



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros  
Brasil

Domingos, Eloilson; Pereira, Thieres M. C.; de Castro, Eustáquio V. R.; Romão, Wanderson; de Sena, Geovane L.; Guimarães, Regina C. L.

Monitorando a Degradação da Poliamida 11 (PA-11) via Espectroscopia na região do Infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR)

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 23, núm. 1, 2013, pp. 37-41

Associação Brasileira de Polímeros  
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47025655016>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# Monitorando a Degradação da Poliamida 11 (PA-11) via Espectroscopia na região do Infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR)

Eloilson Domingos, Thieres M. C. Pereira, Eustáquio V. R. de Castro, Wanderson Romão, Geovane L. de Sena  
Departamento de Química, UFES

Regina C. L. Guimarães  
CENPES, PETROBRAS

**Resumo:** O potencial da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e acessório de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foi avaliado para o monitoramento da degradação da poliamida 11 (PA-11) usada em dutos flexíveis. As amostras foram submetidas a envelhecimento em reatores com pressão controlada e atmosfera inerte. Os corpos de prova foram imersos em água deionizada (pH 7), nas temperaturas de 110, 120 e 140 °C por um período de até 50 dias. A técnica recomendada para monitoramento da degradação da PA-11 é a viscosimetria, através de medidas da viscosidade inerente corrigida (VIC) e a análise termogravimétrica (TGA). O comportamento observado para a VIC e TGA durante o envelhecimento possibilitou a construção de modelos que correlacionam com a técnica de FTIR-ATR. A partir dos resultados de FTIR-ATR, a variação na intensidade da banda atribuída à fase amorfa, 1161 cm<sup>-1</sup>, possibilitou o monitoramento do envelhecimento quando associamos a técnica a modelos quimiométricos como o de regressão dos mínimos quadrados parciais, PLS. Portanto, a técnica FTIR-ATR pode ser uma nova alternativa no monitoramento da degradação hidrolítica da PA-11, eliminando assim o uso de solventes orgânicos tóxicos e reduzindo, consequentemente, o tempo de análise.

**Palavras-chave:** Poliamida 11, PA-11, degradação, espectroscopia na região do infravermelho, FTIR-ATR.

## Monitoring the Degradation of Polyamide 11 (PA-11) via Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

**Abstract:** The potential of the infrared spectroscopy with the attenuated total reflection technique (FTIR-ATR) was evaluated to monitor degradation of polyamide 11, PA-11, applied in flexible pipes. The samples were subjected to aging on reactors with controlled pressure and atmosphere. The samples were immersed in deionized water, pH 7, at temperatures of 110, 120 and 140 °C over a period of up to 50 days. The typical technique recommended for monitoring PA-11 degradation is viscometry from inherent viscosity corrected (VIC) and thermogravimetric (TGA) measurements. TGA and VIC results allowed the use of chemometric models that can be related to FTIR-ATR spectra, with assignment of a band to the amorphous phase (1161 cm<sup>-1</sup>) of PA-11. The chemometric model generated from PLS data was satisfactory in predicting the aging of PA-11. Therefore, FTIR-ATR can be used as a new analytical methodology to monitor PA-11 degradation, thus eliminating the use of toxic organic solvents and reducing the time required for the analysis.

**Keywords:** Polyamide 11, PA-11, degradation, infrared spectroscopy, FTIR-ATR.

## Introdução

Os dutos flexíveis são estruturas fundamentais para o transporte do petróleo entre o poço situado ao fundo do oceano e as plataformas flutuantes de produção. Eles são capazes de acompanhar os grandes deslocamentos deste sistema. São vantajosos em relação aos dutos rígidos de aço, pois são fabricados em longos comprimentos e armazenados em carretéis, facilitando o transporte e a instalação<sup>[1]</sup>. Essas linhas flexíveis são estruturas multicamadas formadas por aço e polímeros sobrepostos ou concêntricos, dispostos em um arranjo helicoidal que proporciona uma alta flexibilidade (Figura 1)<sup>[2]</sup>.

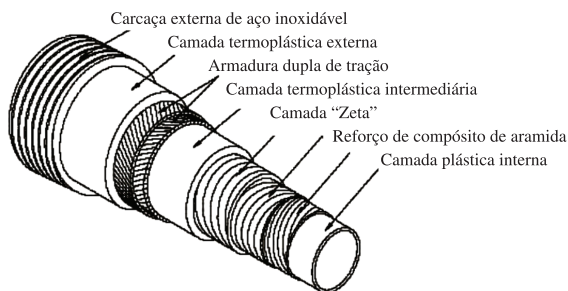
A quantidade de linhas flexíveis instaladas ao longo dos últimos anos em produções *offshore* de petróleo vem crescendo atualmente, devido a descobertas de novas reservas de petróleo (a reserva do pré-sal, por exemplo)<sup>[3]</sup> e como consequência, a avaliação da influência dos fatores ambientais sobre as propriedades físico-químicas desses materiais vem ganhando importância<sup>[4]</sup>.

Na década de 70, a poliamida 11, PA-11, foi o material selecionado para ser utilizado como camada interna ou barreira de pressão de dutos flexíveis da indústria do petróleo<sup>[5]</sup>. A alta

proporção de hidrocarbonetos em relação ao grupo amida (-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CONH-), fez com que a PA-11 apresentasse excelentes propriedades mecânicas (alta resistência à fadiga, baixo coeficiente de fricção) e boa resistência química, fazendo com que esse termoplástico semicristalino atue como material de barreira durante o transporte da mistura gás, água e óleo<sup>[6]</sup>.

A PA-11 é comercialmente preparada por uma reação de condensação do monômero ácido ω-aminoundecanóico. Em tubos flexíveis a adição de um plastificante a estrutura polimérica tornou-se necessário devido à modificação de algumas propriedades mecânicas da PA-11. A Tabela 1 mostra a variação dessas propriedades com e sem plastificante, onde o módulo de flexão e a tensão no ponto de escoamento são as propriedades mecânicas mais afetadas.

O plastificante comercialmente utilizado é o benzeno-butilsulfonamida correspondendo a 12 wt. (%) do material polimérico. O plastificante atua reduzindo o número de ligações de hidrogênio entre as moléculas da PA-11, interferindo diretamente em suas forças intermoleculares. Hoje, existe um



**Figura 1.** Duto flexível usado na exploração de petróleo. Figura adaptada a partir da literatura<sup>[1,2]</sup>.

**Tabela 1.** Propriedades mecânicas da PA-11 com e sem plastificante<sup>[6]</sup>.

Propriedades físico-químicas	Método	PA-11 sem plastificante	PA-11 com plastificante
Ponto de Fusão (°C)	ASTM D789	183-187	178-184
Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	ISO R 1183 D	1,03	1,05
Tensão no ponto de escoamento	ISO R 527	42	27
Módulo de Flexão	ISO 178	1000	350

especial interesse em se estudar o limite das propriedades físico-químicas desse material necessárias para preservar a segurança das instalações *offshore*<sup>[6]</sup>.

A sobreposição de vários efeitos tem levado ao envelhecimento da PA-11 e a inevitável perda de suas propriedades físico-químicas. Os principais fatores que catalisam o processo de degradação são: água contida nos fluidos, temperatura, acidez (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos), composição do óleo e a presença de outros produtos químicos utilizados no tratamento do óleo. Como consequência, algumas propriedades desse termoplástico podem ser alteradas como: perda de plastificante e, consequentemente, de elasticidade (veja na Tabela 1); variações em sua morfologia cristalina; e principalmente diminuição da massa molar devido à reação hidrolítica que acontece na presença de água<sup>[7]</sup>.

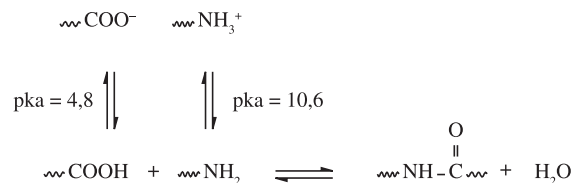
Sem dúvida, a água presente durante a produção de petróleo é o grande responsável pelo envelhecimento acelerado da PA-11<sup>[6]</sup>. Ela provoca a hidrólise das ligações amídicas principalmente na matriz amorfa do polímero, catalisado pela temperatura e acidez, reduzindo diretamente a sua massa molar. A reação de hidrólise é reversível e é apresentada de forma simplificada pela Figura 2.

A técnica analítica normalmente empregada no monitoramento da degradação hidrolítica da PA-11 é a viscosimetria, a partir do monitoramento da viscosidade inerente. Entretanto, a metodologia analítica usada requer o uso de solventes tóxicos como o *m*-cresol e, consequentemente, volumes de resíduos orgânicos são gerados diariamente. Neste trabalho é proposto um método analítico alternativo para o monitoramento da degradação da PA-11: espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier e acessório de reflexão total atenuada, FTIR-ATR. A FTIR-ATR é uma técnica limpa e rápida que empregada juntamente com ferramentas quimiométricas (como o método de mínimos quadrados parciais, PLS) podem ser correlacionadas com medidas de viscosidade.

## Procedimento Experimental

### Materiais e reagentes

As amostras de PA-11 contendo 10-12% do plastificante *n*-butilbenzenosulfonamida foram fornecidas pela Petrobrás S.A/Cenpes; elas foram cortadas com 13,0 × 34,5 × 5,5 mm de dimensão.



**Figura 2.** A reação global envolvendo o equilíbrio policondensação – hidrólise<sup>[6,7]</sup>.

Para os ensaios de envelhecimento foi utilizado água deionizada (pH 7) de um sistema de purificação de água Permution e para as medidas de viscosidade, *m*-cresol (VETEC) foi usado como solvente.

### Ensaios de envelhecimento

Os ensaios de envelhecimento foram realizados em água deionizada (pH 7) em reatores da marca Parr com um volume de 2 L. Para prevenir o envelhecimento oxidativo durante os ensaios, o sistema foi desaerado por um período de uma hora com uma vazão na linha de 2 L/min com Argônio 5.0 ultra puro (99.999%)<sup>[7]</sup>. Em seguida os reatores foram aquecidos e mantidos nas temperaturas 110, 120 e 140 ± 3 °C. Os ensaios foram realizados durante 50 dias para as temperaturas de 110 e 120 °C; e 30 dias para a temperatura de 140 °C. Em intervalos de tempo regulares, foram feitas aproximadamente 12 retiradas de corpos de prova para cada temperatura estudada. Em seguida, as amostras foram armazenadas em ambientes secos, escuros e frios (T < 20 °C)<sup>[6]</sup>.

## Caracterização

### Viscosidade Inerente corrigida (VIC)

As medidas de viscosidade inerente corrigida, VIC, seguiram o método ISO 307 (1994). Antes da realização das medidas de VIC foi necessário eliminar a umidade adsorvida na matriz polimérica. As amostras foram secadas utilizando uma estufa a vácuo (<0,1 mbar), a uma temperatura de 80 °C, durante um período de 12 horas. Posteriormente, uma concentração de 0,50 ± 0,02 g.dL<sup>-1</sup> de PA-11 foi preparada usando *m*-cresol como solvente. As medidas de VIC foram realizadas utilizando um viscosímetro semi-automático D15KP-LAUDA a uma temperatura de 20,00 ± 0,01 °C. O viscosímetro utilizado foi do tipo *ubbelohde*. Primeiramente, foi calculado a viscosidade inerente, VI, de acordo com a Equação 1.

$$n_{inh} = \frac{\ln n_r}{c} = n_{inh} = \frac{\ln \left( \frac{t}{t_0} \right)}{c} \quad (1)$$

onde  $t_0$  = tempo de escoamento do solvente (segundos);  $t$  = tempo de escoamento da solução (segundos); e  $c$  = concentração (g.dL<sup>-1</sup>)<sup>[6,7]</sup>.

Como a PA-11 não é um material comercialmente puro devido à presença do plastificante, foi preciso corrigir o valor da VI, a partir da Equação 2, fonecendo agora a VIC:

$$VIC = VI \times \left( \frac{100}{100 - \text{extraíveis}} \right) \quad (2)$$

onde o percentual de extraíveis corresponde ao wt. (%) de aditivos ou impurezas.

De acordo com a API TECHNICAL REPORT 17TR2<sup>[6]</sup>, as medidas de VIC devem obedecer uma repetibilidade de 3% e uma reprodutividade de 10%. As análises de TGA foram realizadas a fim de se obter o percentual de extraíveis na PA-11. As curvas de TGA

foram obtidas utilizando o TGA-DTA modelo SDTQ 600, marca TA. Aproximadamente 10 mg da PA-11 foi submetida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio, em um intervalo de temperatura de 25 a 210 °C.

### FTIR-ATR

Os espectros de infravermelho médio foram obtidos em um espectrômetro modelo FTLA2000-102, do fabricante ABB BOMEM, usando como acessório uma célula horizontal de ATR (ZnSe, 45°) de 80 mm de comprimento, 10 mm de largura e 4 mm de espessura. O espectro registrado foi obtido como a média de 16 varreduras consecutivas, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e adquiridos em um intervalo de número de onda 4000 a 630 cm<sup>-1</sup>. Para a aquisição dos espectros foi utilizado o programa GRAMS/AI da Termo Galactic. Antes da obtenção de cada espectro, os corpos de prova sofreram um tratamento com lixas 120, 400, 600 e 1200 de granulometria com o objetivo de uniformizar a área superficial de trabalho.

### Quimiometria

Inicialmente, foi aplicado um pré-tratamento (derivada primeira) na matriz de dados gerados a partir dos espectros de FTIR. Em seguida, os modelos de PLS foram desenvolvidos no ambiente MatLab R2009 e avaliados pela raiz quadrada da média quadrática dos erros de calibração (RMSECV).

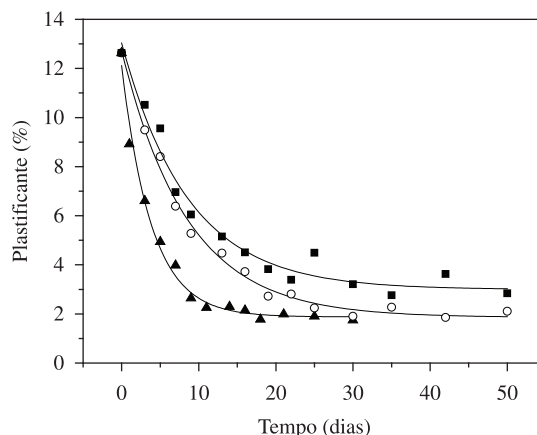
### Resultados e Discussão

Quando a degradação hidrolítica da PA-11 é catalisada pelo aumento da temperatura, (≥110 °C), a liberação do plastificante benzeno-butilsulfonamida é acelerada para o meio aquoso<sup>[7]</sup>. Esse comportamento é confirmado pela Figura 3, a partir do monitoramento da porcentagem de plastificantes vs o tempo de envelhecimento obtido via medidas de TGA. Uma perda exponencial do plastificante é observado, sendo influenciada diretamente pelo aumento da temperatura. A rápida perda do plastificante é atribuída ao aumento da solubilidade em função da temperatura. Logo, a sua perda atinge um mínimo de 2 wt. (%) na PA-11 a 140 °C após 10 dias de envelhecimento. A temperaturas inferiores como 110 e 120 °C, esse valor é relativamente maior sendo 2,5 wt. (%) e 3 wt. (%) após 30 e 19 dias de envelhecimento, respectivamente, Figura 3.

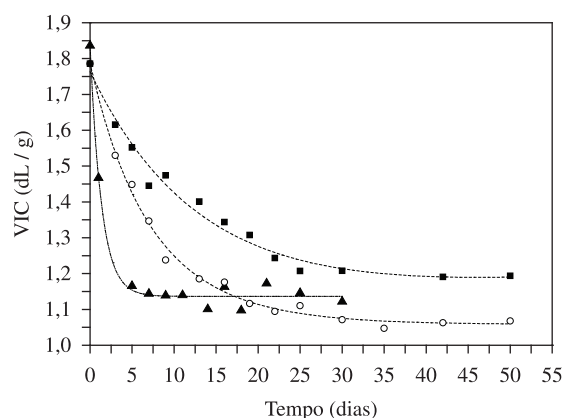
A VIC também foi monitorada em função do tempo de envelhecimento, Figura 4. Um comportamento exponencial dependente do aumento temperatura foi observado. A queda inicial da VIC se mostra mais acentuada em 140 °C, indicando que a temperatura catalisa a reação de hidrólise, e consequentemente, a diminuição da massa molar da PA-11. A diminuição da VIC pode ser relacionada com as propriedades mecânicas. Por exemplo, a VIC limite permitida para uma aplicação segura da PA-11 nos *risers*, é 1,20 dL.g<sup>-1</sup>. Neste estudo, esse valor é atingido após 25, 10 e 5 dias de envelhecimento em temperaturas de 110 °C, 120 °C e 140 °C. Em geral, as curvas obtidas a 120 °C e 140 °C atingiram um patamar de equilíbrio com valores menores que 1,20 dL.g<sup>-1</sup>. Já a curva de 110 °C mostrou um patamar de equilíbrio acima de 1,20 dL.g<sup>-1</sup>, Figura 4. Portanto, isso sugere que temperaturas acima de 110 °C não são recomendadas para operações com a PA-11.

Para o desenvolvimento do novo método analítico a partir das medidas de FTIR-ATR, um espectro da PA-11 virgem foi adquirido, sendo mostrado na Figura 5. As principais bandas são enumeradas e identificadas na Tabela 2, onde ela descreve as atribuições das bandas encontradas.

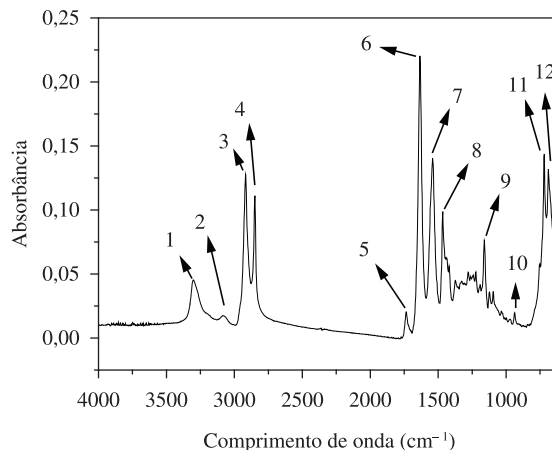
Várias regiões do espectro de FTIR da PA-11 envelhecida foram avaliadas na tentativa de se correlacionar com os resultados de VIC.



**Figura 3.** Perda do plastificante benzeno-butilsulfonamida vs tempo de envelhecimento para temperaturas de 110 °C (■), 120 °C (○) e 140 °C (▲).



**Figura 4.** Viscosidade inerente corrigida das curvas 110 °C (■), 120 °C (○) e 140 °C (▲).



**Figura 5.** Espectro de FTIR da PA 11 nova.

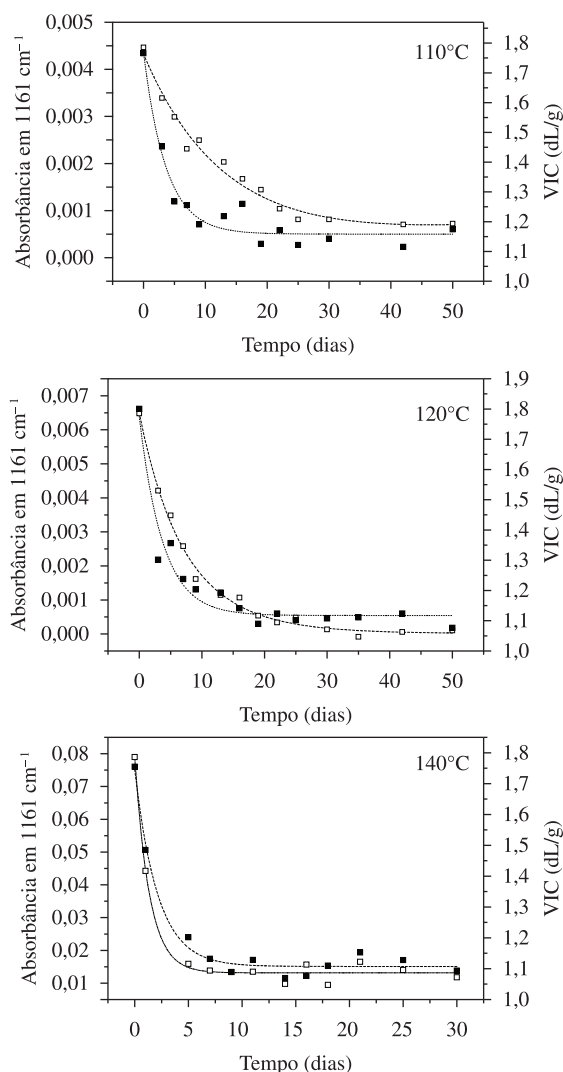
Os melhores resultados foram encontrados quando se monitora a variação da intensidade da banda de 1161 cm<sup>-1</sup> em função do tempo de envelhecimento. A Figura 6 mostra a variação da intensidade (em absorbância) da banda 1161 cm<sup>-1</sup> vs tempo para as 3 diferentes temperaturas estudadas (110 °C, 120 °C, e 140 °C). A diminuição da intensidade dessa banda é diretamente atribuída a modificações na matriz polimérica referente a parte amorfa da PA-11. Romão et al.<sup>[7]</sup> mostrou, por medidas de difração de raio X, que o processo de degradação hidrolítica, ocorre preferencialmente na região amorfa PA-11.

Estudos feitos por Svoboda et al.<sup>[8]</sup> mostram que a cristalinidade da PA-11 pode ser acompanhada pela razão das intensidades 937 e 1161  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem as fases cristalinas e amorfas, respectivamente. A Figura 7 mostra a razão da intensidade dos

**Tabela 2.** Atribuição das bandas para a PA-11 virgem<sup>[8,9]</sup>.

*Banda	( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
1	3302	Ligação N-H
2	3082	ressonância de Fermi ( $\delta\text{NH}$ amida II)
3	2918	estiramento assimétrico de $\text{CH}_2$
4	2848	estiramento simétrico de $\text{CH}_2$
5	1734	ésteres e impurezas
6	1634	Amida I (Estiramento $\text{C=O}$ )
7	1541	Amida II (grupo de $-\text{NH-CO}-$ )
8	1466	bending de $\text{C=O}$ e N- vicinal $\text{CH}_2$
9	1161	Interação entre deformação ( $\delta$ ) NH e estiramento ( $\nu$ ) $\text{O=C-N}$
10	937	Amida IV - $\delta(\text{CONH})$
11	721	$\text{CH}_2$ Rocking
12	688	Amida V ( $\alpha$ ) ( $\text{CONH}$ , deformação fora do plano)

\*Numerações referentes a Figura 5.

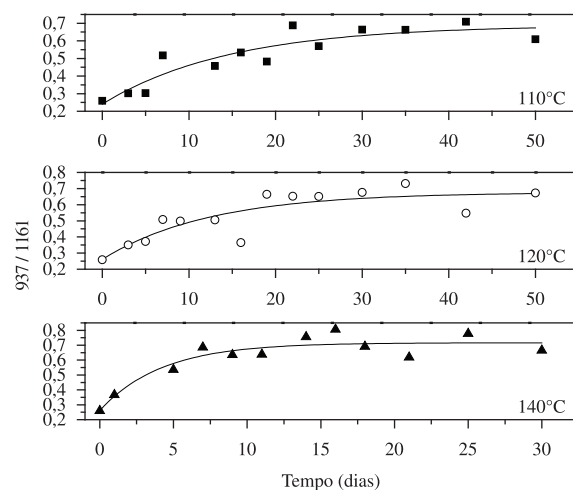


**Figura 6.** Correlação do número de onda de 1161  $\text{cm}^{-1}$  via FTIR-ATR com os resultados de VIC vs o tempo de envelhecimento nas temperaturas de 110, 120 e 140 °C.

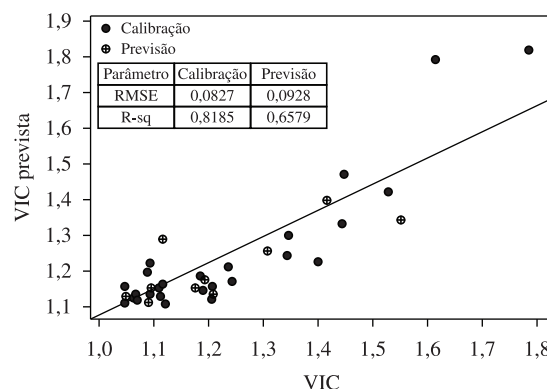
picos 937  $\text{cm}^{-1}$ /1161  $\text{cm}^{-1}$  vs o tempo de envelhecimento. A razão obtida no intervalo de 0,6-0,7 corresponde a um aumento na cristalinidade em torno de 30 a 40%, corroborando com resultados obtidos por técnicas clássicas como a calorimetria diferencial de varredura<sup>[10]</sup>. Esse aumento de cristalinidade (que também é influenciada pela temperatura, veja a intensidade da Figura 7) é explicado pela hidrólise sofrida pelo material ao longo do ensaio de envelhecimento, e consequente aumento das ligações de hidrogênio intermoleculares.

A aplicação da base de cálculo do iPLS seleciona as regiões espectrais que possuem um menor erro RMSECV. Com a divisão do espectro em 80 intervalos, foi determinado a melhor região de regressão para a determinação da VIC, como sendo entre 1143  $\text{cm}^{-1}$  a 1184  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando assim, que o pico em 1161  $\text{cm}^{-1}$  está altamente correlacionado com o envelhecimento. A matriz de dados foi retirado a partir da primeira derivada dos espectros de FTIR-ATR das amostras de PA-11, nas curvas de envelhecimento a 110, 120 e 140 °C. Um total de 37 amostras foram usadas. Dois grupos distintos foram avaliados: 26 amostras (70%) como conjunto de calibração e 11 (30%) como conjunto de previsão do modelo. A Figura 8 apresenta a relação entre os valores de VIC previstas pela técnica de FTIR-ATR e os resultados de VIC medidos a partir das medidas de viscosidade. Valores de regressão de 0,8185 e 0,6579 para calibração e previsão foram obtidos.

Este modelo apresentou RMSECV de 5,21% a partir de 4 variáveis latentes e 97,0% da variabilidade dos dados obtidos



**Figura 7.** Razão da intensidade das bandas de número de onda de 937/1161  $\text{cm}^{-1}$  em função do tempo de envelhecimento para as temperaturas de 110, 120 e 140 °C.



**Figura 8.** Gráfico de VIC medida versus VIC prevista pelo PLS.



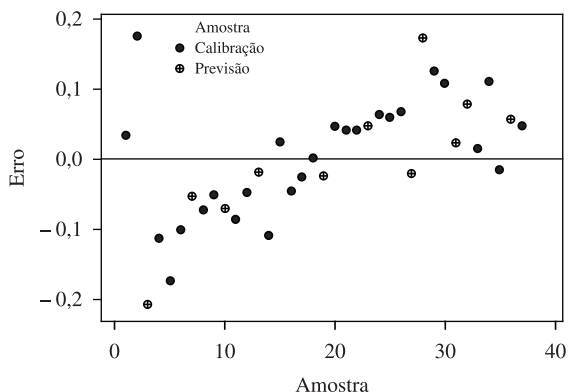


Figura 9. Gráfico de erros gerado na rotina de cálculo do PLS.

pelo PLS. A Figura 9 apresenta o intervalo de erros para cada amostra, sendo favorável para a previsão da VIC utilizando a técnica FTIR-ATR.

## Conclusão

Os ensaios de degradação foram eficientes para a construção das curvas de envelhecimento. As medidas de VIC e wt. (%) de extraíveis apresentaram uma queda exponencial com o tempo de envelhecimento e são catalisados pelo aumento da temperatura. A variação da VIC pode ser relacionada diretamente com a diminuição da massa molar da PA-11. Já a variação na wt. (%) de extraíveis informa a diminuição da quantidade de aditivo na matriz polimérica durante o processo de degradação hidrolítica.

Os espectros gerados a partir da técnica de FTIR-ATR são de fácil obtenção, podendo monitorar as modificações sofridas a partir do processo de degradação hidrolítica. Entre as bandas encontradas no espectro, destacam-se as absorções na região de 937 e 1161  $\text{cm}^{-1}$ . Elas são capazes de acompanhar a degradação hidrolítica sofrida pelo material quanto as suas mudanças morfológicas.

Os modelos gerados pelos métodos de PLS foram satisfatórios na previsão do envelhecimento da PA-11, a partir da determinação da VIC. O coeficiente de correlação na construção do modelo a partir da técnica FTIR-ATR foi de 0,8185. Entretanto, esse resultado pode ser melhorado, desde que a matriz de dados seja reformulada. Uma excelente alternativa seria o uso de amostras de PA-11 envelhecidas

no campo de exploração de petróleo *offshore*, ou seja, o uso de amostras submetidas a condições “reais” de trabalho.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, FAPES e Petrobras por auxílio à pesquisa.

## Referências Bibliográficas

1. Souza, A. P. F. - “*Colapso de dutos flexíveis sob pressão externa*”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2002).
2. Costa, C. H. O. - “*Correlação analítico - experimental de risers flexíveis submetidos a cargas radiais*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2006).
3. Botto, A.; Banti, C. & O’sullivan, E. - “*Managing ageing flexible pipe assets*”, in: Proceedings of the International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Estoril, Portugal (2008).
4. Bispo, C. E. - “*Efeito do envelhecimento da poliamida 11 em petróleo sobre as propriedades térmicas e mecânicas*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2008).
5. Olabisi, O. - “*Handbook of Thermoplastics*”, v.41, Marcel Dekker, New York (1997).
6. API Technical Report 17TR2. - “*The ageing of PA-11 in flexible pipes*”, American Petroleum Institute, Washington D.C. (2003).
7. Romão, W.; De Castro, E. V. R.; Silva Filho, E. A.; Guimaraes, R. C. L.; Silva, A. L. N.; Teixeira, S. C. S.; De Paoli, M. A. & Sena, G. L. - J. Appl. Polym. Sci., **114**, p.1777 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/app.30793>
8. Svoboda, M.; Schneider, B. & Stokr, J. - Collect. Czech. Chem. Commun., **56**, p.1461 (1990).
9. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. & Morrill, T. C. - “*Spectrometric identification of organic compounds*”, John Wiley & Sons, New York (1991).
10. Domingos, E. - “*Utilização de Técnicas Espectroscópicas e Análise Térmica no Monitoramento da Degradação da Poliamida 11 Utilizada em Dutos Flexíveis*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil (2011).

Enviado: 01/11/11

Reenviado: 28/12/11

Aceito: 08/02/12