos de materiais poliméricos ocorre em uma grande variedade de ambientes e de condições de serviço acarretando limites para o tempo de vida útil destes. Em geral, a degradação pode ocorrer como resultado de uma ação química e/ou física do meio, ou ainda pode ser causada por uma combinação de agentes de degradação, envolvendo diversos mecanismos químicos e/ou mecânicos. Esse, por exemplo, é caso de polímeros que são propensos à degradação causada pelas intempéries, onde reações fotoquímicas, envolvendo fótons da luz ultravioleta do sol e oxigênio atmosférico, levam à cisão da cadeia. Estas reações químicas podem ser aceleradas por diversos fatores que agem como iniciadores da degradação, tais como temperaturas elevadas causadas pelo aquecimento do sol, os esforços que podem ser aplicados externamente, ou que são resultantes de tensões internas geradas durante o processamento do polímero; a variação de temperatura ou dos coeficientes de expansão térmicas nos diferentes pontos durante o processamento, ataque químico, ataque biológico, oxidação, umidade e radiação. Como na maioria dos casos os efeitos dessas reações de degradação são indesejados, é comum o uso de substâncias chamadas estabilizantes, que inibem ou retardam a degradação [24,25].

A estabilização é um procedimento no qual se adiciona um agente químico que inibe especificamente um agente de degradação. Para cada tipo de polímero e de aplicação é necessário um estudo prévio para determinar o agente estabilizador ideal e os efeitos secundários do uso deste [23].

3.3.5.1

Degradação térmica

O processo de degradação iniciado devido aos fatores térmicos é um processo irreversível e refere-se ao caso em que os polímeros, em altas temperaturas, começam a sofrer mudanças químicas, sem ou com a participação de um reagente químico. Ou seja, a temperatura afeta o envelhecimento físico e químico dos polímeros, onde as ligações químicas das cadeias poliméricas poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior a energia da ligação for fornecida ao polímero na forma de aquecimento em um período de tempo curto ou longo [16,26].

As interações inter e intra moleculares também irão afetar fortemente a temperatura de início de decomposição térmica de um polímero. Isso está relacionado à forma como o calor é

transportado pela massa polimérica, ou seja, à sua condutividade térmica. O transporte de calor mais eficiente favorecerá a degradação térmica, o inverso causará uma degradação superficial. A mobilidade das macromoléculas a uma determinada temperatura também afetará a sua estabilidade térmica naquela temperatura. Ou seja, também é necessário levar em consideração as temperaturas de transição de fase de primeira e segunda ordens do polímero. A mobilidade das macromoléculas será afetada também pelo grau de cristalinidade e pela forma como a fase cristalina se localiza no material polimérico depois de processado [26].

3.3.5.2

Degradação Mecânica

A degradação do polímero ocasionada por fatores de esforços mecânicos, ou por aplicação de uma tensão mecânica, é uma questão com um sentido bastante amplo, pois compreende desde os fenômenos de fratura, o processamento, até as modificações químicas induzidas pela tensão mecânica ou por cisalhamento combinado com reação química.

Este tipo de degradação está relacionado aos efeitos macroscópicos que levam à fratura e deformação pela aplicação de forças, assim como às mudanças químicas induzidas pelos esforços mecânicos. Neste processo as rupturas das uniões na cadeia principal, podem ocorrer durante a produção do polímero ou durante a sua vida útil [16,26].

O efeito inicial da degradação mecânica é a geração de radicais livres. Esses radicais podem reagir com O_2 produzindo radicais peroxila e iniciando o processo de auto-oxidação, podendo haver recombinação dos macroradicais causando reticulação ou podendo ocorrer cisão- β , que consiste na quebra de ligação C-H do carbono em posição β em relação ao radical livre e a formação de uma ligação dupla terminal. Dependendo da estrutura química do polímero, o esforço mecânico poderá também provocar a despolimerização. Sendo assim, a aplicação de esforço mecânico acima de um determinado valor limite é capaz de causar uma modificação química característica dos processos de degradação [16,26].

3.3.5.3

Degradação Química

A degradação iniciada por agentes químicos ocorre em situações onde o polímero entra em contato com um agente químico agressivo específico ou devido a contaminantes presentes no polímero, que podem iniciar a degradação por ataque químico.

Estes contaminantes podem ser resíduos de catalisador ou de iniciador, impurezas do monômero, aditivos, dentre outros. Alguns destes contaminantes não são reativos em atmosfera inerte e no escuro, mas quando expostos à luz na presença de oxigênio se tornam agentes de degradação eficientes. Em outros casos, o material polimérico é usado em contato com outros materiais, como os metais, que aparentemente são inertes, mas que podem ser quimicamente ativados por aquecimento. Muitos destes contaminantes internos ao polímero serão ativados na presença de luz e/ou de calor. De um modo geral, os agentes externos podem ser exemplificados em algumas aplicações práticas de uso de materiais poliméricos: ataque químico por óleos lubrificantes, combustíveis ou fluidos hidráulicos em tubos e vedações, migração ou contato de polímeros com óxidos metálicos, conteúdo sólido ou líquido de embalagens, contato com peças metálicas (insertos), ataque químico por poluentes atmosféricos, soluções de lavagem e de esterilização, hidrólise, etc [26].

3.3.5.4

Degradação por Radiação Ultravioleta (UV)

A radiação ultravioleta solar tem grande potencial de quebrar ligações químicas, sendo assim, um dos meios mais hostis para aplicação de polímeros.

A absorção dos fótons oriundos da radiação UV solar leva à cisão das cadeias poliméricas, causando a degradação polimérica e embora a superfície do material seja a mais atingida, os efeitos são globais e afetam o desempenho como um todo. O envelhecimento causado pela radiação UV pode ser potencializado caso haja aquecimento do material devido à absorção da radiação, tensões residuais do processamento, bem como tensões aplicadas durante o emprego do material [5,24].

Somente 6% da radiação solar é composta por comprimentos de onda abaixo de 400 nm, que corresponde à radiação UV, a qual é a parte da radiação solar responsável pela iniciação dos processos de degradação nos polímeros. A magnitude da degradação, induzida pela luz solar é dependente do comprimento de onda dentro da faixa UV, do tempo de exposição, assim como da capacidade do material para absorver a radiação [16,26].

As reações promovidas pela luz solar podem ser fotolíticas e fotoquímicas. As reações fotolíticas são provocadas pelo excesso de luz, onde é necessária uma radiação com um alto nível de energia, que seja suficientemente alta para gerar rupturas nas ligações da cadeia do polímero. Já as reações fotoquímicas resultam da ação combinada com um reagente químico. Tratam-se, assim, de mudanças iniciadas da exposição prolongada à luz solar e à intervenção

de um reagente químico, como o oxigênio (foto-oxidação). As energias para que este processo ocorra são mais baixas do que as necessárias para o processo fotolítico, implicando na degradação pela radiação da luz visível [16,26].

Normalmente componentes poliméricos são expostos à radiação ultravioleta em sua vida útil. Por exemplo, os componentes *offshore* estão sujeitos diariamente a sofrer degradação causada pela radiação ultravioleta, devido à sua constante exposição solar, que é intensificada por um ambiente agressivo marinho. Por este motivo, simuladores de envelhecimento em tais ambientes foram desenvolvidos em laboratórios, para viabilizar o estudo do envelhecimento causado pela radiação UV [15].

Nos dispositivos de envelhecimento acelerado em laboratório, procura-se replicar situações reais, simulando as condições ambientais às quais o polímero estaria sujeito (radiação ultravioleta para simular a luz do sol, vaporização de água para se simular chuva e umidade, etc), acelerando o processo de degradação para diminuir o tempo gasto em processos naturais, obtendo um diagnóstico mais rápido. Os processos ocorridos nestas câmaras levam aos mesmos resultados encontrados na exposição natural, levando um tempo de 5 a 10 vezes menor do que levaria num processo natural. Resultados reprodutíveis são encontrados controlando-se alguns parâmetros importantes tais como a intensidade e o tipo de radiação aplicada, a umidade e o aquecimento dentro das câmaras [15].

3.3.6

Poliamidas

A poliamida (PA) é um polímero termoplástico semicristalino composto por monômeros de amida unidos por ligações peptídicas, podendo ainda conter outros grupamentos.

Em 1929, Wallace Hume Carothers e colaboradores, começaram a trabalhar nos laboratórios da DuPont com objetivo de desenvolver novas técnicas de polimerização [27]. O objetivo principal da DuPont era desenvolver um material que pudesse ser usado como substituto da seda natural na indústria têxtil. A demanda por um substituto surgiu devido ao monopólio asiático, que além de tornar a seda uma matéria prima de alto custo, a tensão pré-guerra estava dificultando as relações entre os EUA e o Japão, maior produtor na época.

Wallace Carothers, polimerizou a PA 6.6 em 1935, a primeira representante artificial da família das poliamidas e em 1937 a DuPont passou a produzi-la e vendê-la como substituto da seda. Apesar do seu alto ponto de fusão, a PA 6.6 apresentava qualidades importantes para o

processamento em larga escala (alta velocidade de cristalização e alta percentagem da porção cristalina) e recebeu o nome comercial de Nylon [27,28].

Devido ao sucesso na substituição da seda e domínio do processo de policondensação, abriram-se inimagináveis possibilidades de mercado. Em 1938, na Alemanha, Schlack polimerizou a caprolactama, desenvolvendo assim a PA 6, que foi patenteada com o nome de Perlon. Ainda na Europa, a União Soviética desenvolveu as PAs 7 e 9. As demais poliamidas, PAs 6.10, 6.9, 11 e 12, foram desenvolvidas em sequência e usadas em tecidos para atender as necessidades de guerra e, em pouco tempo, se tornaram importantes como resinas de engenharia e passaram a ter papel fundamental como matrizes poliméricas [27,29].

3.3.6.1

Estrutura e Propriedades das Poliamidas

Existem dois tipos de poliamidas, as que possuem cadeia acíclica sem a presença de anéis aromáticos e as que apresentam anéis aromáticos na cadeia, estas últimas são chamadas de aramidas e a mais conhecida delas é o Kevlar. A produção das poliamidas é realizada a partir de uma polimerização por condensação de substâncias que possuem o grupo funcional amida (R-CONH₂). Nesta reação é necessário que todos os subprodutos de baixo peso molecular, especialmente a água, sejam retirados durante o processo. Caso contrário, o crescimento da massa molecular será dificultado, o que resultaria em um polímero com propriedades abaixo das desejadas. As poliamidas que não apresentam anéis aromáticos na cadeia são obtidas a partir da síntese de uma ou duas substâncias, cuja quantidade de carbono em sua cadeia atribui o número à poliamida. Por exemplo, a PA 6 é obtida a partir de uma polimerização que utiliza como monômero apenas a caprolactama, que possui seis carbonos em sua cadeia e a PA 6,6 é obtida por meio da polimerização da hexametilenodiamina e do ácido adípico, ambos com seis carbonos em suas cadeias. A Figura 18 ilustra a estrutura química da PA6 e PA 6,6 [2].

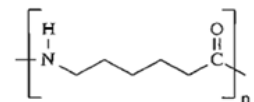
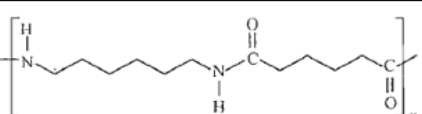
Poliamida	Monômero
6	
6,6	

Figura 18 - Representação da estrutura da PA 6 e PA 6,6. Adaptado de [2].

As poliamidas consistem de áreas cristalinas empacotadas, sólidas e rígidas, de alto ponto de fusão, que são unidas por regiões amorfas, menos empacotadas, consistindo de ligações de hidrogênio (Figura 19). A separação do grupo amida afeta as forças intermoleculares, e com isso age no sentido de dificultar a cristalização do material. Esta separação é bem maior, por exemplo, na poliamida 11 em relação à poliamida 6, e desta forma as forças coesivas são consideravelmente superiores neste último, que é mais rígido e possui temperatura de fusão maior. Na Tabela 2, pode-se observar a diminuição da densidade com o aumento do intervalo entre os grupos amida [30].

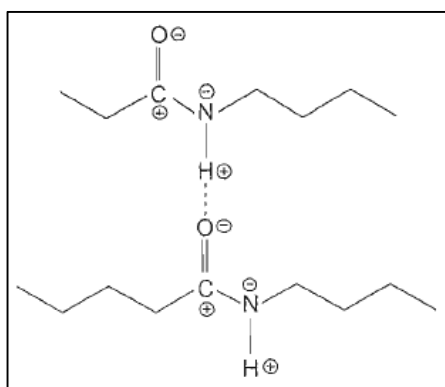


Figura 19 - Ponte de hidrogênio formada entre a carbonila (C=O) e o grupo N-H, pertencentes a dois segmentos de cadeias de poliamida [2].

Tabela 2 - Estrutura cristalina e densidade teórica da PA 6 e PA11 [29] [30].

	Estrutura Cristalina	Massa específica (g/cm ³)
PA 6	α – monoclnica	1,24
	β – monoclnica	1,25
	γ – monoclnica	1,19
PA11	α – Triclínica	1,01
	γ – monoclnica	1,15

A cristalização das poliamidas resulta na formação de esferulitos, que são obtidos sob o resfriamento lento de massas fundidas. Assim, o maior número de grupos metileno entre os grupos amina influencia as propriedades térmicas das poliamidas. Quando os grupos se encontram em maior número e perto uns dos outros, há significativa formação de forças coercitivas que tornam o polímero mais rígido e, conseqüentemente, aumenta o ponto de fusão do material. A temperatura de Transição Vítea (Tg) também é afetada, pois a mobilidade das cadeias é inibida, como pode ser observado na Tabela 3 [29,30].

Tabela 3 - Temperatura de transição vítrea e ponto de fusão de algumas PAs [29,30].

PA	Transição Vítrea (Tg) °C	Ponto de Fusão
6,6	~ 70	~ 260
6,10	~ 55	~ 225
6	~ 55	~ 220
11	~ 42	~ 190
12	~ 45	~ 180

3.3.6.2

Poliamida 11

Nos anos 70, a indústria do petróleo viu as poliamidas como uma opção para o uso nas camadas internas e externas de *raisers* e umbilicais, pois combinava resistência química a maioria dos óleos utilizados e tinha excelente estabilidade de propriedades na faixa de temperatura de trabalho, que em determinadas situações eram elevadas de propósito a fim de diminuir a viscosidade do petróleo.

Devido a sua longa cadeia de metilenos, a PA11, um polímero semicristalino e não biodegradável, ganhou importância neste setor da indústria. Foi um dos primeiros polímeros escolhidos para revestirem internamente as linhas flexíveis utilizadas na produção de petróleo *offshore*. Suas excelentes propriedades mecânicas (alta resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito) e boa resistência química fizeram com que esse termoplástico atuasse como material de barreira durante o transporte da mistura gás, água e óleo. Estima-se que em 2000, dois terços dos tubos flexíveis em operação tinham a PA11 como matriz da sua camada de estanqueidade [30].

A PA11 é um polímero semicristalino de cadeias lineares com uma sequência de 10 carbonos ligados a grupos funcionais amida (-CONH-), comercialmente produzida a partir da policondensação do ácido ω -aminoundecanóico, obtido a partir do óleo vegetal de mamona, Figura 20. No processo de síntese é necessária a completa remoção de subprodutos de reação de baixa massa molecular, como a água que atua no sentido oposto da reação, ou seja, impedindo o aumento da massa molecular.

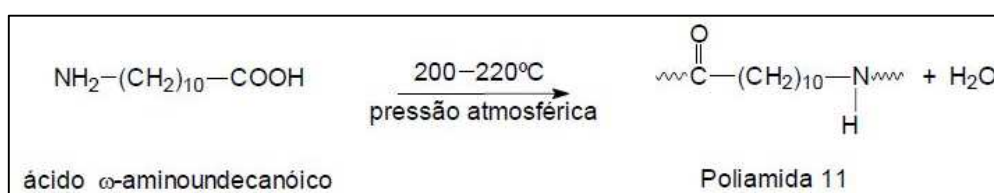


Figura 20 - Obtenção da Poliamida 11 (PA11) a partir do monômero ácido ω -aminoundecanóico [30].

3.3.6.3

Poliamida 11 com plastificante

A adição de plastificantes na composição da poliamida durante sua fabricação promove o aumento de sua flexibilidade, aumentando o interesse industrial por esse material. Desta forma, é comum a adição de um plastificante à estrutura polimérica quando existe a necessidade da redução da dureza do produto acabado [21,30]. Na Tabela 4, pode-se ver a variação de algumas das propriedades da PA11 com e sem plastificante [21].

Tabela 4 - Propriedades da PA11 com e sem plastificante [21].

Propriedades	PA11 sem plastificante	PA11 com plastificante
Temperatura de fusão [°C]	188	184
Densidade [g/cm ³]	1,03	1,05
Tensão de escoamento [MPa]	36	21
Módulo de flexão [MPa]*	1300	300

*50% de umidade relativa (23°C)

O plastificante comercialmente utilizado é o benzeno-butilsulfonamida, Figura 21, que possui uma volatilidade muito baixa e proporciona uma plastificação eficiente da resina, interferindo na formação das ligações intermoleculares entre as moléculas da PA11, reduzindo o número de ligações de hidrogênio [21,30].

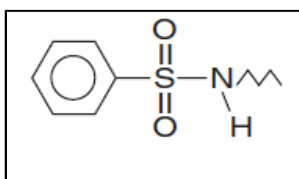


Figura 21 - Plastificante benzeno-butilsulfonamida [21].

3.3.6.4

Poliamida 11 com aditivo de negro de fumo

Com o objetivo de mitigar a degradação por radiação UV, se faz necessário o uso de aditivos que atenuem os efeitos dos raios UV, especialmente em capas externas. Os aditivos mais usados são os chamados agentes absorvedores de UV, que quando expostos à radiação

UV, absorvem e transformam a energia da radiação solar em energia térmica que, então, é dissipada para o meio [24,31].

O negro de fumo (*carbon black*), em virtude do baixo custo, é o principal absorvedor de UV adicionado à PA11 durante a fabricação de capas externas de umbilicais, mangueiras termoplásticas e de tubos flexíveis. Este aditivo é constituído por partículas finamente divididas que são obtidas por decomposição térmica ou combustão parcial de hidrocarbonetos. Sua estrutura pode ser descrita como um aglomerado de anéis aromáticos policíclicos, que possui grupos reativos variados em seu contorno, como ilustrado na Figura 22 [31].

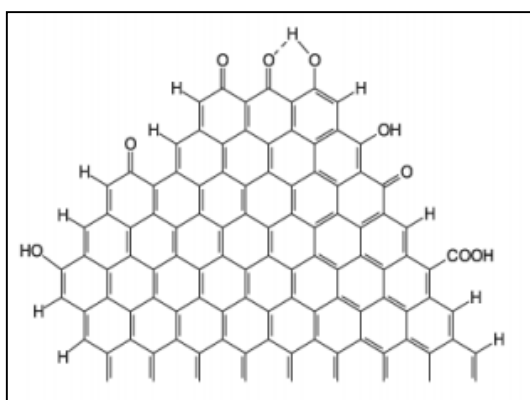


Figura 22 - Estrutura característica do negro de fumo [31].

As propriedades mecânicas da PA11 com aditivo e sem aditivo negro de fumo são bem similares e não variam muito com a inserção do mesmo. Na Tabela 5, são apresentadas as propriedades mecânicas das poliamidas 11 comercializadas pela empresa Arkema e nomeadas com as seguintes referências, Rilsan® PA11 G BESNO P40 TLO, que corresponde à poliamida 11 natural e Rilsan® PA11 G BESN Noir P40 TL, que corresponde à poliamida 11 com aditivo de negro de fumo.

Tabela 5 - Propriedades mecânicas da poliamida 11 comercial com e sem aditivo negro de fumo [21].

Propriedades	PA11 G BESNO P40 TLO	PA11 G BESN Noir P40 TL
Módulo de Elasticidade [MPa]	300	350
Tensão de Escoamento [MPa]	26	27
Tensão de Ruptura [MPa]	55	55
Deformação na Ruptura [%]	>200	>200

3.3.7

Polietileno

O polietileno foi sintetizado pela primeira vez pelo químico alemão Hans Von Pechmann, que, acidentalmente, o preparou em 1898, enquanto aquecia diazometano. Obteve uma substância branca similar a cera colada nas paredes do recipiente, formada por grandes cadeias de $-\text{CH}_2-$. Em 1933, Reginald Gibson e Eric Fawcett, na Inglaterra, também analisaram um material similar a cera que continha etileno e benzaldeído. Isto foi possível aplicando-se uma pressão de cerca de 1400 bar e uma temperatura de 170°C , onde a reação foi desencadeada por vestígios de oxigênio contido no recipiente. Foi obtido o material de alta viscosidade e cor esbranquiçada que se conhece atualmente como Polietileno. Em 1939 iniciou-se a produção comercial do polietileno de baixa densidade (PEBD), um material polimérico altamente ramificado, produzido via radicais livres iniciados pelo oxigênio do ar em altas pressões [32].

Em 1953, o professor Ziegler na Alemanha conseguiu obter um polietileno à pressão atmosférica e a temperaturas muito inferiores, em torno de 50°C a 70°C , com o emprego dos catalisadores metálicos de titânio (tal como o TiCl_4). Ao polietileno obtido a partir deste processo dá-se o nome de polietileno de alta densidade (PEAD), sendo assim produzido pela primeira vez em 1955 [32,33].

O polietileno é um dos polímeros mais empregados atualmente, devido a sua facilidade de fabricação e baixo custo, e compõe a terça parte da produção mundial total dos polímeros termoplásticos. É, entre as poliolefinas, o polímero sintético termoplástico mais simples, do ponto de vista da sua morfologia molecular e química [16].

3.3.7.1

Estrutura e Propriedades dos Polietilenos

O polietileno é um polímero obtido a partir do monômero de etileno (C_2H_4), que se encontra no estado gasoso, pelo processo de polimerização por adição utilizando como iniciadores oxigênio, peróxidos e hidroperóxidos e como solventes, o benzeno ou clorobenzeno [16]. Nessa reação, a dupla ligação em cada molécula de etileno ‘abre’ e dois dos elétrons originalmente nessa ligação são usados para formar uma nova ligação simples C - C com duas outras moléculas de etileno (Figura 23), obtendo assim macromoléculas de massa molecular elevada, o polímero polietileno [33].

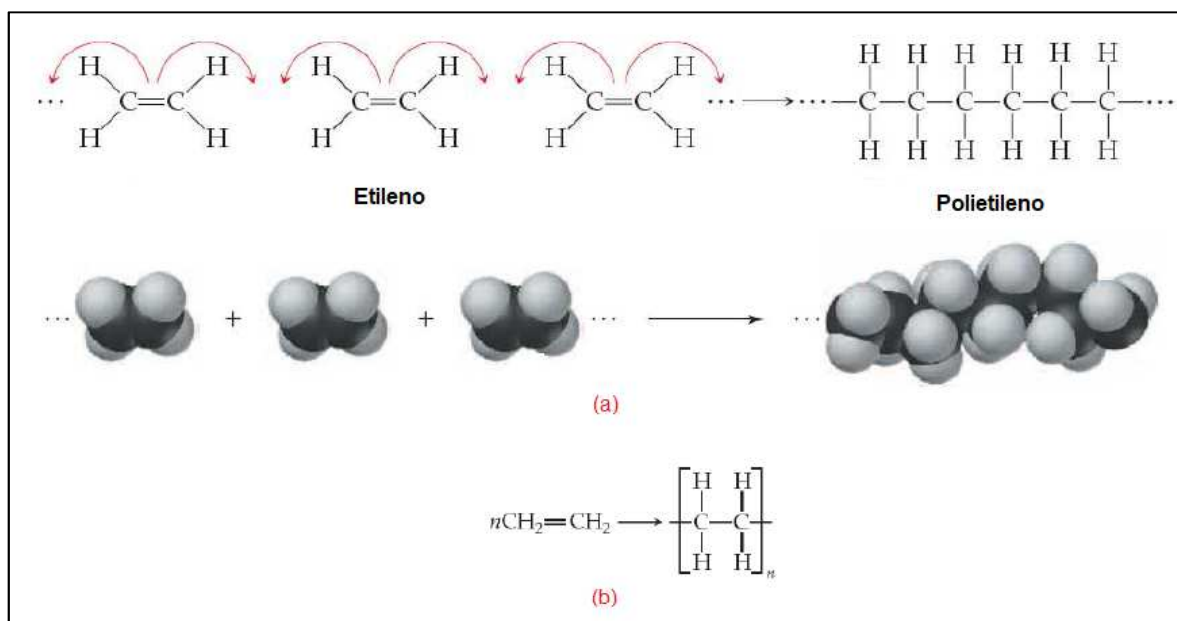


Figura 23 - Para o polietileno, (a) Representação esquemática da polimerização por adição e (b) equação para a reação de polimerização. Adaptada de [33].

O polietileno é um polímero semicristalino, ou seja, apresenta uma combinação de zonas amorfas, onde as cadeias macromoleculares são desordenadas e zonas cristalinas onde as cadeias poliméricas são organizadas. A estrutura do polietileno é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos, composta por longas cadeias moleculares de CH₂ ligados fortemente por ligações covalentes, possuindo ainda grupos terminais de CH₃ (metilas) ou de CH=CH₂ (vinilas), obedecendo uma conformação planar de zig-zag nas regiões cristalinas [16].

Conforme apresentado anteriormente, o polietileno possui uma macroestrutura conhecida como esferulítica, onde a parte cristalina é constituída de moléculas regularmente organizadas dentro de lamelas. Em termos cristalográficos, o polietileno exhibe polimorfismo e pode apresentar três tipos de células unitárias, a saber: hexagonal, ortorrômbica ou monoclínica. A célula unitária ortorrômbica é a mais comum no polietileno e a única que se encontra em produtos comerciais [3,16]. As dimensões dessa célula nas condições normais de temperatura e pressão são a=0,741 nm, b=0,494 nm e c=0,255 nm (Figura 24) [3].

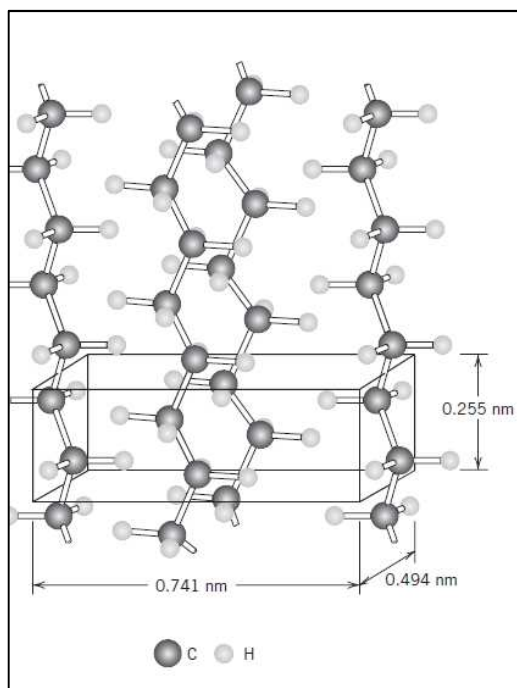


Figura 24 - Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária para o PE [3].

O aumento do grau de cristalinidade do polietileno influencia diretamente nas propriedades físicas e químicas, como por exemplo: aumento da densidade, visto que o número de cadeias por unidades de espaço aumenta com um incremento de cristalinidade; aumento da rigidez mecânica e tensão de ruptura e diminuição do alongamento à ruptura, uma vez que nas regiões cristalinas, as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas são mais intensas; aumento da temperatura de fusão, também devido a intensificação das forças intermoleculares e menor sensibilidade aos solventes devido as zonas cristalinas apresentam um espaço intermolecular (volume livre) menor que o das zonas amorfas. Então, a difusão de um líquido será mais difícil nas regiões organizadas.

3.3.7.2

Classificação dos Polietilenos

O polietileno é normalmente classificado pela sua densidade e pela quantidade de ramificações. Desta forma existem diversos produtos comercializados levando em consideração esta classificação e os tipos mais comercializados são: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de média densidade (PEMD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno com ligações cruzadas (*cross-linked polyethylene*, XLPE). O PEAD possui densidade maior do que $0,941 \text{ g/cm}^3$ e poucas

ramificações; o PEAD possui densidade entre 0,926 e 0,941 g/cm³; e o PEBD possui densidade entre 0,910 e 0,925 g/cm³ e um alto grau de ramificações. A quantidade de ramificações é possivelmente a característica mais importante que determina as diferenças de propriedades entre os tipos de polímeros [15,34]. Na Tabela 6 são apresentados os efeitos das ramificações sobre as propriedades do Polietileno [6].

Tabela 6 - Efeito das ramificações sobre as propriedades mecânicas do polietileno [6].

Propriedades	PEAD Linear ~ 1 CH ₃ / 1000 carbonos		PEAD Ziegler, poucas ramificações, ~ 3 CH ₃ / 1000 carbonos		PEBD, altamente ramificado, 20 CH ₃ / 1000 carbonos	
Índice de fluidez (MFI)	5	11	6	0,9	7	1
Densidade (g/cm ³)	0,968	0,966	0,970	0,955	0,918	0,918
Ponto de escoamento (MPa)	33	31	29	29	6,2	11,5
Deformação no ponto de escoamento	9	9	20	20	100	800
Resistência à tração (MPa)	20	30	22	30	8,5	10,5
Alongamento limite (%)	900	990	1000	1000	500	500
Módulo elástico (MPa)	1550	1400	1000	900	500	400
Resistência ao impacto (kJ/m ²)	9	50	20	30	Não quebra	

O PEBD é um polímero de baixo grau de cristalinidade e essa característica é devida à grande quantidade de ramificações na cadeia, ou seja, existem cadeias laterais fora da cadeia principal do polímero. Essas ramificações inibem a formação de regiões cristalinas no estado sólido e provocam uma grande deformabilidade do polímero no estado borrachoso. Esta propriedade permite a transformação do PEBD pelo processo de extrusão e sopro [33].

O polietileno com ligações cruzadas ou reticulado (XLPE) é obtido por reação de reticulação do polietileno, realizada por iniciadores que provocam ligações químicas entre as macromoléculas do polietileno, formando uma rede tridimensional termofixa, não podendo ser processado ou dissolvido sem que ocorra a degradação do polímero. Logo, este material é mais estável frente às variações de temperatura [33].

Os PELBD constituem uma classe de polietilenos com cadeias lineares contendo somente ramificações de cadeia curta devido à inserção de uma α -olefina durante as reações de copolimerização com o eteno. Logo, possuem um grau de cristalinidade superior ao PEBD e XLPE [32].

Já o polietileno de alta densidade, que será o tipo de polietileno estudado neste trabalho, possui a cadeia linear, com baixo teor de ramificações que lhe confere um grau de cristalinidade que pode alcançar até 90%. A linearidade das cadeias do PEAD torna a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias mais eficiente, fazendo com que as forças intermoleculares (do tipo van der Waals), possam agir mais intensamente, e consequentemente, aumentem sua cristalinidade em relação ao PEBD. Associando características de elevada rigidez, resistência à fluência, à abrasão, ao impacto, ao tensofissuramento sob tensão ambiental e química, o PEAD encontra aplicações em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processos de extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Os dois principais catalisadores utilizados para a produção comercial do PEAD são os tipos Ziegler-Natta (normalmente de base titânio) e Phillips (normalmente de base cromo), embora existam outras tecnologias empregadas para o mesmo fim, como a utilização de catalisadores metallocênicos [34]. Na Tabela 7 são apresentadas as principais propriedades de um PEAD comercial de acordo com os dados do fornecedor [13].

Tabela 7 - Propriedades de um PEAD comercial [13].

Propriedades	Unidade	Valores
Densidade	g/cm ³	0,955
Índice de fluidez (190°C/2,16kg)	g/10 min	0,45
Resistência à tração no escoamento (a)	MPa	23
Deformação do escoamento (a)	%	9,1
Resistência à tração na ruptura (a)	MPa	34
Deformação na ruptura (a)	%	800
Módulo de flexão secante a 1% (b)	MPa	1090
Dureza Shore D (c)	-	62
Resistência ao Impacto Izod (b)	J/m	220

Ensaio em placas de: a) 2mm; b) 3mm; c) 6mm.

Em síntese, a maior diferença entre as propriedades de uso dos polietilenos ramificados e os lineares pode ser atribuída à diferença de cristalinidade. Polietilenos lineares são mais rígidos que os ramificados, possuem grau de cristalinidade superior, ponto de fusão mais alto, maior resistência e dureza [33,34].

3.3.8

Poliuretano

Os poliuretanos (PU) são uma classe de polímeros que exibe uma grande faixa de propriedades mecânicas e que dependendo do catalisador e dos monômeros utilizados, podem gerar uma grande variedade de materiais, com estrutura maciça ou celular. Dentre as propriedades características do PU estão a boa resistência à abrasão e o fácil processamento.

Os PUs são, geralmente, copolímeros em bloco, nos quais os blocos apresentam diferentes características físico-químicas e, normalmente, são imiscíveis; sendo que um dos blocos é flexível, apresentando flexibilidade à temperatura ambiente e o outro bloco é rígido até temperaturas relativamente elevadas, próximas de 100°C. Os PUs podem ser produzidos de três formas distintas, a saber: termoplásticos, termorrígidos e elastoméricos [35,36].

Desta forma, por conta dessa vasta gama de formulações possíveis, os PUs podem originar peças sólidas, rígidas, elastoméricas e espumas flexíveis ou rígidas. Ou seja, com propriedades que podem ser distintas, tanto como termoplástico quanto como termorrígido.

3.3.8.1

Estrutura e propriedades do Poliuretano

A obtenção do PU, normalmente ocorre a partir da reação entre um poliisocianato (grupo de moléculas contendo grupo funcional $-N=C=O$, no mínimo bifuncional) e um poliol (moléculas com estruturas que contêm mais de um grupo hidroxila $-O-H$) na presença de um catalisador, fazendo com que exista na cadeia polimérica a unidade do uretano, conforme ilustrado na Figura 25 [35,36].

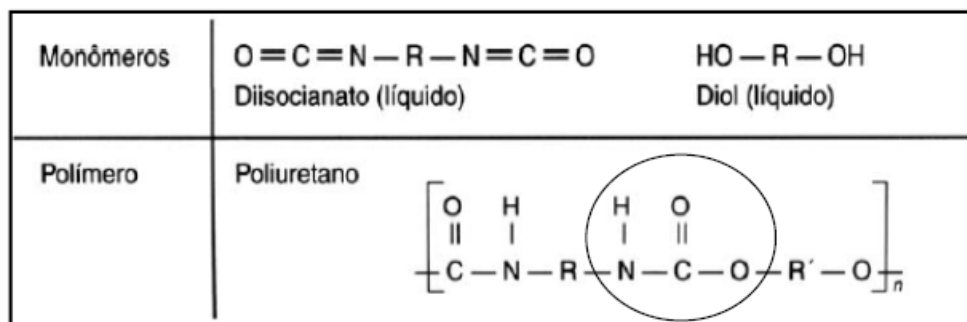


Figura 25 - Esquema de formação de ligação uretânicas [35,36].

Os compostos contendo grupos isocianato são encontrados como diisocianatos e poliisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos ou policíclicos. Os isocianatos aromáticos são os mais importantes em volume de consumo. A alta reatividade de isocianatos em relação a diferentes grupos funcionais resulta na ocorrência de reações secundárias, que podem provocar o aumento de ligações cruzadas, que atuam sobre algumas propriedades básicas dos poliuretanos. Além dos isocianatos, os compostos com duas ou mais funções hidroxila na molécula são essenciais para a formação de poliuretano. Os polióis de elevadas massas molares (até 8000 g mol^{-1}) são amplamente utilizados para a formação dos poliuretanos. Esses polióis são obtidos principalmente a partir dos poliéteres (como o poliadipato de polietilenoglicol) e os poliésteres (como o polibutilenoglicol ou polipropilenoglicol), sendo a estrutura do poliol que contribui para a flexibilidade dos PUs [35,36].

Compostos de baixa massa molar, tais como etilenoglicol, glicerina, butanodiol e trimetilolpropano, podem ser utilizados como extensores de cadeia ou como agentes de reticulação. Os extensores de cadeia (diol ou diamina) e agentes que promovem a formação de ligações cruzadas (com funcionalidade maior do que 2) são utilizados para mudar as propriedades dos poliuretanos. Durante as operações de moldagem do polímero, muitos constituintes podem ser adicionados ao sistema para simplificar o seu processamento e conferir menor gasto de energia durante sua fabricação [35,36].

3.3.8.2

Poliuretano Termoplástico

Os poliuretanos podem ser termorrígidos ou termoplásticos, ou seja, podem ou não apresentar reticulações. Os poliuretanos termoplásticos (*Termoplastic Polyurethane* - TPU) se caracterizam por possuírem cadeias lineares segmentadas com cadeias não reticuladas, que apresentam micro-fases separadas, compostas de segmentos rígidos e flexíveis. A reação de dióis com diisocianatos leva a formação de poliuretanos lineares e se for utilizado um triol ou poliol, ou um triisocianato ou poliisocianato na reação, ocorre a formação de ramificações e, eventualmente, a formação de reticulações [35].

Nos TPUs, os blocos flexíveis permitem que o material apresente elasticidade, enquanto o bloco rígido atua como ponto para reticulações físicas, devido às ligações de hidrogênio realizadas pelos grupos uretano. Desta forma, os TPUs apresentam a combinação de elasticidade, similar a dos elastômeros vulcanizados, com a processabilidade dos polímeros termoplásticos [35].

O primeiro TPU foi desenvolvido em 1940, para competir com as fibras de poliamida e passaram a ser comercializados na década de 1960. Atualmente TPU é um dos produtos mais versáteis dentro do grupo de polímeros de engenharia com propriedades elastoméricas [36].

Moldagens por injeção e extrusão podem ser utilizadas no processamento do TPU, porém os *pellets* do polímero devem ser secos antes da fusão do material para evitar a ocorrência de processos de degradação. Os TPU são normalmente utilizados na indústria *offshore* em aplicações como as camadas para proteção de linhas em águas profundas e na capa externa de mangueiras termoplásticas. Na Tabela 8 são apresentadas as principais propriedades de um TPU comercial a base de poliéter aromático [22].

Tabela 8 - Propriedades de um TPU comercial a base de poliéter aromático [22].

Propriedades	Unidade	Valores
Dureza	Shore A	87 ± 3
Densidade	g/cm ³	1,12
Resistência à tração	MPa	51,7
Deformação na ruptura	%	500
Tensão de tração na deformação de 100%	MPa	6,9
Tensão de tração na deformação de 300%	MPa	12,4
Temperatura de fusão	°C	140
Temperatura de transição vítrea	°C	-45

Revisão bibliográfica específica

Como visto anteriormente, a capa externa de mangueiras termoplásticas e de umbilicais são constituídas de um material polimérico termoplástico; normalmente se utiliza a PA11, TPU ou PEAD. Independente do polímero selecionado para ser empregado na fabricação tanto da mangueira quanto do umbilical, estes precisam garantir a integridade das camadas internas e possuir proteção contra ozônio e radiação UV, conforme requisitos da ISO 13628-5 (2009).

Tal aplicação ocorre em meio hostil à integridade das cadeias poliméricas devido à excessiva umidade marítima, exposição solar constante, consequente aquecimento da superfície devido à incidência de raios UV oriundos da luz solar e degradação química quando expostas à meios de exploração de óleo e gás. A sobreposição desses vários fatores leva ao envelhecimento do polímero e à perda de suas propriedades mecânicas. Neste capítulo serão abordados trabalhos relacionados ao estudo da degradação polimérica por agentes que podem causar degradação como UV, temperatura, meio salino e atmosfera salina, que compõem um ambiente agressivo similar ao *offshore*. Além disso será avaliada a relação entre os diferentes mecanismos para corroborar os objetivos e desafios mencionados na seção 2.

Sung et al. [37], estudaram o comportamento mecânico micro e macroscópico do PEAD após o envelhecimento por UV, com o objetivo de realizar uma análise mais detalhada nas mudanças ao nível molecular (distribuição da massa molar) e propriedades mecânicas após as exposições a UV, para entender os mecanismos de fragilização no material. Portanto, mudanças morfológicas do PEAD após as exposições UV e suas relações com as propriedades de tração, médias e distribuições de massa molar foram o foco do estudo.

Foi utilizado um PEAD comercial em formato de pellets (DOWHDPE DGDB-2480 NT2) para a fabricação das amostras de tração e envelhecimento, que foram moldadas por compressão a 160°C em corpos de prova tipo V, seguindo a norma ASTM D638. Para o teste de intemperismo acelerado, uma das faces das amostras foi exposta a radiação UV, por tempos de exposição de 0 à 25 dias. A intensidade da radiação incidente foi controlada através de filtro UV de densidade neutra no caminho do feixe. Os valores foram selecionados para 5% (8 W/m²), 25% (38 W/m²), 40% (61 W/m²) e 100% (153 W/m²) com base na irradiância total típica de aproximadamente 153 W/m² na faixa de comprimento de onda do UV médio entre 290 nm a 400 nm. As exposições ao UV nas quatro diferentes irradiâncias foram realizadas sob condições

secas à 50 °C. Exposições adicionais a 30 °C foram realizadas sob condições secas e 40% de intensidade de UV. As amostras envelhecidas foram submetidas a teste de tração, onde as superfícies de fratura foram examinadas por microscópio eletrônico de varredura e as áreas entre o pescoço e as garras foram cortadas para análise de cromatografia de permeação em gel (GPC) e teste de nanoindentação, que foram realizados para avaliar a rigidez das seções transversais [37].

Segundo Sung et al. [37], o aumento da intensidade de UV causou a diminuição do alongamento na ruptura e uma tendência à diminuição nas médias da massa molar, o que sugere uma sensibilidade da intensidade do UV e do tempo na cisão da cadeia para causar a perda da ductilidade. A magnitude da diminuição nas médias da massa molar foi mais significativa com a exposição mais longa e uma relação linear aparente entre o alongamento na ruptura e a massa molar indica que a diminuição do alongamento do PEAD ao longo do tempo é altamente dependente da diminuição da massa molar média. Os perfis do módulo de elasticidade obtidos nos testes nanomecânicos, a partir das seções transversais de amostras submetidas a várias intensidades de UV, sugerem que o aumento do módulo foi devido a formação de camadas superficiais mais rígidas em toda a seção transversal. Além disso, o PEAD com perda completa de ductilidade exibiu módulo significativamente maior nas regiões da superfície do que nas regiões do núcleo, particularmente para a intensidade de UV superior a 40%, o que aumentou a sensibilidade a trincas, causando fragilização.

Já no trabalho de Becerra e d'Almeida [38], o interesse está baseado no estudo da influência da exposição UV no comportamento mecânico à tração e fluência do PEAD utilizado para a fabricação de tubulações para o transporte de óleo e gás. Para o desenvolvimento deste trabalho também foram fabricados, com *pellets* comerciais usados na fabricação de tubulações, corpos de prova tipo V, seguindo a norma ASTM D638-10, que foram submetidos a envelhecimento sob radiação UV com uma energia radiante de comprimento de onda de 254 nm e potência de 100 W e tempos de exposição de 8, 12 e 18 semanas; ambos os lados das amostras foram expostos nesses tempos.

As amostras envelhecidas e conforme fabricadas foram caracterizadas por ensaios de tração e de fluência. Os ensaios de fluência duraram 24 horas e foram realizados em 3 níveis diferentes de tensão (3, 6 e 7 MPa). Além disso, foram feitas caracterizações por calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados das caracterizações das amostras após envelhecimento foram comparados com os resultados obtidos do PEAD virgem, cujas propriedades foram obtidas usando os mesmos métodos de caracterização [38].

De acordo com Becerra e d'Almeida [38], dependendo do tipo específico de PEAD utilizado e exposto à radiação UV, mudanças distintas podem ser verificadas. No caso do PEAD utilizado na fabricação de tubulações para transporte de óleo e gás foi observado a redução do índice de cristalinidade, atribuído à indução de reticulação. O aumento da densidade de reticulação, mesmo que pequeno, contribuiu para reduzir o índice de fluidez e a taxa de fluência no estado estacionário em função do tempo de envelhecimento. Além disso, a reticulação contribuiu para aumentar o módulo e o limite de escoamento. A constância na temperatura de fusão, determinada por DSC, sugere que a estrutura da região cristalina dentro da esferulita não foi alterada devido ao envelhecimento por UV, dentro do intervalo de tempo analisado. Com o aumento do tempo de envelhecimento, foi observado o aumento de defeitos superficiais e um limite de radiação de 7,2 MJ foi estabelecido para esse *grade* de PEAD, pois acima desse valor, qualquer aumento nas propriedades mecânicas devido a reticulação é superada pelos efeitos deletérios da radiação incidente.

Oliver et al. [39], realizaram um estudo para avaliar os efeitos do carregamento cíclico e do ambiente marinho nas propriedades mecânicas do PEAD utilizado na capa externa de umbilicais usados em operações *offshore*.

Foi utilizado no estudo um PEAD que foi extrudado como capa externa de um umbilical sem uso e um PEAD retirado da capa externa de um umbilical que passou por ensaio de fadiga sob tração uniaxial, simulando as condições às quais são submetidas o umbilical conforme API 17E-98. Os ensaios de envelhecimento artificial simulando as condições de serviço foram feitos de dois grupos de amostras de PEAD (após extrudado e após carregamento cíclico). Para os ensaios de envelhecimento foram simuladas regiões diferentes pois, como o material estudado é utilizado na capa externa do umbilical, três regiões diferentes de serviço são encontradas na prática. O primeiro ambiente, que corresponde à parte do umbilical que fica fora do mar sob radiação UV, foi simulado pelo uso de lâmpadas fluorescentes que emitiam uma radiação com comprimento de onda na faixa de 320 a 390 nm, para conseguir um efeito similar ao da radiação solar. O ensaio foi realizado segundo as normas ASTM 4329 e ASTM G 154. Para o segundo ambiente, que corresponde à parte do umbilical que fica dentro do mar e sob radiação UV, usou-se uma manta térmica e uma cuba de cristal na qual foi colocada água do mar artificial e simultaneamente, os corpos de prova foram irradiados com radiação similar à da primeira região. Para o terceiro e último ambiente, que corresponde à parte do umbilical que permanece dentro da água do mar sem irradiação solar, foi utilizada a mesma metodologia da região anterior, mas sem a exposição à radiação UV. Todos os ensaios tiveram duração de 500 h e temperatura ambiente controlada a 35 °C. Seis corpos de prova (três do material retirado do

umbilical sem uso e três do umbilical que foi carregado ciclicamente) foram submetidos aos diversos envelhecimentos. Após envelhecimento em cada ambiente, as amostras foram submetidas a ensaios mecânicos de tração, dureza e à observação no MEV para verificar o efeito do envelhecimento e dos carregamentos cíclicos nas propriedades e na microestrutura do PEAD [39].

No que diz respeito aos agentes do ambiente marinho e nas condições de trabalho do umbilical, que podem causar degradação (carregamento cíclicos, radiação ultravioleta e água salgada), Oliver et al. [39] concluíram que os carregamentos cíclicos são os que causam maiores danos nas propriedades da camada polimérica e que quando todos esses agentes atuam simultaneamente, os efeitos de degradação são amplificados. Portanto, a degradação pode ser acelerada por esses fatores ambientais, embora o fator mais significativo no processo de degradação seja os danos causados pelo carregamento cíclico.

Marzan et al. [40], motivados pela ampla aplicação da poliamida 11 na capa interna de *riser* flexíveis utilizados para transporte de fluidos de produção em alta temperatura, de unidades submarinas no fundo do mar para plataformas de superfície, estudaram os efeitos da degradação hidrolítica em altas temperaturas nas propriedades mecânicas, térmicas e volumétricas da PA11.

O material utilizado para a fabricação das amostras nesse estudo foi obtido da capa interna de um *riser* flexível sem uso, extrudado do material PA11 comercial BESNO TL40 Rilsan® da Arkema sem aditivos de cor e com a adição de estabilizantes e 12,5% de plastificante N-butil-benzenossulfonamida (BBSA). Os ensaios de envelhecimento das amostras de PA11 foram feitos em água desoxigenada em duas temperaturas 90 °C e 120 °C, simulando as condições de serviço em um ambiente livre de oxigênio. Os ensaios foram realizados em uma autoclave de aço inoxidável 254 SMO com ambos os lados das amostras expostos e, para evitar processos de degradação oxidativa, a água foi desoxigenada a um nível de 2–4 ppb de oxigênio por gás nitrogênio por aproximadamente 20 h. A autoclave foi então colocada em um aquecedor de placa e aquecida até as temperaturas de teste por um período de até 10 semanas. Para viabilizar análise dos efeitos, foram realizados testes de tração e análise térmica mecânica dinâmica (DMTA) para medir as mudanças nas propriedades mecânicas e viscometria, medições gravimétricas, calorimetria diferencial de varredura e análises termogravimétricas foram usadas para associar essas propriedades às mudanças morfológicas [40].

De acordo com Marzan et al. [40], as tendências gerais do efeito do envelhecimento da PA11 sob as condições estudadas são o aumento da rigidez, do limite de resistência e da temperatura de transição vítrea, bem como a redução da eficiência de amortecimento do estado

vítreo com o aumento do tempo de envelhecimento. As mudanças podem ser inicialmente atribuídas ao esgotamento do plastificante e, em seguida, à interação entre a diminuição do peso molecular e o aumento da cristalinidade.

Maiza et al. [41] também estudaram os efeitos da temperatura e da degradação hidrolítica nas propriedades mecânicas e físico-químicas da poliamida 11. O material utilizado para a fabricação das amostras por extrusão nesse estudo foi a PA11 comercial BESNO TL+ Rilsan® sem plastificantes da Arkema.

O envelhecimento foi realizado em autoclaves. A fim de acelerar a hidrólise, o envelhecimento foi realizado a 110 °C e uma pressão de CO₂ de 21 bar foi imposta para atingir pH 4. Para prevenir oxidação a água foi previamente desoxigenada por borbulhamento com nitrogênio puro gasoso durante mais de 18 h. Este envelhecimento associou a difusão de água (W), hidrólise (H) e temperatura (T) e foi nomeado de (H + T + W), quando combinado. Depois de envelhecer, a fim de evitar o efeito plastificante da água, as amostras foram secas por 30 dias sob vácuo a 40 °C e nomeadas de (H + T). A fim de desassociar os efeitos da temperatura e de hidrólise, um envelhecimento térmico puro também foi realizado nos mesmos reatores hermeticamente selados a 110 °C, mas com uma atmosfera inerte de nitrogênio puro a uma pressão de 4 bar. Essas amostras foram nomeadas de (T). Antes do envelhecimento, as amostras foram secas por 30 dias sob vácuo a 40 °C para evitar qualquer água ou oxigênio dentro do material. Para viabilizar a caracterização do material, foram realizadas análises físico-químicas de DSC, FTIR, GPC, viscosidade e análises mecânicas de ensaio de tração e DMTA. Todos esses testes foram realizados em amostras não envelhecidas e em amostras envelhecidas por até 60 dias [41].

Após as análises físico-químicas e mecânicas os resultados obtidos foram confrontados a fim de estabelecer relações entre os diferentes efeitos dos envelhecimentos. Foi verificado a diminuição da deformação na ruptura e a diminuição do peso molecular e um aumento do segundo limite de escoamento, que foi relacionado à recristalização, e à diminuição da deformação na ruptura. A recristalização observada foi atribuída a dois fenômenos que podem ser associados a: i) um aumento na temperatura levando a uma maior mobilidade da cadeia e possível recristalização e ii) a quebras da cadeia que podem liberar segmentos curtos móveis que podem aumentar a fase cristalina já presente [41].

Boubakri et al. [42] estudaram o comportamento do poliuretano termoplástico (TPU) após envelhecimento em um ambiente com intemperismo artificial produzido por UV. O material utilizado no estudo foi uma policaprolactona copoliéster à base de poliuretano termoplástico (pellets comerciais incolores, referência D11T92EM).

As amostras de TPU foram fabricadas pelo processo de moldagem por injeção de acordo com o padrão ISO 527-2 tipo 1A. Antes da injeção, os pellets de TPU foram secos por 2 h a 110 °C. As amostras foram submetidas ao envelhecimento sob radiação UV com uma energia radiante de comprimento de onda de 340 nm e potência de 125 W com uma distância amostras-lâmpada de 20 cm. Durante os experimentos de envelhecimento, a temperatura da câmara de teste variou de 65 a 70 °C. As amostras foram expostas por 3, 6, 12, 72 e 144 h. Após envelhecimento, as amostras foram submetidas a ensaios mecânicos de tração, abrasão, análises térmicas de DSC e à observação no MEV [42].

Segundo análises de Boubakri et al. [42], o TPU na primeira fase de envelhecimento (após 6h) se tornou mais amarelado e, em seguida, após 72h, apresentou a coloração marrom. Pela análise do MEV foi identificado a formação de microfissuras em superfícies expostas aos raios ultravioleta, especialmente em longa duração da exposição. A temperatura de transição vítrea diminuiu com tempos de exposição menores e depois aumentou conforme o aumento do tempo de exposição aos raios ultravioleta. Da mesma forma, as propriedades mecânicas, módulo e tensão a 200% da deformação, inicialmente diminuíram e depois aumentaram progressivamente, revelando um aumento na densidade da reticulação. Por outro lado, a resistência ao desgaste da superfície do material foi reduzida e essa degradação se tornou mais importante com a exposição aos raios ultravioleta.

Já Theiler et al. [43] concentraram seus estudos nos efeitos da radiação UV e umidade no comportamento ao atrito dos TPUs. Foram utilizados neste estudo três diferentes tipos de TPU, um TPU à base de poliéter (TPU1), um à base de poliéster (TPU2) e um TPU de poliéster reforçado com fibra de vidro (20%) (TPU3).

Os testes de exposição a intempéries nos materiais foram realizados em um dispositivo de lâmpadas fluorescentes UV-A com uma energia radiante de comprimento de onda de 340 nm, a uma temperatura constante de 40 °C. As amostras foram expostas por até 1000 h. Três zonas diferentes foram preparadas para produzir um ambiente seco (15% UR), úmido (90% UR) e molhadas (imersas na água) em paralelo no mesmo dispositivo de intemperismo. Todos os parâmetros de exposição foram escolhidos como parâmetros máximos, aos que realmente ocorrem sob condições naturais de condições meteorológicas. Após envelhecimento, as amostras foram submetidas a análises de FTIR e MEV para investigações dos efeitos de degradação do envelhecimento e a testes de atrito e desgaste para avaliar o comportamento ao atrito [43].

De acordo com Theiler et al. [43], a degradação fotooxidativa dos TPUs não reforçados leva à deterioração das propriedades físicas e mecânicas, o que afeta significativamente o seu

comportamento tribológico. Devido à reticulação, a rigidez do material aumenta, reduzindo drasticamente o coeficiente de atrito dos TPUs não reforçados. O comportamento ao atrito do TPU reforçado com fibra de vidro é menos afetado pela radiação. A radiação UV inicialmente em condição úmida parece proteger em certa medida a degradação do polímero, no entanto com a oxidação excessiva em condição de alta umidade deteriora significativamente a superfície dos TPUs não reforçados e, conseqüentemente, também seu comportamento ao atrito. O comportamento ao atrito do TPU reforçado com fibra de vidro é menos afetado pela radiação. A taxa de desgaste do TPU não reforçado aumentou após a exposição em condições secas, enquanto o TPU reforçado tem um valor ligeiramente inferior.

Numerosos estudos foram conduzidos nos materiais PEAD, PA11 e TPU separadamente, para entender os efeitos do processo de envelhecimento por UV isoladamente e com a influência de outros mecanismos de envelhecimento, tais como diferentes temperaturas, pressões e soluções. No entanto, em muitas aplicações *offshore*, além desses meios de degradação, esses materiais também ficam expostos aos raios ultravioletas, atrelados a um ambiente salino. Por exemplo, as mangueiras hidráulicas termoplásticas dos umbilicais quando conectadas às plataformas, Figura 26, ficam constantemente expostas aos raios ultravioletas e ao ambiente salino.

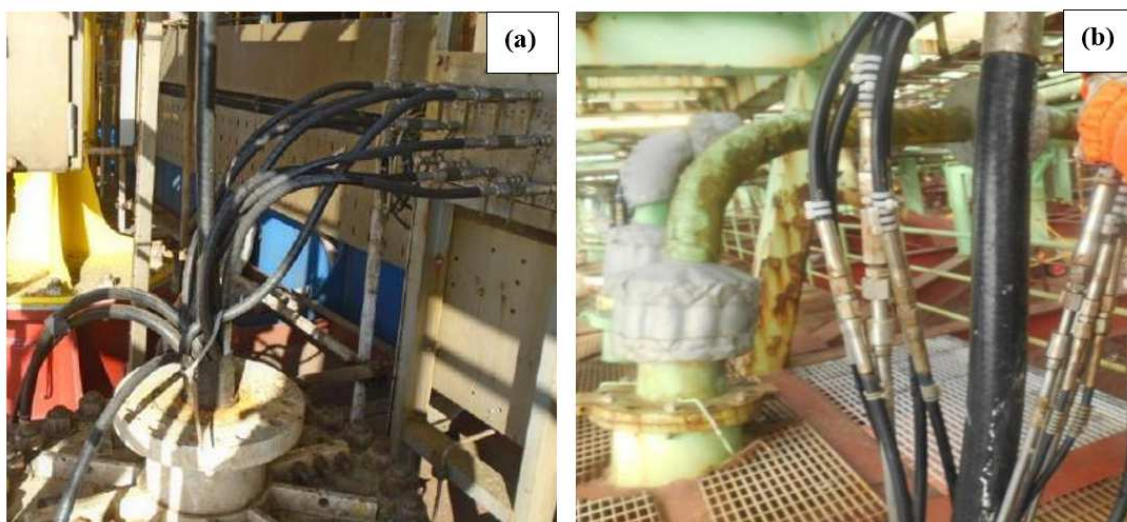


Figura 26 - Mangueiras de umbilicais conectadas na plataforma *offshore*. (a) Mangueiras conectadas diretamente ao painel fixo da plataforma. (b) Mangueiras conectadas a mangueiras hidráulicas da plataforma.

Batista et al. [44] reproduziram alguns dos meios de degradação mencionados acima separadamente e estudaram os seus efeitos em um material polimérico reforçado. Eles analisaram os efeitos da exposição à umidade, temperatura, névoa salina e UV / condensação

em um compósito de matriz polimérica termoplástica de sulfeto de polifenileno (PPS), com diferentes graus de cristalinidade, reforçado com fibra de carbono (FC).

O teste higrotérmico foi realizado em uma câmara climática com ambiente controlado de acordo com a ASTM D 5229 / D 5229 M 04. As amostras foram expostas a 90% de umidade relativa a 80 °C por um período de oito semanas. O teste de névoa salina foi realizado em uma câmara de pulverização de acordo com a norma ASTM B117-11, onde as amostras foram expostas a um spray direto de uma solução aquosa de 5% por massa solução de NaCl a 35 °C durante três semanas. Por último, o teste de envelhecimento UV / condensação foi realizado em uma câmara de intemperismo acelerado modelo QUV / spray com controle de irradiância, de acordo com a norma ASTM G 154. Os danos causados por radiação UV e orvalho foram reproduzidos por ciclos alternados de 8 h a 60 °C sob UV e 4 h a 50 °C sob condensação de água. A exposição UV foi feita com luz UV-A de comprimento de onda de 340 nm e as amostras foram submetidas ao UV / condensação por 900 h. Após os envelhecimentos, as amostras foram submetidas a análises de DSC, DMTA, resistência ao cisalhamento interlaminar e técnica de excitação por impulso (para determinar o módulo de Young) [44].

Segundo Batista et al. [44], o envelhecimento higrotérmico acarretou no aumento do grau de cristalinidade devido às altas temperaturas e absorção de água e também acarretou no aumento no módulo de armazenamento. O envelhecimento UV / condensação causou um aumento no grau de cristalinidade por um processo cristalização. Um incremento no módulo de armazenamento resultou desta variação. Por um outro lado, os compósitos com maior volume de FC mostraram ser mais vulneráveis aos efeitos sinérgicos da radiação UV e umidade. Como consequência da degradação, houve redução da temperatura de transição vítrea, do módulo de Young e da resistência ao cisalhamento. A exposição à névoa salina afetou os compósitos, levando ao maior ganho de peso, queda nos módulos de armazenamento e de Young e um aumento no amortecimento. A migração de NaCl no compósito e o maior ganho de peso provavelmente contribuíram à perda geral de resistência mecânica.

Não é volumosa a quantidade de trabalhos que estudaram e correlacionaram os efeitos no PEAD, PA11 e TPU sob radiação a UV e ambiente salino. Como visto nos estudos mencionados acima são inúmeros os efeitos de degradação ocasionados pela exposição UV e ambiente salino em materiais poliméricos. Portanto, devido a esses materiais terem em sua vida *offshore* constante exposição a UV e ambiente salino ao mesmo tempo é vital que uma análise mais detalhada seja feita. Desse modo, o comportamento mecânico e térmico dos materiais PEAD, PA11 e TPU antes e após envelhecimento UV e em ambiente salino serão investigados neste trabalho.

5

Materiais e métodos

5.1

Obtenção e classificação dos materiais

Os materiais PA11, TPU e PEAD, avaliados no presente trabalho, foram retirados da capa externa de mangueiras termoplásticas, após sua fabricação, fornecidas como amostras de estudo por um fabricante de umbilicais da área *offshore*, Figura 27. As capas externas foram extrudadas por meio de extrusão tubular contínua e todas as mangueiras estavam na condição virgem (não foram usadas, não passaram por teste de liberação de fábrica, não foram expostas a intempéries e radiação UV).



Figura 27 - Amostras de mangueiras termoplásticas.

A capa de PA11 com espessura de 1,0 mm, foi extrudada com o material poliamida 11 com aditivo negro de fumo, comercial na forma de pellets, fabricado pela empresa Arkema com a referência Rilsan® PA11 G BESN Noir P40 TL.

A capa de TPU com espessura de 2,1 mm, foi extrudada com o material poliuretano termoplástico a base de poliéter aromático com aditivo contra UV (UV328), comercial na forma de pellets, fabricado pela empresa Lubrizol com a referência Estane® 58887 e adicionado aditivo da cor preta.

A capa de PEAD com espessura de 1,8 mm, foi extrudada com o material polietileno de alta densidade com aditivo de negro de fumo, comercial na forma de pellets, fabricado pela empresa Braskem com referência GM5010T2U.

5.2

Procedimento Experimental

Todas as etapas do procedimento experimental e os ciclos de envelhecimento realizados estão mostradas na Figura 28.

Inicialmente, amostras de PA11, PEAD e TPU, antes de serem submetidas a envelhecimento, foram submetidas às técnicas de caracterização de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e ensaio de tração, com o objetivo de obter os parâmetros e propriedades dos materiais como recebidos.

Em seguida, as amostras virgens de todos os materiais foram submetidas a duas sequências de envelhecimento, a saber: i) envelhecimento por UV, seguido de envelhecimento em névoa salina e ii) envelhecimento em névoa salina, seguido de envelhecimento por UV.

O primeiro ciclo de envelhecimento, nomeado como ciclo UV, consistiu no envelhecimento por UV com duração de 720h. Após o término do ciclo UV as amostras envelhecidas por UV foram submetidas a um segundo ciclo de envelhecimento, nomeado como UV + NS, que consistiu no envelhecimento por nevoa salina (NS) com duração de 720h.

O terceiro e o quarto ciclo foram realizados com o objetivo de analisar se a ordem da sobreposição de envelhecimentos nas amostras influencia nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais. Desta forma, as amostras virgens de todos os materiais foram submetidas ao terceiro ciclo de envelhecimento, nomeado como ciclo NS, que consistiu no envelhecimento por NS com duração de 720h. Após o término do ciclo NS as amostras envelhecidas foram submetidas a um quarto ciclo de envelhecimento, nomeado como ciclo NS + UV, que consistiu no envelhecimento por UV com duração de 720h.

Após cada ciclo de envelhecimento as amostras foram analisadas através das mesmas técnicas de caracterização usadas nos materiais virgens, conforme mostrado na Figura 28.

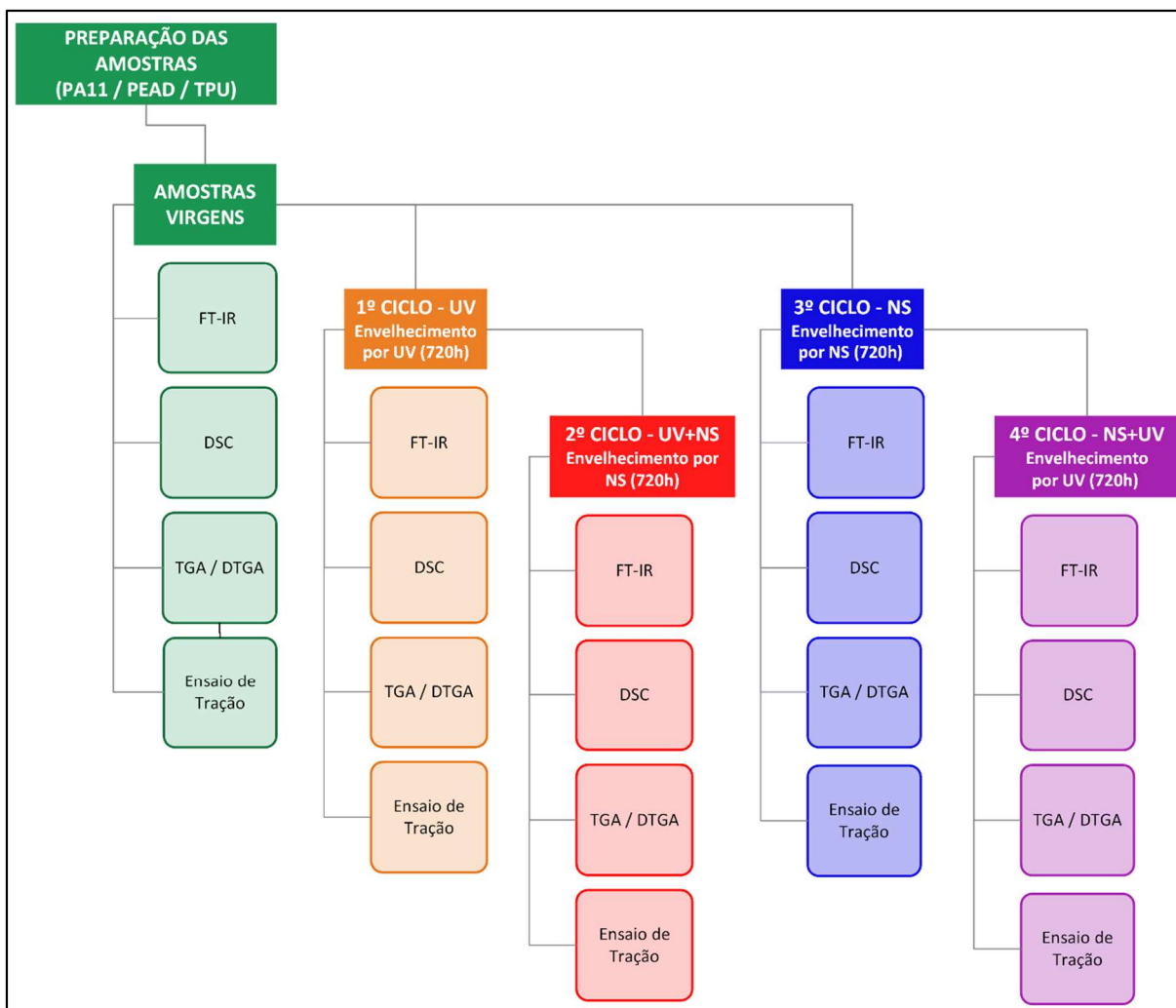


Figura 28 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.

5.2.1

Corte e preparação das amostras

Para a preparação das amostras, inicialmente as capas externas das mangueiras foram removidas fazendo-se um corte longitudinal ao longo do comprimento, possibilitando a remoção inteira das capas, sem danos, Figura 29 (a) e (b). Após a remoção, as capas foram cortadas em tiras com dimensões de acordo com o tipo 2 de corpo de prova da norma ISO 527-3, Figura 29 (c). Foram fabricados um total de 105 corpos de prova, sendo 35 de cada tipo de material (PA11, PEAD e TPU). Essa usinagem foi realizada no Laboratório de Estruturas e Materiais do Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio.

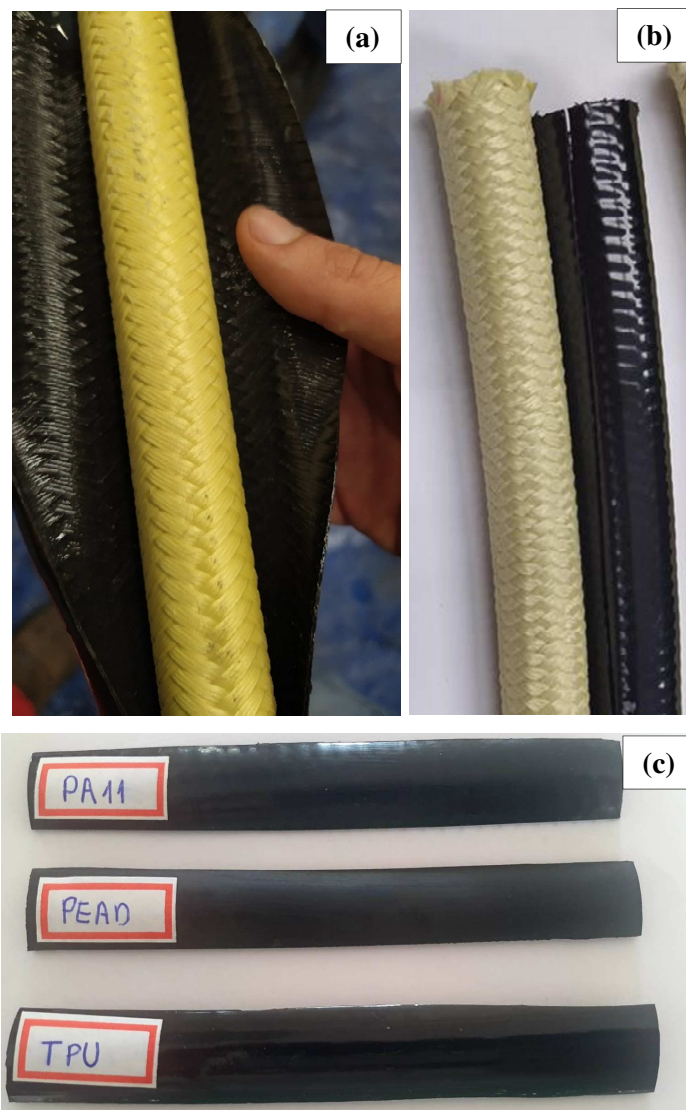


Figura 29 - Sequência do corte e preparação das amostras. (a) corte longitudinal para remoção da capa da mangueira, (b) capa externa extraída da mangueira e (c) corpos de prova (ISO 527-3 – tipo 2).

5.2.2

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Está técnica permite identificar os grupos funcionais presentes na superfície de cada material, portanto, é possível analisar os grupos funcionais existentes em cada material antes e após cada envelhecimento e realizar a comparação entre os espectros dos materiais, avaliando os possíveis surgimentos de grupos funcionais decorrentes da degradação do polímero após o envelhecimento.

O espectro de infravermelho foi obtido utilizando-se do espectrômetro FTIR Bruker, modelo Alpha II, Figura 30, usando ATR e varrendo a região do infravermelho médio entre 400

e 4000 cm^{-1} e com resolução de 4 cm^{-1} . Esses ensaios foram realizados na Central Analítica do Departamento de Química da PUC-Rio.



Figura 30 - Espectrômetro de infravermelho Bruker, modelo Alpha II.

5.2.3

Termogravimetria (TGA)

A análise de TGA consiste em medir a variação de massa de uma amostra (perda e/ou ganho) em função do tempo ou da temperatura em uma atmosfera definida. Neste trabalho essa técnica foi utilizada para fornecer informações, tais como, a estabilidade térmica do polímero e dos componentes voláteis presentes em sua formulação, como os plastificantes e, com o auxílio da primeira derivada da TGA (DTGA), identificar com mais precisão a quantidade de etapas em que ocorre a decomposição térmica do polímero e as temperaturas da taxa máxima de degradação.

As análises de TGA foram feitas em um analisador térmico simultâneo, marca Perkin Elmer, modelo Pyris STA 6000. As amostras continham de 10 mg a 15 mg e foram aquecidas na faixa de temperatura de 30°C a 700°C , sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 20 ml/min e com taxa de aquecimento de 10°C/min . Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

5.2.4

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) é uma análise muito importante para o estudo das transições térmicas de um polímero. Esta técnica consiste na caracterização de

materiais na qual são medidas diferenças de fluxo de calor em uma amostra e em um material de referência, enquanto ambos são submetidos a um aquecimento ou resfriamento controlado. Em um instrumento de DSC por fluxo de calor, registra-se a diferença em fluxo de calor entre a amostra e a referência, enquanto a temperatura da amostra é aumentada ou diminuída linearmente [2].

Neste trabalho essa técnica foi utilizada para identificar as temperaturas inicial e final de fusão (pico endotérmico), analisar as modificações no material durante os processos de envelhecimento e medir características do material como entalpia de fusão (ΔH_f) e o grau de cristalinidade (% C).

Analisando as curvas de DSC é possível calcular o grau de cristalinidade do material. Este resultado é obtido através da razão entre a entalpia de fusão dos cristais (ΔH_f), equivalente a área sob o do pico de fusão da curva de aquecimento, e a entalpia de fusão teórica para um material 100% cristalino (ΔH_f^0) [2]. Desta forma, a cristalinidade é calculada através da equação (1):

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} * 100 \quad (1)$$

As análises de DSC foram feitas em um analisador térmico simultâneo, marca Perkin Elmer, modelo Pyris STA 6000. As amostras continham aproximadamente 10 mg de massa e foram aquecidas na faixa de temperatura de 30°C a 700°C, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 20ml/min e com taxa de aquecimento de 10°C/min. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

5.2.5

Ensaio de tração

As propriedades mecânicas das amostras foram determinadas por ensaios de tração, realizados em uma máquina universal de ensaios do fabricante Emic, modelo DL 3000, com capacidade de 30kN, Figura 31. O *software* de captação dos dados da máquina é o *DynaView Standart ProM*, o qual registra os valores da força, tempo e deslocamento e o *software* de obtenção das curvas Tensão x Deformação e propriedades dos materiais foi o *OriginPro*

Graphing & Analysis 2022. As propriedades mecânicas foram obtidas através da média de seis corpos de prova para cada condição apresentada anteriormente na Figura 28.

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, com uma distância entre garras de 50 mm e uma velocidade de ensaio de 50 mm/min de acordo com a norma ISO 527-3. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Estruturas e Materiais do Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio.



Figura 31 - Amostra de PA11 na máquina EMIC DL 3000.

5.2.6

Envelhecimento por UV

Para simular a radiação solar UV, os corpos de prova foram irradiados em uma câmara modelo CE-850-L, Figura 32, usando uma lâmpada com comprimento de onda de 356 nm. As amostras foram colocadas na câmara com apenas uma das faces expostas à radiação UV para simular o que ocorre na prática. O tempo total de irradiação foi de 720 horas (30 dias) de acordo com a ASTM 4329. Esse ensaio foi realizado no laboratório de Micro-caracterização de Materiais, PUC-Rio.

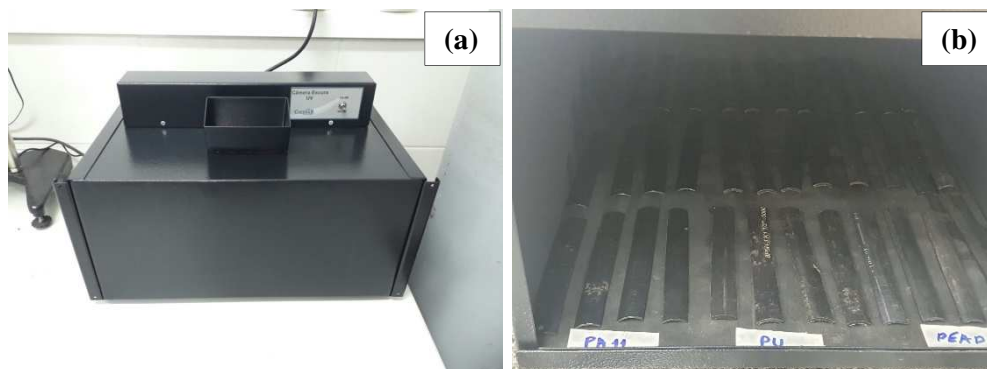


Figura 32 - Câmara de envelhecimento UV. (a) Câmara modelo CE-850-L, (b) corpos de prova dentro da câmara modelo CE-850-L.

5.2.7

Envelhecimento por névoa salina

Para simular o ambiente salino, os corpos de prova foram expostos a uma pulverização direta de uma solução aquosa de NaCl a 5% (m/m) a 35 °C, de acordo com a norma ASTM B-117-19. O teste foi realizado em uma câmara para ensaios cíclicos de névoa salina, marca Equilan, modelo SSEQ Walk-in 14, Figura 33.

As amostras foram colocadas na câmara com apenas uma das faces expostas à pulverização para simular o que ocorre na prática. O tempo total de teste foi de 720 horas (30 dias). Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Compósitos, PUC-Rio.

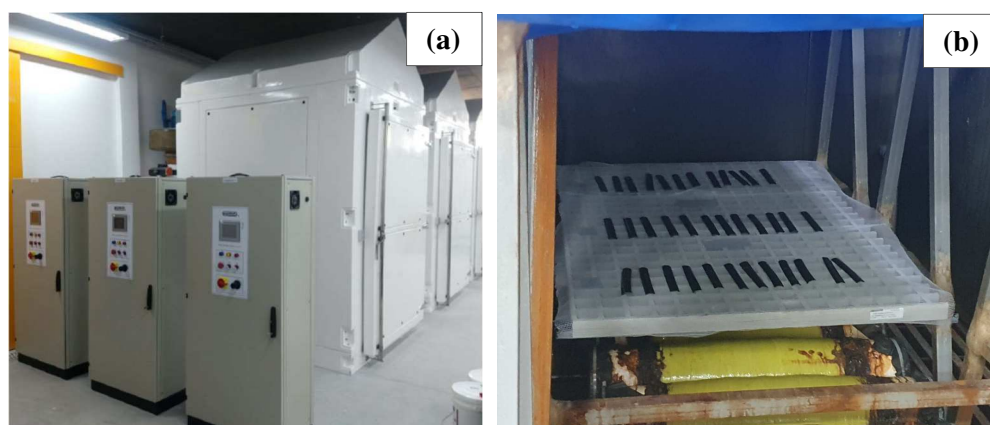


Figura 33 - Câmara de envelhecimento NS. (a) Câmara modelo SSEQ Walk-in 14, (b) corpos de prova dentro da câmara modelo SSEQ Walk-in 14

6

Resultados e Discussão

6.1

Efeitos do envelhecimento nas propriedades espectroscópicas, térmicas e mecânicas da PA11

6.1.1

Análise dos Espectros FTIR

Inicialmente foi realizado a análise de FTIR na amostra virgem de PA11, Figura 34, na qual foram identificadas as bandas características da PA11 no espectro de FTIR. A identificação das bandas, e a atribuição dos grupos químicos relacionados a elas, está mostrada na Tabela 9. As bandas identificadas estão de acordo com as atribuições dadas aos espectros da PA11 na literatura.

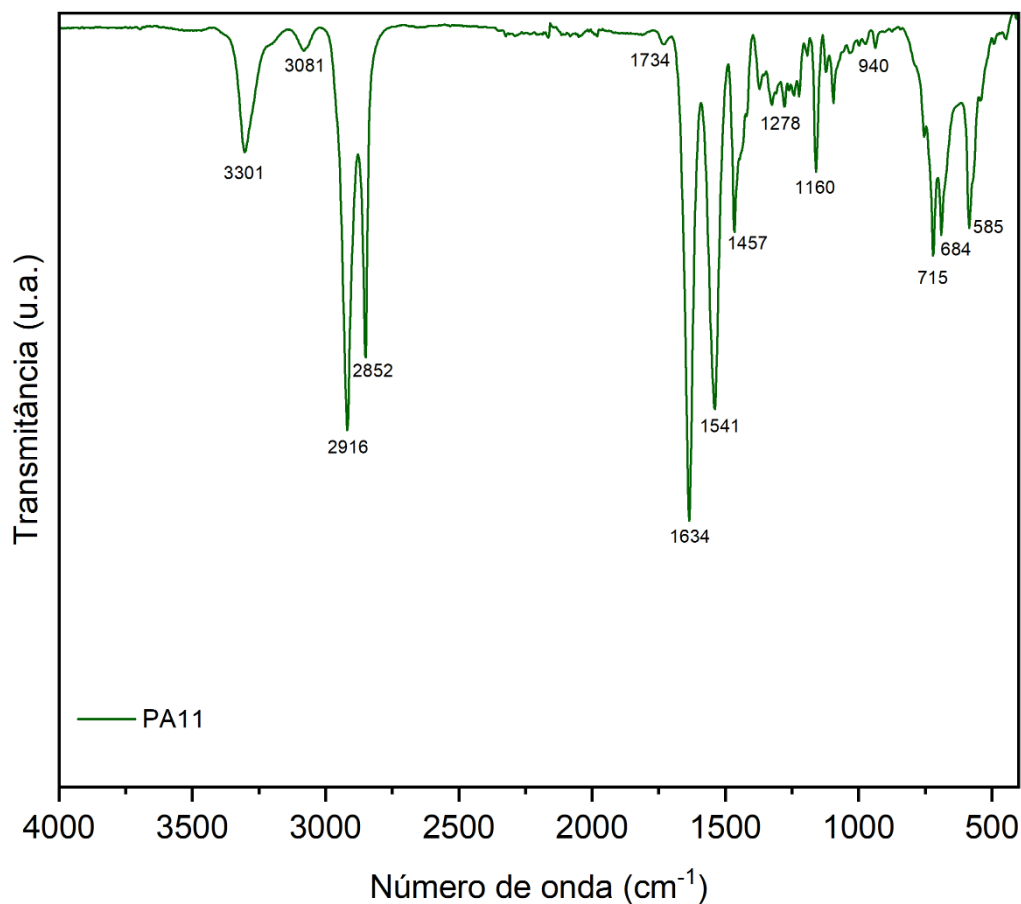


Figura 34 - Espectro da PA11 virgem.

Tabela 9 - Atribuição das bandas características do espectro da PA11 virgem [30,45,46].

λ (cm ⁻¹)	Atribuições
3400-3200	Estiramento simétrico de -O-H (em grupos álcool e carboxílicos)
3301	Hidrogênio ligado N-H, estiramento
3081	Ressonância Fermi de δ NH amida II
2916	Estiramento assimétrico de CH ₂
2852	Estiramento simétrico de CH ₂
1734	Ésteres e impurezas
1634	Amida I (Estiramento C=O)
1541	Amida II (grupo de -NH-(C=O), com um estiramento de C-N ligação amida centrais + C=O no plano de flexão)
1457	C=O e N-vicinal. CH ₂ vibração em tesoura (não trans)
1278	Amida III (Vibração de acoplamento C-N-H)
1160	Vibração complexa de grupo amida e cadeia metilênica (CH ₂ <i>twisting</i>), e/ou combinação da deformação (δ)NH e estiramento (ν) O=C-N
940	Amida IV – δ (CONH)
715	CH ₂ <i>Rocking</i> (-(CH ₂) _n -, n > 4)
684	Amida V (α)(C=O flexão fora do plano)
585	Amida VI

Analizando o espectro da PA11 virgem, iniciando pelos picos de maior energia, é observado um pico intenso em 3301 cm⁻¹ que é atribuído ao estiramento N-H de amidas secundárias [45]. Nesta região entre 3200 – 3400 cm⁻¹ também podem existir banda de estiramento das ligações C-OH em grupos carboxílicos sobrepostos aos estiramentos N-H.

Em a 3081cm⁻¹ é observado uma banda fraca harmônica (da amida II, 1541 cm⁻¹). No intervalo de 3000 - 2800cm⁻¹ (picos 2916 cm⁻¹ e 2852 cm⁻¹) são encontrados os estiramentos da ligação C-H (C sp³) [30,45,46]. A banda 1734 cm⁻¹, pode ser atribuída a ésteres e impurezas [30].

Segundo Domingos [30], as bandas no espectro médio que caracterizam as poliamidas são devidas a ligações peptídicas: 3302 cm⁻¹ (ν do grupo NH), 1634 cm⁻¹ (ν do grupo CO – amida I), 1541cm⁻¹ (δ do grupo NH + ν do CN – amida II). Embora estas bandas não possam ser diretamente relacionadas com a evolução da degradação durante ensaios de envelhecimento das PA11, são bandas que podem ter suas intensidades modificadas ao longo da degradação. Essa relação será verificada e discutida adiante nos resultados dos ciclos de envelhecimento.

Segundo Bo-Geng Li et al. [46], a banda a 1278 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibrações de acoplamento C-N-H (Amida III) e a banda de 585 cm⁻¹ à Amida VI.

Segundo Svoboda et al. [47], na PA11 as bandas em 1160 cm⁻¹ e 940 cm⁻¹ são atribuídas às regiões amorfas e cristalinas respectivamente. A banda em 1160 cm⁻¹ geralmente é atribuída

à vibração complexa de grupo amida e da cadeia metilênica e/ou combinação da deformação (δ) NH e estiramento (ν) O=C-N e a banda 940 cm^{-1} é relativa à amida IV - δ (CONH).

Por fim, a banda a 715 cm^{-1} é associada à vibração do tipo *rocking* do CH_2 , característica de cadeias com quantidades superiores a 4 unidades CH_2 e a banda a 684 cm^{-1} é referente a amida V [30,45].

Visto que o espectro da PA11 virgem está em concordância com as bandas características de uma PA11 na literatura, será utilizado como referência para uma direta comparação com os demais espectros da PA11 após os ciclos de envelhecimento realizados neste trabalho.

Na Figura 35, são apresentados os espectros da PA11 virgem e das amostras após os ciclos de envelhecimento por UV e UV seguido de NS.

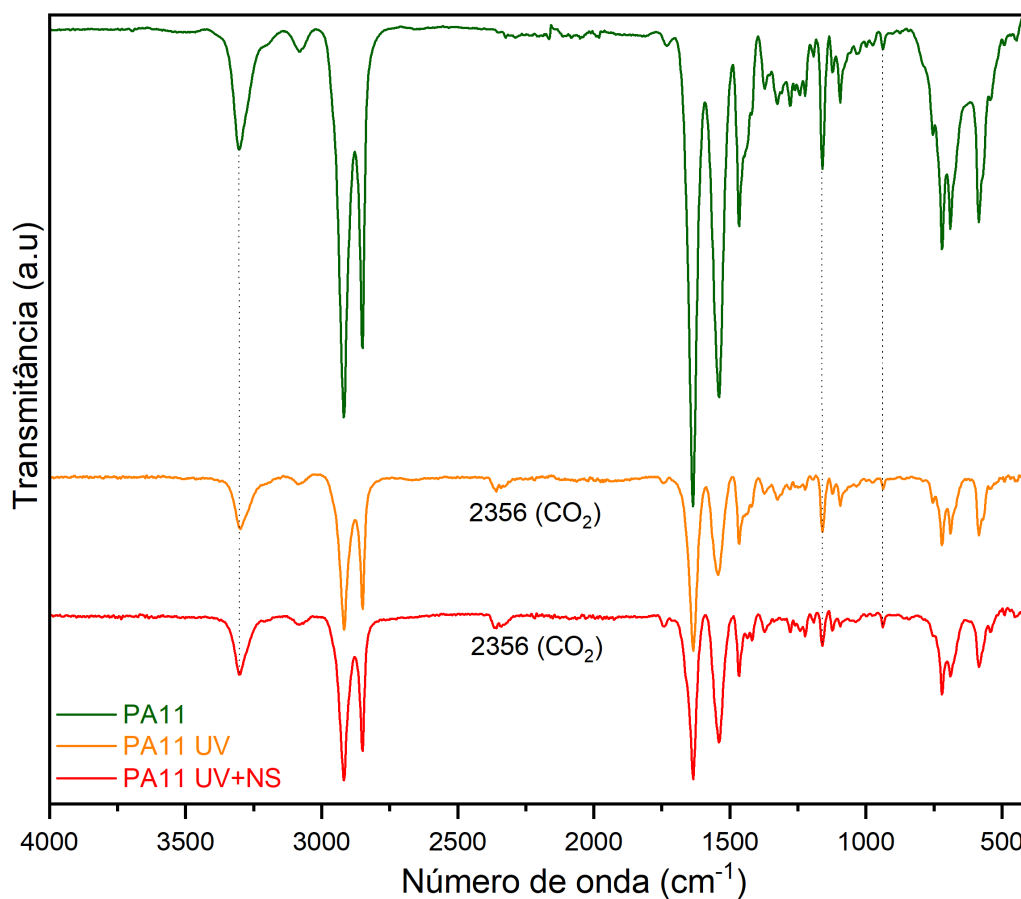


Figura 35 - Espectros da PA11, PA11 UV e PA11 UV+NS.

O pico 3301 cm^{-1} é formado pela sobreposição da banda de estiramento das ligações N-H em amidas e da banda de estiramento das ligações C-OH em grupos carboxílicos e, este último, é característico de degradação polimérica, quando ocorre a formação de grupos carboxílicos associada a quebra da ligação C-N do grupo amida, ligação mais fraca da cadeia da PA11. Esta

sobreposição dos picos dificulta o acompanhamento da degradação por esta banda [30,45]. E, de fato, analisando a Figura 35, não foi identificado um alargamento do pico 3301 cm^{-1} nos espectros da PA11 UV e PA11 UV+NS em relação ao espectro da PA11.

Outro aspecto observado nos espectros foi a diminuição na intensidade dos picos. Conforme dito anteriormente, embora estas bandas não possam ser diretamente relacionadas com a evolução da degradação durante os ensaios de envelhecimento das PA11, são bandas que modificaram suas intensidades ao longo da degradação.

Com o objetivo de estudar a degradação da PA11 através de técnicas espectroscópicas, Domingos [30], avaliou várias regiões do espectro de FTIR da PA11 envelhecida correlacionando-os com resultados da viscosidade inerente corrigida (VIC). Dentre os picos estudados, a banda de 1160 cm^{-1} mostrou uma boa correlação, na qual foi possível acompanhar o envelhecimento da PA11 por FTIR, atribuindo a diminuição da intensidade dessa banda, referente a fase amorfa, ao processo de degradação da PA11 [30]. No espectro mostrado na Figura 35 (b) é possível verificar o mesmo comportamento de diminuição da intensidade da banda nos espectros após envelhecimento.

De acordo com o estudo de Svoboda et al. [47] e Venoor et al. [48], foi identificado que a cristalinidade da PA11 pode ser acompanhada pela razão das intensidades das bandas em 940 e 1160 cm^{-1} , que correspondem as fases cristalinas e amorfas respectivamente. Com a degradação da PA11 a banda que corresponde à fase cristalina tende a aumentar e a que corresponde à fase amorfa tende a diminuir. Como o pico referente à fase cristalina é naturalmente de menor intensidade na PA11, o acompanhamento da degradação pelo pico 1160 cm^{-1} se torna mais eficiente.

A taxa de redução da banda 1160 cm^{-1} nos diferentes ciclos de envelhecimento foi obtida calculando-se a mudança da intensidade da banda nos espectros envelhecidos, usando como referência o espectro do material virgem. Todas as transmitâncias foram normalizadas pela espessura da capa externa da mangueira de acordo com a equação (2) [49]:

$$\Delta Tran_{1160\text{ cm}^{-1}} = \frac{(Tran_{PA11\text{ env}} - Tran_{PA11})}{d} \quad (2)$$

onde, $Tran_{PA11\text{ env}}$ corresponde a transmitância medida em 1160 cm^{-1} em um determinado envelhecimento, $Tran_{PA11}$ corresponde a transmitância medida em 1160 cm^{-1} antes do envelhecimento e d é a espessura da capa externa em mm.

A taxa de redução do pico 1160 cm^{-1} foi mais acentuada no espectro da PA11 UV+NS, 24 %/mm, comparada com a taxa de redução do espectro da PA11 UV, 22%/mm. Isto sugere maior tendência a degradação na PA11 UV+NS, embora os valores obtidos sejam muito próximos.

Nos espectros da PA11 UV e PA11 UV+NS foi observado um pico a 2356 cm^{-1} , o qual foi atribuído ao CO_2 [45,50]. Esta banda não é significativa nas análises, visto que se trata de uma interferência, pois, como destacado por Gulmine [50] a técnica de ATR para análise de FTIR é muito sensível e, durante a corrida de FTIR pode haver interferência no espectro devido a umidade e dióxido de carbono presentes na composição do ar ambiente. Esta interferência pode ser eliminada e/ou reduzida pela purga apropriada com nitrogênio em cada corrida.

Na Figura 36, são apresentados os espectros da PA11 virgem e das amostras após os ciclos de envelhecimento por NS e NS seguido de UV.

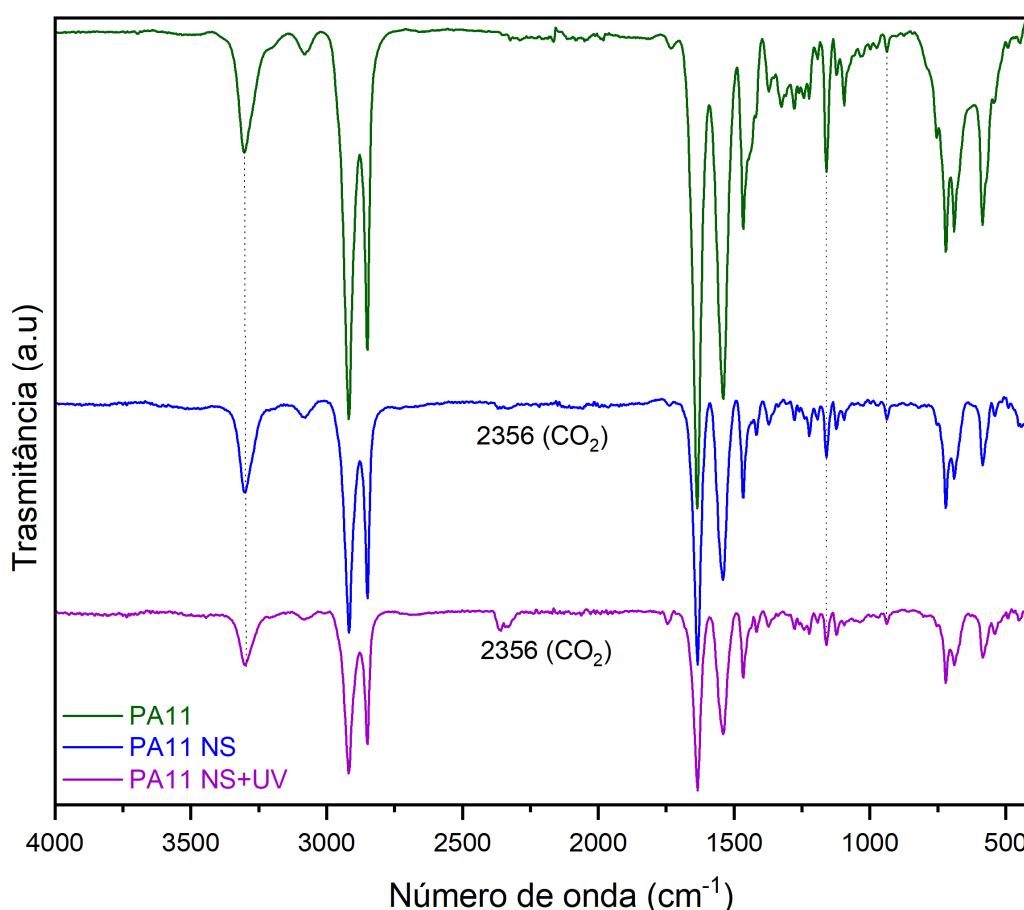


Figura 36 - Espectros da PA11, PA11 NS e PA11 NS+UV.

Foram observadas nos espectros da Figura 36, as mesmas características pontuadas nas análises dos espectros da PA11 UV e PA11 UV+NS, Figura 35. Não foi identificado um

alargamento do pico 3301 cm^{-1} e a intensidade do pico 1160 cm^{-1} é menor nos espectros da PA11 após envelhecimentos.

As taxas de redução do pico 1160 cm^{-1} foram $23\%/mm$ e $22\%/mm$, para os espectros de PA11 NS+UV e PA11NS, respectivamente. Valores semelhantes aos obtidos para os envelhecimentos PA11 UV e PA11 UV+NS.

Com o objetivo de verificar se a ordem dos envelhecimentos provoca diferentes modificações na estrutura do material, uma comparação entre os espectros está mostrada na Figura 37 e uma comparação das taxas de redução do pico a 1160 cm^{-1} na Tabela 10 .

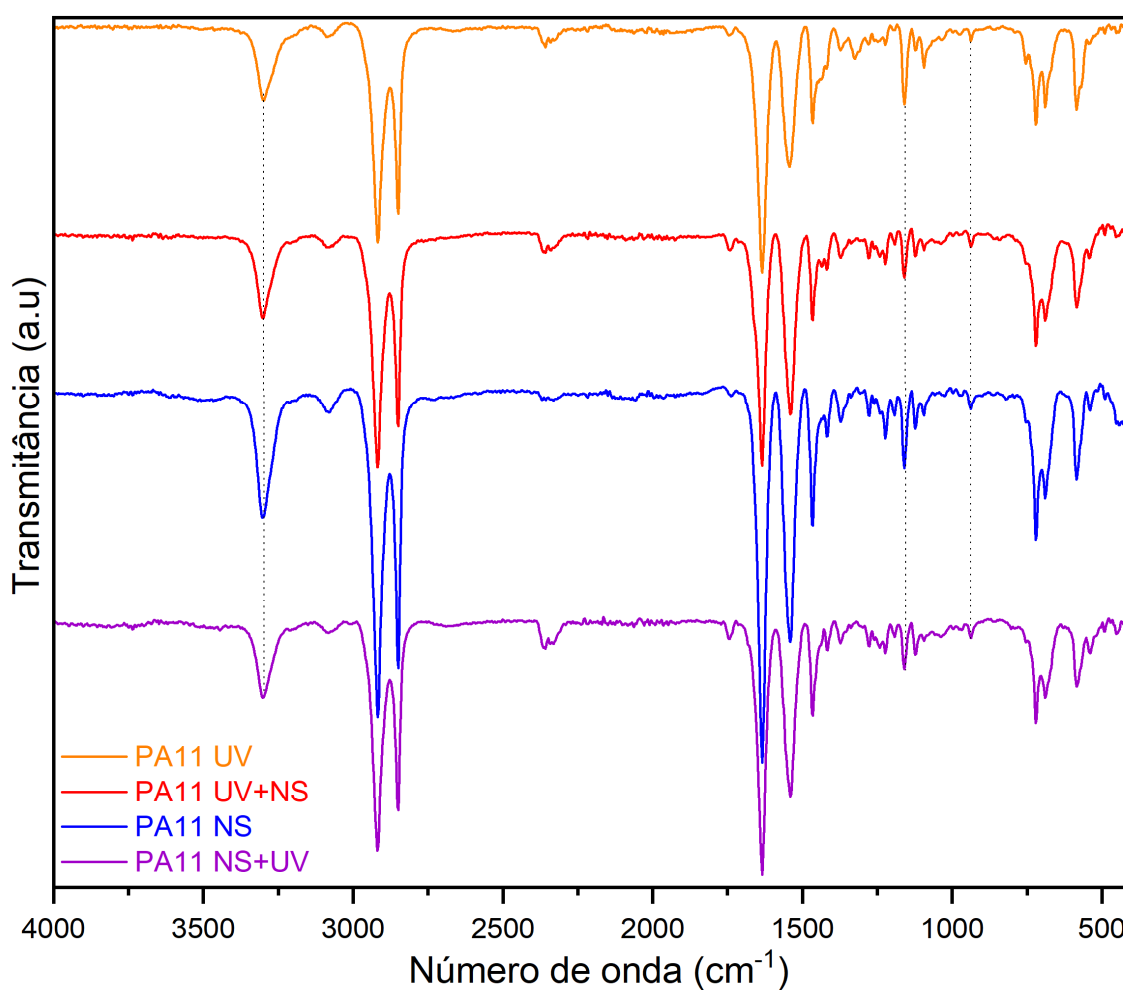


Figura 37 - Comparação entre os espectros de PA11 envelhecidas.

Tabela 10 - Comparação da taxa de redução da banda 1160 cm⁻¹.

Condição	$\Delta Tran_{1160\text{ cm}^{-1}} [\%/mm]$
PA11 UV	22
PA11 UV+NS	24
PA11 NS	21
PA11 NS+UV	23

De acordo com os espectros na Figura 37 e os dados na Tabela 10, as amostras que passaram por dois envelhecimento seguidos apresentaram maior redução da intensidade do pico 1160cm⁻¹, PA11 UV+NS e PA11 NS+UV e, conseqüentemente, maior degradação. Outro aspecto observado é que as amostras que foram envelhecidas inicialmente por UV apresentam maior redução do pico 1160cm⁻¹, comparadas as amostras envelhecidas inicialmente por NS. É preciso destacar que os valores obtidos foram próximos, mas houve a tendência descrita acima.

Como a diferença entre os espectros não é elevada, para melhor avaliar a hipótese que as amostras envelhecidas inicialmente por UV sofreram uma maior degradação, as propriedades térmicas do material, obtidas por TGA, DSC, e o grau de cristalinidade de cada amostra serão analisados a seguir.

6.1.2

Análise do TGA e DTGA

A análise termogravimétrica foi feita inicialmente na amostra de PA11 virgem com o objetivo de comparar o resultado com a literatura e posteriormente com as amostras após o envelhecimento. A partir deste ensaio foram obtidas as curvas termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivativa (DTGA) conforme mostrado na Figura 38. A partir da curva de DTGA foi possível identificar as temperaturas de início da degradação, temperatura na taxa máxima de degradação e temperatura final de degradação, Tabela 11.

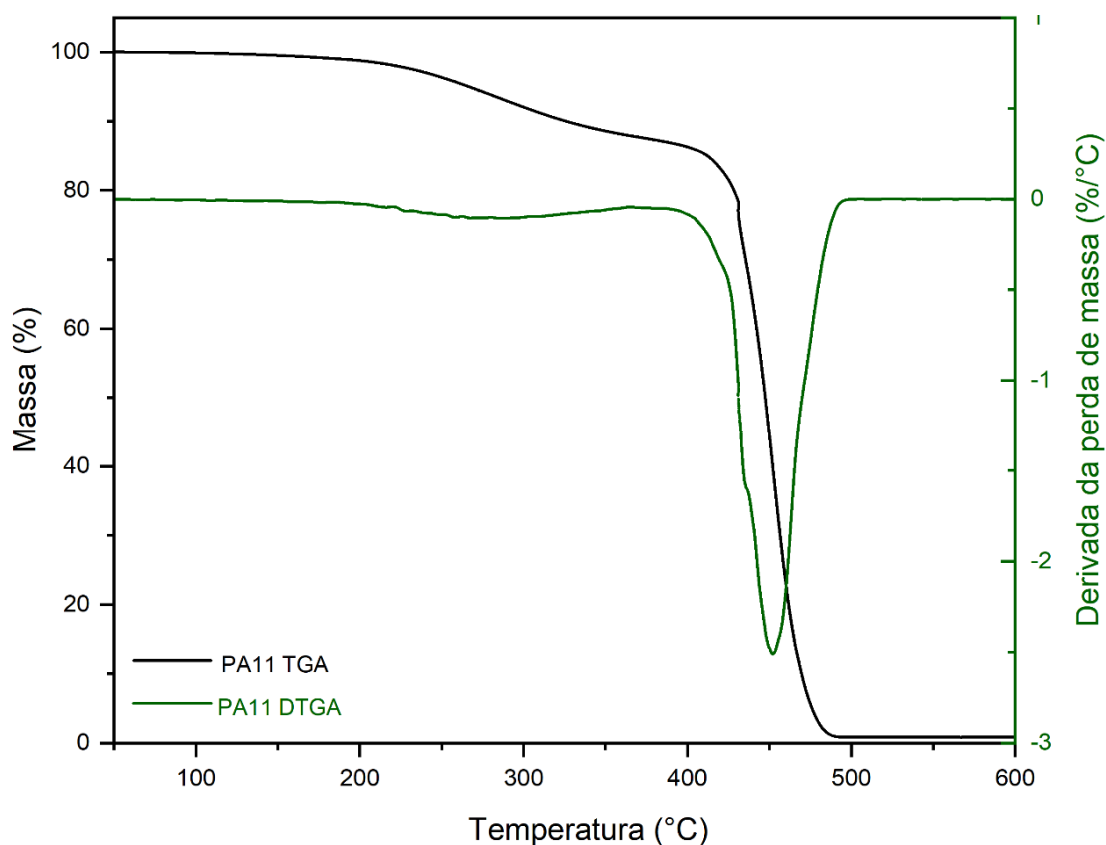


Figura 38 - TGA e DTGA da PA11.

Tabela 11 - Temperaturas de degradação da PA11.

Descrição	Temperatura [°C]
Temperatura inicial (T_{onset})	415
Temperatura da taxa máxima de degradação ($T_{máx. \text{ degr.}}$)	452
Temperatura final de degradação	489

Analisando a curva de TGA, observa-se uma pequena perda de massa de aproximadamente 0,6% entre 50°C – 150°C associada a extração de água devido a umidade ambiente absorvida pela amostra. Logo em seguida, há uma segunda queda mais expressiva, de aproximadamente 12%, entre 150°C e 380°C, que pode ser associada à degradação de plastificante utilizado no material [40,51]. Após a degradação do plastificante há uma queda brusca de 87,4% referente a degradação da PA11.

Conforme apresentado anteriormente, o plastificante comercialmente utilizado pela Arkema na PA11 é o benzeno-butilsulfonamida e de acordo com as folhas de dados do fornecedor corresponde a 12,5% (p/p) do material [21]. Esse dado corrobora a atribuição da perda de massa encontrada na faixa de 150°C – 380°C ser referente a extração do plastificante.

Na Figura 39 e na Figura 40, que correspondem, respectivamente, as curvas de TGA e DTGA da PA11 e de todas amostras envelhecidas é feita a comparação do comportamento do material antes e após os envelhecimentos. Na Tabela 12 estão listadas as respectivas temperaturas de degradação.

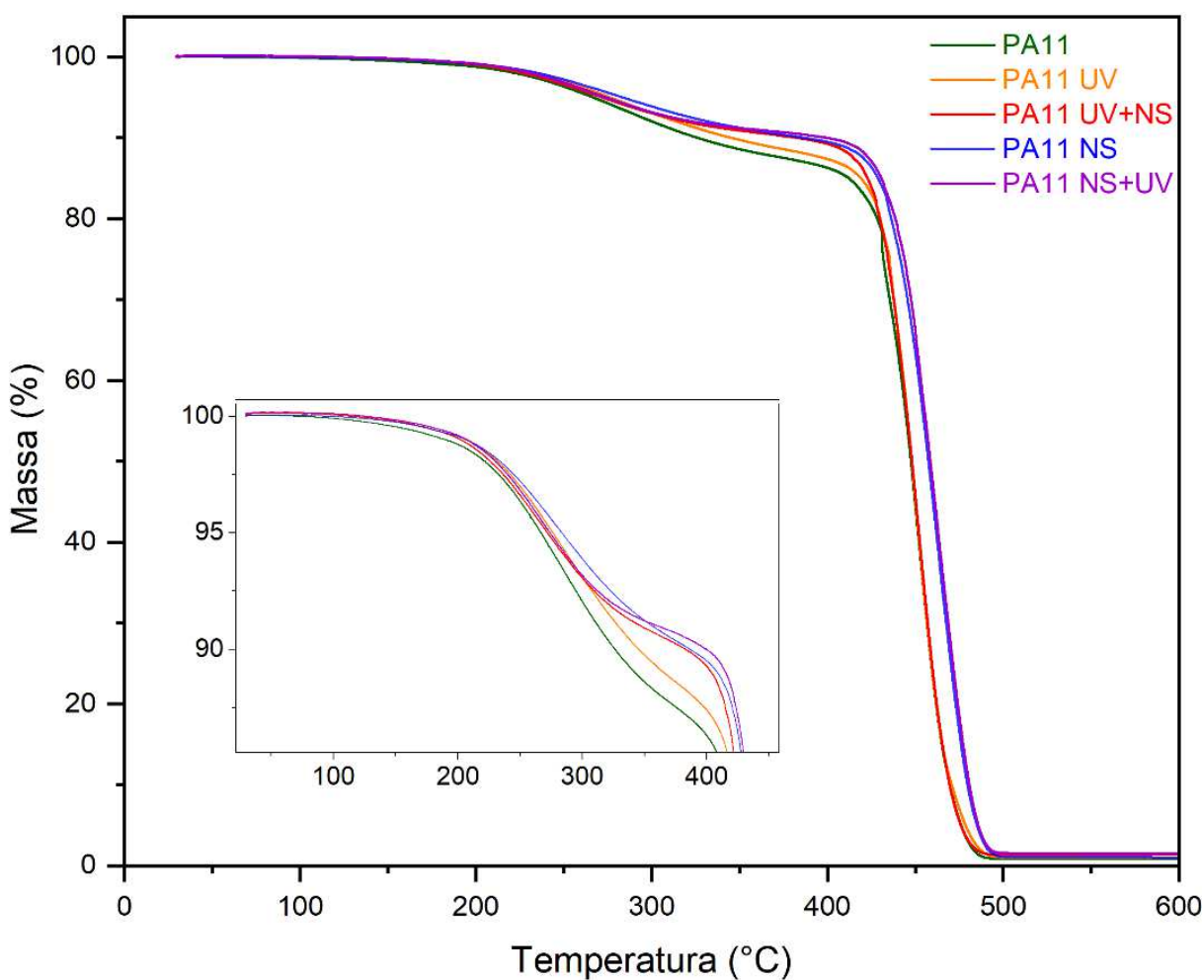


Figura 39 - TGA da PA11 virgem e PA11 após envelhecimentos.

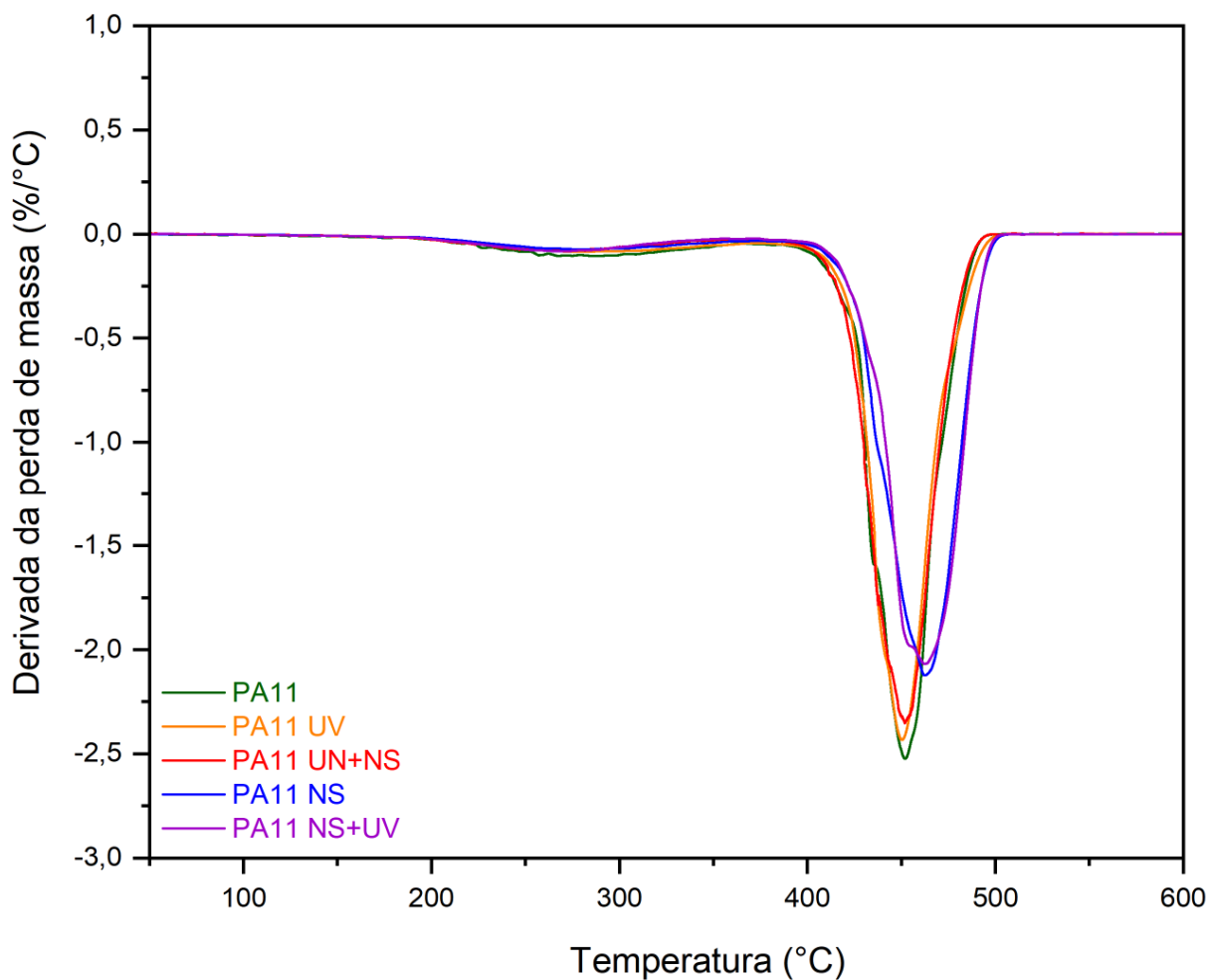


Figura 40 - DTGA da PA11 virgem e PA11 após envelhecimentos.

Tabela 12 - Temperaturas de degradação da PA11 e PA11 após envelhecimentos.

Condição	Temperatura Inicial (T_{onset}) [°C]	Temperatura da taxa máxima de degradação ($T_{máx. degr.}$) [°C]	Temperatura final de degradação [°C]
PA11	415	452	489
PA11 UV	418	451	492
PA11 UV+NS	415	452	490
PA11 NS	423	462	496
PA11 NS+UV	425	463	496

Analisando as curvas de TGA, observa-se que o segundo decaimento das curvas referente a perda de plastificante é mais acentuado na amostra de PA11 e nas amostras que passaram por UV e UV+NS, o que indica uma tendência que para as amostras que passaram pelo envelhecimento de NS e depois NS+UV a remoção de plastificantes durante o envelhecimento foi mais efetiva.

Os valores referentes as perdas de massa dos extraíveis da PA11 e PA11 após os ciclos de envelhecimentos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Perda de massa nas amostras de PA11 e PA11 após o envelhecimento.

Condição	Água [%]	Plastificante [%]	PA11 [%]
PA11	0,6	12,0	87,4
PA11 UV	0,3	11,0	88,7
PA11 UV NS	0,3	9,6	90,1
PA11 NS	0,4	9,5	90,1
PA11 NS UV	0,3	8,0	91,7

Inúmeros autores utilizaram a técnica de TGA para determinar a variação da quantidade de plastificante em amostras de PA11 durante um processo de envelhecimento.

O trabalho de Mazan et al. [40] já citado anteriormente, realizou ensaios de TGA em atmosfera de nitrogênio para identificar a perda de plastificante em amostras de PA11 envelhecidas em água em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos mostram que durante o envelhecimento do material ocorreu uma perda significativa de plastificante. Depois dos primeiros 14 dias de ensaio as amostras continham cerca de 2% de plastificante. Após este período, o teor de plastificante nas amostras permaneceu constante para as amostras envelhecidas em ambas as temperaturas empregadas (120°C e 90°C).

Dorna [51], utilizou o TGA para quantificar a perda de plastificante durante o processo de envelhecimento em ácido acético (pH=3,2) durante 0, 10, 20 e 30 dias. Foi identificado um aumento progressivo da temperatura de degradação do material com o tempo de envelhecimento e remoção de plastificante dos materiais. Pode-se observar o mesmo comportamento nas amostras envelhecidas por NS e NS+UV (Tabela 12), que apresentaram menor porcentagem de plastificante e um aumento de 10°C na temperatura de degradação máxima em relação a amostra virgem.

Como visto anteriormente, Tabela 4, a adição de plastificante na PA11 proporciona diminuição do ponto de fusão do material, um pequeno aumento de densidade e uma diminuição considerável em seu módulo de flexão. O plastificante reduz o grau de ligações de hidrogênio entre as moléculas poliméricas, reduzindo as forças intermoleculares da PA11 e também afastando as cadeias poliméricas umas das outras [21,30].

De acordo com o trabalho de Domingos [30], foi verificado que a mobilidade da matriz polimérica está associada à quantidade de plastificante e posterior degradação da PA11. Com a extração do plastificante e a reação de hidrólise ocorrendo nas amostras envelhecidas em água,

aumentou-se a quantidade de ligações de hidrogênio na matriz do polímero, dificultando assim a movimentação das cadeias e proporcionando o aumento da T_g .

Desta forma a maior estabilidade térmica das amostras envelhecidas inicialmente por NS pode ser associada, com a saída do plastificante em conjunto com a absorção da umidade presente na câmara de NS e ao consequente aumento das ligações de hidrogênio no polímero.

6.1.3

Análise de DSC

A análise DSC foi feita inicialmente na amostra de PA11 virgem com o objetivo de comparar o resultado com as amostras após o envelhecimento para analisar as modificações no material durante os processos de envelhecimento e medir características do material como entalpia de fusão (ΔH_f) e o grau de cristalinidade (% C).

A partir deste ensaio foram obtidas as curvas de DSC da Figura 41. Através das curvas de DSC foi possível identificar as temperaturas inicial ($T_{on\ set}$) e final ($T_{off\ set}$) de fusão (pico endotérmico), Tabela 14.

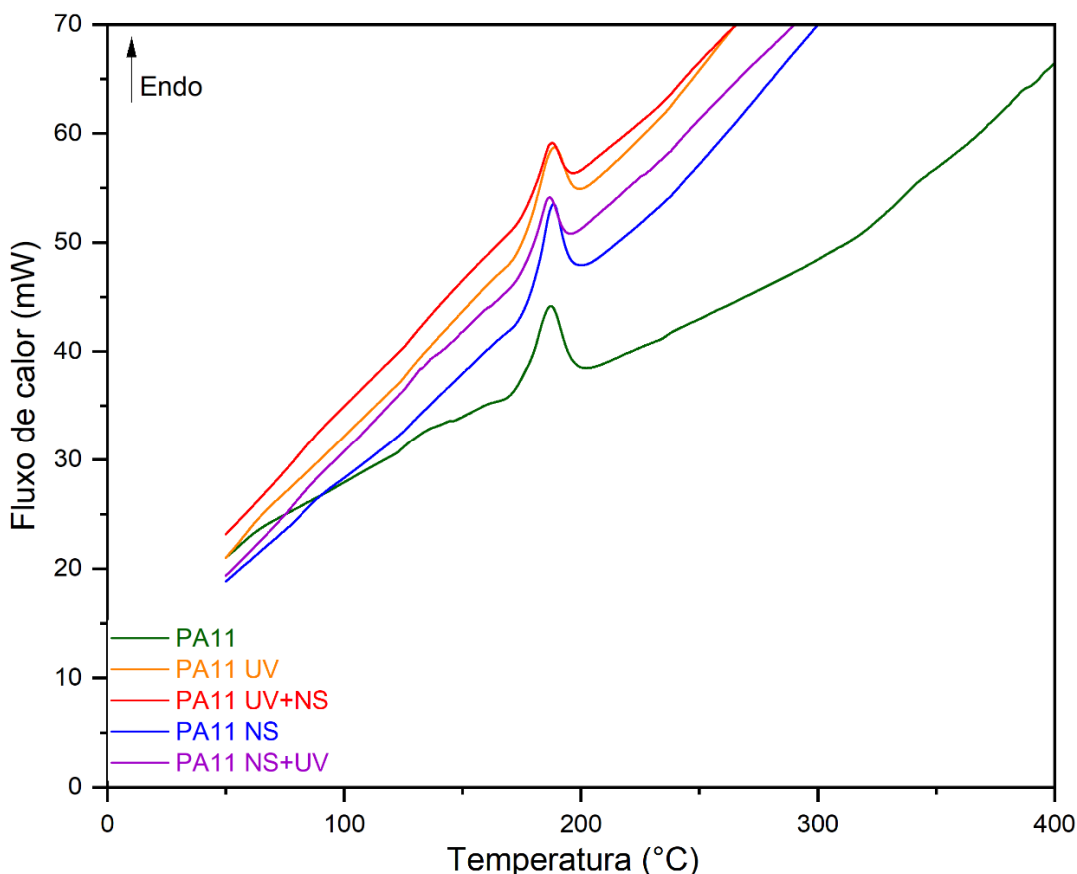


Figura 41 - DSC da PA11 virgem e PA11 após envelhecimentos.

Tabela 14 - Temperatura de fusão da PA11 e PA11 após envelhecimento.

Condição	T_{onset} [°C]	T_f [°C]	T_{offset} [°C]
PA11	171	186	198
PA11 UV	174	189	197
PA11 UV NS	175	188	195
PA11 NS	176	188	197
PA11 NS UV	175	187	195

Observa-se na Figura 41 um pequeno deslocamento dos picos endotérmicos nas amostras após os envelhecimentos. O aumento da temperatura de fusão foi apresentado na Tabela 14.

O deslocamento do pico de fusão pode ser associado a perda de plastificante, que causa um aumento da temperatura de fusão, e a modificação da estrutura cristalina da PA11 provocada pela quebra das cadeias da PA11 [30,52,51]

No estudo de Romão et al. [52], foi utilizada a técnica de DSC para acompanhar a variação da T_f e da cristalinidade de amostras de PA11 durante o processo de envelhecimento, realizado em água deionizada e em água de campo petrolífero. Os autores observaram um aumento da T_f e da cristalinidade, que foi associado ao processo de cisão aleatória da cadeia que melhora o empacotamento da cadeia e, conseqüentemente, desloca a T_f e a temperatura de cristalização para temperaturas mais elevadas.

Com o objetivo de verificar a cristalinidade das amostras, as curvas de DSC foram analisadas utilizando o *software OriginPro Graphing & Analysis 2022*, para o cálculo da área do pico endotérmico (entalpia de fusão) da amostra.

Devido a presença do plastificante nas amostras é preciso considerar a sua fração mássica (F_m) presente na amostra ao calcular a cristalinidade do material. A cristalinidade (% C) pode ser então calculada através da equação (3) [49]:

$$\% C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 * (1 - F_m)} * 100 \quad (3)$$

onde ΔH_f corresponde a entalpia de fusão, ΔH_f^0 é a entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina ($\Delta H_f^0 = 226,4 \text{ J/g}$, para PA11) e F_m corresponde a fração mássica de plastificante na PA11 [49]. Os valores para F_m foram obtidos através do TGA e apresentados na Tabela 13.

A entalpia de fusão e cristalinidade da amostra virgem e após os envelhecimentos foram calculadas e estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Entalpia de fusão e cristalinidade da PA11 e PA11 após envelhecimento.

Condição	ΔH_f [J/g]	% C [%]
PA11	33,6	17,0
PA11 UV	34,4	17,1
PA11 UV NS	37,3	18,3
PA11 NS	34,8	17,1
PA11 NS UV	35,6	17,2

De acordo com a Tabela 15, observa-se uma maior tendência ao aumento na cristalinidade da amostra que passou pelo envelhecimento PA11 UV+NS. Nas demais amostras os valores de cristalinidade apresentaram um crescimento menor comparado a amostra virgem.

Vale destacar que todos os valores obtidos para a cristalinidade após os envelhecimentos foram próximos ao da PA11 virgem; desta forma as alterações na cristalinidade não foram consideradas significativas.

6.1.4

Caracterização mecânica

Os ensaios de tração foram realizados em amostras de PA11 virgem, com o objetivo de caracterizar mecanicamente o material da capa da mangueira antes dos envelhecimentos, e em amostras de PA11 após todos os envelhecimentos para uma direta comparação com os resultados das amostras virgens.

Seis corpos de prova de cada condição foram submetidos à tração até a ruptura e como resultado direto foram obtidos os valores de carga aplicada e os deslocamentos. A partir destes dados, foram obtidas as curvas representativas de tensão-deformação de engenharia dos materiais ensaiados, Figura 42, e os valores médios do módulo de elasticidade, tensão de escoamento e da tensão da ruptura, Tabela 16. Para a obtenção do módulo de elasticidade de cada amostra, foi calculado o coeficiente angular da reta no intervalo até a tensão de 5 MPa; para a tensão de escoamento foi obtida a tensão a 2% de deformação e para a tensão de ruptura foi obtida a tensão máxima.

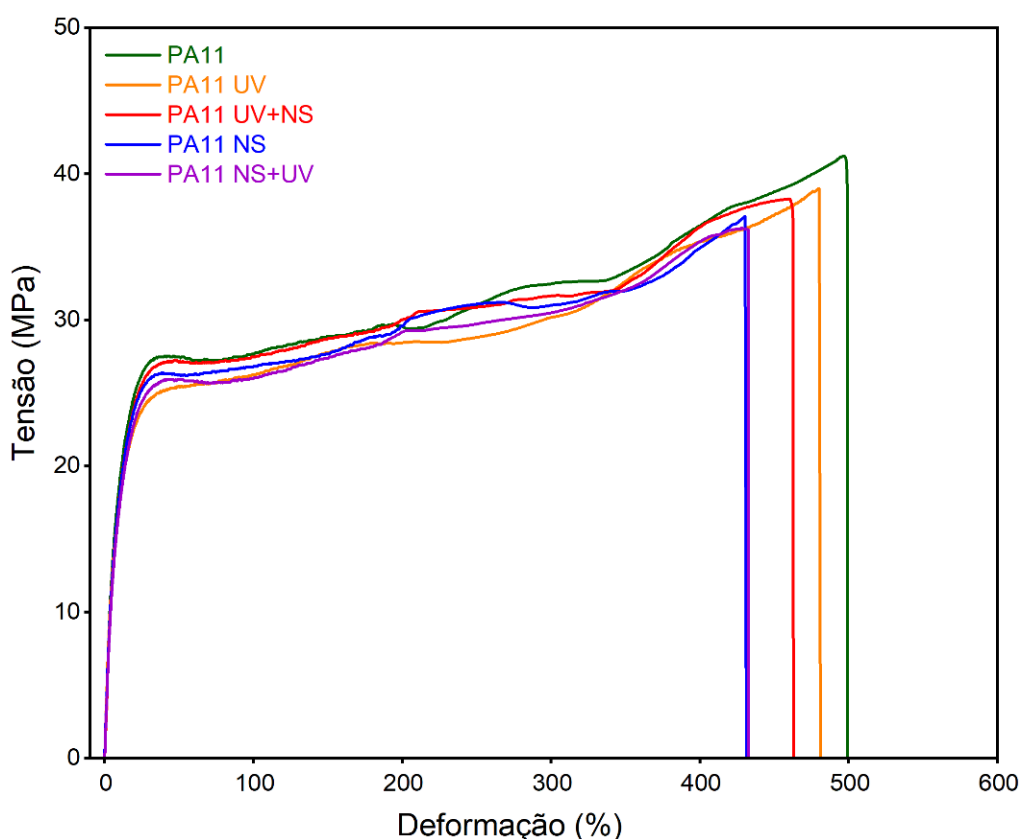


Figura 42 - Curva representativa Tensão x Deformação para PA11 virgem e PA11 após envelhecimento.

Tabela 16 – Propriedades mecânicas da PA11 virgem e PA11 após envelhecimentos.

Condição	Módulo de Elasticidade		Tensão de Escoamento		Tensão de Ruptura	
	[MPa]	Desvio Padrão	[MPa]	Desvio Padrão	[MPa]	Desvio Padrão
PA11	338	23,4	23	2,0	43	3,8
PA11 UV	265	33,8	21	3,5	36	5,0
PA11 UV NS	271	16,6	23	1,8	35	5,1
PA11 NS	290	26,3	23	2,4	34	6,6
PA11 NS UV	268	16,2	22	1,9	37	3,1

De acordo com a Tabela 16, as propriedades mecânicas encontradas para a PA11 antes dos envelhecimentos com os respectivos desvios padrões estão na mesma ordem de grandeza das propriedades mecânicas da PA11 comercial com aditivo de negro de fumo (Rilsan® PA11 G BESN Noir P40 TL), Tabela 5, [21]. Uma pequena diminuição nos valores da tensão de ruptura e de escoamento da PA11 virgem comparado com a PA11 comercial foi observada. Porém, esta diminuição pode ser associada ao processo de extrusão da capa da mangueira [53] e, portanto, os valores das propriedades mecânicas obtidos nos ensaios de tração da PA11 antes

dos envelhecimentos serão utilizados para uma direta comparação com os valores das propriedades mecânicas das amostras de PA11 após os envelhecimentos.

Analizando a Figura 42 e a Tabela 16, nota-se que existe uma possível tendência de diminuição do módulo de elasticidade e da tensão de ruptura de todas as amostras de PA11 após os envelhecimentos e, aparentemente, os valores da tensão de escoamento não sofreram uma diminuição significativa nas amostras envelhecidas.

Portanto, com o objetivo de esclarecer se existe uma diferença estatisticamente significativa entre as médias apresentadas para o módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão de ruptura para cada condição testada, uma análise de variância (ANOVA) para cada propriedade foi realizada.

6.1.4.1

Análise estatística das propriedades mecânicas

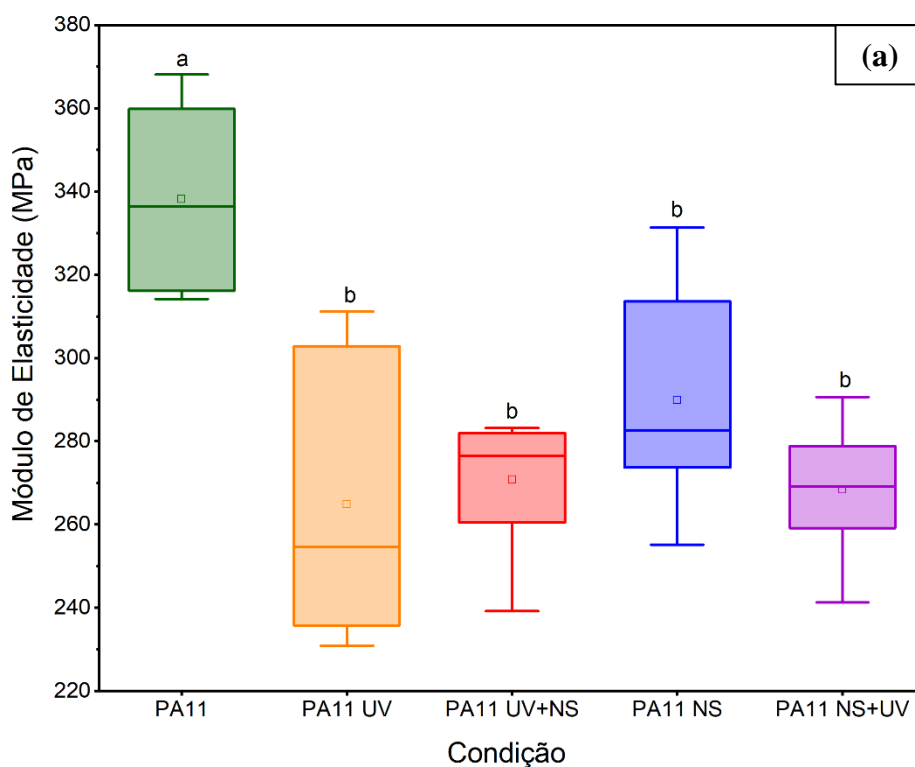
Neste estudo, foi utilizado a ANOVA *One Way*, que consiste em um teste estatístico de hipótese em que apenas uma variável categórica ou fator único é investigado. A ANOVA *One Way* é utilizada para avaliar se existe uma diferença significativa entre três ou mais médias populacionais simultaneamente usando a variância. Nesta análise utiliza-se o teste de hipótese, no qual são estipuladas duas possibilidades, hipótese nula, ou seja, as médias populacionais são iguais e hipótese alternativa, as médias populacionais são diferentes, ou pelo menos uma das médias é diferente das demais. A hipótese nula pode ser rejeitada e considerado que existe diferença significativa entre as médias se forem atendidas as condições do F valor ser maior ou igual ao F crítico, ou o P valor ser menor que o nível de significância adotado para a ANOVA [54].

Para avaliar dentre quais grupos analisados, a diferença das médias populacionais dos experimentos possui diferenças significativas, foi utilizado o teste de Tukey de comparação múltipla. O teste de Tukey foi desenvolvido por John Wilder Tukey e apresentado em 1949 no artigo titulado *Comparing Individual Means in the Analysis of Variance*. O teste consiste em comparar todos os possíveis pares de médias e se baseia na diferença mínima significativa, considerando os percentis do grupo. Quando os tamanhos amostrais dos grupos são iguais, o Teste de Tukey pode ser considerado um teste de alta exatidão, ou seja, para o conjunto de todas as comparações par a par, a taxa de erro do conjunto dos testes é exatamente α (nível de significância) e o intervalo de confiança é também exatamente $1 - \alpha$ [54].

A ANOVA e teste de Tukey foram feitos no *software OriginPro Graphing & Analysis 2022*, com um nível de confiança de 95% (*nível de significância* = $\alpha = 0,05$). As ANOVAs para o módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão de ruptura são apresentadas nas Tabela 17 e na Figura 43 são apresentados o diagrama de caixa (*Box Plot*) dos resultados do teste de Tukey. As tabelas referentes ao teste de Tukey se encontram no Anexo A.

Tabela 17 - ANOVA das propriedades mecânicas da PA11 virgem e após envelhecimento.

Propriedade	Fonte de Variação	Grau de liberdade	Soma do quadrados	Média dos quadrados	F valor	P valor	F crítico
Módulo de elasticidade	Entre grupos	4	22368,98	5592,25	9,59	$7,66 * 10^{-5}$	2,76
	Dentro dos grupos	25	14576,72	583,07			
	Total	29	36945,70				
Tensão de escoamento	Entre grupos	4	25,95	6,49	1,13	0,37	2,76
	Dentro dos grupos	25	143,61	5,75			
	Total	29	169,56				
Tensão de ruptura	Entre grupos	4	324,00	81,00	3,40	0,02	2,76
	Dentro dos grupos	25	595,27	23,81			
	Total	29	919,27				



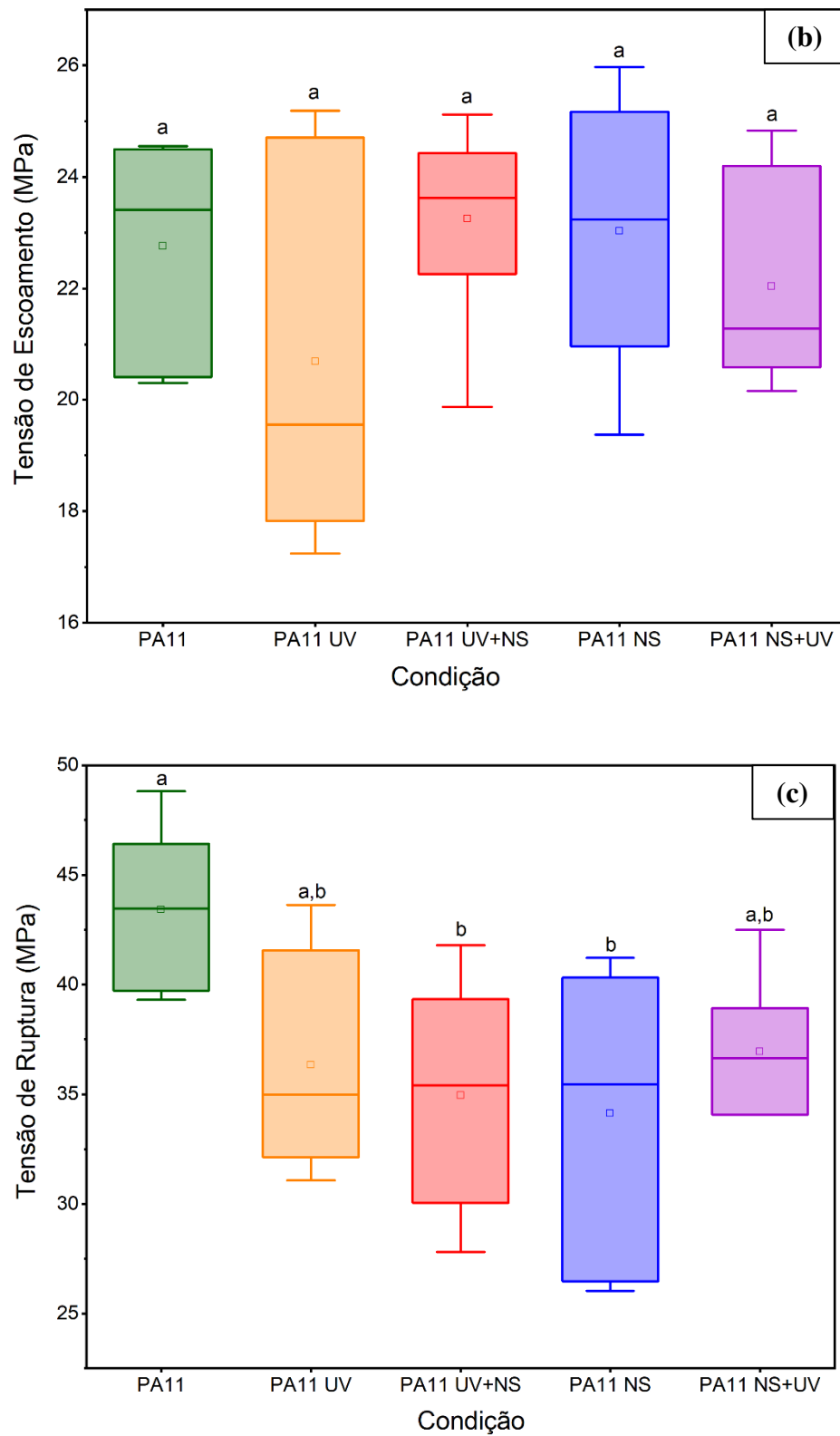


Figura 43 - Diagrama de caixa para as propriedades mecânicas da PA11 e PA11 após envelhecimentos: (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de escoamento e (c) tensão na ruptura.

De acordo com a Tabela 17, as médias populacionais são significativamente diferentes para o módulo de elasticidade e para a tensão de ruptura, pois F valor (9,59 e 3,40) são maiores que o F crítico (2,76) e o P valor ($7,66 * 10^{-5}$ e 0,02) são menores que o α adotado para as análises (0,05). Já as médias populacionais para a tensão de escoamento não são significativamente diferentes.

Analisando a Figura 43 (a), pode-se verificar que a maior média apresentada é a do módulo de elasticidade da PA11 virgem, identificada com a letra “a”, e as médias do módulo de elasticidade da PA11 UV, PA11 UV+NS, PA11 NS e PA11 NS+UV identificadas com a letra “b” são estatisticamente diferentes da média da PA11 virgem. Logo pode-se concluir que houve uma redução significativa do módulo de elasticidade das amostras envelhecidas comparadas ao módulo de elasticidade das amostras de PA11 virgem. Todas as médias identificadas com a mesma letra (“b”) não possuem diferença estatística significativa entre si.

A Figura 43 (b) confirma a conclusão obtida pela ANOVA para a tensão de escoamento, pois todas as condições foram identificadas com a mesma letra, sendo possível verificar através do diagrama de caixa a similaridade estatística das médias.

Na Figura 43 (c), a maior média apresentada é da tensão de ruptura da PA11 virgem, identificada com a letra “a”, e as médias da tensão de ruptura da PA11 UV+NS e PA11 NS identificadas com a letra “b” são estatisticamente diferentes da média da PA11 virgem. Já as médias da tensão de ruptura da PA11 UV e PA11 NS+UV identificadas com a letra “a,b” não possuem diferença estatística com as médias identificadas com a letra “a” e com as médias identificadas com a letra “b”. Como as reduções nas médias da tensão de ruptura não foram estatisticamente significativas em todas as condições de envelhecimento, pode-se concluir que houve apenas uma tendência a redução da tensão de ruptura após os envelhecimentos.

De acordo com as propriedades mecânicas da PA11 após os envelhecimentos, todas as amostras apresentaram diminuição do módulo de elasticidade e uma tendência a redução da resistência à tração. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato do UV favorecer ao processo de cisão das cadeias poliméricas e consequente diminuição da massa molar, ocasionando a redução do módulo de elasticidade. A redução de ambas as propriedades também pode ser associada aos efeitos da umidade do envelhecimento por NS, devido a tendência de plastificação da PA11 pela absorção de água [48,53,55].

6.2

Efeitos do envelhecimento nas propriedades espectroscópicas, térmicas e mecânicas da PEAD

6.2.1

Análise dos Espectros FTIR

Inicialmente foi realizada a análise de FTIR na amostra virgem de PEAD, Figura 44, na qual foram identificadas as bandas características do PEAD. A identificação das bandas e a atribuição dos grupos químicos relacionados a elas, está mostrada na Tabela 18.

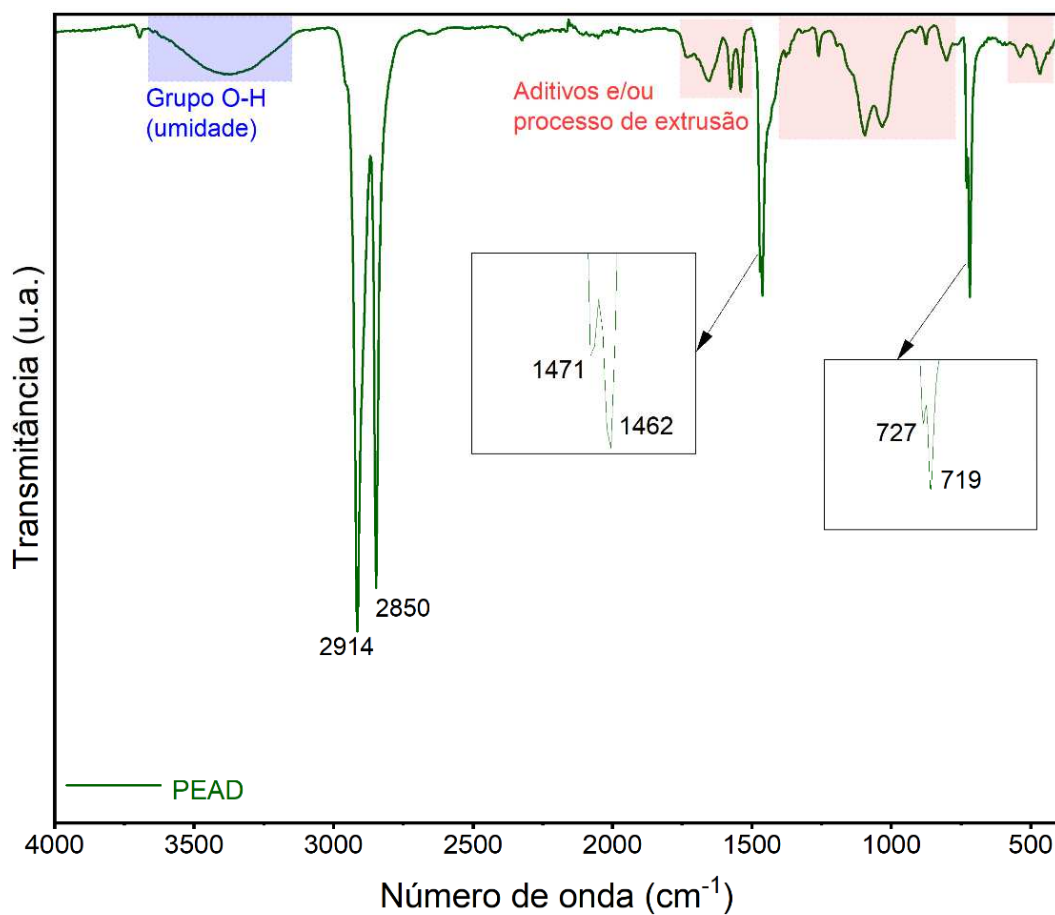


Figura 44 - Espectro da PEAD virgem.

Tabela 18 - Atribuição das bandas características do espectro da PEAD virgem [16,45,56].

λ (cm ⁻¹)	Atribuições
3600-3200	Estiramento simétrico de -O-H (em grupos álcool e carboxílicos)
2914	Estiramento assimétrico de CH ₂
2850	Estiramento simétrico de CH ₂
1471 1462	Deformação angular tipo flexão de CH ₂
727 719	Deformação angular tipo balanço de CH ₂
1750 a 1500 1350 a 770 530 a 450	Aditivos presentes no PEAD comercial ou devido ao processo de extrusão

As bandas identificadas estão de acordo com as atribuições dadas aos espectros do PEAD na literatura, sendo estas, estiramento assimétrico de CH₂ (forte intensidade) em torno de 2914cm⁻¹, estiramento simétrico de CH₂ (forte intensidade) em 2850cm⁻¹, deformação angular tipo flexão de CH₂ (forte intensidade) entre 1471 e 1462cm⁻¹ e deformação angular tipo balanço de CH₂ (média intensidade) entre 727 e 719cm⁻¹ [16,45,56].

Analisando o espectro do PEAD virgem, foi identificada a presença de outros grupos funcionais, como as bandas de 3600 – 3200 cm⁻¹, característica ao grupo das hidroxilas (O-H), que evidenciam a presença de umidade na amostra [16]. As bandas nas regiões entre 1730 a 1500 cm⁻¹, 1350 a 770 cm⁻¹, 530 a 450 cm⁻¹ que podem ser atribuídas a aditivos comerciais do PEAD e/ou a sobreposição desses com bandas oriundas do processo de extrusão [16,56].

O PEAD comercial é fornecido com aditivos além dos bloqueadores de raios UV (como o negro de fumo), ou seja, estabilizadores, antioxidantes, pigmentos, entre outros, em um nível de dosagem necessário para melhorar as suas propriedades tanto no processamento quanto durante sua vida útil [16,56].

A formação de carbonilas no processamento do PEAD (características de degradação por oxidação) é bastante comum e esse grupo funcional pode ser identificado nos espectros na região entre de 1750 a 1600 cm⁻¹. Os grupos vinilideno (880 cm⁻¹ e 1635cm⁻¹), vinil (910 cm⁻¹) e transvinilênico (965 cm⁻¹), também podem ser oriundos da cisão de cadeias e reticulação durante o processo de extrusão [16,45,56].

Visto que o espectro do PEAD virgem está em concordância com as bandas características de um PEAD na literatura, será utilizado como referência para uma direta comparação com os demais espectros do PEAD após os ciclos de envelhecimento realizados neste trabalho.

Na Figura 45, são apresentados os espectros do PEAD virgem e das amostras após os ciclos de envelhecimento por UV e UV seguido de NS.

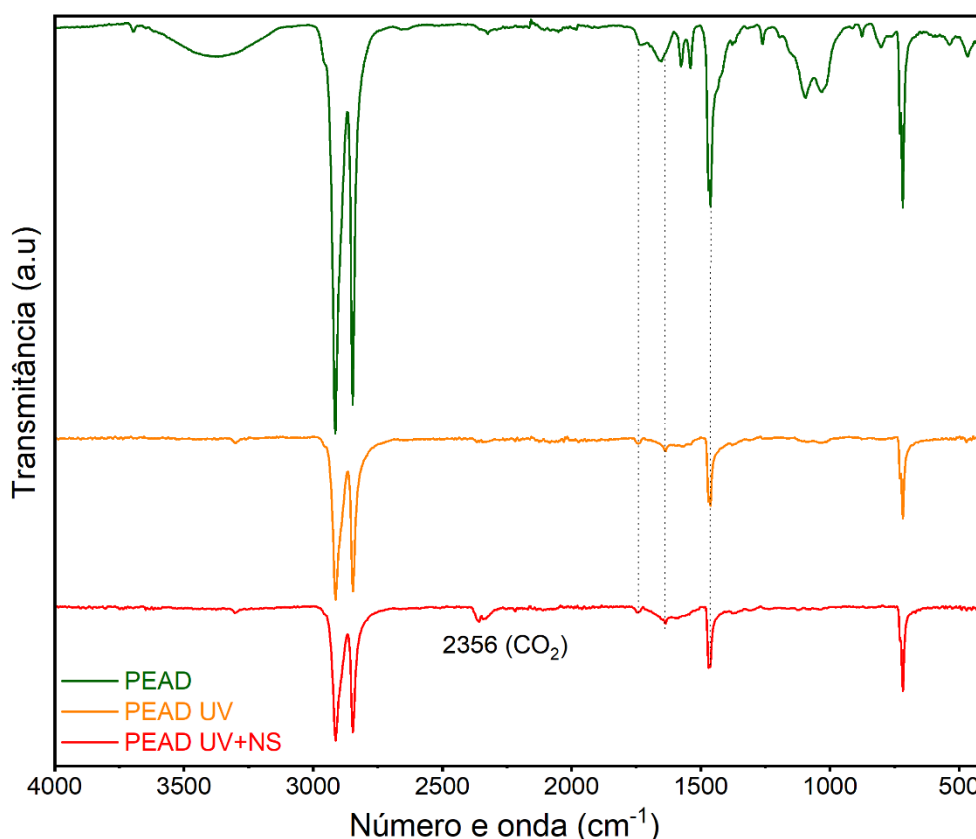


Figura 45 - Espectros do PEAD, PEAD UV e PEAD UV+NS.

Na Figura 45, nos espectros do PEAD UV+NS foi observado um pico a 2356 cm^{-1} , o qual foi atribuído ao CO_2 . Como mencionado anteriormente, esta banda não é significativa nas análises, visto que se trata de uma interferência, que pode ser eliminada e/ou reduzida pela purga apropriada com nitrogênio em cada corrida [45,50].

Analizando a Figura 45, pode-se observar nos espectros após os envelhecimentos o desaparecimento da banda de $3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao grupo das hidroxilas referente a umidade das amostras e das bandas das regiões dos espectros atribuídas aos aditivos comerciais do PEAD e/ou a sobreposição desses com bandas oriundas do processo de extrusão. Destas regiões, somente os picos 1745 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} continuaram presentes após os envelhecimentos por UV e por UV+NS, os quais podem ser associados, respectivamente, ao grupo das carbonilas e estiramento do grupo insaturado de vinilideno ($\text{C}=\text{C}$) [56,57].

Também se observou uma redução na intensidade das bandas características do PEAD, que foi atribuída a cisão de cadeias, que pode ser acompanhado por reticulação. Como visto anteriormente a radiação UV têm um efeito de envelhecimento significativo nos polímeros. Os

principais resultados da exposição ao UV são a quebra das cadeias poliméricas devido ao envelhecimento fotooxidativo e a formação de grupos carbonila ($C=O$) e vinil ($CH=CH_2$) [56,57].

Essa exposição ao UV quando associada à umidade tem importância fundamental sobre a sequência da reação fotoquímica nos polietilenos, pois ela fornece oxigênio para a oxidação das moléculas. Quando a água se deposita sobre a superfície do polímero exposto às intempéries, forma-se sobre a área exposta um condensado contendo vapor d'água e ar, que produz oxigênio dissolvido e acelera a oxidação do polímero. Apesar do polietileno ser considerado um polímero de baixa permeabilidade a água e soluções aquosas, a permeabilidade ao vapor de água do filme de PEAD é $1,0 \text{ g} / \text{m}^2 / 24 \text{ h}$, sendo que mudanças na estrutura do PEAD comercial como cargas, reforços e aditivos podem aumentar ligeiramente a quantidade de água absorvida (particularmente em produtos pigmentados com negro de fumo) e com isso afetar as propriedades do material quando exposto a umidade [26,58].

No polietileno a quebra de ligação química na cadeia principal corresponderá à quebra de uma ligação carbono-carbono simples ($C-C$). Pode-se ter dois tipos de rompimento homolítico de ligação química $C-C$: na cadeia principal ou com grupos laterais [26].

Quando a ligação $C-C$ da cadeia principal se rompe são formados dois macrorradicais alquila, que poderão se recombinar ou se difundir na massa polimérica, dependendo da temperatura a que o material está submetido, do seu estado físico e da morfologia. Nesse caso haverá uma redução acentuada da massa molar média do polímero [26,56].

No rompimento de uma ligação $C-C$ com uma cadeia lateral ou um substituinte, se formará um macrorradical alquila localizado em um carbono secundário. Esse macrorradical corresponderá ao remanescente da macromolécula original. Também se formará um radical de baixa massa molar que se difundirá na massa polimérica com maior facilidade. Neste caso dificilmente ocorrerá a recombinação dos radicais e a propagação da reação é favorecida [26,56].

Após a formação dos radicais livres, a reação radicalar pode se propagar ou pode haver recombinação intra ou intermolecular dos radicais livres. No caso da recombinação intramolecular ocorrerá a ciclização da cadeia polimérica e na recombinação intermolecular tem-se a reticulação. O processo de reticulação é mais comumente observado do que a ciclização e provocará um aumento da massa molar média. A propagação da reação radicalar sem reticulação ou ciclização provocará a redução da massa molar média do polímero [26,56].

A partir dos espectros de FTIR, foi possível avaliar o nível de oxidação. Normalmente, dois índices podem ser avaliados para obter informações quantitativas sobre o nível de oxidação

dos polietilenos. O índice de carbonila (*Carbonyl Index* - CI) e o índice de ligação dupla (*Double Band Index* – DBI) [57].

O índice CI foi determinado pela razão entre a área da banda de transmissão na região da carbonila (1750 a 1720cm⁻¹) e a banda referente ao CH₂ (1480 a 1420cm⁻¹). O CI pode ser então calculado através da equação (4) [57]:

$$CI = \frac{A_{1745}}{A_{1471}} \quad (4)$$

onde, A_{1745} corresponde a área da banda de transmissão da carbonila e A_{1471} corresponde a área da banda transmitância referente ao CH₂.

O índice DBI foi determinado pela razão entre a área da banda de transmissão na região do grupo insaturado de vinilideno (1680 a 1620cm⁻¹) e a banda referente ao CH₂ (1480 a 1420cm⁻¹). O DBI pode ser então calculado através da equação (5) [57]:

$$DBI = \frac{A_{1635}}{A_{1471}} \quad (5)$$

onde, A_{1635} corresponde a área da banda de transmissão do grupo insaturado de vinilideno e A_{1471} corresponde a área da banda transmitância referente ao CH₂.

Os índices de CI e DBI do PEAD virgem foram 0,04 e 0,08 respectivamente e para as amostras após o envelhecimento por UV foram 0,09 e 0,07 e após os envelhecimentos UV+NS foram 0,09 e 0,08. De acordo com os resultados os índices de carbonila aumentaram e o índice de vinilidenio não teve uma alteração significativa após os envelhecimentos. Isso sugere que ocorreu degradação por cisão de cadeias com ausência de reticulação nos envelhecimentos [56,57].

Outro aspecto que reforça a hipótese de não ter ocorrido degradação por reticulação foi o fato de não ter sido identificado nos espectros das amostras envelhecidas bandas de vinilidenos na região de 880cm⁻¹, vinilas terminais na região de 910 e 990cm⁻¹ e trans-vinilenos na região de 965cm⁻¹ [56,57].

Na Figura 46, são apresentados os espectros do PEAD virgem e das amostras após os ciclos de envelhecimento por NS e NS seguido de UV.

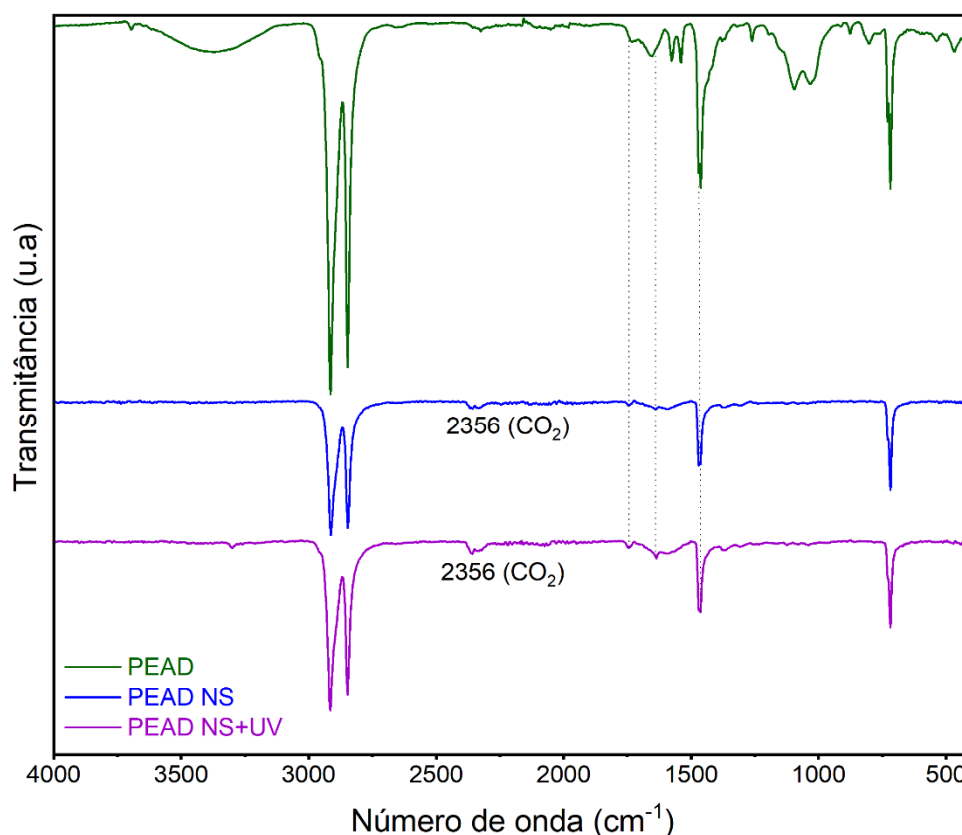


Figura 46 - Espectros do PEAD, PEAD NS e PEAD NS+UV.

Foram observadas nos espectros da Figura 46, as mesmas características pontuadas nas análises dos espectros do PEAD UV e PEAD UV+NS, Figura 45. O desaparecimento da banda de $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ referente a umidade das amostras e das bandas das regiões dos espectros atribuídas aos aditivos comerciais do PEAD e/ou a sobreposição desses com bandas oriundas do processo de extrusão. Destas regiões, somente os picos 1745 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} continuaram presentes após os envelhecimentos por NS e por NS+UV. Também se observou uma redução na intensidade das bandas características do PEAD, atribuída a cisão de cadeias, que pode ser acompanhado por reticulação.

A partir dos espectros de FTIR, foi avaliado o nível de oxidação nas amostras virgem e após os envelhecimentos. Os índices de CI e DBI da PEAD virgem foram 0,04 e 0,08, respectivamente, e para as amostras após o envelhecimento de NS foram 0,07 e 0,06 e após os envelhecimentos NS+UV foram 0,08 e 0,07. De acordo com os resultados os índices de carbonila aumentaram e o índice de vinilidênio teve uma pequena tendência a diminuir após os

envelhecimentos não sendo esta alteração significativa. Isso sugere que ocorreu degradação por cisão de cadeias com ausência de reticulação nos envelhecimentos [56,57].

Com o objetivo de verificar se a ordem dos envelhecimentos provoca diferentes modificações na estrutura do material, uma comparação entre todos os espectros está mostrada na Figura 47 e uma comparação dos índices de CI e DBI na Tabela 19.

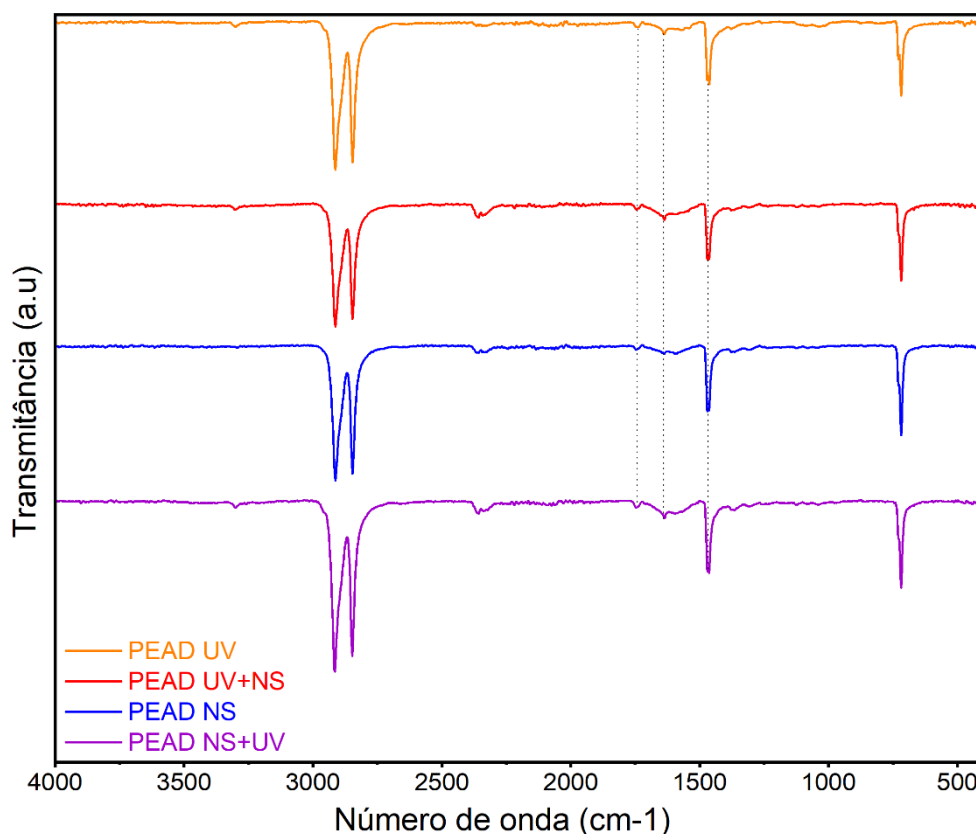


Figura 47 - Comparação entre os espectros de PEAD envelhecidas.

Tabela 19 - Comparação dos índices CI e DBI das amostras de PEAD.

Condição	CI	DBI
PEAD	0,04	0,08
PEAD UV	0,09	0,07
PEAD UV+NS	0,09	0,08
PEAD NS	0,07	0,06
PEAD NS+UV	0,08	0,07

De acordo com os espectros na Figura 47 e os dados na Tabela 19, as amostras que passaram por UV primeiro apresentaram maior índice de carbonila o que sugere maior oxidação e, conseqüentemente, maior degradação por cisão de cadeias nas amostras envelhecidas

inicialmente por UV [56,57]. Para o DBI não houveram diferenças significativas entre os envelhecimentos.

Como a diferença entre os espectros não é elevada, para melhor avaliar a hipótese que as amostras envelhecidas inicialmente por UV sofreram uma maior degradação, as propriedades térmicas do material, obtidas por TGA e DSC e o grau de cristalinidade de cada amostra serão analisados a seguir.

6.2.2

Análise do TGA e DTGA

A análise termogravimétrica foi feita inicialmente na amostra de PEAD virgem com o objetivo de comparar o resultado com a literatura e posteriormente com as amostras após o envelhecimento. A partir deste ensaio foram obtidas as curvas termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivativa (DTGA) conforme mostrado na Figura 48. A partir da curva de DTGA foi possível identificar as temperaturas de início da degradação, temperatura na taxa máxima de degradação e temperatura final de degradação, Tabela 20.

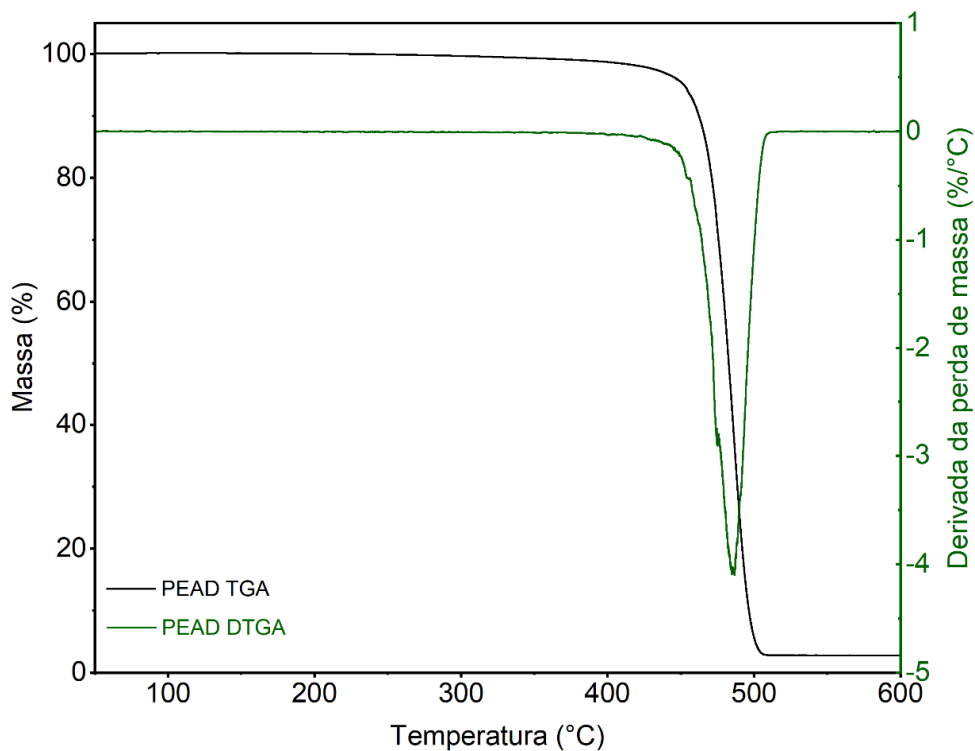


Figura 48 - TGA e DTGA do PEAD.

Tabela 20 - Temperaturas de degradação do PEAD.

Descrição	Temperatura [°C]
Temperatura <i>onset</i> (T_{onset})	455
Temperatura da taxa máxima de degradação ($T_{máx. degr.}$)	485
Temperatura final de degradação	507

Analisando a curva de TGA, observa-se que não houve variação na massa ($< 1\%$) até a temperatura de $376\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a temperatura onset foi de 455°C , que corresponde à temperatura extrapolada na qual ocorre o início do evento térmico durante a realização da análise TGA. Houve uma perda de massa total de aproximadamente de $97,2\%$ até a temperatura de 507°C .

Após 507°C o gráfico da TGA exibe um comportamento linear, ou seja, não houve perda de massa. Desta forma uma quantidade de resíduos de aproximadamente $2,8\%$ não foi degradada. Essa pequena quantidade de resíduo estável pode ser atribuída à provável presença no PEAD de aditivos, como lubrificantes ou pigmentos inorgânicos, como o negro de fumo [16,56,58].

Na Figura 49 e na Figura 50, que correspondem, respectivamente, as curvas de TGA e DTGA da PEAD e de todas as amostras envelhecidas é feita a comparação do comportamento do material antes e após os envelhecimentos. Na Tabela 21 estão listadas as respectivas temperaturas de degradação.

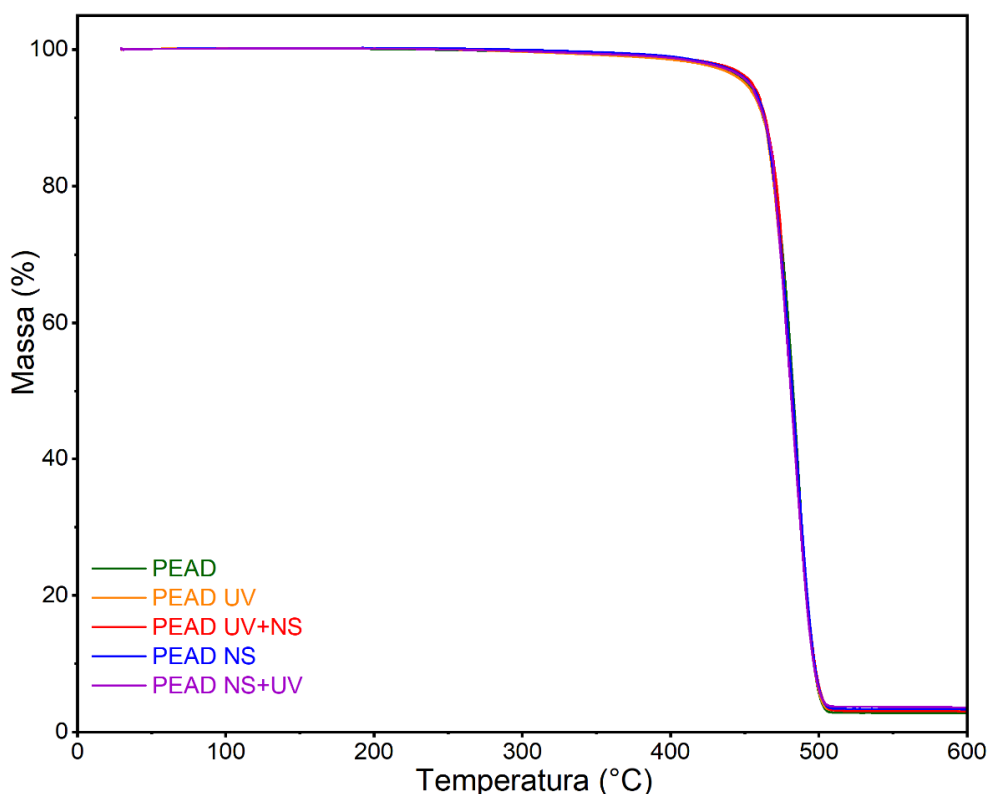


Figura 49 - TGA da PEAD virgem e PEAD após envelhecimentos.

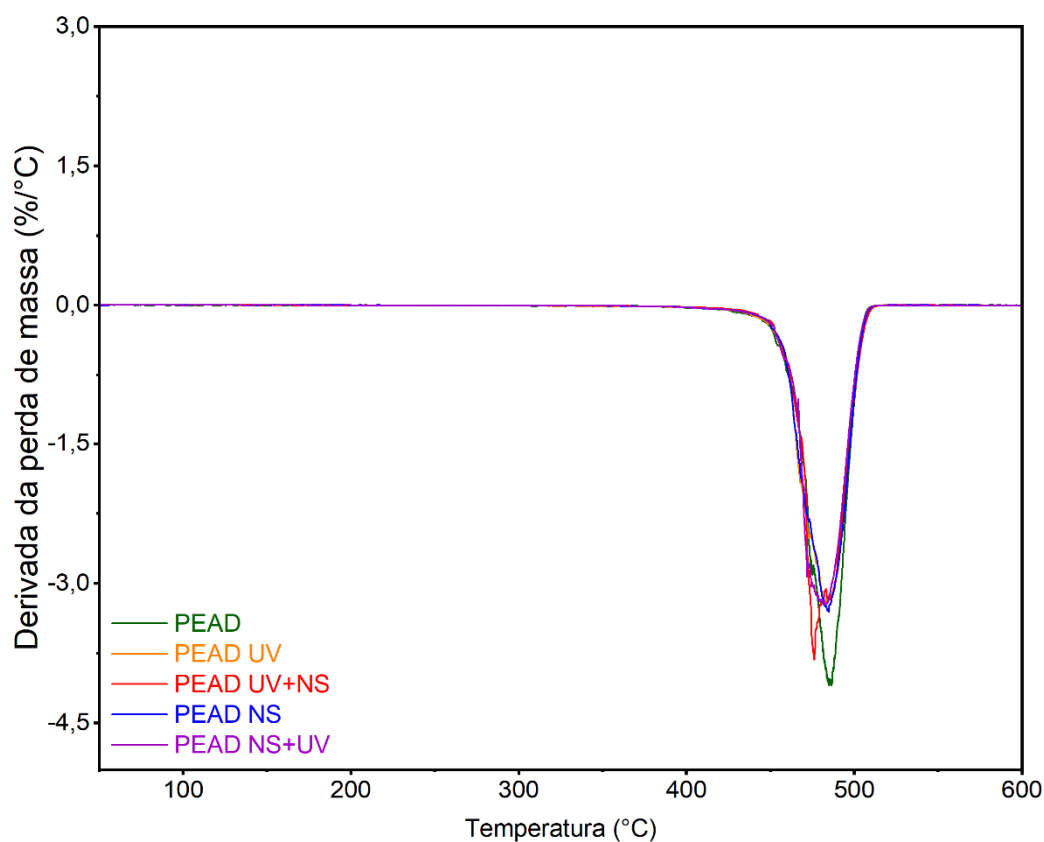


Figura 50 - DTGA da PEAD virgem e PEAD após envelhecimentos.

Tabela 21 - Temperaturas de degradação da PEAD e PEAD após envelhecimentos.

Condição	Temperatura <i>onset</i> ($T_{on\ set}$) [°C]	Temperatura da taxa máxima de degradação ($T_{máx.\ degr.}$) [°C]	Temperatura final de degradação [°C]
PEAD	455	485	507
PEAD UV	454	483	506
PEAD UV+NS	454	477	507
PEAD NS	453	484	506
PEAD NS+UV	454	481	507

Analisando a , Figura 50 e a Tabela 21 pode-se observar uma pequena tendência a diminuição da T_{onset} (variação máxima < 0,5%) e $T_{máx.\ degr.}$ (variação máxima de 1,6%) nas amostras após os envelhecimentos, principalmente na amostra após o envelhecimento por UV+NS.

Através da TGA/DTGA é possível avaliar a estabilidade térmica do material, pois a variação de massa em função do tempo ou da temperatura é um registro da instabilidade térmica de um material. Quanto mais baixa a temperatura de início de perda de massa (T_{onset}), menor é

a estabilidade de um material às condições do experimento. Desta forma de acordo com as curvas de TGA/DTGA apresentadas, ocorreu uma tendência à diminuição da resistência a degradação após os envelhecimentos, refletido pelo deslocamento da T_{onset} e $T_{máx.degr.}$ para valores menores [56,58].

6.2.3

Análise de DSC

A análise por DSC foi feita inicialmente na amostra de PEAD virgem com o objetivo de comparar o resultado com as amostras após o envelhecimento, para analisar as modificações no material durante os processos de envelhecimento e medir características do material como entalpia de fusão (ΔH_f) e o grau de cristalinidade (% C).

A partir deste ensaio foram obtidas as curvas de DSC da Figura 51. A partir dessas curvas foi possível identificar as temperaturas inicial (T_{onset}) e final (T_{offset}) de fusão (pico endotérmico), Tabela 22.

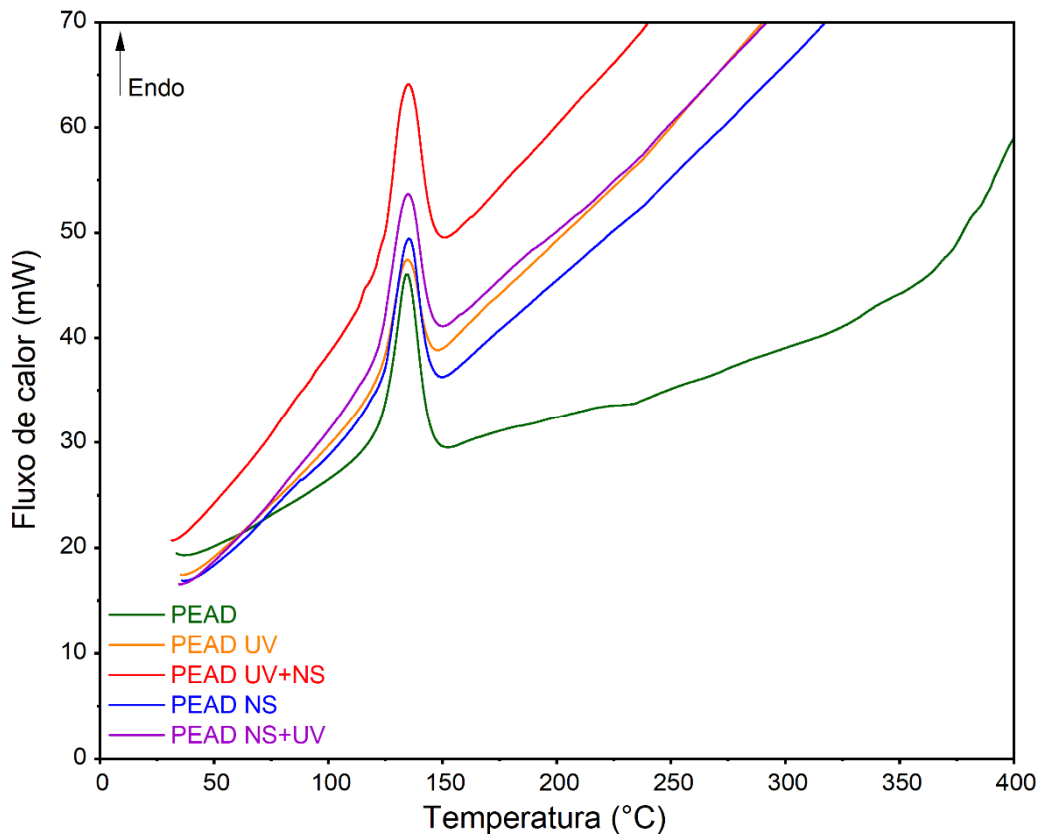


Figura 51 - DSC da PEAD virgem e PEAD após envelhecimentos.

Tabela 22 - Temperatura de fusão da PEAD e PEAD após envelhecimento.

Condição	$T_{on\ set}$ [°C]	T_f [°C]	$T_{off\ set}$ [°C]
PEAD	123	134	145
PEAD UV	123	134	145
PEAD UV NS	123	134	146
PEAD NS	123	134	145
PEAD NS UV	122	134	146

Analisando a Figura 51e a Tabela 22 é possível observar que os envelhecimentos não promoveram variações significativas no comportamento térmico do PEAD.

Com o objetivo de verificar a cristalinidade das amostras, as curvas de DSC foram analisadas utilizando o *software OriginPro Graphing & Analysis 2022*, para o cálculo da área do pico endotérmico (entalpia de fusão). O grau de cristalinidade pode ser calculado através da equação (1) [2]:

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} * 100 \quad (1)$$

onde ΔH_f corresponde a entalpia de fusão, ΔH_f^0 é a entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina ($\Delta H_f^0 = 286,18 \text{ J/g}$, para o PEAD) [59].

A entalpia de fusão e cristalinidade da amostra de PEAD virgem e de PEAD após os envelhecimentos foram calculadas e estão apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23 - Entalpia de fusão e cristalinidade da PEAD e PEAD após envelhecimento.

Condição	ΔH_f [J/g]	%C [%]
PEAD	134,9	47,1
PEAD UV	104,3	36,4
PEAD UV NS	118,7	41,5
PEAD NS	111,8	39,1
PEAD NS UV	98,5	34,4

De acordo com a Tabela 23 os envelhecimentos promoveram uma diminuição no grau de cristalinidade em todas as condições. Isso pode ser atribuído à presença dos processos de oxidação acelerado oriundos da degradação por cisão de cadeias que além de provocar uma maior redução da massa molar, causa uma modificação da estrutura do polímero com o surgimento/aumento de grupos oxigenados e carbonila que diminuem a regularidade da estrutura polimérica, podendo ainda contribuir para a formação de novas ligações polares (ligações cruzadas) [56,59].

Os resultados encontrados para a cristalinidade das amostras estão condizentes com os resultados encontrados no FTIR, onde foi verificado que o índice de carbonila aumentou com os envelhecimentos em todas as condições.

6.2.4

Caracterização mecânica

Os ensaios de tração foram realizados em amostras de PEAD virgem, com o objetivo de caracterizar mecanicamente o material da capa da mangueira antes dos envelhecimentos, e em amostras de PEAD após todos os envelhecimentos para uma direta comparação com os resultados das amostras virgens.

Seis corpos de prova de cada condição foram submetidos à tração até a ruptura e como resultado direto foram obtidos os valores de carga aplicada e os deslocamentos. A partir destes dados, foram obtidas as curvas representativas de tensão-deformação de engenharia dos materiais ensaiados, Figura 52, e os valores médios do módulo de elasticidade, tensão de escoamento e de ruptura, Tabela 24.

Para a obtenção do módulo de elasticidade de cada amostra, foi calculado o coeficiente angular da reta no intervalo até a tensão de 5 MPa, para a tensão de escoamento foi obtida a tensão máxima e para a tensão de ruptura foi obtida a tensão máxima após o escoamento.

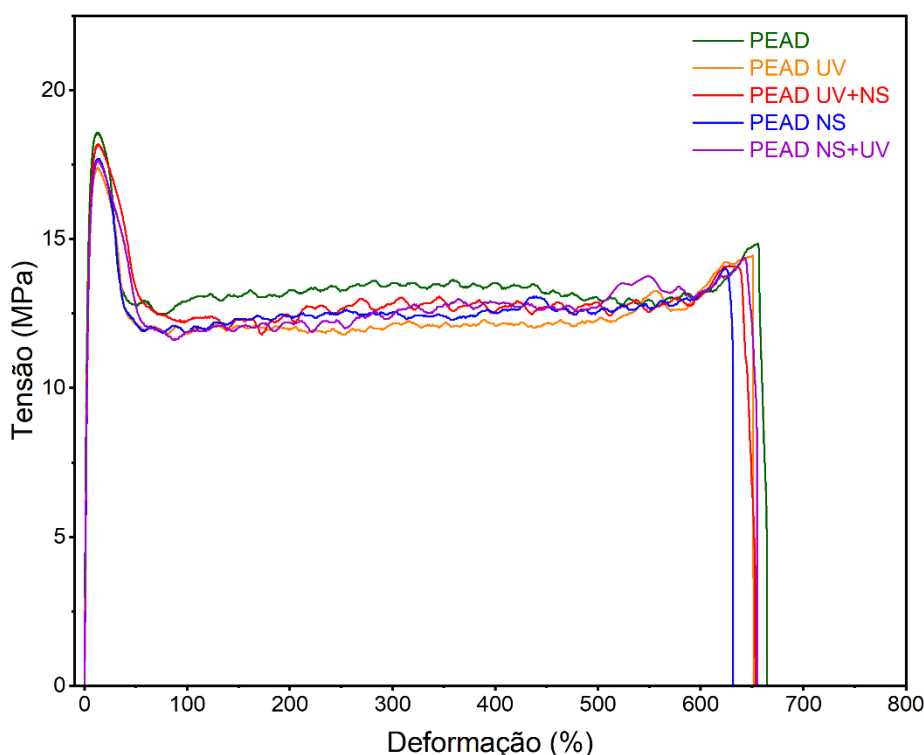


Figura 52 - Curva representativa Tensão x Deformação para PEAD virgem e PEAD após envelhecimento.

Tabela 24 - Propriedades mecânicas da PEAD virgem e PEAD após envelhecimentos.

Condição	Módulo de Elasticidade		Tensão de Escoamento		Tensão de Ruptura	
	[MPa]	Desvio Padrão	[MPa]	Desvio Padrão	[MPa]	Desvio Padrão
PEAD	784	22,1	20	1,0	15	1,0
PEAD UV	496	25,6	19	1,2	13	1,2
PEAD UV NS	353	16,7	19	1,2	14	0,9
PEAD NS	410	37,4	19	1,6	13	1,0
PEAD NS UV	399	21,8	18	1,3	14	1,1

De acordo com a Tabela 24, as propriedades mecânicas encontradas para a PEAD antes dos envelhecimentos com os respectivos desvios padrões para o módulo de elasticidade e tensão de ruptura estão menores comparados ao PEAD comercial (Braskem GM5010T2U), Tabela 7. Já a tensão de escoamento está na mesma ordem de grandeza. Essa redução no módulo de elasticidade e tensão de ruptura da PEAD pode ser associada a introdução de aditivos durante o processamento e ao processo de extrusão da capa da mangueira [16,56].

De acordo com Erbetta [56], os aditivos possuem efeito direto sobre o módulo de elasticidade dos polímeros e aditivos como estabilizante UV, retardantes de chamas orgânicos e compostos inorgânicos e orgânicos podem reduzir o módulo de elasticidade e a deformação do polímero. Portanto, os valores das propriedades mecânicas obtidos nos ensaios de tração da PEAD antes dos envelhecimentos serão utilizados para uma direta comparação com os valores das propriedades mecânicas das amostras de PEAD após os envelhecimentos.

Analisando a Figura 52 e a Tabela 24, nota-se que existe uma diminuição do módulo de elasticidade e uma tendência a diminuição da tensão de ruptura de todas as amostras de PEAD após os envelhecimentos e, aparentemente, os valores da tensão de escoamento não sofreram uma diminuição significativa nas amostras envelhecidas.

6.2.4.1

Análise estatística das propriedades mecânicas

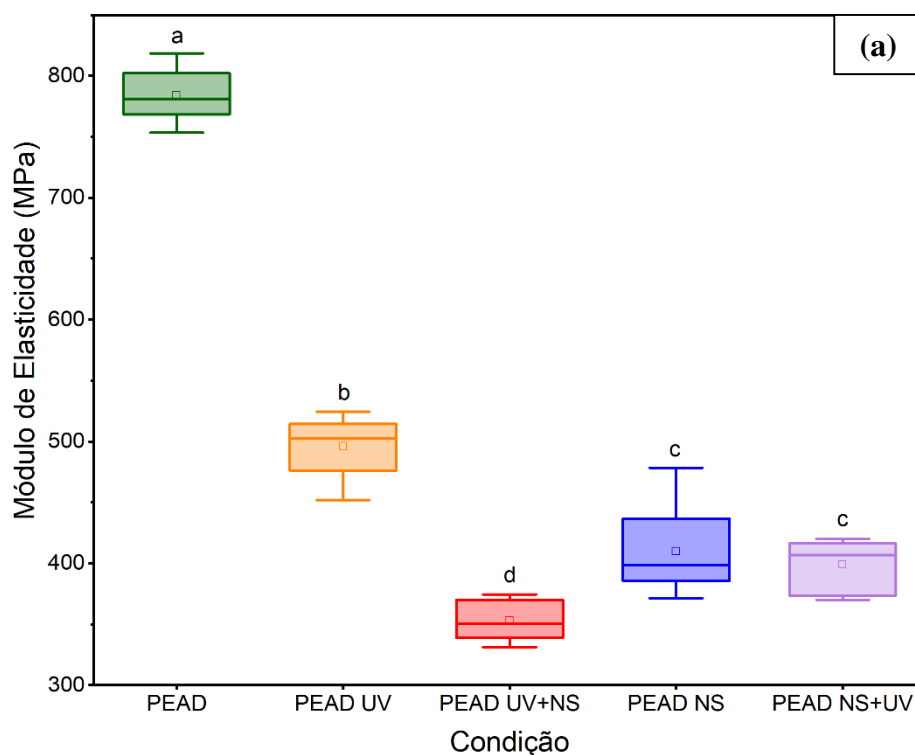
Com o objetivo de esclarecer se existe uma diferença estatisticamente significativa entre as médias apresentadas para o módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão de ruptura para cada condição testada, uma análise de variância (ANOVA) para cada propriedade foi realizada.

Os mesmos parâmetros apresentados anteriormente no item 6.1.4.1 foram utilizados novamente para a análise estatística dos resultados das propriedades mecânicas do PEAD antes

e após envelhecimentos. Foram feitos testes de ANOVA *One Way* e de Tukey de comparação múltipla, ambos com um nível de confiança de 95% e feitos no *software OriginPro Graphing & Analysis 2022*. As ANOVAs para o módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão de ruptura são apresentadas na Tabela 25 e na Figura 53 são apresentados o diagrama de caixa (*Box Plot*) dos resultados do teste de Tukey. As tabelas referentes ao teste de Tukey se encontram no Anexo B.

Tabela 25 - ANOVA das propriedades mecânicas do PEAD virgem e após envelhecimento.

Propriedade	Fonte de Variação	Grau de liberdade	Soma do quadrados	Média dos quadrados	F valor	P valor	F crítico
Módulo de elasticidade	Entre grupos	4	719836,22	179959,05	273,39	$3,07 * 10^{-20}$	2,76
	Dentro dos grupos	25	16455,97	658,24			
	Total	29	736292,19				
Tensão de escoamento	Entre grupos	4	9,13	2,28	1,40	0,26	2,76
	Dentro dos grupos	25	40,81	1,63			
	Total	29	49,95				
Tensão de ruptura	Entre grupos	4	15,56	3,89	3,51	0,02	2,76
	Dentro dos grupos	25	27,74	1,11			
	Total	29	43,29				



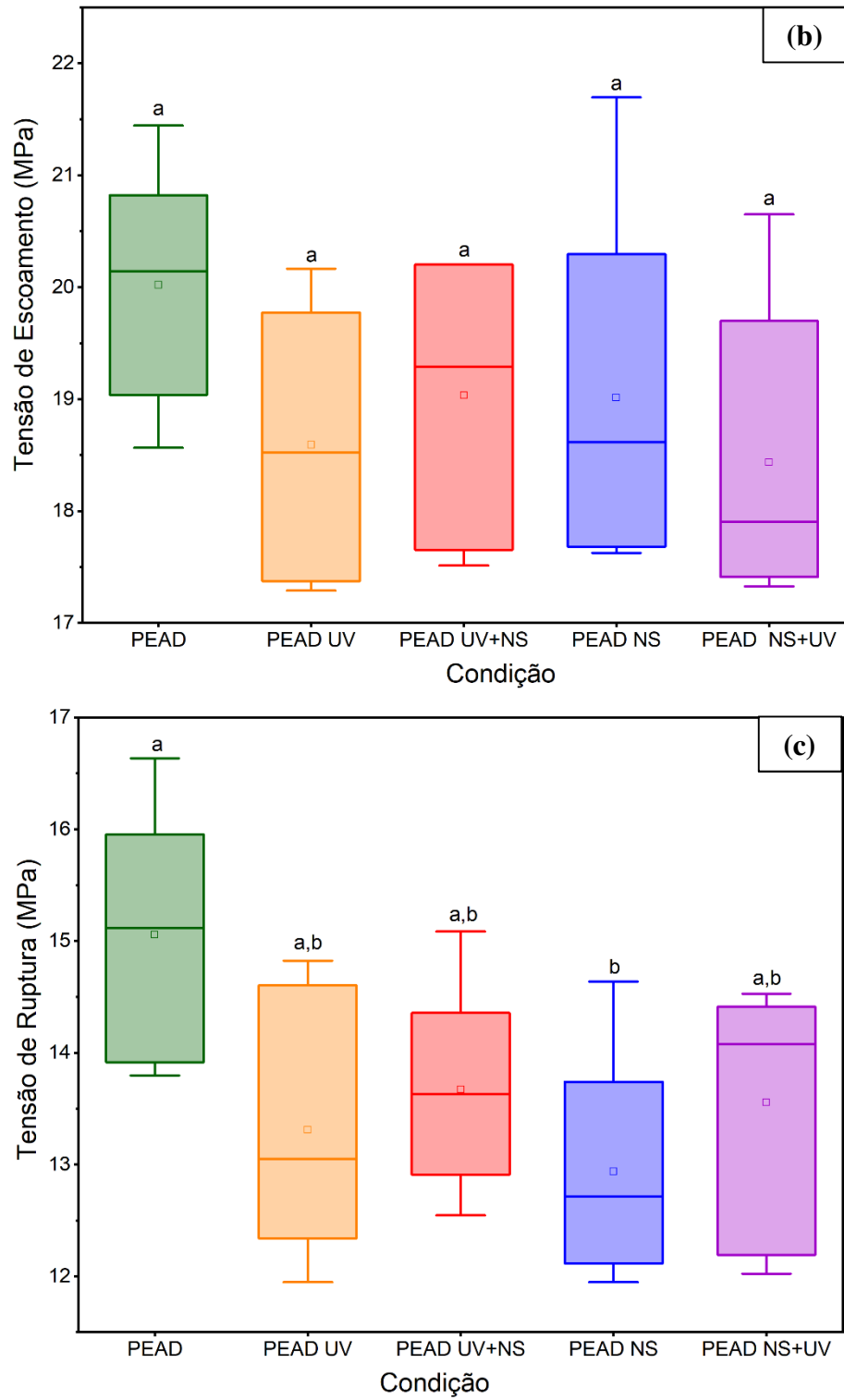


Figura 53 - Diagrama de caixa para as propriedades mecânicas do PEAD e PEAD após envelhecimentos: (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de escoamento e (c) tensão na ruptura.

De acordo com a Tabela 25, as médias populacionais são significativamente diferentes para o módulo de elasticidade e para a tensão de ruptura, pois os F valor (273,39 e 3,51) são

maiores que o F crítico (2,76) e o P valor ($3,07 * 10^{-20}$ e 0,02) são menores que o α adotado para as análises (0,05). Já as médias populacionais para a tensão de escoamento não são significativamente diferentes.

Analisando a Figura 53 (a), pode-se verificar que a maior média apresentada é a do módulo de elasticidade do PEAD virgem, identificada com a letra “a”, e as médias do módulo de elasticidade do PEAD UV, PEAD UV+NS, PEAD NS e PEAD NS+UV identificadas com a letra “b”, “d”, “c” e “c” respectivamente são estatisticamente diferentes da média do PEAD virgem. As médias identificadas com letras diferentes são diferentes entre si e letras iguais representam que não há diferença estatística. Logo pode-se concluir que houve uma redução significativa do módulo de elasticidade das amostras envelhecidas comparadas ao módulo de elasticidade das amostras de PEAD virgem e que as amostras envelhecidas inicialmente por UV apresentaram maior redução do módulo de elasticidade.

A Figura 53 (b) confirma a conclusão obtida pela ANOVA para a tensão de escoamento, pois todas as condições foram identificadas com a mesma letra, sendo possível verificar através do diagrama de caixa a similaridade estatística das médias.

Na Figura 53 (c), a maior média apresentada é da tensão de ruptura do PEAD virgem, identificado com a letra “a”, e a média da tensão de ruptura do PEAD NS identificado com a letra “b” é estatisticamente diferente da média do PEAD virgem. Já as médias da tensão de ruptura dos PEAD UV, PEAD UV+NS e PEAD NS+UV identificados com a letra “a,b” não possuem diferença estática com as médias identificadas com a letra “a” e nem com as médias identificadas com a letra “b”. Como a redução nas médias da tensão de ruptura só foi estatisticamente significativa em uma condição, pode-se concluir que houve apenas uma tendência a redução da tensão de ruptura após os envelhecimentos, não sendo significativa estatisticamente em sua grande maioria.

De acordo com as propriedades mecânicas do PEAD após os envelhecimentos, todas as amostras apresentaram diminuição significativa do módulo de elasticidade. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato do UV favorecer ao processo de cisão das cadeias poliméricas e consequente diminuição da massa molar, ocasionando a redução do módulo de elasticidade. Os resultados encontrados para o módulo de elasticidade das amostras estão condizentes com os resultados encontrados no FTIR e cristalinidade, onde foi verificado que o índice de carbonila aumentou com os envelhecimentos em todas as condições e a cristalinidade diminuiu devido à possível redução da massa molar e modificação da estrutura do polímero com o surgimento/aumento de grupos oxigenados e carbonila que diminuem a regularidade da estrutura polimérica [56,59].

6.3

Efeitos do envelhecimento nas propriedades espectroscópicas, térmicas e mecânicas do TPU

Inicialmente foi realizada a análise de FTIR na amostra virgem do TPU, Figura 54, na qual foram identificadas as bandas características do TPU. A identificação das bandas, e a atribuição dos grupos químicos relacionados a elas, está mostrada na Tabela 26.

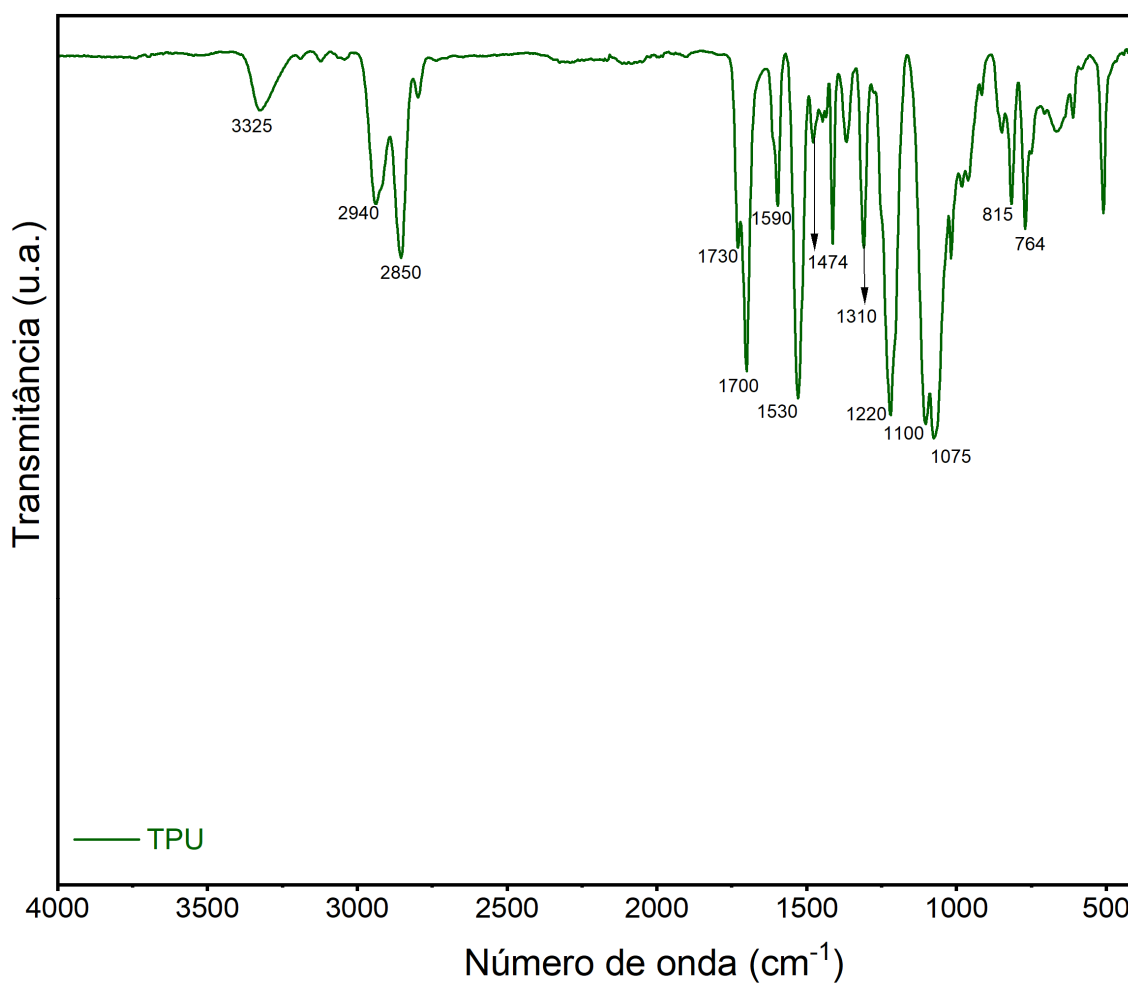


Figura 54 - Espectro do TPU virgem.

Tabela 26 - Atribuição das bandas características do espectro do TPU virgem [45,60,61].

λ (cm ⁻¹)	Atribuições
3325	Estiramento -NH (uretana)
2940 - 2850	Estiramento assimétrico e simétrico do grupo CH ₂
1730 - 1700	Estiramento de C=O (éster e uretana Amida I)
1590	Estiramento de C=C (anel aromático)
1530	Dobramento -NH e estiramento C-N (Amida II)
1474	Dobramento C-H
1310	Dobramento N-H e estiramento C-N (Amida III)
1220	Estiramento C(=O)-O (Éster)
1100 - 1075	Estiramento C-O-C (poliéter)
815	Dobramento fora do plano do C-H (anel aromático 1-4 dissustituído)
764	C-H (Poliéter)

As bandas identificadas estão de acordo com as atribuições dadas aos espectros do TPU na literatura. Analisando o espectro do TPU virgem, iniciando pelos picos de maior energia, é observado um pico em 3325cm⁻¹ que é atribuído ao estiramento do NH no grupo uretano; as bandas em 2940 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao alongamento assimétrico e simétrico do grupo CH [45,60,61].

Na região da banda de vibração da carbonila, pode-se observar o pico 1730 cm⁻¹ que caracteriza as vibrações de estiramento C=O na estrutura éster e o pico em 1700cm⁻¹ que corresponde à vibração de estiramento C=O da ligação uretano (Amida I) [61].

O pico de 1590 cm⁻¹ pode ser atribuído a vibração do C=C no anel aromático e o pico em 815 cm⁻¹ pode ser associado à vibração do dobramento fora do plano do C-H do anel aromático 1,4-dissustituído [60,61]. Estes picos indicam que o TPU analisado é um polímero aromático, o que está de acordo com a folha de dados do material comercial utilizado na extrusão da capa da mangueira, que especifica um poliuretano termoplástico a base de poliéter aromático [22].

A banda de vibração intensa em 1530 cm⁻¹ corresponde à combinação entre vibração de dobramento N-H com a vibração de estiramento C-N no grupo - C-NH (Amida II), e a banda de vibração mais fraca em 1310 cm⁻¹ corresponde à combinação entre vibração de dobramento N-H e vibração de estiramento C-N (Amida III). As regiões de 1220 cm⁻¹ e 1100-1075 cm⁻¹ são características das vibrações de estiramento de éster e poliéter, respectivamente [60,61].

Visto que o espectro do TPU virgem está em concordância com as bandas características de um TPU na literatura, será utilizado como referência para uma direta comparação com os demais espectros do TPU após os ciclos de envelhecimento realizados neste trabalho.

Na Figura 55, são apresentados os espectros do TPU virgem e das amostras após os ciclos de envelhecimento por UV e UV seguido de NS.

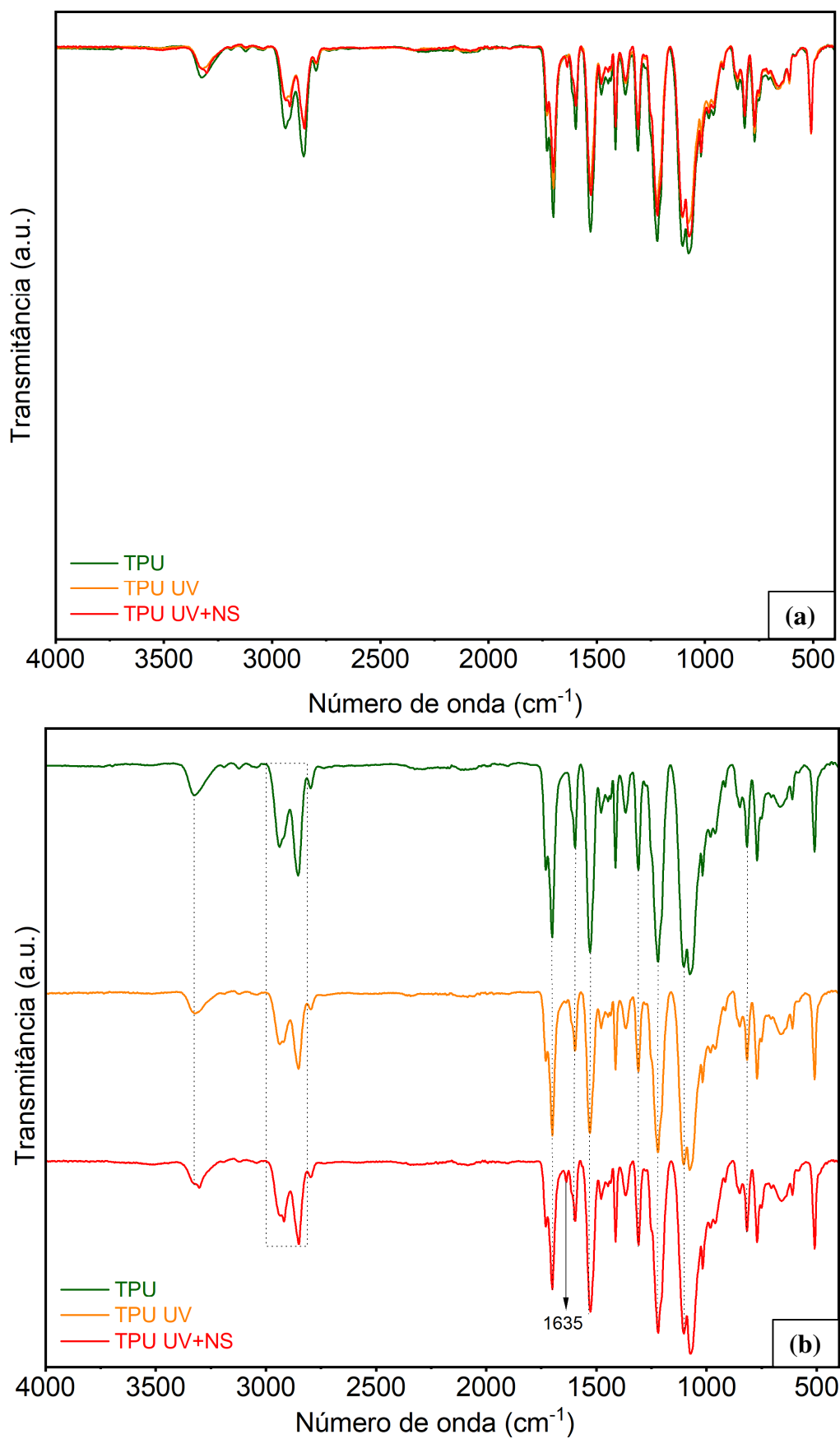


Figura 55 - Espectros do TPU, TPU UV e TPU UV+NS. (a) Espectros sobrepostos, (b) espectros transladados.

Analisando a Figura 55 (a), foi observado uma diminuição na intensidade de alguns picos após o envelhecimento por UV e por UV+NS. Na Figura 55 (b), foram destacados os principais picos que apresentaram a redução na intensidade, que são: 3325 cm^{-1} , $2940 - 2850\text{ cm}^{-1}$, $1730 - 1700\text{ cm}^{-1}$, $1590 - 815\text{ cm}^{-1}$, 1530 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} e $1100 - 1075\text{ cm}^{-1}$. Também foi observado o surgimento de um pico de baixa intensidade em 1635 cm^{-1} no espectro após envelhecimentos por UV+NS.

A diminuição da intensidade da banda correspondente à vibração de estiramento do grupo N-H (3325 cm^{-1}) pode ser atribuída a perda das estruturas de uretano como resultado dos envelhecimentos [61]. Uma redução mais intensa foi observada nos picos $2940 - 2850\text{ cm}^{-1}$ referente aos estiramentos do CH_2 , associada a quebra de ligações do CH_2 por meio da oxidação da cadeia polimérica e possível reticulação [60,61].

Os espectros após os envelhecimentos mostram modificações importantes na região do estiramento da carbonila ($1730 - 1700\text{ cm}^{-1}$). A vibração de estiramento da carbonila aparece como uma banda de absorção complexa que consiste em bandas sobrepostas do estiramento C=O na estrutura éster (1730 cm^{-1}) e de estiramento C=O da ligação uretano (1700 cm^{-1}). A diminuição mais intensa no pico de 1730 cm^{-1} pode ser explicada pela decomposição das estruturas éster alifáticas no TPU. Além de ambas as bandas carbonil apresentarem uma diminuição na intensidade, ocorreu a formação de um novo grupo após o envelhecimento por UV+NS em 1635 cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento C=C em alcenos [60,61].

As estruturas aromáticas do TPU não são estáveis à luz e são suscetíveis à degradação durante a exposição à radiação UV. O pico de 1590 cm^{-1} que é característico da vibração de estiramento das duplas ligações no anel aromático, e o sinal de 815 cm^{-1} , específico para a vibração de dobramento C-H fora do plano no anel aromático 1,4-dissubstituído, apresentam uma tendência de decréscimo. Esses resultados correspondem aos mecanismos de fotooxidação propostos na literatura para TPU aromáticos, envolvendo a cisão do grupo uretano e oxidação do grupo metileno central [60,61].

Além disso também é possível notar que a intensidade de outros picos associados às bandas em 1530 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} e $1100 - 1075\text{ cm}^{-1}$ também diminuíram. Essa redução pode ser associada as quebras das ligações N-H, C-N, para os picos de 1530 cm^{-1} e 1310 cm^{-1} e quebra das ligações dos grupos de éster e éter, para os picos 1220 cm^{-1} e $1100 - 1075\text{ cm}^{-1}$, respectivamente [60,61].

Na Figura 56, são apresentados os espectros do TPU virgem e das amostras após os ciclos de envelhecimento por NS e NS seguido de UV.

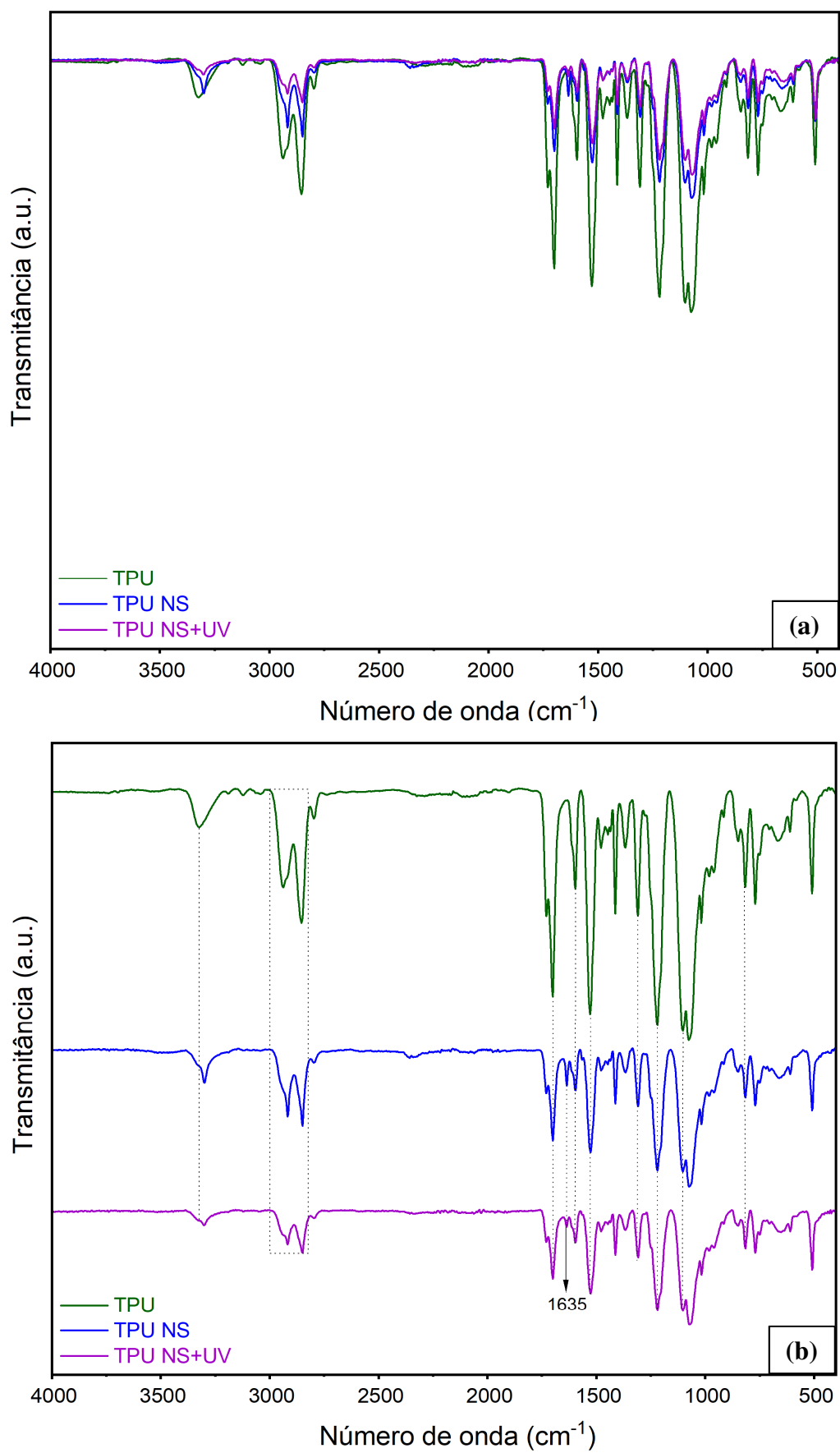


Figura 56 - Espectros do TPU, TPU NS e TPU NS+UV. (a) Espectros sobrepostos, (b) espectros trasladados.

Foram observadas nos espectros da Figura 56 (a) e (b) as mesmas características pontuadas nas análises dos espectros do TPU UV e TPU UV+NS, Figura 55 (a) e (b). Há diminuição na intensidade dos picos 3325 cm^{-1} , $2940 - 2850\text{ cm}^{-1}$, $1730 - 1700\text{ cm}^{-1}$, $1590 - 815\text{ cm}^{-1}$, 1530 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} e $1100 - 1075\text{ cm}^{-1}$ e também foi observado o surgimento do pico em 1635 cm^{-1} nos espectros após envelhecimentos por NS e NS+UV.

Com o objetivo de verificar se a ordem dos envelhecimentos provoca diferentes modificações na estrutura do material, uma comparação entre os espectros do material envelhecido está mostrada na Figura 57.

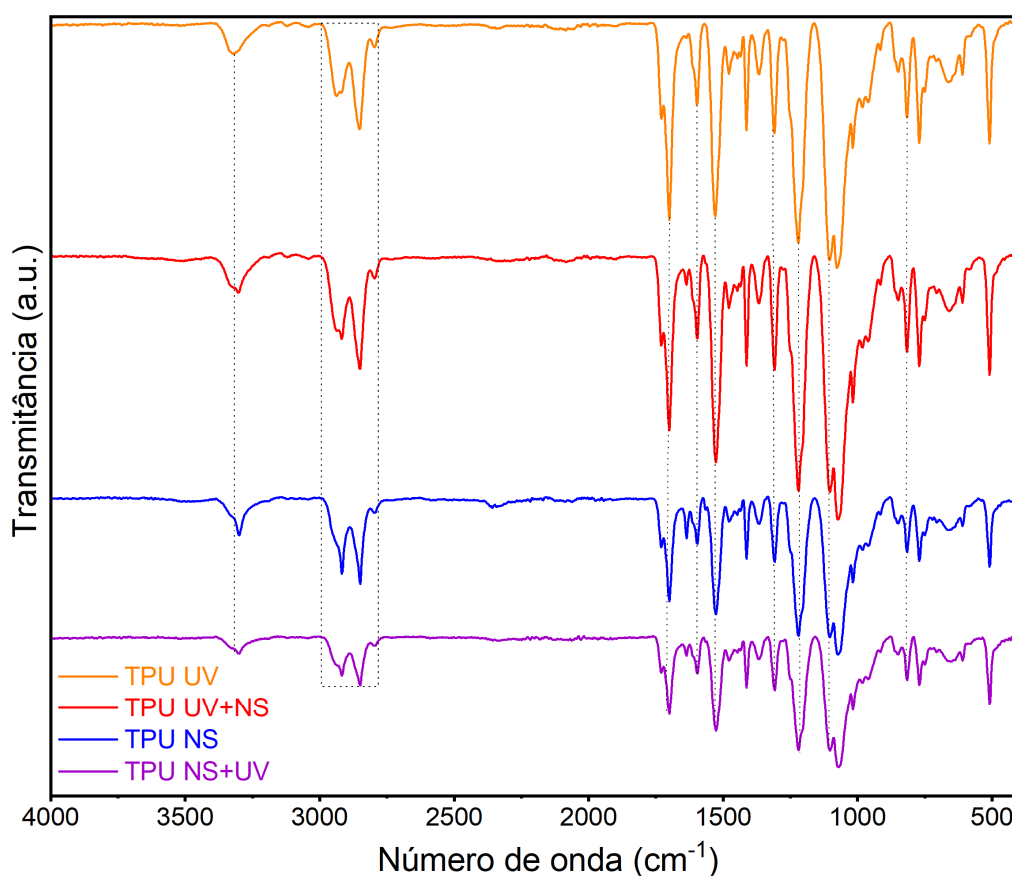


Figura 57 - Comparação entre os espectros de TPU envelhecidos.

De acordo com os espectros na Figura 57, as amostras que passaram por NS primeiro apresentaram maior redução na intensidade dos picos, o que sugere maior oxidação e quebra de ligações e, conseqüentemente, maior degradação por cisão de cadeias nas amostras envelhecidas inicialmente por NS. Esse mesmo comportamento foi verificado no estudo de Theiler et. al [43] que concentraram seus estudos nos efeitos da radiação UV em amostras de TPU secas e úmidas. De acordo com os resultados de Theiler et. al [43] todas as amostras envelhecidas por UV na condição úmida tiveram a degradação mais acelerada e intensa.

Para melhor avaliar a hipótese que as amostras envelhecidas inicialmente por NS sofreram uma maior degradação, as propriedades térmicas do material, obtidas por TGA e DSC e o grau de cristalinidade de cada amostra serão analisados a seguir.

6.3.1

Análise do TGA e DTGA

Como já reportado para os outros dois polímeros, a análise termogravimétrica foi feita inicialmente na amostra de TPU virgem com o objetivo de comparar o resultado com a literatura e posteriormente com as amostras após o envelhecimento. A partir deste ensaio foram obtidas as curvas termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivativa (DTGA) conforme mostrado na Figura 58. A partir da curva de DTGA foi possível identificar as temperaturas de início da degradação, temperatura na taxa máxima de degradação e temperatura final de degradação, Tabela 27.

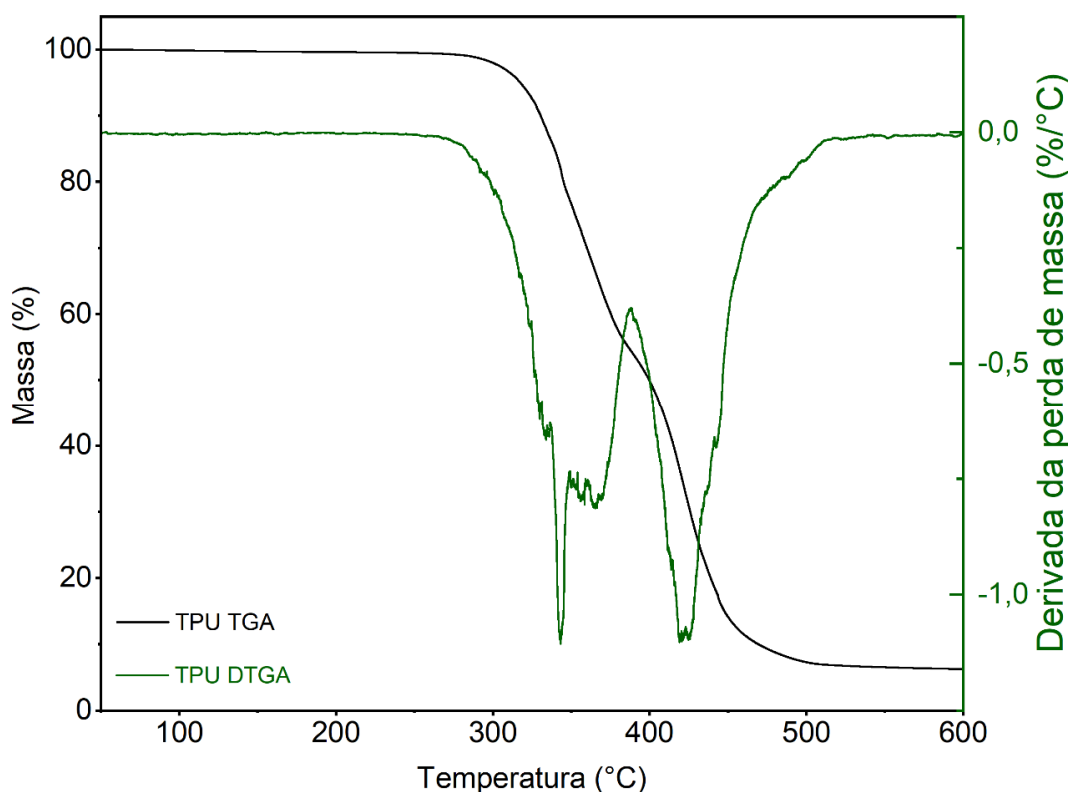


Figura 58 - TGA e DTGA do TPU.

Tabela 27 - Temperaturas de degradação do TPU.

Condição	Temperatura Inicial (T_{onset}) [°C]	1° Etapa ($T_{1máx. degr.}$) [°C]	2° Etapa ($T_{2máx. degr.}$) [°C]	3° Etapa ($T_{3máx. degr.}$) [°C]
TPU	297	343	365	425

Analisando a curva de TGA, observa-se que o TPU virgem é termicamente estável até cerca de 270 °C. Acima dessa temperatura, três etapas de decomposição são encontradas com temperatura máxima de degradação em 343 °C, 365 °C e 425 °C, respectivamente. Os poliuretanos são geralmente termicamente instáveis, e os processos de degradação térmica são fortemente influenciados por sua composição, incluindo o tipo de isocianato e diol, o que afeta a estabilidade da ligação de uretano, bem como o agente de reticulação. Logo a temperatura inicial de degradação da ligação de uretano depende da estrutura do poliuretano [62].

A decomposição do TPU é um processo complexo, visto que durante a degradação ocorre a formação de uma variedade de produtos gasosos, e, normalmente, a decomposição acontece em múltiplas etapas. Conforme observado na Figura 58, a degradação do TPU ocorreu em três etapas de decomposição térmica, destacando a complexidade deste processo. A primeira parte da degradação é dividida em duas etapas, que podem ser atribuídas à cisão das ligações uretano dos segmentos rígidos do TPU, o elo mais fraco da cadeia, levando à formação de diisocianato, diol e posterior liberação de CO₂. A terceira etapa de decomposição corresponde à degradação dos segmentos flexíveis sendo esses atribuídos aos compostos contendo grupos carbonilas e éteres, provenientes dos segmentos de polioliol [62,63,64].

Na Figura 59 e na Figura 60, que correspondem, respectivamente, as curvas de TGA e DTGA do TPU virgem e de todas as amostras envelhecidas é feita a comparação do comportamento do material antes e após os envelhecimentos. Na Tabela 28 estão listadas as respectivas temperaturas de degradação.

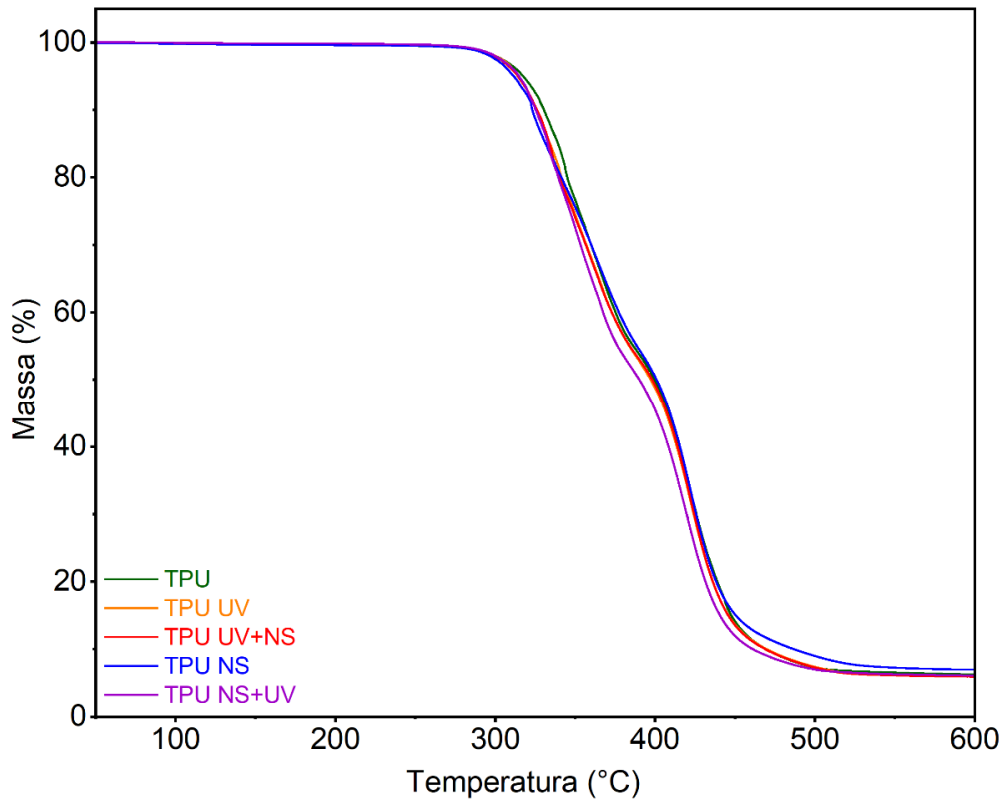


Figura 59 - TGA do TPU virgem e TPU após envelhecimentos.

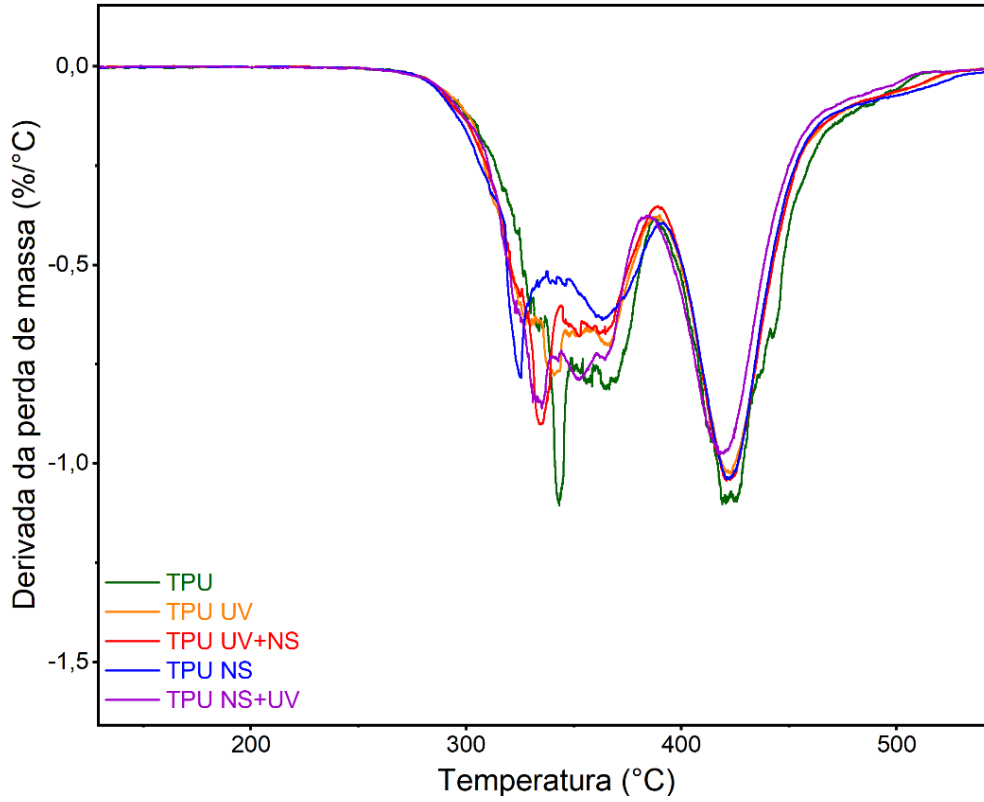


Figura 60 - DTGA do TPU virgem e TPU após envelhecimentos.

Tabela 28 - Temperaturas de degradação do TPU e TPU após envelhecimentos.

Condição	Temperatura Inicial (T_{onset}) [°C]	1º Estágio ($T1_{máx. degr.}$) [°C]	2º Estágio ($T2_{máx. degr.}$) [°C]	3º Estágio ($T3_{máx. degr.}$) [°C]
TPU	297	343	365	423
TPU UV	296	341	365	422
TPU UV+NS	296	334	361	422
TPU NS	289	325	363	422
TPU NS+UV	295	334	353	418

Analisando a Figura 59, Figura 60 e Tabela 28, pode-se observar uma tendência a diminuição da T_{onset} (variação máxima 2,7%) e uma diminuição na temperatura máxima de degradação dos três estágios de decomposição do TPU (variação máxima de 5,2%, 3,3% e 1,2% respectivamente) nas amostras após os envelhecimentos, principalmente nas amostras após o envelhecimento por NS.

Embora todas as curvas após o envelhecimento tenham mostrado os mesmos estágios de decomposição, observa-se um maior deslocamento em direção a temperaturas menores das amostras que passaram pelo envelhecimento por NS e NS+UV. Esta maior diminuição da estabilidade térmica pode ser atribuída ao efeito da umidade presente na câmara de NS, visto que os polímeros contendo ligações fracas como as de éteres são propensos aos danos induzidos pela umidade via hidrólise. Além disso, a água possui efeito plastificante nas cadeias poliméricas, aumentando o volume livre e favorecendo a absorção de água [43,62].

6.3.2

Análise de DSC

Seguindo a mesma abordagem adotada nos outros dois polímeros estudados, a análise de DSC foi feita inicialmente na amostra de TPU virgem com o objetivo de comparar o resultado com as amostras após o envelhecimento para analisar as modificações no material durante os processos de envelhecimento. A partir deste ensaio foram obtidas as curvas de DSC apresentadas na Figura 61.

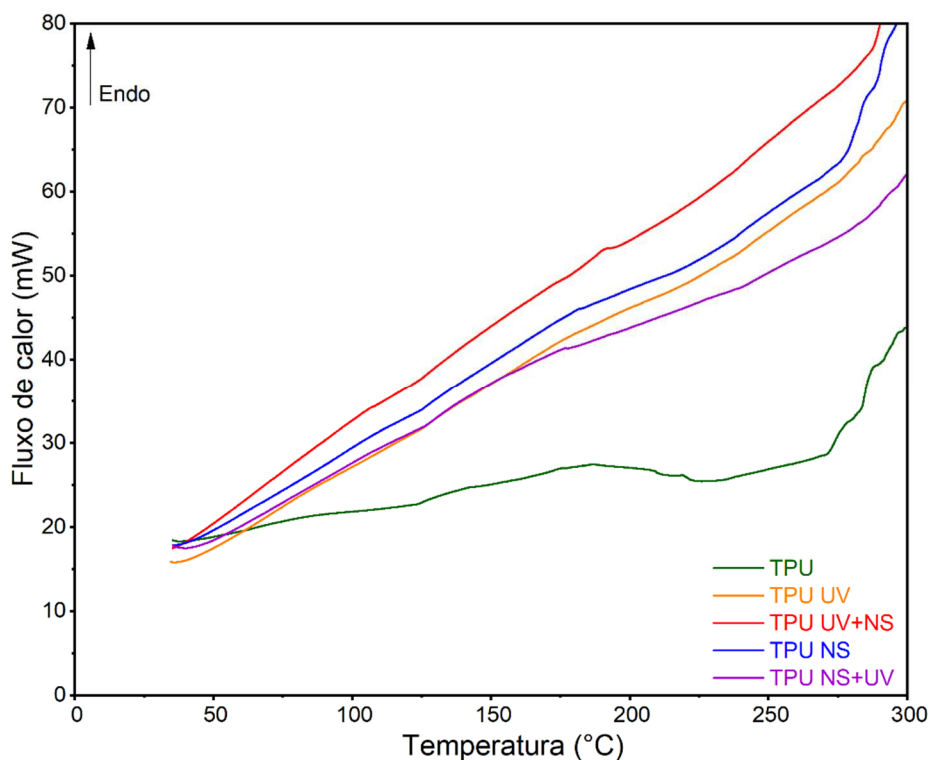


Figura 61 - DSC do TPU virgem e TPU após envelhecimento.

Analisando a Figura 61, não foram identificados picos endotérmicos referentes a fusão do material em nenhuma das amostras, mesmo após os envelhecimentos. Desta forma os envelhecimentos não promoveram variações significativas no comportamento do TPU.

O TPU comercial em formato de *pellets* (Lubrizol - Estane® 58887) utilizado para a fabricação das capas das mangueiras, possui uma dureza de 87 Shore A, temperatura de fusão de 140 °C e temperatura de transição vítrea de -45 °C de acordo com a sua folha de dados [22]. No entanto na Figura 61 não foi possível identificar o pico de fusão na região de 140 °C em nenhuma das amostras, esse comportamento pode ser explicado pelo fato do TPU com durezas da faixa de 80 Shore A se comportar como um termoplástico amorfo, de baixa cristalinidade com apenas cristalitos de ordem de curto alcance que são fortemente influenciados pelas condições de processamento [65].

Esse mesmo comportamento foi observado no trabalho de Frick e Rochman [65], que caracterizaram dois tipos de TPUs de diferentes durezas (80 e 94 Shore A) através de análise térmica (DSC). O material TPU 80 SH(A) granulado não apresentou nenhum pico endotérmico, Figura 62.

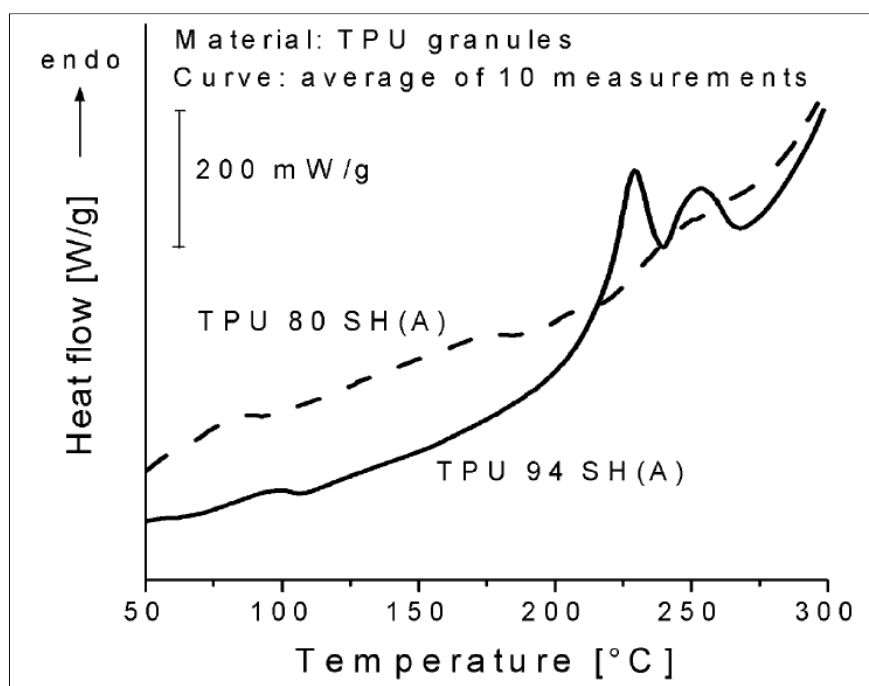


Figura 62 - Resultado do DSC TPU 80 SH(A) e TPU 94 SH(A) [65].

Frick e Rochman [65] realizaram um recozimento nas amostras com o objetivo de avaliar as modificações provenientes do processamento do material. Placas do material TPU 80 SH(A) foram moldadas para retirada de amostras, que posteriormente foram recozidas sob duas condições, a 80 °C por 48 horas e a 110 °C por 24 horas. Verificou-se que os recozimentos do TPU 80 SH(A) resultaram em um pequeno aumento do grau de cristalinidade, que foi detectado através do pico de fusão dos cristalitos. O recozimento subsequente leva à formação adicional de cristalitos que aumentaram com o aumento da temperatura de recozimento. Portanto, a temperatura de recozimento determinou a espessura dos cristalitos, que aumentou com o aumento da temperatura de recozimento.

Os resultados encontrados por Frick e Rochman [65] estão de acordo com os resultados encontrados nas amostras de TPU virgem e após o envelhecimento. Observou-se que os ciclos de envelhecimentos não foram suficientes para obter um arranjo mais favorável da estrutura e aumento da cristalinidade.

6.3.3

Caracterização mecânica

Os ensaios de tração foram realizados em amostras TPU virgem, com o objetivo de caracterizar mecanicamente o material da capa da mangueira antes dos envelhecimentos, e em amostras de TPU após todos os envelhecimentos para uma direta comparação com os resultados das amostras virgens.

Seis corpos de prova de cada condição foram submetidos à tração até a ruptura, com exceção apenas das amostras que passaram pelo envelhecimento por NS pois, devido um problema na máquina de tração que ocasionou o escorregamento das amostras, não foi possível realizar o teste de tração até a tensão de ruptura. São apresentadas abaixo as curvas tensão-deformação de engenharia representativas dos materiais ensaiados, Figura 63, e os valores médios da tensão nas deformações de 50%, 100%, 300%, 500% e tensão de ruptura, Tabela 29.

Para a obtenção das tensões de 50%, 100%, 300% e 500%, foram obtidas as tensões das respectivas deformações e para a tensão de ruptura foi obtida a tensão máxima.

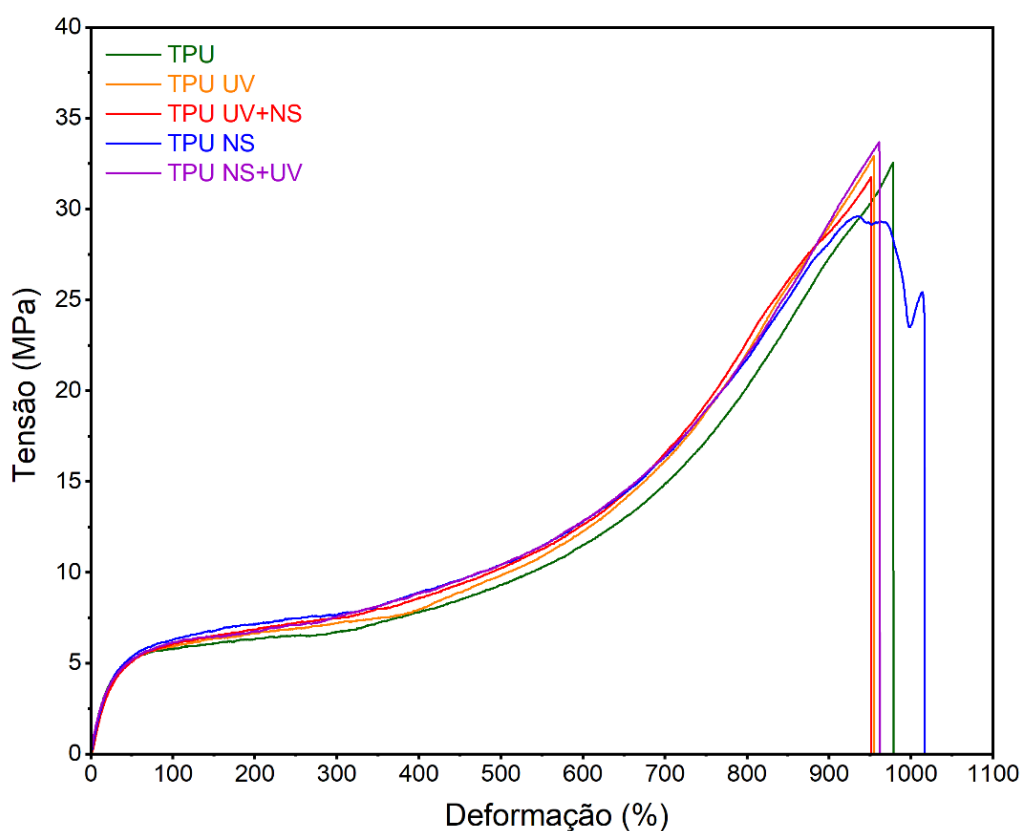


Figura 63 - Curva representativa Tensão x Deformação para TPU virgem e TPU após envelhecimento.

Tabela 29 - Propriedades mecânicas do TPU virgem e TPU após envelhecimentos.

Condição	Tensão na deformação de 50%		Tensão na deformação de 100%		Tensão na Deformação de 300%		Tensão na Deformação de 500%		Tensão de Ruptura	
	[MPa]	Desvio Padrão	[MPa]	Desvio Padrão	[MPa]	Desvio Padrão	[MPa]	Desvio Padrão	[MPa]	Desvio Padrão
TPU	5,3	0,08	5,9	0,19	6,9	0,25	9,7	0,23	31,0	0,67
TPU UV	4,8	0,44	5,8	0,33	7,0	0,43	9,6	0,23	30,8	1,14
TPU UV NS	5,0	0,37	6,0	0,41	7,4	0,63	9,9	0,79	30,5	1,21
TPU NS	4,9	0,35	5,8	0,38	7,2	0,32	9,8	0,62	-	-
TPU NS UV	5,4	0,64	6,1	0,50	7,7	0,52	10,7	1,02	34,8	1,52

De acordo com a Tabela 29, as propriedades mecânicas encontradas para o TPU antes dos envelhecimentos com os respectivos desvios padrões para a tensão na deformação de 300% e tensão de ruptura estão menores comparados ao TPU comercial (Lubrizol - Estane® 58887), Tabela 8. Já a tensão na deformação de 100% está na mesma ordem de grandeza. Essa redução nas propriedades do TPU pode ser associada ao processo de extrusão da capa da mangueira [65,66]. Portanto, os valores das propriedades mecânicas obtidos nos ensaios de tração do TPU antes dos envelhecimentos serão utilizados para uma direta comparação com os valores das propriedades mecânicas das amostras de TPU após os envelhecimentos.

6.3.3.1

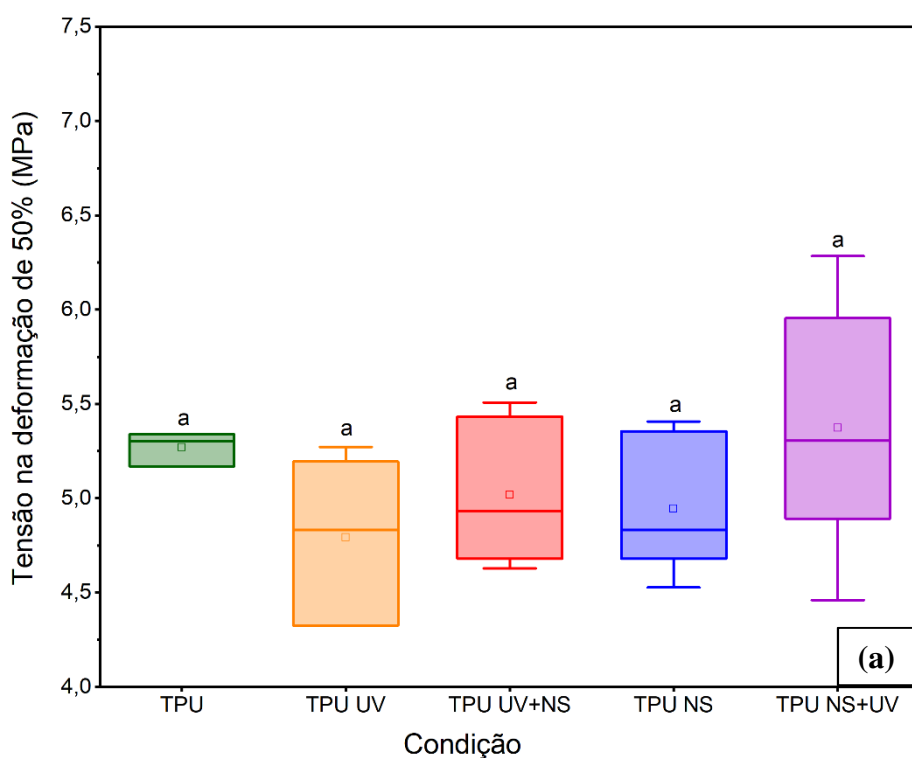
Análise estatística das propriedades mecânicas

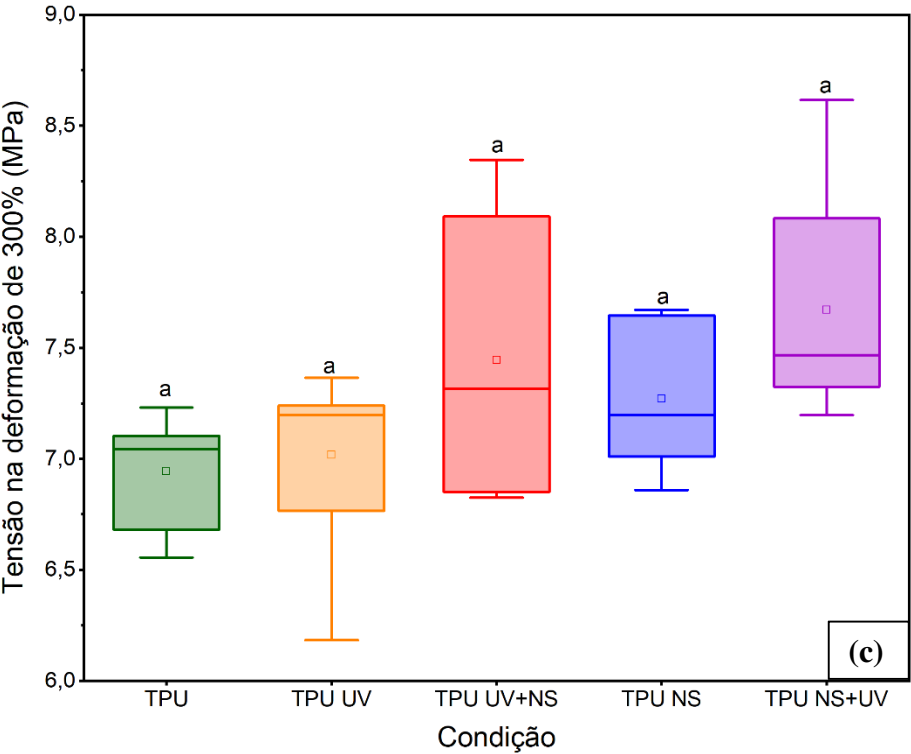
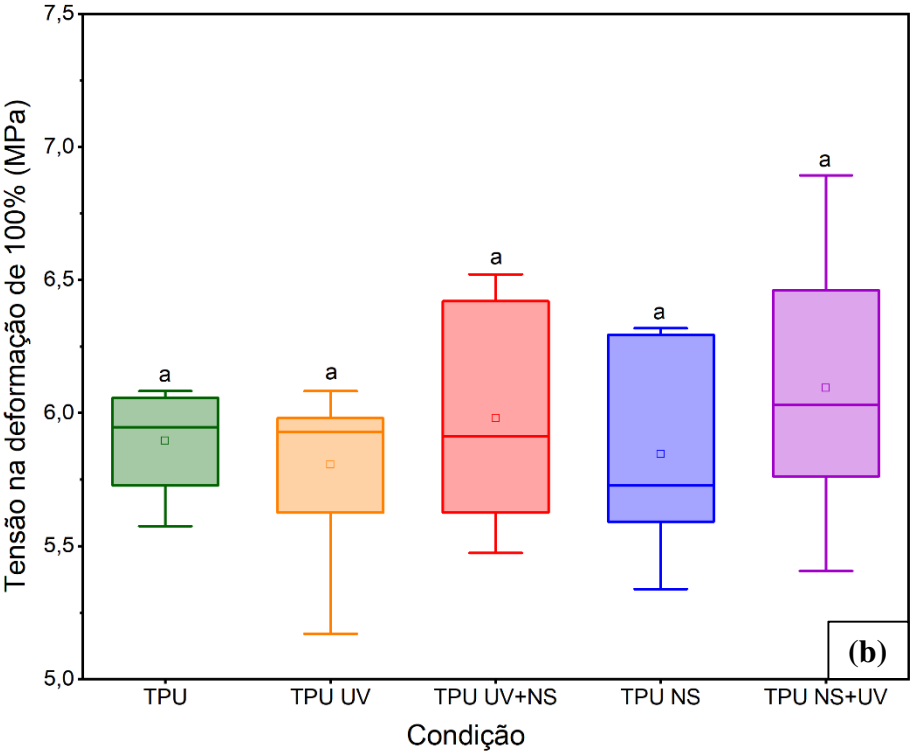
Com o objetivo de esclarecer se existe uma diferença estatisticamente significativa entre as médias apresentadas para a tensão na deformação de 100%, tensão na deformação de 300% e tensão de ruptura para cada condição testada, uma análise de variância (ANOVA) para cada propriedade foi realizada.

Os mesmos parâmetros apresentados anteriormente para as análises estatísticas das propriedades mecânicas dos outros dois polímeros estudados, foram utilizados novamente para a análise estatística dos resultados das propriedades mecânicas do TPU antes e após envelhecimentos. Foram feitos testes de ANOVA *One Way* e de Tukey de comparação múltipla, ambos com um nível de confiança de 95% e feitos no *software OriginPro Graphing & Analysis 2022*. As ANOVAs para a tensão na deformação de 50%, tensão na deformação de 100%, tensão na deformação de 300%, tensão na deformação de 500% e tensão de ruptura são apresentadas na Tabela 30 e na Figura 64 são apresentados o diagrama de caixa (*Box Plot*) dos resultados do teste de Tukey. As tabelas referentes ao teste de Tukey se encontram no Anexo C.

Tabela 30 - ANOVA das propriedades mecânicas do TPU virgem e após envelhecimento.

Propriedade	Fonte de Variação	Grau de liberdade	Soma do quadrados	Média dos quadrados	F valor	P valor	F crítico
Tensão na deformação de 50%	Entre grupos	4	1,36	0,34	1,95	0,13	2,76
	Dentro dos grupos	25	4,35	0,17			
	Total	29	5,71				
Tensão na deformação de 100%	Entre grupos	4	0,32	0,08	0,57	0,70	2,76
	Dentro dos grupos	25	3,55	0,14			
	Total	29	3,87				
Tensão na deformação de 300%	Entre grupos	4	2,17	0,54	2,67	0,06	2,76
	Dentro dos grupos	25	5,08	0,20			
	Total	29	7,25				
Tensão na deformação de 500%	Entre grupos	4	4,43	1,11	2,57	0,06	2,76
	Dentro dos grupos	25	10,79	0,43			
	Total	29	15,21				
Tensão de ruptura	Entre grupos	3	73,09	24,36	2,94	0,06	3,03
	Dentro dos grupos	20	165,94	8,30			
	Total	23	239,03				





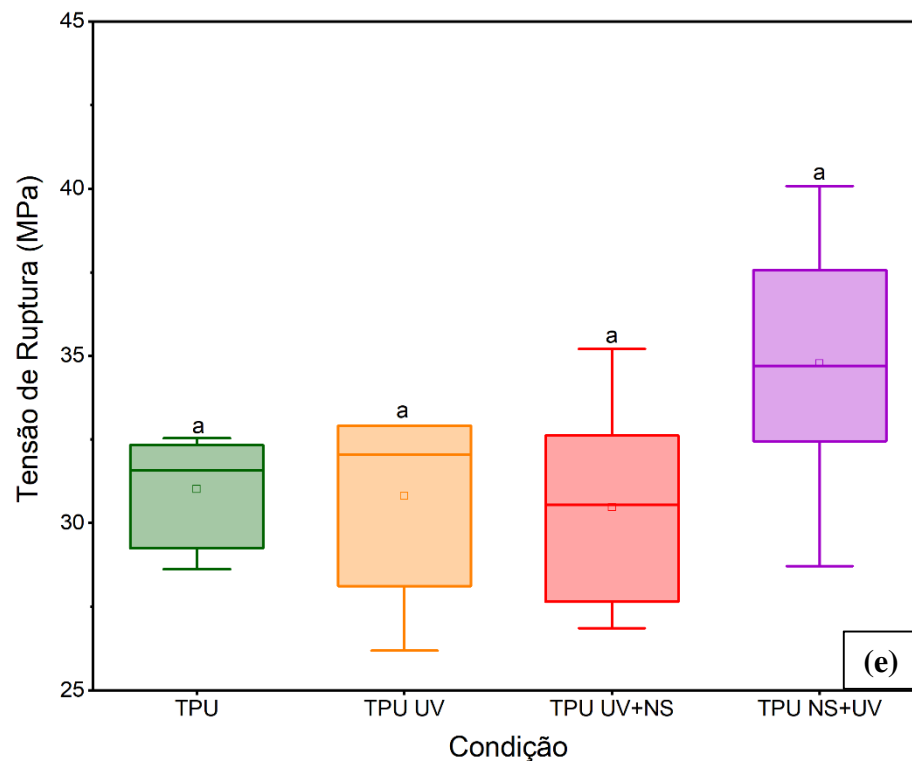
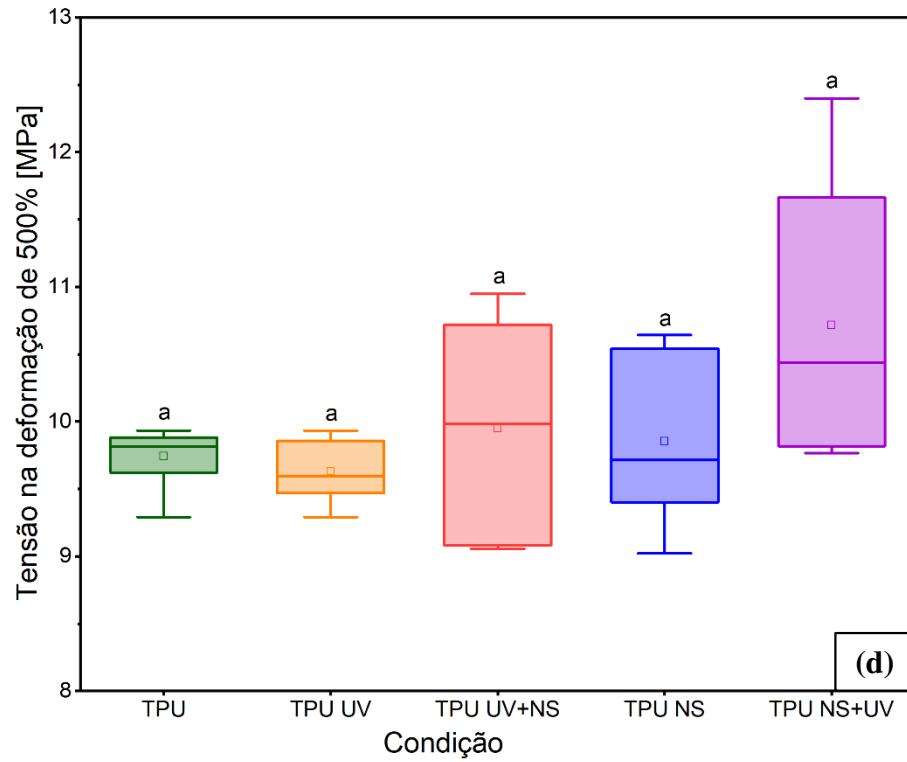


Figura 64 - Diagrama de caixa para as propriedades mecânicas do TPU e TPU após envelhecimentos: (a) tensão na deformação de 50%, (b) tensão na deformação de 100%, (c) tensão na deformação de 300%, (d) tensão na deformação de 500% e (e) tensão na ruptura.

De acordo com a Tabela 30, as médias populacionais não são significativamente diferentes para as cinco propriedades mecânicas analisadas, pois o F valor (1,95, 0,57, 2,67, 2,57 e 2,94) é menor que o F crítico (2,76, 2,76, 2,76, 2,76 e 3,03) e os P valores (0,13, 0,70, 0,06, 0,06 e 0,06) são maiores que o α adotado para as análises (0,05).

A Figura 64 (a), (b), (c), (d) e (e) confirma a conclusão obtida pela ANOVA para a tensão na deformação de 50%, tensão na deformação de 100%, tensão na deformação de 300%, tensão na deformação de 500% e tensão de ruptura, pois todas as condições foram identificadas com a mesma letra, desta forma as médias não são estatisticamente diferentes.

Apesar das médias não serem estatisticamente diferentes no nível de significância adotado (0,05) para as análises estatísticas, é possível observar na Figura 64 (a) e (e) uma tendência ao aumento da tensão na deformação de 50% e da tensão de ruptura nas amostras envelhecidas por NS+UV e na Figura 64 (b), (c) e (d) uma tendência ao aumento da tensão na deformação de 100%, 300% e 500% nas amostras envelhecidas por UV+NS, NS e NS+UV.

Segundo Boubakri et al. [42], que estudou as características de um TPU exposto ao UV por diferentes tempos os resultados dos envelhecimentos mostraram que havia uma competição entre a cisão da cadeia e os mecanismos de reticulação. Em curto período de exposição ao UV o módulo de elasticidade e a tensão a 200% de deformação diminuíram, sendo atribuídos à degradação por oxidação e cisão de cadeias. Em períodos mais longos de exposição ao UV observou-se um aumento moderado das propriedades mecânicas, sendo atribuído a reticulação adicional para formar novas estruturas supramoleculares com maior ordenação levando a uma estrutura mais altamente ordenada. Esta reticulação foi acompanhada por um aumento da estabilidade que pode aumentar a resistência do material.

No trabalho de Oliveira et al. [62], que estudou o comportamento de um TPU após envelhecimento com água do mar, clima e água do mar artificial, observou-se que a resistência à tração das amostras envelhecidas pelo tempo tende a aumentar em relação ao material não envelhecido, indicando um aumento na rigidez induzida pelo envelhecimento. Este aumento foi associado ao processo de oxidação que causa cisões em tempos de envelhecimento curtos, o que leva à recombinação molecular ou reticulação adicional para tempos de envelhecimento mais longos.

Desta forma, igualmente, pode-se atribuir ao comportamento mecânico das amostras envelhecidas do TPU uma concorrência entre a cisão de cadeias e reticulação, visto que foi identificado apenas uma ligeira tendência ao aumento da tensão na deformação de 300% e tensão de ruptura associadas a reticulação. Essa associação está condizente com os resultados encontrados no FTIR, onde foi verificado uma redução nos picos e o surgimento de um novo

grupo (estiramento $C=C$ em alcenos), associado a oxidação da cadeia polimérica, cisão de cadeia e possível reticulação [60,61].

Conclusões

O estudo proposto tinha como objetivo realizar um estudo comparativo das propriedades espectroscópicas, térmicas e mecânicas dos materiais PA11, PEAD e TPU utilizados na capa externa de mangueiras hidráulicas termoplásticas antes e após serem submetidos ao envelhecimento por UV e névoa salina, com a finalidade de reproduzir um mecanismo de degradação similar aos encontrados na vida útil das mangueiras termoplásticas e, por fim, correlacionar o comportamento termomecânico dos três materiais após os envelhecimentos e avaliar através das análises/ensaios realizados os diferentes efeitos nos materiais.

Com relação às análises por FTIR observou-se que todos os materiais apresentaram redução na intensidade dos picos característicos, associado à quebra de ligações das cadeias. Na PA11 as amostras que foram envelhecidas inicialmente por UV apresentaram uma maior tendência a redução do pico referente a fase amorfa do material, comparadas as amostras envelhecidas inicialmente por NS. No entanto, não foram identificados nos espectros das amostras envelhecidas da PA11 a formação de grupos carboxílicos, aspecto característico da degradação da PA11. No PEAD foi verificado nas amostras envelhecidas o aumento do índice de carbonila, principalmente nas amostras envelhecidas inicialmente por UV, e o índice de vinilideno não teve uma alteração significativa após os envelhecimentos. Isso sugere que ocorreu uma degradação por cisão de cadeias com ausência de reticulação nos envelhecimentos. No TPU além da redução da intensidade dos picos, foi verificada a formação de um novo grupo funcional (estiramento C=C em alcenos), associados à oxidação da cadeia polimérica, cisão da cadeia e possível reticulação. Já no que diz respeito à condição de envelhecimento, para o TPU diferente do PA11 e PEAD, as amostras que passaram por NS primeiro apresentaram maior redução na intensidade dos picos, consecutivamente maior degradação.

Pelas análises de TGA/DTGA, para o PA11 observou-se que as amostras que passaram pelo envelhecimento de NS e depois NS+UV a remoção de plastificantes durante o envelhecimento foi mais efetiva e as amostras apresentaram maior estabilidade térmica, associada a saída do plastificante em conjunto com a absorção da umidade presente na câmara de NS e ao consequente aumento das ligações de hidrogênio no polímero. Analisando as curvas de DSC, observou-se um pequeno deslocamento dos picos endotérmicos para temperaturas maiores nas amostras após os envelhecimentos, também associado à perda de plastificante e não foi identificada uma alteração significativa na cristalinidade após os envelhecimentos. O

comportamento térmico do PEAD e TPU após o envelhecimento foi divergente do identificado na PA11, os materiais se tornaram menos resistentes à degradação. Em ambos materiais se observou uma tendência a diminuição da T_{onset} e da temperatura máxima de degradação, onde o TPU apresentou uma maior redução da resistência a degradação após os envelhecimentos, principalmente nas amostras envelhecidas inicialmente por NS, comparado ao PEAD. Pela análise de DSC concluiu-se que os envelhecimentos não promoveram variações significativas na temperatura de fusão do PEAD e TPU. Para o PEAD também pode-se verificar uma diminuição no grau de cristalinidade em todas as condições de envelhecimento e para o TPU, não foram identificados picos endotérmicos referentes a fusão do material em nenhuma das amostras, mesmo após os envelhecimentos, esse comportamento pode ser explicado pelo fato do TPU com durezas da faixa de 80 Shore A se comportar como um termoplástico amorfo, de baixa cristalinidade.

Quanto aos ensaios de tração foi verificado no PA11 e do PEAD após os envelhecimentos uma redução do módulo de elasticidade e uma tendência à redução da resistência à tração. A redução do módulo de elasticidade foi mais significativa no PEAD, atribuído ao processo de cisão das cadeias poliméricas e consequente diminuição da massa molar, ocasionando a redução do módulo de elasticidade. No TPU foi observada uma tendência ao aumento da tensão na deformação de 100%, 300% e 500% nas amostras envelhecidas por UV+NS, NS e NS+UV e uma tendência ao aumento da tensão na deformação de 50% e tensão de ruptura nas amostras envelhecidas por NS+UV, associado a uma concorrência entre a cisão de cadeias e reticulação.

A partir dos resultados encontrados nesse estudo, pode-se concluir que o material menos afetado com os ciclos de envelhecimento em sua estrutura química e termicamente foi o PA11, visto que o PEAD e TPU apresentaram aumento do índice de carbonila e formação do grupo alceno respectivamente, e ambos apresentaram uma diminuição da estabilidade térmica. Em relação ao comportamento mecânico, o TPU sofreu menos influência em suas propriedades comparado aos demais materiais, e entre o PEAD e PA11, como a redução do módulo de elasticidade foi mais efetiva no PEAD, este foi o mais impactado.

8

Trabalhos futuros

Com base nos resultados apresentados, sugere-se os seguintes itens para novos trabalhos a partir de pontos levantados por essa dissertação ou por *gaps* que este trabalho não avaliou:

- ✓ Estabelecer uma correlação entre envelhecimento natural e acelerado;
- ✓ Avaliar os efeitos dos envelhecimentos nas amostras, não só superficialmente, mas também em diferentes profundidades, a fim de identificar a alteração nas propriedades dos polímeros em função da espessura e do tempo de envelhecimento;
- ✓ Realizar análise de DSC para o TPU nas faixas de temperaturas vítrea para avaliar o comportamento da Tg antes e após os envelhecimentos;
- ✓ Realizar técnica de determinação da massa molar antes e após os envelhecimentos para avaliar a influência dos processos de degradação na massa molar dos materiais;
- ✓ Repetir os testes de tração instrumentado com extensômetro fixado na amostra para eliminar possível influência da deformação elástica e acomodações do sistema de teste (máquina, amostra, célula de carga e elementos de fixação), principalmente no TPU.

9

Referências Bibliográficas

1. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. **gov.br**, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/producao-no-pre-sal-bate-recorde-e-corresponde-a-78-1-do-total-nacional-em-fevereiro>. Acesso em: 12 abril 2023.
2. CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artiber, 2006.
3. CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais**: Uma Introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
4. MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
5. OLIVIER, N. C. **Análise de falha da camada polimérica externa de cabos umbilicais**. 2007. 190 f. Tese (Doutor em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007.
6. COUTINHO, F. M. B.; MELO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
7. SIMÕES, T. B. **Monitoramento de Risers Flexíveis com Sensores a Fibra Óptica**. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - PUC - Rio. Rio de Janeiro. 2011.
8. ISO 13628-5. **ISO 13628-5**: Petroleum and Natural Gas — Design and Operation of Subsea Production Systems — Part 5: Subsea umbilicals. 2ª. ed. [S.l.]: [s.n.], 2009.
9. REBOH, Y. **Efeito do Dano Causado por Fadiga de Baixo Ciclo sobre o Desempenho a Fadiga de Alto Ciclo em Tubos de Aço Superduplex UNS 32750 Aplicados em Umbilicais Submarinos**. 2014. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2014.
10. PETROBRAS. I-ET-3000.00-1500-29B-PAZ-003 Rev.0 – Umbilicals for Subsea Applications 3/8” & 1/2” ID Hydraulic Hoses, 2010. Disponível em: <https://canalforneceador.petrobras.com.br/media/filer_public/10/46/1046ce0f-cf76-

4d3c-9e64-25b2fe8a05d2/i-et-300000-1500-29b-paz-003_rev_0.pdf>. Acesso em: 14 Setembro 2020.

11. PETROBRAS. I-ET-3000.00-1500-29B-PAZ-004 Rev. 0 - Umbilicals for Subsea Applications 1/2” ID Hoses for Chemical Injection, 2010. Disponível em: <https://canalfornecedor.petrobras.com.br/media/filer_public/6c/d5/6cd52d09-7792-4cde-af77-57a69f71b3ad/i-et-300000-1500-29b-paz-004_rev_0.pdf>. Acesso em: 14 Setembro 2020.
12. OCEANEERING INTERNATIONAL. Thermoplastic Hose Umbilicals, 2020. Disponível em: <<https://www.oceaneering.com/datasheets/SDS-Thermoplastic-Hose-Umbilical-A4.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2020.
13. BRASKEM. Braskem Produtos. **https://www.braskem.com.br/**, 2020. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=8>>. Acesso em: 25 Outubro 2020.
14. BOREALIS. Borstar® HE6062. **https://www.borealisgroup.com/**, 2020. Disponível em: <https://www.borealisgroup.com/storage/Datasheets/borstar/he6062/HE6062-PDS-REG_WORLD-EN-V5-PDS-WORLD-3649-10039202.pdf>. Acesso em: 25 Outubro 2020.
15. TAVARES, A. C. **Efeito do Envelhecimento Acelerado nas Propriedades Mecânicas Superficiais do Polietileno**. 2003. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2003.
16. BECERRA, A. F. C. **Caracterização de PEAD Antes e Após Envelhecimento em Diferentes Meios e Condições**. 2015. 223 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - PUC - Rio. Rio de Janeiro. 2015.
17. BAI, Q.; BAI, Y. **Subsea Structural Engineering Handbook**. Houston, USA: Elsevier, 2010.
18. SOUZA, P. A **Importância do Projeto de Umbilicais Submarinos Termoplásticos para Atender as Condições Ambientais Atuais**. 2015. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Engenharia Submarina) - Universidade Católica de Petrópolis. Rio de Janeiro. 2015.

19. RABELO, A. S. **Estudo do Comportamento de Mangueiras Termoplásticas de Umbilicais Submarinas Submetidas a Carregamento Mecânicos**. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2013.
20. DE ANDRADE, R. O. **Influência da taxa de deformação no comportamento mecânico da capa externa de dutos flexíveis e umbilicais e umbilicais composta de PEAD**. 2017. 66 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro. 2017.
21. ARKEMA. **Rilsan Polyamide 11 in Oil & Gas - Off-shore Fluids Compatibility Guide**. [S.l.]: [s.n.], 2015.
22. LUBRIZOL. Lubrizol, 2018. Disponível em: <<https://www.lubrizol.com/-/media/Lubrizol/Engineered-Polymers/Documents/Engineered-Polymer-TDS/ESTANE-58887.pdf>>. Acesso em: 20 outubro 2020.
23. COUTINHO, P. P. **Análise de sensibilidade e envelhecimento do PA-12**. 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Fluminense. Niterói. 2015.
24. GRASSIE, N.; SCOOT, G. **Polymer Degradation and Stabilization**. Cambridge: Cambridge University Press, 1986.
25. ROSA, D. D. S. **Correlação entre envelhecimentos acelerado e natural do Polipropileno Isotático (PPI)**. 1996. 232 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia em Materiais) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 1996.
26. DE PAOLI, M.-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2 versão online. ed. [S.l.]: Chemkeys, 208.
27. HERMES, M. **Enough for One Lifetime, Wallace Carothers the Inventor of Nylon**. [S.l.]: Chemical Heritage Foundation, 1996.
28. FANTONI, R. F. Como a Poliamida Substituiu a Seda: uma História da Descoberta da Poliamida 66. **Polimeros Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 1-6, 2012.
29. E.MARK, J. **Polymer Data Handbook**. Online. ed. Oxford: Oxford University Press, Inc., 1999.

30. DOMINGOS, E. **Utilização de técnicas espectroscópicas e análise térmica no monitoramento da degradação da poliamida 11 utilizada em dutos flexíveis.** 2011. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2011.
31. MEDEIROS, J. O.; FERRARI, V.. **Influência do Teor de Fumo nas Propriedades Mecânicas do Polipropileno após envelhecimento,** São José dos Campos, 2009. 13 p.
32. DE OLIVEIRA, A. C. F. **Estudo dos efeitos da radiação gama no polietileno linear de baixa densidade (PELBD) injetado.** 2014. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2014.
33. TORRES, A. A.. **Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo.** 2007. 180 f. Dissertação (Mestrado Ciência dos Materiais e Metalurgia) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2007.
34. MESQUITA, F. A. **Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão.** 2010. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.
35. FIORIO, R. **Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico por via extrusão reativa.** 2011. 135 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul. 2011.
36. MASSAMITTI ABE, R. **Estudo do poliuretano de alta densidade para proteção externa de oleodutos térmicos.** 2008. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.
37. HSUEH, H.-C. et al. Micro and macroscopic mechanical behaviors of high-density polyethylene under UV irradiation and temperature. **Polymer Degradation and Stability**, v. 174, n. Abril 2020, Abril 2020. ISSN <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109098>.

38. BECERRA, A. F. C.; D'ALMEIDA, J. R. M. UV Effects on the Tensile and Creep Behaviour of HDPE. **Polymers and Polymer Composites**, n. 25 (5), p. 327-332, Junho 2017.
39. CÁRDENAS, N.; MACHADO, I. F.; GONÇALVES, E. Cyclic loading and marine environment effects on the properties of HDPE umbilical cables. **J Mater Sci**, v. 42, p. 6935–6941, Agosto 2007.
40. MAZAN, T. et al. Aging of polyamide 11. Part 1: Evaluating degradation by thermal, mechanical, and viscometric analysis. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 132, n. 20, p. 1 - 11, Janeiro 2015.
41. MAÏZA, S. et al. Physicochemical and mechanical degradation of polyamide 11 induced by hydrolysis and thermal aging. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 136, n. 23, 15 Fevereiro 2019.
42. BOUBAKRI, A. et al. Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 7-8, p. 1649-1654, Março 2010.
43. THEILER, G. et al. Effects of UV radiation on the friction behavior of thermoplastic polyurethanes, v. 70, p. 467-473, Setembro 2018.
44. BATISTA, N. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Effect of crystallinity on CF/PPS performance under weather exposure: Moisture, salt fog and UV radiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 153, p. 255-261, Julho 2018.
45. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compunds**. 7. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
46. JINTAO, W. et al. Preparation, melting, glass relaxation and nonisothermal crystallization kinetics of a novel dendritic nylon-11. **Thermochimica Acta**, v. 524, n. 1-2, p. 117-127, Setembro 2011.
47. SVOBODA, M.; SCHNEIDER, B.; STOKR, J. Infrared Spectroscopic Study of the Products of Thermal Degradation of Polyamides in Inert Atmosphere. **Collection Czechoslovak Chemical Communications**, v. 56, n. 7, p. 1461-1476.
48. VENOOR, V. et al. Understanding the Effect of Water in Polyamides. **Polymer Reviews**, v. 61, n. 3, p. 598-645, Dezembro 2021.

49. KACI, M. et al. A Degradation Study of Polyamide 11/Vermiculite Nanocomposites under Accelerated UV Test. **Polymer Engineering and Science**, v. 59, n. 12, p. 2449-2457, Abril 2019.
50. GULMINE, J. V. et al. Polyethylene characterization by FTIR. **Polymer Testing**, v. 21, p. 557–563, Setembro 2002.
51. DORNA, Z. **Estudo da Degradação da Poliamida 11 pela Técnica de Índice de Fluides (MFI)**. 2016. 85f. Dissertação (Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2016.
52. ROMÃO, W. et al. Ageing of Polyamide 11 Used in the Manufacture of Flexible Piping. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 1777-1783, Junho 2009.
53. MENEZES, K. C. M.; KNIELING, B. M.; D'ALMEIDA, J. R. M. Analysis of the feasibility of the reuse of polyamide 11 rejected in the manufacturing process of thermoplastic hoses of umbilicals. **Polymers and Polymer Composites**, v. 30, p. 1-11, Março 2022.
54. MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 9. ed. Arizona State University: John Wiley & Sons, 2017.
55. HIRSCH, P.; THEUMER, T. Effects of UV Aging, Water Storage and Recycling on Mechanical Properties of Biogenic Wood-Plastic Composites from Polyamide 11. **Macromolecular Symposia**, p. 1-5, Junho 2022.
56. ERBETTA, C. D. C. **Caracterização e Estudo de Envelhecimento de Isolador Tipo Pino em PEAD Utilizado no Setor Elétrico**. 2015, 276f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais. 2015.
57. HEDIR, A. et al. Ultraviolet radiation aging impact on physicochemical properties of crosslinked polyethylene cable insulation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 16, p. 1 - 9, Abril 2020.
58. KOUKETSU, F. **Efeito da radiação ultravioleta e da névoa salina na resistência ao riscamento de polietilenos usados em rolos de carga de transportadores de correia**. 2021, 151f. Dissertação (Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Paraná. 2021.
59. ABDALA, M. R. W. S. **Ciência e engenharia de materiais**. Ponta Grossa, PR: Atena, v. 3, 2018. Disponível em:

<<https://sistema.atenaeditora.com.br/catalogo/ebook/ciencia-e-engenharia-de-materiais-3>>.

60. TANG, Q.; GAO, K. Structure analysis of polyether-based thermoplastic polyurethane elastomers by FTIR, H NMR and C NMR. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 22, n. 7, p. 569-574, 22 Setembro 2017.
61. ROSU, D.; ROSU, L.; CASCAVAL, C. N. IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 4, p. 591-, Janeiro 2009. ISSN 0141-3910.
62. OLIVEIRA, G. L. et al. Characterization of seawater and weather aged polyurethane elastomer for bend stiffeners. **Polymer Testing**, v. 59, p. 290-295, Maio 2017. ISSN 0142-9418.
63. PETROVIC, Z. S. et al. Thermal Degradation of Segmented Polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 51, p. 1087-1095, 1994. ISSN 0021-8995.
64. BIANCHI, et al. Congresso Brasileiro de Polímeros, 8, Águas de Lindóia, SP. **Anais Eletrônicos. Avaliação da Cinética de Decomposição Térmica de Poliamida-12 e de Poliuretano Termoplástico**, p. 920-921, 2005. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2005/PDF/671.pdf>>. Acesso em: 31 Março 2023.
65. FRICK, A.; ROCHMAN,. Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). **Polymer Testing**, v. 23, p. 413-417, Junho 2004. ISSN 0142-9418.
66. SAFT, K. **Poliuretano Termoplásticos: Efeito de diferentes processos de síntese nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas**. 2017. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) PUC- Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul. 2017.

Anexo A

PA11 - Módulo de Elasticidade

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
PA11 UV PA11	-73,37932	13,94117	7,44371	1,69992E-4	0,05	1	-114,32275	-32,43589
PA11 UV+NS PA11	-67,39513	13,94117	6,83666	5,05652E-4	0,05	1	-108,33856	-26,4517
PA11 UV+NS PA11 UV	5,98419	13,94117	0,60705	0,99247	0,05	0	-34,95924	46,92762
PA NS PA11	-48,29073	13,94117	4,89868	0,01511	0,05	1	-89,23416	-7,3473
PA NS PA11 UV	25,0886	13,94117	2,54502	0,39596	0,05	0	-15,85483	66,03203
PA NS PA11 UV+NS	19,1044	13,94117	1,93798	0,65136	0,05	0	-21,83903	60,04783
PA11 NS+UV PA11	-69,79271	13,94117	7,07988	3,26635E-4	0,05	1	-110,73614	-28,84928
PA11 NS+UV PA11 UV	3,58661	13,94117	0,36383	0,99897	0,05	0	-37,35682	44,53005
PA11 NS+UV PA11 UV+NS	-2,39758	13,94117	0,24321	0,99979	0,05	0	-43,34101	38,54585
PA11 NS+UV PA NS	-21,50198	13,94117	2,18119	0,54604	0,05	0	-62,44541	19,44145

Grouping Letters Table

Tukey Test

	Mean	Groups
PA11	338,17915	A
PA NS	289,88842	B
PA11 UV+NS	270,78402	B
PA11 NS+UV	268,38644	B
PA11 UV	264,79983	B

Means that do not share a letter are significantly different.

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

PA11 – Tensão de Escoamento

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
PA11 UV PA11	-2,08133	1,38378	2,12711	0,56944	0,05	0	-6,14532	1,98265
PA11 UV+NS PA11	0,485	1,38378	0,49567	0,99654	0,05	0	-3,57898	4,54898
PA11 UV+NS PA11 UV	2,56633	1,38378	2,62278	0,36658	0,05	0	-1,49765	6,63032
PA NS PA11	0,27211	1,38378	0,2781	0,99964	0,05	0	-3,79187	4,33609
PA NS PA11 UV	2,35344	1,38378	2,4052	0,45154	0,05	0	-1,71054	6,41743
PA NS PA11 UV+NS	-0,21289	1,38378	0,21757	0,99986	0,05	0	-4,27687	3,85109
PA11 NS+UV PA11	-0,72122	1,38378	0,73708	0,98437	0,05	0	-4,78521	3,34276
PA11 NS+UV PA11 UV	1,36011	1,38378	1,39002	0,86042	0,05	0	-2,70387	5,42409
PA11 NS+UV PA11 UV+NS	-1,20622	1,38378	1,23275	0,90456	0,05	0	-5,27021	2,85776
PA11 NS+UV PA NS	-0,99333	1,38378	1,01518	0,9504	0,05	0	-5,05732	3,07065

Grouping Letters Table

Tukey Test

	Mean	Groups
PA11 UV+NS	23,24944	A
PA NS	23,03656	A
PA11	22,76444	A
PA11 NS+UV	22,04322	A
PA11 UV	20,68311	A

Means that do not share a letter are significantly different.

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

PA11 – Tensão de Ruptura

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
PA11 UV PA11	-7,08378	2,81727	3,55592	0,11934	0,05	0	-15,35774	1,19018
PA11 UV+NS PA11	-8,46744	2,81727	4,25049	0,04304	0,05	1	-16,74141	-0,19348
PA11 UV+NS PA11 UV	-1,38367	2,81727	0,69457	0,98748	0,05	0	-9,65763	6,89029
PA NS PA11	-9,29522	2,81727	4,66602	0,02219	0,05	1	-17,56918	-1,02126
PA NS PA11 UV	-2,21144	2,81727	1,1101	0,9326	0,05	0	-10,48541	6,06252
PA NS PA11 UV+NS	-0,82778	2,81727	0,41553	0,99826	0,05	0	-9,10174	7,44618
PA11 NS+UV PA11	-6,48056	2,81727	3,25311	0,17808	0,05	0	-14,75452	1,79341
PA11 NS+UV PA11 UV	0,60322	2,81727	0,30281	0,9995	0,05	0	-7,67074	8,87718
PA11 NS+UV PA11 UV+NS	1,98689	2,81727	0,99738	0,95337	0,05	0	-6,28707	10,26085
PA11 NS+UV PA NS	2,81467	2,81727	1,41291	0,85327	0,05	0	-5,45929	11,08863

Grouping Letters Table

Tukey Test

	Mean	Groups	
PA11	43,42422	A	
PA11 NS+UV	36,94367	A	B
PA11 UV	36,34044	A	B
PA11 UV+NS	34,95678		B
PA NS	34,129		B

Means that do not share a letter are significantly different.

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

Anexo B

PEAD - Módulo de Elasticidade

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
PEAD UV PEAD	-287,85993	14,8126	27,48306	2,74175E-9	0,05	1	-331,36262	-244,35725
PEAD UV+NS PEAD	-431,1346	14,8126	41,16202	0	0,05	1	-474,63728	-387,63191
PEAD UV+NS PEAD UV	-143,27466	14,8126	13,67896	3,29712E-8	0,05	1	-186,77735	-99,77198
PEAD NS PEAD	-374,04213	14,8126	35,71119	0	0,05	1	-417,54482	-330,53945
PEAD NS PEAD UV	-86,1822	14,8126	8,22813	4,1899E-5	0,05	1	-129,68488	-42,67951
PEAD NS PEAD UV+NS	57,09247	14,8126	5,45083	0,0059	0,05	1	13,58978	100,59515
PEAD NS+UV PEAD	-385,1022	14,8126	36,76714	0	0,05	1	-428,60489	-341,59951
PEAD NS+UV PEAD UV	-97,24227	14,8126	9,28408	6,58867E-6	0,05	1	-140,74495	-53,73958
PEAD NS+UV PEAD UV+NS	46,0324	14,8126	4,39488	0,03432	0,05	1	2,52971	89,53508
PEAD NS+UV PEAD NS	-11,06007	14,8126	1,05595	0,94317	0,05	0	-54,56275	32,44262

Grouping Letters Table

Tukey Test

	Mean	Groups
PEAD	784,00909	A
PEAD UV	496,14915	B
PEAD NS	409,96695	C
PEAD NS+UV	398,90689	C
PEAD UV+NS	352,87449	D

Means that do not share a letter are significantly different.

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

PEAD - Tensão de Escoamento

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
PEAD UV PEAD	-1,42711	0,73772	2,73578	0,32608	0,05	0	-3,59369	0,73947
PEAD UV+NS PEAD	-0,98512	0,73772	1,88849	0,67251	0,05	0	-3,1517	1,18146
PEAD UV+NS PEAD UV	0,44199	0,73772	0,8473	0,97393	0,05	0	-1,72459	2,60857
PEAD NS PEAD	-1,00378	0,73772	1,92425	0,65725	0,05	0	-3,17036	1,16281
PEAD NS PEAD UV	0,42333	0,73772	0,81154	0,97772	0,05	0	-1,74325	2,58991
PEAD NS PEAD UV+NS	-0,01865	0,73772	0,03576	1	0,05	0	-2,18524	2,14793
PEAD NS+UV PEAD	-1,58266	0,73772	3,03399	0,23312	0,05	0	-3,74925	0,58392
PEAD NS+UV PEAD UV	-0,15556	0,73772	0,2982	0,99953	0,05	0	-2,32214	2,01103
PEAD NS+UV PEAD UV+NS	-0,59754	0,73772	1,1455	0,92509	0,05	0	-2,76413	1,56904
PEAD NS+UV PEAD NS	-0,57889	0,73772	1,10974	0,93267	0,05	0	-2,74547	1,58769

Grouping Letters Table

Tukey Test

	Mean	Groups
PEAD	20,0184	A
PEAD UV+NS	19,03327	A
PEAD NS	19,01462	A
PEAD UV	18,59129	A
PEAD NS+UV	18,43573	A

Means that do not share a letter are significantly different.

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

PEAD – Tensão de Ruptura

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
PEAD UV PEAD	-1,74481	0,60813	4,05757	0,05784	0,05	0	-3,53081	0,04119
PEAD UV+NS PEAD	-1,38382	0,60813	3,21808	0,18614	0,05	0	-3,16982	0,40218
PEAD UV+NS PEAD UV	0,36099	0,60813	0,83949	0,97479	0,05	0	-1,42501	2,147
PEAD NS PEAD	-2,11826	0,60813	4,92604	0,01444	0,05	1	-3,90426	-0,33226
PEAD NS PEAD UV	-0,37345	0,60813	0,86846	0,97149	0,05	0	-2,15945	1,41255
PEAD NS PEAD UV+NS	-0,73444	0,60813	1,70796	0,74701	0,05	0	-2,52045	1,05156
PEAD NS+UV PEAD	-1,50206	0,60813	3,49306	0,13	0,05	0	-3,28807	0,28394
PEAD NS+UV PEAD UV	0,24275	0,60813	0,56451	0,9943	0,05	0	-1,54325	2,02875
PEAD NS+UV PEAD UV+NS	-0,11825	0,60813	0,27498	0,99966	0,05	0	-1,90425	1,66776
PEAD NS+UV PEAD NS	0,6162	0,60813	1,43298	0,84685	0,05	0	-1,1698	2,4022

Grouping Letters Table

Tukey Test

	Mean	Groups
PEAD	15,05809	A
PEAD UV+NS	13,67427	A B
PEAD NS+UV	13,55602	A B
PEAD UV	13,31327	A B
PEAD NS	12,93982	B

Means that do not share a letter are significantly different.

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

Anexo C

TPU – Tensão na Deformação de 50%

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
TPU UV TPU	-0,47794	0,24099	2,80473	0,30276	0,05	0	-1,18568	0,22981
TPU UV+NS TPU	-0,25265	0,24099	1,48263	0,83041	0,05	0	-0,96039	0,4551
TPU UV+NS TPU UV	0,22529	0,24099	1,3221	0,88058	0,05	0	-0,48246	0,93304
TPU NS TPU	-0,32582	0,24099	1,91205	0,66247	0,05	0	-1,03357	0,38193
TPU NS TPU UV	0,15212	0,24099	0,89268	0,96852	0,05	0	-0,55563	0,85986
TPU NS TPU UV+NS	-0,07317	0,24099	0,42942	0,99802	0,05	0	-0,78092	0,63457
TPU NS+UV TPU	0,10212	0,24099	0,59926	0,99283	0,05	0	-0,60563	0,80986
TPU NS+UV TPU UV	0,58005	0,24099	3,40399	0,14644	0,05	0	-0,1277	1,2878
TPU NS+UV TPU UV+NS	0,35476	0,24099	2,08189	0,58907	0,05	0	-0,35299	1,06251
TPU NS+UV TPU NS	0,42794	0,24099	2,51131	0,40905	0,05	0	-0,27981	1,13568

Grouping Letters Table

Tukey Test

	Mean	Groups
TPU NS+UV	5,37222	A
TPU	5,27011	A
TPU UV+NS	5,01746	A
TPU NS	4,94429	A
TPU UV	4,79217	A

Means that do not share a letter are significantly different.

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

TPU – Tensão na Deformação de 100%

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
TPU UV TPU	-0,09005	0,21763	0,58518	0,99346	0,05	0	-0,72921	0,54911
TPU UV+NS TPU	0,0845	0,21763	0,54908	0,99487	0,05	0	-0,55466	0,72366
TPU UV+NS TPU UV	0,17455	0,21763	1,13425	0,92753	0,05	0	-0,46461	0,81371
TPU NS TPU	-0,05063	0,21763	0,32903	0,9993	0,05	0	-0,6898	0,58853
TPU NS TPU UV	0,03942	0,21763	0,25614	0,99974	0,05	0	-0,59974	0,67858
TPU NS TPU UV+NS	-0,13513	0,21763	0,87811	0,97033	0,05	0	-0,77429	0,50403
TPU NS+UV TPU	0,19714	0,21763	1,28106	0,89195	0,05	0	-0,44202	0,8363
TPU NS+UV TPU UV	0,2872	0,21763	1,86624	0,68193	0,05	0	-0,35196	0,92636
TPU NS+UV TPU UV+NS	0,11265	0,21763	0,73199	0,98477	0,05	0	-0,52652	0,75181
TPU NS+UV TPU NS	0,24778	0,21763	1,6101	0,78484	0,05	0	-0,39138	0,88694

Grouping Letters Table

Tukey Test

	Mean	Groups
TPU NS+UV	6,09312	A
TPU UV+NS	5,98048	A
TPU	5,89598	A
TPU NS	5,84534	A
TPU UV	5,80593	A

Means that do not share a letter are significantly different.

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

TPU – Tensão na Deformação de 300%

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
TPU UV TPU	0,07323	0,26029	0,39787	0,99853	0,05	0	-0,6912	0,83766
TPU UV+NS TPU	0,50122	0,26029	2,72325	0,33044	0,05	0	-0,26321	1,26565
TPU UV+NS TPU UV	0,42799	0,26029	2,32539	0,48459	0,05	0	-0,33644	1,19242
TPU NS TPU	0,32667	0,26029	1,77487	0,71999	0,05	0	-0,43776	1,0911
TPU NS TPU UV	0,25344	0,26029	1,37701	0,86441	0,05	0	-0,51099	1,01787
TPU NS TPU UV+NS	-0,17455	0,26029	0,94838	0,96094	0,05	0	-0,93898	0,58988
TPU NS+UV TPU	0,72646	0,26029	3,94704	0,06824	0,05	0	-0,03797	1,49088
TPU NS+UV TPU UV	0,65323	0,26029	3,54917	0,12044	0,05	0	-0,1112	1,41766
TPU NS+UV TPU UV+NS	0,22524	0,26029	1,22378	0,9068	0,05	0	-0,53919	0,98967
TPU NS+UV TPU NS	0,39979	0,26029	2,17216	0,54993	0,05	0	-0,36464	1,16422

Grouping Letters Table

Tukey Test

	Mean	Groups
TPU NS+UV	7,66984	A
TPU UV+NS	7,4446	A
TPU NS	7,27005	A
TPU UV	7,01661	A
TPU	6,94339	A

Means that do not share a letter are significantly different.

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

TPU – Tensão na Deformação de 500%

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
TPU UV TPU	-0,11259	0,37924	0,41987	0,99819	0,05	0	-1,22636	1,00118
TPU UV+NS TPU	0,20836	0,37924	0,777	0,98101	0,05	0	-0,90541	1,32213
TPU UV+NS TPU UV	0,32095	0,37924	1,19687	0,91335	0,05	0	-0,79282	1,43472
TPU NS TPU	0,11259	0,37924	0,41987	0,99819	0,05	0	-1,00118	1,22636
TPU NS TPU UV	0,22519	0,37924	0,83974	0,97476	0,05	0	-0,88858	1,33895
TPU NS TPU UV+NS	-0,09577	0,37924	0,35713	0,99904	0,05	0	-1,20954	1,018
TPU NS+UV TPU	0,97418	0,37924	3,63282	0,10729	0,05	0	-0,13959	2,08795
TPU NS+UV TPU UV	1,08677	0,37924	4,05269	0,05827	0,05	0	-0,027	2,20054
TPU NS+UV TPU UV+NS	0,76582	0,37924	2,85583	0,28617	0,05	0	-0,34795	1,87959
TPU NS+UV TPU NS	0,86159	0,37924	3,21295	0,18734	0,05	0	-0,25218	1,97536

Grouping Letters Table

Tukey Test

	Mean	Groups
TPU NS+UV	10,71635	A
TPU UV+NS	9,95053	A
TPU NS	9,85476	A
TPU	9,74217	A
TPU UV	9,62958	A

Means that do not share a letter are significantly different.

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.

TPU – Tensão de Ruptura

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
TPU UV TPU	-0,19772	1,66303	0,16814	0,99938	0,05	0	-4,85238	4,45693
TPU UV+NS TPU	-0,53476	1,66303	0,45475	0,98815	0,05	0	-5,18942	4,11989
TPU UV+NS TPU UV	-0,33704	1,66303	0,28661	0,99695	0,05	0	-4,99169	4,31762
TPU NS+UV TPU	3,76169	1,66303	3,19889	0,14095	0,05	0	-0,89296	8,41635
TPU NS+UV TPU UV	3,95942	1,66303	3,36703	0,11338	0,05	0	-0,69524	8,61407
TPU NS+UV TPU UV+NS	4,29646	1,66303	3,65364	0,07696	0,05	0	-0,3582	8,95111

Grouping Letters Table

Tukey Test

	Mean	Groups
TPU NS+UV	34,76757	A
TPU	31,00587	A
TPU UV	30,80815	A
TPU UV+NS	30,47111	A

Means that do not share a letter are significantly different.

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0,05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0,05 level.