

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M

**CARACTERIZAÇÃO DE FILAMENTOS DE PET, PROVINDOS DE CABOS DE
ANCORAGEM, SUBMERSOS NA COSTA BRASILEIRA**

KARINE LEITE DE MIRANDA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
em Engenharia

Porto Alegre

Ano 2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M

**CARACTERIZAÇÃO DE FILAMENTOS DE PET, PROVINDOS DE CABOS DE
ANCORAGEM, SUBMERSOS NA COSTA BRASILEIRA**

KARINE LEITE DE MIRANDA

Engenheira de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2014

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador:

Prof^ª. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Rosane Angélica Ligabue - PUCRS

Prof. Dra. Adriane Lawisch Rodríguez - UNISC

Prof. Dra. Franciélli Müller - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

*Para minha mãe e
o meu grande amor Alexandre.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as oportunidades, conquistas, colaboradores e desafios dispostos em minha vida.

A professora Ruth pela excelente orientação, sempre sábia em seus conselhos e pela dedicação concedida a seus alunos, aos quais me incluo. Um agradecimento, em especial, pela paciência e compreensão com os alunos que possuem vínculo empregatício e estudam ao mesmo tempo.

Ao Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Lupatech, no qual pude executar grande parte dos ensaios apresentados nesta dissertação. Ao Mauro, pela sugestão do tema aqui abordado. Aos colegas Bruno, German, Gustavo, Kelvin, Leonardo, Lucas, Marcelo, Marco, Renoi e Samuel pelo coleguismo, troca de ideias e sugestões.

A Lupatech CSL, representada por Delvone Poitevin, pelo fornecimento das fibras avaliadas neste trabalho, pela liberação dos resultados e pela troca de informações.

A minha mãe Graça pela dedicação sempre a mim concedida, ao investimento na minha educação e por sempre acreditar no meu potencial. Mãe, muito obrigada! Tu sabes que sem o teu incentivo e cobrança, nada disso teria sido possível.

Ao meu noivo Alexandre por ser a pessoa que é: amigo, companheiro, incentivador, crítico e parceiro. Meu porto seguro. Obrigada por tudo!

A Roque, Valdete, Cristiane e Ana Paula por me aceitarem e me tratarem como membro da família.

Aos meus Pais Jorge e David, cada um com a sua importância na minha vida. Obrigada!

Aos amigos, amigas e familiares, que embora o tempo e a distância tenha afastado-os, guardo sempre no meu pensamento.

A UFRGS pelo ensino de qualidade e gratuito.

A todos que de alguma forma contribuíram para a elaboração desta dissertação, meu muito obrigado.

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO DE FILAMENTOS DE PET, PROVINDOS DE CABOS DE ANCORAGEM, SUBMERSOS NA COSTA BRASILEIRA.

Com o advento de plataformas flutuantes dispostas em laminas d'água, cada vez mais profundas, o desenvolvimento de linhas de ancoragem mais leves, resistentes e economicamente viáveis, foram e estão sendo desenvolvidas, sendo os materiais poliméricos os mais promissores. O poliéster, pela excelente combinação de propriedades (densidade, resistência química, durabilidade, resistência mecânica, custo, etc.) tem-se mostrado como a melhor opção para profundidades de até 2.000 metros. Entretanto, a utilização de cabos poliméricos é uma tecnologia relativamente nova, pois as primeiras instalações realizadas pela Petrobras iniciaram a partir de 1997. Desde lá, muitos testes e simulações foram realizados para avaliar e confirmar o comportamento, durabilidade e segurança destes cabos. Porém, poucas informações estão disponíveis na literatura, a respeito do real comportamento de cabos que estiveram ancorados no ambiente marinho, por diferentes períodos de tempo. Dessa forma, esta dissertação tem como objetivo fornecer mais dados, a respeito da variação das propriedades de fibras constituintes de cabos de ancoragem de poliéster. Para tal, foram caracterizadas fibras virgens, fibras ensaiadas mecanicamente para controle de qualidade e fibras de cabos submersos por 3,5 e 7,0 anos. Os ensaios e as análises apresentados foram realizados para avaliar propriedades óticas (cor, brilho e opacidade), físicas (densidade linear e morfologia), térmicas (grau de cristalinidade, estabilidade térmica, etc.), químicas (composição), mecânicas (alongamento, tenacidade, módulo inicial e força de ruptura) e reológicas (viscosidade e massa molar) dos filamentos. Baseado nos resultados obtidos, pode se verificar alteração na cor (amarelamento) e aumento do brilho, opacidade, estabilidade térmica, grau de cristalinidade, viscosidade e da massa molar dos filamentos ancorados por longos períodos de tempo. Entretanto, embora haja vestígios de degradação nestas fibras, não se observou variação significativa na força necessária para rompê-las. Contudo, estas apresentaram um menor módulo inicial, alongamento e tenacidade de ruptura.

Palavras chaves: Linha de ancoragem, poliéster, PET, degradação.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF PET FILAMENTS, DERIVED FROM MOORING ROPE, SUBMERGED IN THE BRAZILIAN COAST.

With the advent of floating platforms arranged on water in deeper depths, the development of lighter, durable and economically viable mooring lines, were and have been developed, being the polymeric materials the most promising. The polyester, due to an excellent combination of properties (density, chemical resistance, durability, strength, cost, etc.), has been considered as the best option for depths up to 2,000 meters. However, the use of polymeric cables is a relatively new technology, since the first installations performed by Petrobras took place in 1997. Since then, many simulations and tests were performed to evaluate and confirm the performance, durability and safety of such cables. Nevertheless, few information are available in the literature regarding the actual behavior of cables, that were anchored in the marine environment, for different periods of time. Thus, this dissertation aims to provide more data about the variation of the properties of fibers, which are the constituent of polyester anchoring cables. In order to achieve the goal of this dissertation, virgin fibers, mechanically tested for quality control and fiber cables submerged by 3.5 and 7.0 years were characterized. Tests and analyzes presented were conducted to evaluate optical properties (color, brightness and opacity), physical (linear density and morphology), thermal (degree of crystallinity, thermal stability, etc.), chemical (composition), mechanical (stretching, tenacity, initial modulus and breaking strength) and rheological properties (viscosity and molar mass) of filaments. Based on the obtained results, it was possible observe change in color, brightness, opacity, thermal stability, degree of crystallinity, viscosity and molar mass of filaments. However, although there are traces of degradation in the fibers, no significant variation was observed in the force required to break them. On the other hand, the fibers had a lower initial modulus, breaking elongation and toughness.

Keywords: Mooring line, polyester, PET, degradation.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	2
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 SISTEMA DE PRODUÇÃO OFFSHORE.....	3
2.1.1 Unidades de Produção Flutuantes	4
2.1.2 Sistema de Ancoragem.....	8
2.1.2.1 Âncoras e Estacas.....	8
2.1.2.2 Amarras.....	10
2.1.2.3 Linhas de Ancoragem (Aço)	11
2.2 CABOS POLIMÉRICOS.....	14
2.2.1 Fibras Poliméricas	19
2.2.2 Unidades de medidas de fibras e filamentos	24
2.2.3 Construção de cabos poliméricos	25
2.3 FABRICAÇÃO DO PET DE ALTO PESO MOLECULAR.....	27
2.3.1 Pré-polimerização.....	28
2.3.2 Policondensação	29
2.3.3 Polimerização no estado sólido	30
2.4 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA	31
2.4.1 Degradação termomecânica - PET	31
2.4.2 Degradação termo-oxidativa	32
2.4.3 Degradação Fotoquímica - PET	33
2.4.4 Hidrólise - PET.....	33

2.5 FALHAS EM CABOS POLIMÉRICOS	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 MATERIAIS	39
3.2 MÉTODOS	40
3.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	40
3.2.2 Termogravimetria (TGA)	41
3.2.3 Densidade Linear.....	41
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
3.2.5 Ensaio mecânico – Tração.....	42
3.2.5.1 Análise t de student	44
3.2.6 Ensaio Colorimétrico e Ótico	45
3.2.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.2.8 Viscosimetria.....	47
4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	49
4.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	49
4.1.1 Análise por DSC.....	49
4.1.2 Análise termogravimétrica - TGA.....	51
4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS	53
4.2.1 Densidade Linear.....	53
4.2.2 Morfologia dos filamentos	55
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	58
4.3.1 Força máxima de ruptura.....	59
4.3.2 Módulo Inicial	60
4.3.3 Alongamento	60

4.3.4 Tenacidade.....	61
4.4 PROPRIEDADES ÓTICAS.....	62
4.5 PROPRIEDADES QUÍMICAS	66
4.6 PROPRIEDADES REOLÓGICAS.....	68
4.7 RESUMO DOS RESULTADOS	69
5 CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
ANEXO A: CURVAS RESULTANTES DOS ENSAIOS DE DSC.....	82
ANEXO B: GRÁFICOS RESULTANTES DOS ENSAIOS MECÂNICOS	84
ANEXO C: ANÁLISES ESTATÍSTICAS T DE STUDENT	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação esquemática dos principais constituintes do sistema offshore de produção	3
Figura 2.2	Plataforma Semi-submersível, Noble Clyde Boudreaux, localizada na Austrália	5
Figura 2.3	Modelo de unidade flutuante do tipo Tension Leg Platform – TLP	6
Figura 2.4	FSPO localizado na cidade de Angra dos Reis	7
Figura 2.5	Unidades flutuantes do tipo SPAR	7
Figura 2.6	Representação de alguns modelos de âncoras e estacas: (a) contrapeso, (b) âncora de enterrar por arraste, (c) estaca de ancoragem, (d) âncora de sucção e (e) âncora de carga vertical	9
Figura 2.7	Amarra constituída de malhetes (travessões que ligam os lados de maior dimensão do elo)	10
Figura 2.8	Componentes do cabo de ancoragem metálico	11
Figura 2.9	Cabo de aço torcido no sentido: (a) anti-horário, torção a esquerda S e (b) horário, torção a direita Z	12
Figura 2.10	Construções de cabos de aço: (a) six strand, (b) spiral strand, (c) half locked coil e (d) full locked coil	13
Figura 2.11	Carga mínima de ruptura versus diâmetro nominal, onde MN= 1000 kN/m	17
Figura 2.12	Peso no ar versus diâmetro nominal	17
Figura 2.13	Peso submerso versus diâmetro nominal	18
Figura 2.14	Gráfico comparativo entre o percentual de alongamento e tenacidade	18

Figura 2.15	Gráfico comparativo entre o percentual de alongamento e o percentual de carregamento	19
Figura 2.16	Representação esquemática da classificação das fibras	20
Figura 2.17	CENSO de reciclagem do PET no Brasil: (a) uso final e (b) uso têxtil	21
Figura 2.18	Estrutura das macromoléculas poliméricas formadas por uma combinação de regiões cristalinas e amorfas	22
Figura 2.19	Esquema de desenvolvimento da estrutura de fibras na linha de fiação a altas temperaturas	23
Figura 2.20	Constituintes do cabo de ancoragem polimérico	26
Figura 2.21	Construções básicas de cabos poliméricos: (a) paralela, (b) trançada e (c) “laid”	27
Figura 2.22	Cabo de ancoragem finalizado e pronto para transporte	27
Figura 2.23	Representação da reação de transesterificação do DMT com o EG (Rota I)	28
Figura 2.24	Representação da reação de esterificação direta do TPA com o EG (Rota II)	29
Figura 2.25	Representação da reação de policondensação do BHET para a obtenção do PET	30
Figura 2.26	Degradação termomecânica do PET: AA refere-se ao acetaldeído, sendo x e $y < n$	32
Figura 2.27	Representação da hidrólise ácida e neutra	34
Figura 2.28	Representação da hidrólise básica	34
Figura 2.29	Ilustração da criação de emenda em linha polimérica	36
Figura 2.30	Ilustração da terminação e do pino	37

Figura 3.1	Dispositivo de teste utilizado para ensaio de tração dos cordões	43
Figura 3.2	Viscosímetro de Ostwald utilizado para determinação da viscosidade intrínseca	47
Figura 4.1	Variação do grau de cristalinidade das amostras no primeiro e segundo aquecimento	50
Figura 4.2	Curvas sobrepostas obtidas por TGA em atmosfera inerte	52
Figura 4.3	Curvas sobrepostas obtidas por TGA em atmosfera oxidante	52
Figura 4.4	Resultados das análises realizadas via TGA: (a) atmosfera inerte e (b) atmosfera oxidante	53
Figura 4.5	Superfície das fibras de PET, com ampliação de 400 x: (a) FIV, (b) FEM, (c) F3,5 e (d) 7,0	55
Figura 4.6	Superfície das fibras de PET, com ampliação de 800 x: (a) FIV, (b) FEM, (c) F3,5 e (d) 7,0	56
Figura 4.7	Superfície das fibras de PET, com ampliação de 2000 x: (a) FIV, (b) FEM, (c) F3,5 e (d) 7,0	57
Figura 4.8	Inspeção visual de filamentos submersos por diferentes períodos de tempo e de fibras virgens	63
Figura 4.9	Sistema de cor CIELAB: (a) identificação dos eixos a^* , b^* e L^* e em (b) destaque das coordenadas cromáticas a^* e b^*	64
Figura 4.10	Variação dos valores de Δb^* avaliados via espectrofotometria	64
Figura 4.11	Variação do brilho das amostras avaliado via espectrofotometria	65
Figura 4.12	Opacidade das amostras avaliada via espectrofotometria	66

Figura 4.13	Espectros referentes às amostras de fibras de PET obtidas por FTIR-ATR	67
Figura 4.14	Espectro referente à amostra virgem, com a indicação das bandas de absorção	67
Figura A1	Curva obtida por DSC da amostra de FIV	82
Figura A2	Curva obtida por DSC da amostra de FEM	82
Figura A3	Curva obtida por DSC da amostra de F3,5.....	83
Figura A4	Curva obtida por DSC da amostra de F7,0	83
Figura B1	Ensaio de tração dos filamentos de fibras virgens	84
Figura B2	Ensaio de tração dos filamentos de fibras providas de cabo ensaiado mecanicamente	84
Figura B3	Ensaio de tração dos filamentos de fibras providas de cabo ancorado por 3,5 anos	85
Figura B4	Ensaio de tração dos filamentos de fibras providas de cabo ancorado por 7,0 anos	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades dos materiais utilizados na fabricação de cordas e cabos de ancoragem	15
Tabela 2.2	Unidades utilizadas no sistema direto de titulação	24
Tabela 2.3	Conversão de unidades entre o sistema direto e indireto de titulação	25
Tabela 2.4	Efeito da temperatura na carga de ruptura das fibras de poliéster	35
Tabela 3.1	Identificação das amostras analisadas	40
Tabela 3.2	Identificação do sistema de cor CIELAB	46
Tabela 4.1	Resultados das análises realizadas via DSC	49
Tabela 4.2	Resultados das análises realizadas via TGA em atmosfera inerte	51
Tabela 4.3	Resultados das análises realizadas via TGA em atmosfera oxidante	51
Tabela 4.4	Valores de densidade linear	54
Tabela 4.5	Diâmetro médio das fibras (medidas realizadas via MEV)	57
Tabela 4.6	Resultado dos ensaios mecânicos de ruptura dos filamentos de fibras	58
Tabela 4.7	Análise estatística t de student: força máxima de ruptura	59
Tabela 4.8	Análise estatística t de student: módulo inicial	60
Tabela 4.9	Análise estatística t de student: alongamento	61
Tabela 4.10	Análise estatística t de student: tenacidade	62
Tabela 4.11	Resultados das análises de espectrofotometria e colorimetria	63

Tabela 4.12	Principais bandas características de absorção encontradas nas amostras de PET avaliadas	68
Tabela 4.13	Tempos obtidos nas análises de viscosidade intrínseca	69
Tabela 4.14	Resumo dos resultados obtidos	70
Tabela C1	Teste de normalidade: alongamento - FIV/FEM	86
Tabela C2	Teste de Levene e análise t de student: alongamento - FIV/FEM	86
Tabela C3	Teste de normalidade: alongamento - FIV/F3,5	86
Tabela C4	Teste de Levene e análise t de student: alongamento - FIV/F3,5	86
Tabela C5	Teste de normalidade: alongamento - FIV/F7,0	86
Tabela C6	Teste de Levene e análise t de student: alongamento - FIV/F7,0	87
Tabela C7	Teste de normalidade: tenacidade - FIV/FEM	87
Tabela C8	Teste de Levene e análise t de student: tenacidade - FIV/FEM	87
Tabela C9	Teste de normalidade: tenacidade - FIV/F3,5	87
Tabela C10	Teste de Levene e análise t de student: tenacidade - FIV/F3,5	87
Tabela C11	Teste de normalidade: tenacidade - FIV/F7,0	87
Tabela C12	Teste de normalidade: força máxima - FIV/FEM	88
Tabela C13	Teste de Levene e análise t de student: força máxima - FIV/FEM	88
Tabela C14	Teste de normalidade: força máxima - FIV/F3,5	88

Tabela C15	Teste de Levene e análise t de student: força máxima - FIV/F3,5	88
Tabela C16	Teste de normalidade: força máxima - FIV/F7,0	88
Tabela C17	Teste de normalidade: módulo inicial - FIV/FEM	88
Tabela C18	Teste de Levene e análise t de student: módulo inicial - FIV/FEM	89
Tabela C19	Teste de normalidade: módulo inicial - FIV/F3,5	89
Tabela C20	Teste de Levene e análise t de student: módulo inicial - FIV/F3,5	89
Tabela C21	Teste de normalidade: módulo inicial - FIV/F7,0	89
Tabela C22	Teste de Levene e análise t de student: módulo inicial - FIV/F7,0	89

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIPET	Associação Brasileira da Indústria do PET
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing Materials
ATR	Attenuated Total Reflection
BHET	Tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno)
BL	Breaking load
DMT	Tereftalato de dimetila
DNV-OSS	Det Norske Veritas - Offshore Service Specification
DP	Dynamic Position
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EG	Dióxido de etileno glicol
ES	Elétrons Secundários
F3,5	Fibras providas de cabos de ancoragem submersos por 3,5 anos
F7,0	Fibras providas de cabos de ancoragem submersos por 7,0 anos
FEM	Fibras providas de cabo de ancoragem ensaiado mecanicamente
FVI	Fibra virgem
FPSO	Floating Production Storage and Offloading
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HMPE	High Modulus Polyethylene
LCP	Polímeros de Cristal Líquido
MBS	Minimum Breaking Strength
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PEN	Poli(etileno naftalato)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PIG	Pipeline Inspection Gauge
ROV	Remote Operated Vehicle
SPAR	Single Point Anchor Reservoir

SPM	Single Point Mooring
SM	Spread Mooring
TGA	Thermogravimetric Analysis
TLP	Tension Leg Platform
TPA	Ácido Tereftálico
UEP	Unidades Estacionárias de Produção
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV	Ultravioleta
VLA	Vertical Load Anchor

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO		UNIDADE
a	Sistema de cor CIELAB: -a (verde) e +a (vermelho).....	[-]
b	Sistema de cor CIELAB: -b (azul) e +b (amarelo).....	[-]
c	Concentração da solução contendo o polímero.....	[g/dL]
BF _n	Força média de ruptura.....	[N]
BT _n	Tenacidade de ruptura.....	[mN/tex]
D	Densidade linear média.....	[denier]
F _{10n}	Força necessária para produzir um alongamento de 10 %.....	[N]
H ₀	Hipótese alternativa.....	[-]
H ₁	Hipótese nula.....	[-]
L	Comprimento do feixe de amostra.....	[mm]
L*	Luminosidade.....	[-]
LD _t	Densidade linear	[tex]
M _{in}	Módulo inicial.....	[mN/tex]
M _n	Massa molar numérica média.....	[g/mol]
N	Número de fibras em um feixe de amostra.....	[-]
N ₂	Nitrogênio.....	[-]
S	Torção à esquerda.....	[-]
t	Tempo médio de fluxo da solução.....	[s]
t ₀	Tempo médio de fluxo do solvente.....	[s]
T _c	Temperatura de cristalização.....	[°C]
T _d	Densidade Linear média.....	[dtex]
Ti _{3%}	Temperatura necessária para uma perda de massa de 3%.....	[°C]
T _{f1}	Temperatura de fusão no primeiro aquecimento.....	[°C]
T _{f2}	Temperatura de fusão no segundo aquecimento.....	[°C]
T _g	Temperatura de transição vítrea.....	[°C]
Tonset	Temperatura onset.....	[°C]
W	Massa do feixe de amostra.....	[mg]
X _c	Grau de cristalinidade.....	[%]
Z	Torção à direita.....	[-]

LETRAS GREGAS		Unidade
α	Nível de significância.....	[%]
Δ	Varição.....	[-]
ΔG	Varição de brilho.....	[-]
ΔH_c	Entalpia de cristalização.....	[J/g]
ΔH_f	Entalpia de fusão.....	[J/g]
ΔH_f°	Entalpia de fusão do polímero 100% cristalino.....	[J/g]
ΔH_{f1}	Entalpia de fusão no primeiro aquecimento.....	[J/g]
ΔH_{f2}	Entalpia de fusão no segundo aquecimento.....	[J/g]
η	Viscosidade intrínseca.....	[dL/g]
η_{rel}	Viscosidade relativa.....	[-]

1 INTRODUÇÃO

De acordo com o relatório de sustentabilidade publicado pela Petrobras, nos anos de 2011 a 2012, houve um crescimento de cerca de 20% no número de plataformas flutuantes (de 48 para 57 unidades), enquanto o número de plataformas fixas cresceu apenas 4% (de 77 para 80). As plataformas flutuantes foram desenvolvidas devido à necessidade de se atingir profundidades de lâmina d'água cada vez maiores para a exploração, o que fez com que as unidades fixas se tornassem economicamente e estruturalmente inviáveis de serem utilizadas.

Porém, ao atingirem-se profundidades superiores a 500 metros, os cabos responsáveis pela ancoragem das plataformas flutuantes, usualmente de aço, tornam-se pesados e difíceis de ser manuseados, além do elevado custo associado. Sendo assim, entre as matérias-primas disponíveis no mercado, e financeiramente viáveis de serem utilizadas para a fabricação de cabos, optou-se pelo poliéster. Porém, antes de selecionar este tipo de fibra como a alternativa de melhor custo-benefício para sistemas de ancoragem, uma análise abrangente foi realizada pela Petrobras, considerando-se outras fibras sintéticas (como por exemplo, aramida, náilon, polipropileno, etc.). Foram levadas em consideração propriedades, tais como: custo, degradação ambiental, resistência ao desgaste e à abrasão, geração de calor interno, degradação por *creep*, fadiga por compressão axial e as características de carga/deformação. Após o estudo realizado, o poliéster se firmou como a fibra mais adequada para a aplicação descrita.

A Petrobras, empresa pioneira no desenvolvimento e na instalação de cabos de poliéster, fez a primeira instalação em 1995 na P-22 (1 perna), sendo que o primeiro sistema completo de amarração com poliéster ocorreu em 1997, na FPSO II. Porém, o sucesso na utilização de cabos poliméricos, deu-se em parte, pela parceria realizada com a Cordoaria São Leopoldo, que iniciou o desenvolvimento de produtos para satisfazer essa nova demanda em 1995, sendo que os primeiros cabos foram fornecidos à Estatal em 1997. Em abril de 2007, a Lupatech S.A. sucedeu a Cordoaria São Leopoldo S.A. no negócio de fabricação e comercialização de cabos de poliéster para ancoragem de plataformas e demais unidades flutuantes. Contudo, em novembro de 2008, a empresa mudou a sua razão social para Lupatech CSL, tornando-se uma das filiais do Grupo Lupatech. Atualmente, os cabos de poliéster produzidos pela Lupatech CSL representam mais de 90% das linhas ancoradas na Bacia de Campos pela Petrobras, chegando a somar mais de 800 km de cabos de poliéster instalados.

Os cabos poliméricos podem ter vida útil superior a 25 anos. Porém, por se tratar de uma tecnologia, relativamente, nova (próxima a 15 anos de desenvolvimento), existem poucos estudos relatando o comportamento de linhas poliméricas retiradas de plataformas, com tempo considerável de uso. Sendo assim, nesta dissertação, visa-se realizar um estudo preliminar do comportamento de fibras providas do processo produtivo (onde os cabos de ancoragem são fabricados) e comparar as suas propriedades, com fibras removidas de cabos de ancoragem submersos por 3,5 e 7,0 anos. Para isso, foram realizadas análises das propriedades mecânicas, físicas, químicas, óticas, térmicas e reológicas das fibras de poliéster.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar se o esforço mecânico, associado ao ambiente marinho, por períodos prolongados, afeta o desempenho das fibras de poliéster constituintes de cabos de ancoragem.

Dessa forma, têm-se como objetivos específicos verificar se há ocorrência de variações em algumas das propriedades térmicas, óticas, físicas, químicas, reológicas e mecânicas dos filamentos de PET. Para isso, foram realizadas as seguintes avaliações:

- Verificação das propriedades térmicas, tais como T_g , T_f , ΔH_f , ΔH_c ;
- Avaliação da variação de cor, brilho, luminosidade e opacidade dos filamentos;
- Determinação da densidade linear;
- Avaliação da morfologia e da presença de impurezas sobre os filamentos de PET;
- Determinação da viscosidade e massa molar numérica do polímero;
- Avaliação das propriedades mecânicas (força máxima de ruptura, tenacidade, alongamento e módulo inicial) através de ensaios de tração;
- Determinação dos grupos químicos constituintes do poliéster.

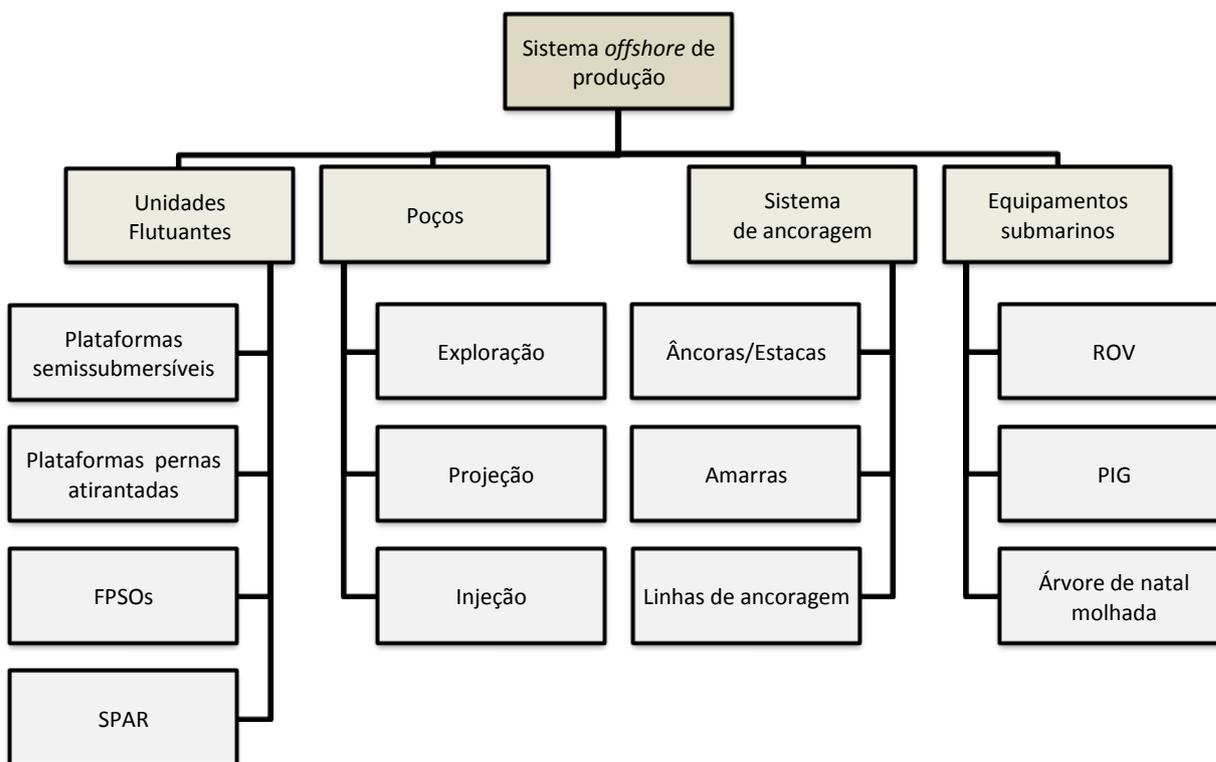
2 REVISÃO DA LITERATURA

No presente capítulo são apresentadas informações referentes aos conceitos relacionados ao sistema de ancoragem de unidades flutuantes *offshore* (fora da costa). Um enfoque especial é dado aos tópicos sobre linhas de ancoragem fabricadas em poliéster, propriedades das fibras poliméricas e ao processo de degradação sofrido pelo poli(etileno tereftalato).

2.1 SISTEMA DE PRODUÇÃO OFFSHORE

O sistema de produção *offshore* pode ser definido como o conjunto de equipamentos e dispositivos utilizados para prospecção e exploração do petróleo presente no leito marinho. Este sistema é composto simplificada e pelos seguintes elementos: o casco, o sistema de ancoragem, os poços e os equipamentos submarinos, conforme esquematizado na Figura 2.1 [1].

Figura 2.1 - Representação esquemática dos principais constituintes do sistema *offshore* de produção.



Os poços de petróleo podem ser compreendidos como sendo o elo entre a rocha e a superfície (casco), e estes podem ser classificados de acordo com o seu propósito: exploração, produção ou injeção.

O poço de exploração é perfurado exclusivamente para fins investigativos (coleta de dados e informações) a respeito de uma nova área a ser prospectada. Já o poço de produção, como o próprio nome indica, é por onde ocorre a produção de óleo e gás. E por fim, o poço de injeção tem como características, a injeção de líquidos e gases com o intuito de manter a pressão do reservatório e/ou deslocar o óleo em direção aos poços produtores [2].

No caso dos equipamentos submarinos, que compõem o sistema de produção *offshore*, há uma ampla diversidade de funções, operabilidade, grau tecnológico, custo, entre outros, que estes podem apresentar. Alguns exemplos são citados a seguir [3]:

- **Remote Operated Vehicle (ROV):** O ROV é um veículo subaquático, controlado remotamente. Este é capaz de realizar uma série de operações submarinas em locais ou condições onde não seria possível a ação de um mergulhador. O ROV é responsável por realizar operações de instalação, inspeção e manutenção de equipamentos submarinos em profundidades superiores a 300 metros. Além disso, pode promover a atuação de válvulas, efetuar limpeza de equipamentos, realizar a conexão de sistemas hidráulicos e elétricos, ente outros;
- **Pipeline Inspection Gauge (PIG):** Dispositivo inserido em um oleoduto que viaja livremente através deste, impulsionado pelo fluxo do produto para fazer uma tarefa específica dentro da tubulação, como por exemplo: a limpeza do tubo, fornecer informações sobre a condição do gasoduto e da extensão e localização de qualquer problema (corrosão, obstruções, etc.), remoção de líquidos e gases, entre outros;
- **Árvore de Natal Molhada:** Sistema posicionado no fundo do mar, composto por válvulas conectadas ao poço e à unidade de produção na superfície do mar. Estas válvulas permitem o fluxo de produção de petróleo e gás, do poço para a superfície, assim como a injeção de líquido e gás.

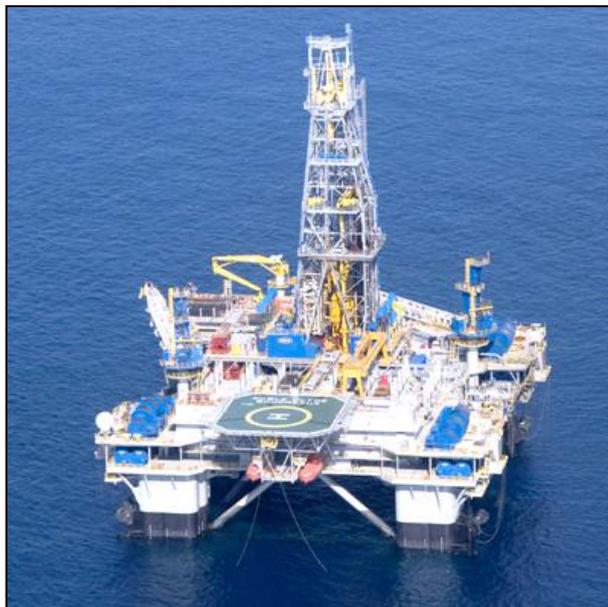
2.1.1 Unidades de Produção Flutuantes

Entende-se como casco, as unidades de produção do sistema *offshore*. As principais unidades flutuantes utilizadas atualmente são: plataformas semissubmersíveis, pernas

atirantadas, navios (FPSOs) e SPAR. Existem, também, as unidades fixas (utilizadas para profundidades inferiores a 150 metros) como, por exemplo, plataformas do tipo jaqueta, auto-elevável, de gravidade, de torre complacente, etc. [4].

Uma plataforma semissubmersível (ilustrada na Figura 2.2) pode ser definida como uma estrutura flutuante, projetada para perfuração ou produção de petróleo. Estas estruturas são formadas, de maneira geral, por um convés (onde são instalados os principais equipamentos de produção e/ou perfuração), colunas de sustentação do convés (com seção circular ou retangular), flutuadores e contraventamentos (entre colunas e flutuadores). As colunas de sustentação e os flutuadores, usualmente, fornecem a flutuação necessária para a unidade. As plataformas semissubmersíveis são classificadas como Unidades Estacionárias de Produção (UEP), ou seja, não possuem capacidade para armazenamento do óleo produzido. Dessa forma, faz-se necessário a utilização de oleodutos ou de terminais oceânicos para o escoamento da produção [5].

Figura 2.2 - Plataforma Semi-submersível, Noble Clyde Boudreaux, localizada na Austrália.



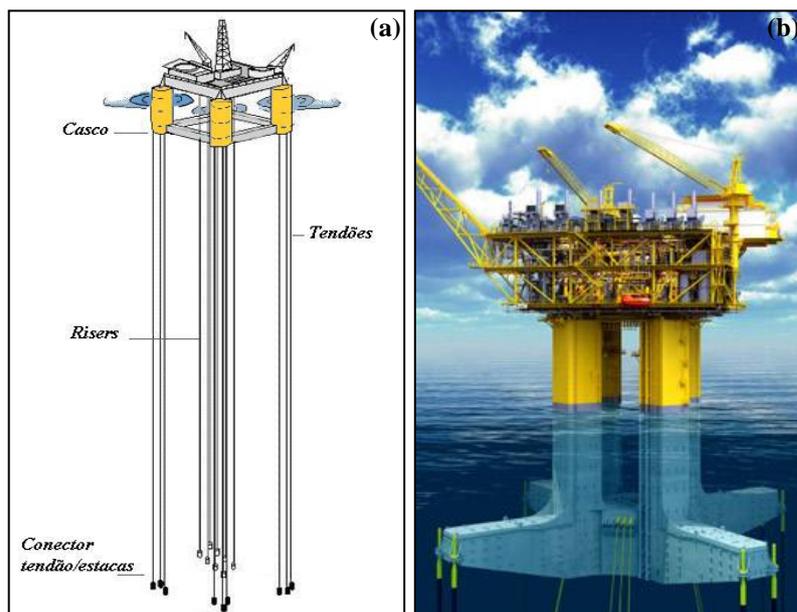
Fonte: Antonio Roberto de Medeiros [5].

Por sua vez, as plataformas de pernas atirantadas (*Tension Leg Platform - TLP*) são semelhantes às semissubmersíveis, porém a sua ancoragem no fundo da lâmina d'água ocorre de maneira distinta. As TLPs, Figura 2.3, são ancoradas por tração dos tirantes, estruturas tubulares e cabos especiais, com os tendões fixados ao fundo do mar por estacas e mantidos esticados pelo excesso de flutuação da plataforma. Este efeito reduz drasticamente os

movimentos da mesma, sendo que a tração deve ser mantida ao longo de todo seu comprimento a fim de evitar a desconexão no solo marinho e/ou a flambagem dos tendões [4].

As operações de perfuração, completação e produção das TLPs são semelhantes às executadas em plataformas fixas, permitindo a completação seca, ou seja, o controle e a intervenção nos poços são realizados na própria plataforma e não no fundo do mar, reduzindo assim os custos de instalação e produção [1, 4].

Figura 2.3 - Modelo de unidade flutuante do tipo *Tension Leg Platform* - TLP.



Fonte: (a) Adaptado de Global Security [6] e (b) Rigzone [7].

Continuando a abordagem sobre as unidades flutuantes do sistema *offshore*, têm-se as plataformas do tipo FPSO. A sigla FPSO refere-se a “Unidade Flutuante de Produção, Armazenamento e Transferência”, originada do inglês, *Floating Production Storage and Offloading*. A FPSO é utilizada para a produção, processamento (petróleo e gás) armazenamento e escoamento da produção de petróleo (*offloading*) para navios aliviadores (os quais periodicamente, vem para receber e transportar o óleo armazenado até os terminais petrolíferos) [4]. São utilizados em locais de produção distantes da costa, com inviabilidade de ligação por oleodutos ou gasodutos, e podem operar por até 25 anos sem docagem¹.

¹A docagem é um processo realizado para aumentar a vida útil de um navio e serve basicamente para a execução de reparos nas falhas e defeitos mais graves, aqueles os quais a manutenção não é capaz de resolver, por exemplo: problemas no propulsor, eixos e leme, execução de pinturas, limpezas e tratamento do casco realizado em estaleiros [88].

Usualmente, um FPSO (Figura 2.4) é construído utilizando-se o casco modificado de um navio petroleiro que é preparado estruturalmente para receber a planta industrial. Algumas FPSOs possuem propulsão própria, sistemas de navegação, atracação e fundeio, sendo capazes de empreender pequenas viagens ou, se for necessário, viagens de longo curso [8].

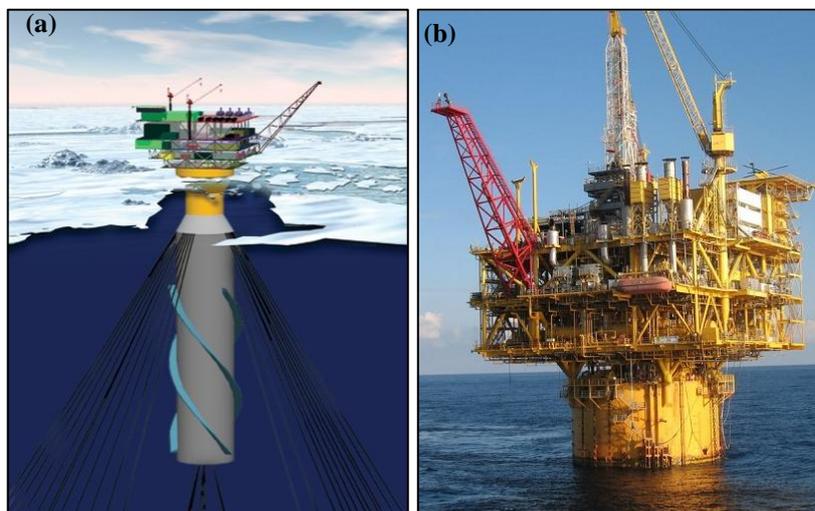
Figura 2.4 - FPSO localizado na cidade de Angra dos Reis.



Fonte: Democracia Política [9].

Por fim, a plataforma flutuante do tipo SPAR (*Single Point Anchor Reservoir*), ilustrada na Figura 2.5, consiste, basicamente, em um casco cilíndrico flutuante, geralmente vertical e de grande calado (aproximadamente 200 metros), o que gera apenas pequenos movimentos verticais, e como consequência, possibilita a adoção de *risers* rígidos de produção [1]. Os *risers* têm como função conduzir o fluido extraído do leito marinho até a unidade flutuante [10].

Figura 2.5 - Unidades flutuantes do tipo SPAR.



Fonte: (a) Isi Engenharia [11] e (b) Maritime Connector [12].

2.1.2 Sistema de Ancoragem

O sistema de ancoragem é conhecido como o conjunto de elementos estruturais capazes de manter uma determinada unidade flutuante em posição de equilíbrio, sem o auxílio de propulsão. A unidade flutuante se encontra sob a ação de um carregamento ambiental (vento, correnteza e ondas) e isto faz que com que a mesma, sofra um passeio ou deslocamento, correspondente a distância horizontal que a unidade percorre desde a sua posição inicial de equilíbrio neutro, até a posição final de equilíbrio sob a ação de cargas. A componente horizontal da resultante destas forças atua no sentido de deslocar a unidade flutuante, sobre a superfície do plano do mar, afastando-a da locação [5, 13,14].

O sistema de ancoragem tem como objetivo principal, justamente, restringir os deslocamentos no plano horizontal, garantindo assim, o adequado posicionamento da unidade flutuante, de modo que a mesma possa operar em segurança. Para isso, o sistema de ancoragem é constituído, basicamente, por um conjunto de linhas, sendo cada linha composta por um ponto fixo no solo marinho (âncora ou estaca) e elementos que conectem este ponto a unidade flutuante. Os elementos de ligação são compostos por uma combinação de amarras, cabos de aço/e ou cabos de poliéster, descritos nos subitens a seguir [5,14].

2.1.2.1 Âncoras e Estacas

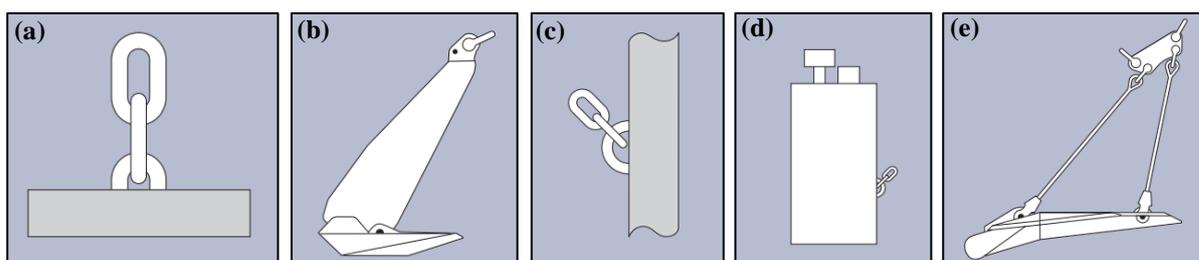
As âncoras e estacas fazem parte do sistema de fundação e são responsáveis por fornecer a força e a rigidez necessária para manter as linhas de ancoragem na posição especificada em projeto. A resistência é proveniente, principalmente, do próprio peso ou de forças de sucção aos quais os pontos de ancoragem estão sujeitos [15]. Alguns exemplos de pontos de ancoragem são citados a seguir e representado na Figura 2.6 [16]:

- **Âncora do tipo contrapeso:** Tem a sua capacidade de sustentação gerada pelo seu próprio peso e, parcialmente, pelo atrito entre o contrapeso e o fundo do mar. Usualmente, este tipo de âncora é fabricado em aço e concreto e, provavelmente, tenha sido o primeiro modelo de âncora a ser utilizado como ponto de ancoragem.
- **Âncora de enterrar por arraste:** É o modelo mais utilizado como ponto de ancoragem atualmente. Este tipo de âncora foi desenvolvido para penetrar parcial ou totalmente no leito marinho. A capacidade de sustentação é gerada pela resistência do solo em frente à âncora. Este modelo, usualmente, é indicado para

situações em que uma elevada resistência a carregamentos horizontais é necessária. Porém, apresenta baixa resistência a esforços verticais, embora atualmente existam algumas âncoras deste tipo que são capazes de suportar carregamentos verticais consideráveis.

- **Estaca de Ancoragem:** É um tubo de aço oco instalado por meio de um bate-estaca ou vibrador. A capacidade de sustentação é gerada pela fricção do solo ao longo da estaca e pela resistência lateral do solo. Geralmente, este modelo de estaca deve ser instalado a uma grande profundidade do leito marinho para obter-se a sustentação exigida. A estaca de ancoragem é capaz de resistir tanto a esforços horizontais quanto verticais.
- **Âncora de sucção:** Também se trata de um tubo de aço oco, porém com o diâmetro muito superior ao da estaca de ancoragem. A âncora de sucção é forçada para o interior do leito marinho por meio de uma bomba conectada ao topo do tubo, criando um diferencial de pressão. Quando a pressão dentro do tubo for menor do que a externa, o tubo é sugado para dentro do solo marinho. Finalizada a instalação, a bomba é removida. A capacidade de sustentação da âncora de sucção é gerada pela fricção do solo ao longo da âncora e à resistência lateral ao solo. Este modelo de âncora é capaz de resistir tanto a esforços horizontais quanto verticais.
- **Âncora de carga vertical (VLA):** É instalada como uma âncora de enterrar por arraste convencional, porém este modelo penetra em uma profundidade superior aos demais. Quando a VLA tem o seu modo de instalação alterado para o vertical (normal) de carga, a âncora poderá suportar tanto carregamentos horizontais quanto verticais.

Figura 2.6 - Representação de alguns modelos de âncoras e estacas: (a) contrapeso, (b) âncora de enterrar por arraste, (c) estaca de ancoragem, (d) âncora de sucção e (e) âncora de carga vertical.



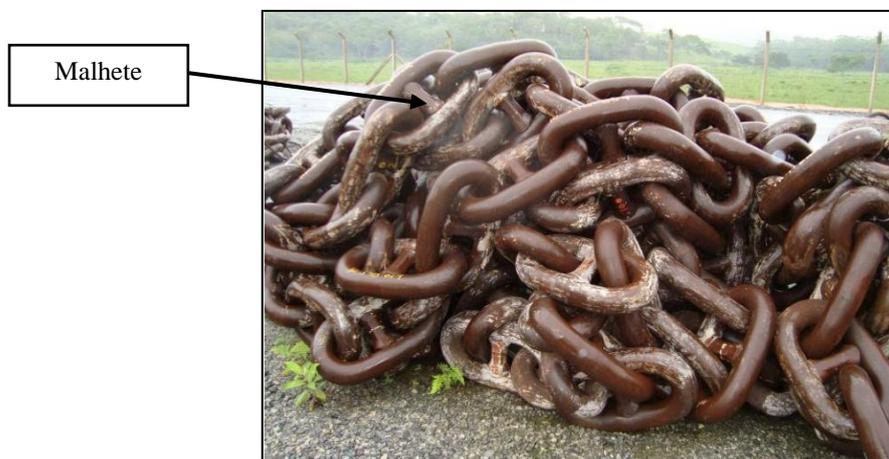
Fonte: Vryhof Anchors [16].

De maneira geral, as âncoras são lançadas e fixadas no leito marinho por embarcações especializadas nessa operação. Após a instalação, no local e distância especificados em projeto, os rebocadores realizam testes para se certificar que as âncoras estão fixadas firmemente ao solo marinho. As âncoras já instaladas, devidamente sinalizadas por boias, são deixadas, então, com uma ponta de amarra repousando no solo marinho. No momento do posicionamento da unidade, as amarras são recolhidas por rebocadores que fazem sua conexão entre a linha de ancoragem e a unidade de perfuração [17].

2.1.2.2 Amarras

A amarra, representada na Figura 2.7, pode ser descrita como sendo uma corrente formada por elos (fabricados em aço e em geral reforçados com malhetes), que tem como função prender a unidade flutuante a âncora. As amarras representam o elemento mais comum encontrado em um sistema de ancoragem convencional e foram os primeiros elementos de ancoragem, utilizados na indústria *offshore*, juntamente com as âncoras [15,18].

Figura 2.7 - Amarra constituída de malhetes (travessões que ligam os lados de maior dimensão do elo).



Fonte: Autor desconhecido [19].

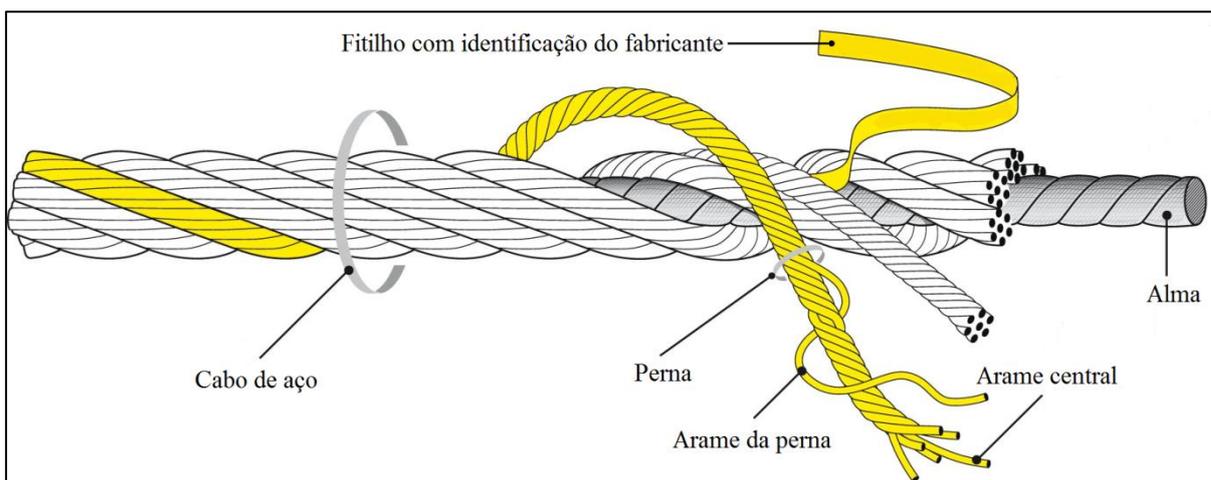
De acordo com a ABNT NBR 15103:2005, as amarras são correntes de alta resistência e grande massa que, além de resistirem ao atrito com o fundo do mar, fazem lastro auxiliando na fixação da linha junto ao solo marinho, evitando que o elemento de fixação que a prende ao solo sofra uma força de deslocamento vertical e venha a se soltar. As amarras são utilizadas geralmente nos trechos iniciais e finais das linhas, já que esse material é mais resistente ao atrito com o fundo do mar e com os guinchos das unidades flutuantes [19, 20].

2.1.2.3 Linhas de Ancoragem (Aço)

As linhas de ancoragem (cabos e/ou amarras) têm como função conectar fisicamente a unidade flutuante às fundações (estacas ou âncoras), transmitindo as solicitações ao solo [21]. Estes conectores podem ser fabricados em aço, materiais poliméricos (descritos de maneira mais detalhadas no item 2.2.3 ou como uma combinação destes.

Os cabos de ancoragem de aço são constituídos por arames (fios de aço que são obtidos por trefila), que são enrolados dando origem a “pernas”. Essas pernas, por sua vez, são torcidas em espirais, em torno de um elemento central, denominado núcleo ou alma, que pode ser de aço ou qualquer outro material [5]. Os constituintes do cabo de aço são ilustrados na Figura 2.8.

Figura 2.8 - Componentes do cabo de ancoragem metálico.



Fonte: Adaptado de Frati Suprimentos Industriais [22].

As pernas, que originam o cabo de aço, são classificadas de acordo com a direção em que são torcidas. Para pernas torcidas da esquerda para direita, define-se que o cabo é de **torção à direita (Z)**. Quando as pernas são torcidas para a esquerda, descreve-se o cabo como de **torção à esquerda (S)**. No primeiro caso, ao observar-se o cabo, ter-se-á impressão de que os arames que o compõem estão orientados na direção na qual os ponteiros de um relógio fluem, ou seja, no sentido horário [23, 24]. Caso contrário, o cabo terá sido torcido para o lado esquerdo (sentido anti-horário), conforme pode ser observado na Figura 2.9.

Figura 2.9 - Cabo de aço torcido no sentido: (a) anti-horário, torção a esquerda S e (b) horário, torção a direita Z.



Fonte: Cable Max Cabos de Aço e Acessórios Ltda [24].

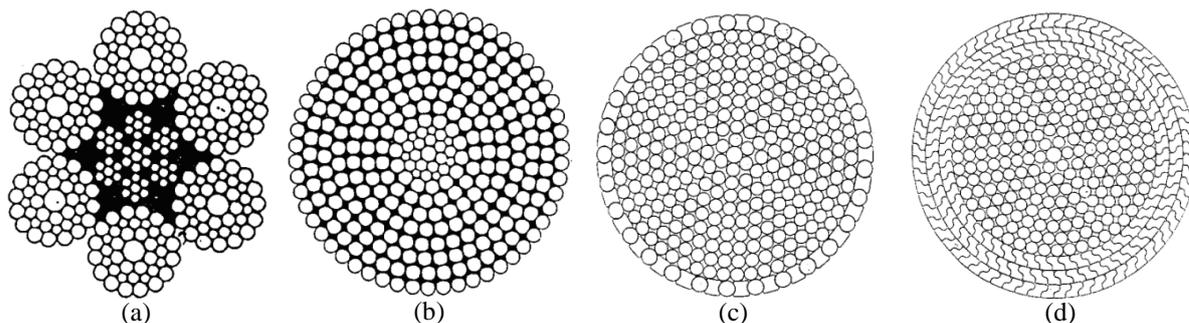
Além de classificar os cabos de acordo com a direção em que as pernas estão direcionadas, estes também podem ser designados de acordo com a direção em que os arames que as compõem são torcidos. Quando o torcimento dos arames da camada externa de cada perna é realizado em sentido oposto à torção das próprias pernas (em cruz), diz-se que o cabo é de **torção regular**. Quando os arames das pernas da camada externa são torcidos no mesmo sentido que o das próprias pernas, tem-se a **torção Lang** [25].

Observando-se a Figura 2.9 (a), verifica-se que se trata de um cabo de torção regular à esquerda. Na torção regular, os arames do topo das pernas são posicionados aproximadamente paralelos ao eixo longitudinal do cabo de aço. Estes cabos são estáveis, possuem boa resistência ao desgaste interno e torção, e são fáceis de manusear. Além disso, possuem considerável resistência a deformações devido ao curto comprimento dos arames expostos [26].

No caso da Figura 2.9 (b), verifica-se que o cabo é de torção lang a direita. Neste tipo de torção, os arames externos são posicionados diagonalmente ao eixo longitudinal do cabo de aço e com o comprimento maior de exposição do que na torção regular. Devido a maior área exposta, a torção lang proporciona ao cabo de aço maior resistência a abrasão e fadiga, além de maior flexibilidade. Entretanto, está sujeito a um maior desgaste interno, distorções e deformações [26].

De acordo com a norma DNV-OS-E304: *Offshore Mooring Steel Wire Ropes*, as pernas que dão origem ao cabo de ancoragem podem ser configuradas de diversas formas, definidas como “construção”. Os tipos mais comuns de construção de cabos metálicos são apresentados na Figura 2.10 [27].

Figura 2.10 - Construções de cabos de aço: (a) *six strand*, (b) *spiral strand*, (c) *half locked coil* e (d) *full locked coil*.



Fonte: DNV-OS-E304: *Offshore Mooring Steel Wire Rope* [27].

Para sistemas de ancoragem projetados para perdurar por períodos, entre 10 e 15 anos, cabos com a construção em espiral são normalmente utilizados [28]. Neste tipo de construção, as camadas sucessivas de fios são torcidas em direções opostas, gerando um cabo balanceado ao torque [14]. A área de aço disponível é maximizada fornecendo alta resistência, rigidez axial e rotação limitada (quando sujeito a carregamentos). Além disso, este tipo de construção é considerado como altamente resistente à corrosão, uma vez que, uma menor proporção de área de fios de aço é exposta a penetração de água para o interior do cabo, dificultando o processo corrosivo [27].

No caso de cabos fabricados com construções do tipo *half* e *full locked coil*, estes apresentam resistência superior ao desgaste (quando comparados com cabos de construção espiral), por causa da compactação sofrida próxima a superfície cilíndrica. Entretanto, este tipo de construção é mais rígida e pode, dependendo do número de arames, necessitar de maiores cuidados no manuseio e instalação [27]. O tipo de construção *half locked coil* pode ser projetada para uma vida útil em operação entre 25 e 30 anos, e o tipo *full locked coil*, entre 30 e 35 anos [28].

Os cabos de ancoragem formados por pernas de aço são utilizados, usualmente, em lâminas d'água menores que 500 metros, em configuração do tipo catenária. Porém, para

profundidades superiores, o peso e o custo destes cabos tornam-se inviáveis e outras opções, como o uso de linhas poliméricas tornam-se uma boa alternativa [29].

2.2 CABOS POLIMÉRICOS

Durante a fase de concepção de um projeto, onde o sistema de ancoragem está sendo elaborado, os tipos e as dimensões dos componentes são especificados, baseados nas propriedades já conhecidas dos produtos e materiais anteriormente utilizados em outros projetos ou por outros fabricantes (através de normas técnicas, especificações, artigos técnicos, etc.). No estágio de aquisição dos produtos constituintes da linha de ancoragem, as propriedades especificadas dos constituintes, deverão ser verificadas. A confiabilidade necessária é obtida através de processos de qualificação dos fornecedores onde protótipos de cabos são testados.

Ainda na fase de projeto, a tensão mínima de ruptura (*Minimum Breaking Strength - MBS*) é o principal parâmetro utilizado para definir o dimensionamento do sistema. Para cabos de ancoragem anteriormente qualificados apenas um teste, para a determinação do MBS, é requerido para validação do lote a ser comercializado [30].

Para a seleção e desenvolvimento de novos materiais para a fabricação de linhas de ancoragem, outros fatores devem ser levadas em consideração, como por exemplo [28]:

- Construção do cabo, material do cabo, revestimento de proteção e barreira para ingresso de partículas;
- Tipo de entrelaçamento e de terminação;
- Propriedades de alongamento sobre carregamento, alongamento inicial permanente e rigidez;
- Tolerância de fabricação (comprimento);
- Peso submerso e no ar;
- Ação de esforços de compressão, cargas cíclicas, fadiga, etc.;
- Efeito do aquecimento e da radiação ultravioleta;
- Potenciais danos mecânicos e desgaste (borda de aço afiada, deck do navio, equipamentos de manuseio, etc.);
- Resistência a produtos químicos (óleo, ácidos, bases, sais, etc.);

- Elementos de fixação do cabo;
- Entre outros.

Algumas propriedades inerentes aos materiais utilizados para fabricação de cabos de ancoragem, como, por exemplo, densidade, resistência à abrasão e ao *creep*, são apresentadas na Tabela 2.1 [31].

Tabela 2.1 - Propriedades dos materiais utilizados na fabricação de cordas e cabos de ancoragem.

	Tensão de ruptura (N/mm ²)	Módulo de elasticidade (N/mm ²)	Elongação na ruptura (%)	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Resistência à abrasão	Resistência ao creep
Aramida HT	3.600	60.000	4,0	480	1,44	Pobre	Baixa
Copolímero de Aramida	3.500	73.000	4,0	480	1,39	Média	Baixa
Aramida SM	2.760	60.000	3,7	480	1,44	Pobre	Baixa
Gel- spun PE	3.300	85.000	3,5	145	0,97	Muito boa	Alta
Cabo de aço	2.160	200.000	1,1	1.600	7,86	Muito boa	Muito baixa
Polipropileno	500	4.200	12,0	165	0,91	Pobre	Média
Poliéster	1.050	9.000	12,5	260	1,38	Boa	Baixa-média
Náilon	850	5.500	18,0	215	1,14	Boa	Alta-média

Fonte: Polyester & Dyneema Mooring Ropes Manual [31].

Os polímeros mais utilizados para fabricação de cabos de ancoragem poliméricos são: poliéster, aramida, náilon e polietileno de alto módulo.

Ao contrário dos demais polímeros, citados a seguir, as fibras de aramidas são termorrígidas e podem suportar altas temperaturas. Isso porque, a sua temperatura de fusão (480 °C) é da ordem de duas a três vezes superior a dos demais polímeros descritos. Apresenta excelente resistência mecânica, proporcional ao seu peso, e baixo alongamento sobre tração (3,7% a 4,0% no ponto de ruptura). Entretanto, possui baixa resistência à abrasão e ao *creep* [28, 32].

No caso de cabos fabricados com fibras de náilon, estes apresentam elevado alongamento quando sujeitos a tensões de tração (na ordem de 18% na carga de ruptura). Essa característica, associada a um baixo desgaste interno (devido ao pouco atrito entre as fibras),

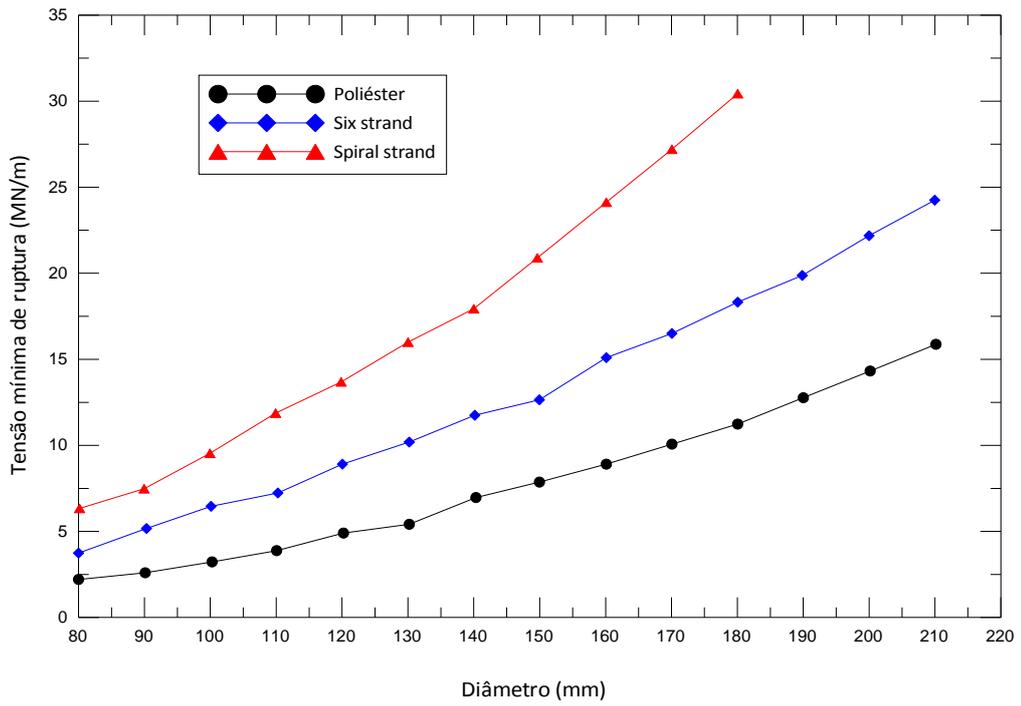
boa resistência à ruptura (tensão próxima a 850 N/mm^2) e torque balanceado inerente ao material, torna esses cabos adequados para aplicações em que a absorção de choques e estresse dinâmicos seja requerida. Este material suporta meios alcalinos, mas degrada em contato com ácidos. Contudo, o náilon é um material higroscópico, que quando em contato com a água, absorve umidade entre 10% a 12% de sua massa, o que implica em um aumento do diâmetro e do peso do cabo e uma diminuição do comprimento do mesmo [28, 31, 32].

Por sua vez, o polietileno de alto módulo (*High Modulus Polyethylene* - HMPE), destaca-se assim como o polipropileno, pelo fato de ter densidade inferior a da água ($0,98 \text{ g/cm}^3$), ou seja, flutua em ambiente marinho. A principal característica deste material é o seu alto módulo de elasticidade (que varia entre 70.000 N/mm^2 e 120.000 N/mm^2), superior às demais fibras poliméricas. Destaca-se também pelo seu baixo alongamento, inferior a 1% no ponto de ruptura. Apresenta ainda excelente resistência a ultravioleta, abrasão e fadiga [32-34].

Entre os materiais disponíveis no mercado e economicamente viáveis de serem utilizados para fabricação de cabos de ancoragem (para profundidades superiores a 500 metros), o poliéster é o que apresenta o melhor balanço entre as suas propriedades. As fibras de poliéster possuem alto ponto de fusão ($\sim 265^\circ\text{C}$), conservando sua rigidez mesmo acima de 150°C . Além disso, apresenta higroscopia praticamente nula (ou seja, não há absorção de umidade), boa resistência às soluções salinas, aos ácidos e solventes orgânicos e aos oxidantes. Os cabos constituídos desta fibra possuem excelente performance a fadiga, ótima resistência contra os raios ultravioletas (UV) e boa capacidade de recuperação elástica [32].

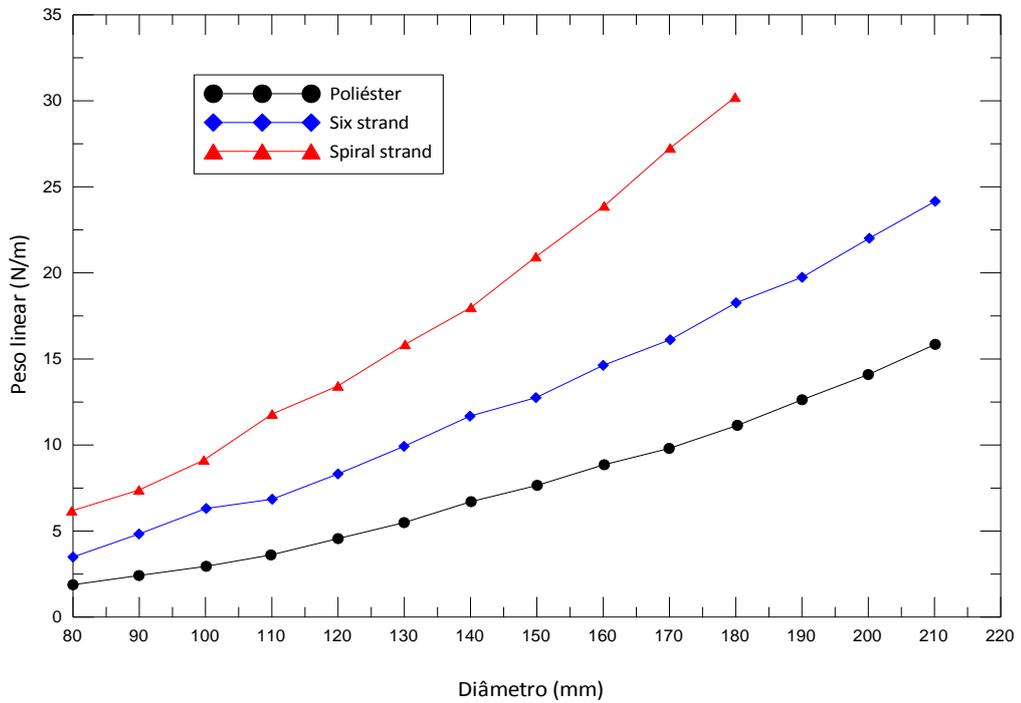
Nas Figura 2.11 – 2.13 apresentam-se gráficos onde são comparadas propriedades de cabos fabricados em poliéster e cabos de aço com construção *six strand* e *spiral strand*. Conforme pode ser observado, para um mesmo diâmetro de cabo (180 mm), o cabo de aço, com construção do tipo *spiral strand*, apresenta carga mínima de ruptura 3x maior que o cabo polimérico. Entretanto, o cabo de poliéster apresenta peso em ar 7x menor e peso em água aproximadamente 30x inferior a do cabo fabricado em aço (*spiral strand*). Dessa forma, verifica-se o porquê do poliéster apresentar-se como uma excelente opção para substituição de cabos metálicos em profundidades elevadas, superiores a 500 metros.

Figura 2.11 - Carga mínima de ruptura *versus* diâmetro nominal, onde MN= 1000 kN/m.



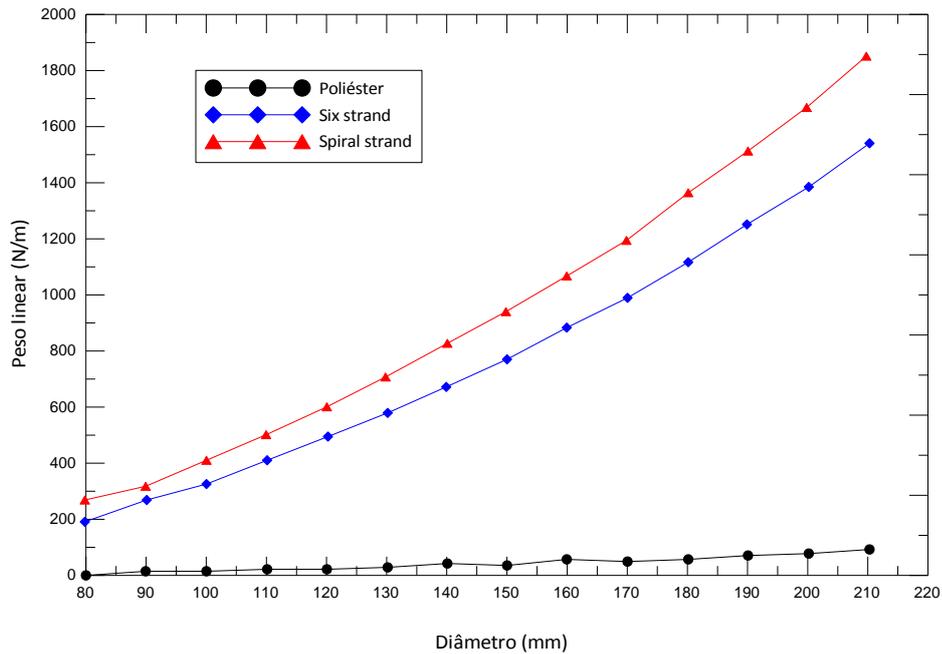
Fonte: Adaptado de Johan Wichers [28].

Figura 2.12 - Peso no ar *versus* diâmetro nominal.



Fonte: Adaptado de Johan Wichers [28].

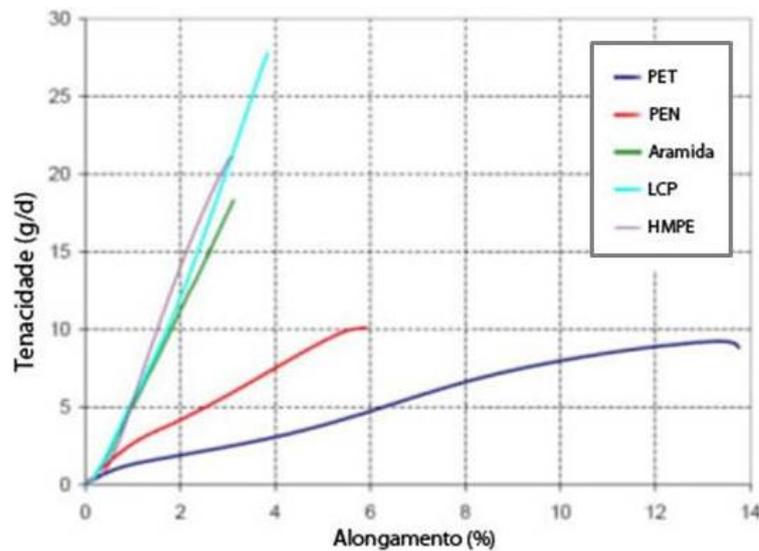
Figura 2.13 - Peso submerso versus diâmetro nominal.



Fonte: Adaptado de Johan Wichers [28].

Porém, para lâminas d'água ultra profundas (superiores a 2000 metros), os cabos de poliéster acabam se tornando inviáveis de serem utilizados, devido ao elevado diâmetro necessário para suportar os esforços mecânicos solicitados. Dessa forma, os polímeros de alto desempenho, como o caso do HMPE, LCP e Aramidas, devido a sua alta rigidez (Figura 2.14) permitem a construção de cabos com menor diâmetro, e por consequência menor peso [35, 36].

Figura 2.14 - Gráfico comparativo entre o percentual de alongamento e tenacidade.

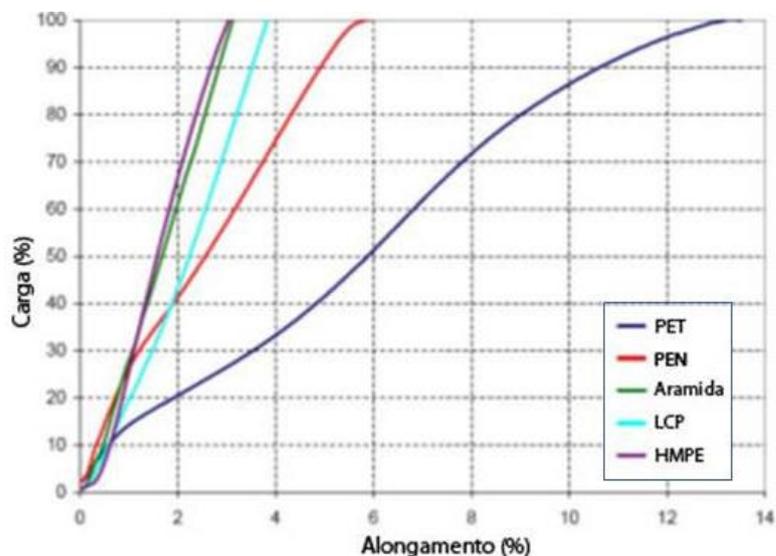


Fonte: Ray R. Ayers; David T. Renzi; Saltuk B. Aksu [36].

Entre as principais vantagens encontradas na redução do aspecto dimensional dos cabos, pode se citar: a facilitação do manuseio dos cabos, o transporte e a instalação dos mesmos. Entretanto, a maior rigidez, não melhora a durabilidade, pois acaba resultando em uma alta carga de fadiga (*high fatigue loading*) dos componentes metálicos constituintes do cabo [35].

Uma das características importantes apresentada pelos cabos produzidos com PET, quando comparado com as fibras de alto desempenho, é o alongamento apresentado pelo poliéster. Essa característica proporciona a construção de cabos com maior confiança estrutural, uma vez que a linha de ancoragem terá um alongamento da ordem de 12 a 15% no ponto de ruptura, conforme pode ser observado na Figura 2.15 [36].

Figura 2.15 - Gráfico comparativo entre o percentual de alongamento e o percentual de carregamento.



Fonte: Adaptado de Ray R. Ayers; David T. Renzi; Saltuk B. Aksu [36].

2.2.1 Fibras Poliméricas

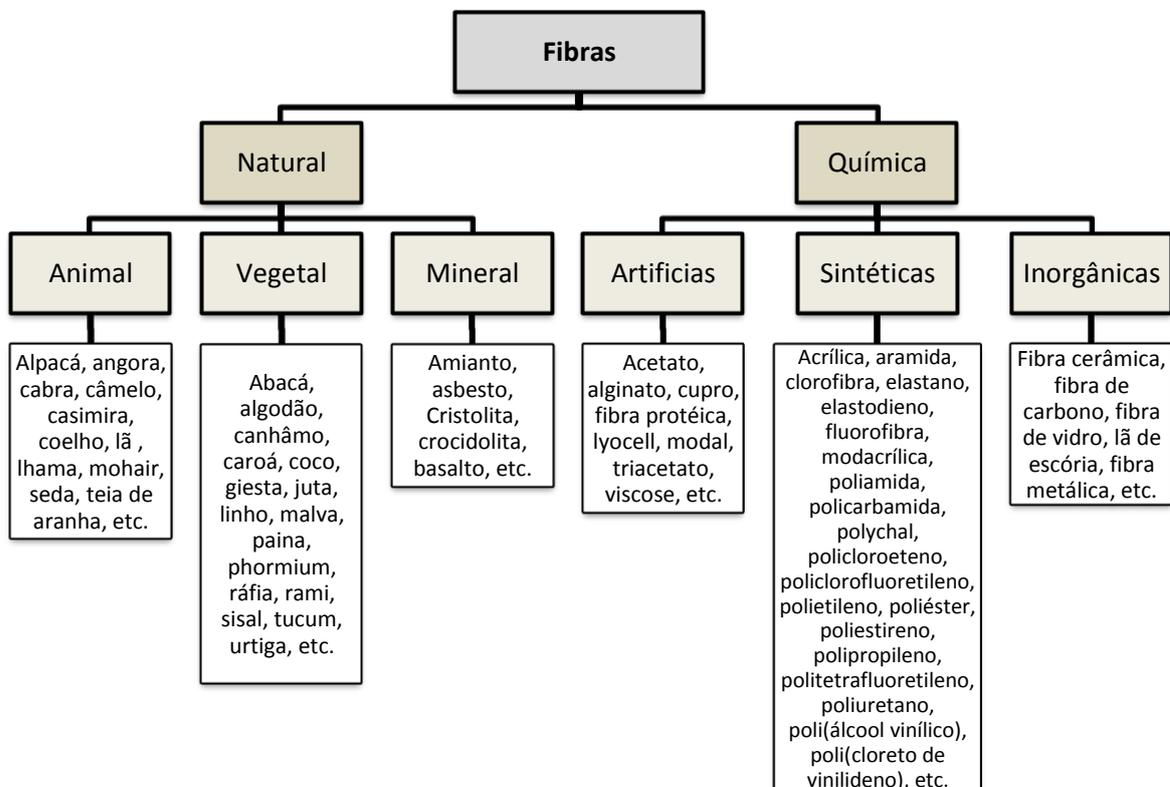
O fio (ou filamento) pode ser definido com um conjunto de fibras, agrupadas ou torcidas, de comprimento relativamente longo, que pode ser utilizado na fabricação de tecidos e na confecção de produtos (linhas, por exemplo). Os fios, como unidades estruturais básicas, podem ser ainda agrupados em conjuntos constituídos por dois ou mais fios, torcidos de uma determinada maneira. A torção é caracterizada pelo número de voltas por metro e pelo seu sentido (esquerda ou direita), designadas usualmente, por torção S ou torção Z (como descrito

no item 2.1.2.3), constituindo assim os cabos ou cordas [37]. As fibras são caracterizadas pela excelente flexibilidade e alta relação dimensional, devendo satisfazer a condição geométrica de o comprimento ser no mínimo cem vezes maior que o diâmetro [38].

Cada filamento é fabricado tomando-se por base milhões de longas cadeias moleculares individuais de estrutura química discreta. A morfologia, isto é, o arranjo e orientação destas moléculas dentro de cada fibra, bem como a secção transversal total e o formato, influenciam nas propriedades da fibra [38].

As fibras podem ser classificadas de acordo com a sua origem: natural ou química. No caso das fibras naturais, estas podem ser obtidas de animais, vegetais e minerais. Já as fibras de origem química são classificadas como sendo de origem artificial, sintética e inorgânica. As fibras de origem artificial são fabricadas a partir de matéria-prima natural, como por exemplo, a celulose. Por sua vez, as fibras sintéticas são originadas do carvão ou do petróleo e por fim, as fibras inorgânicas são fabricadas a partir de materiais metálicos ou cerâmicos [38, 39]. Na Figura 2.16 são apresentados exemplos de fibras de acordo com a sua classificação.

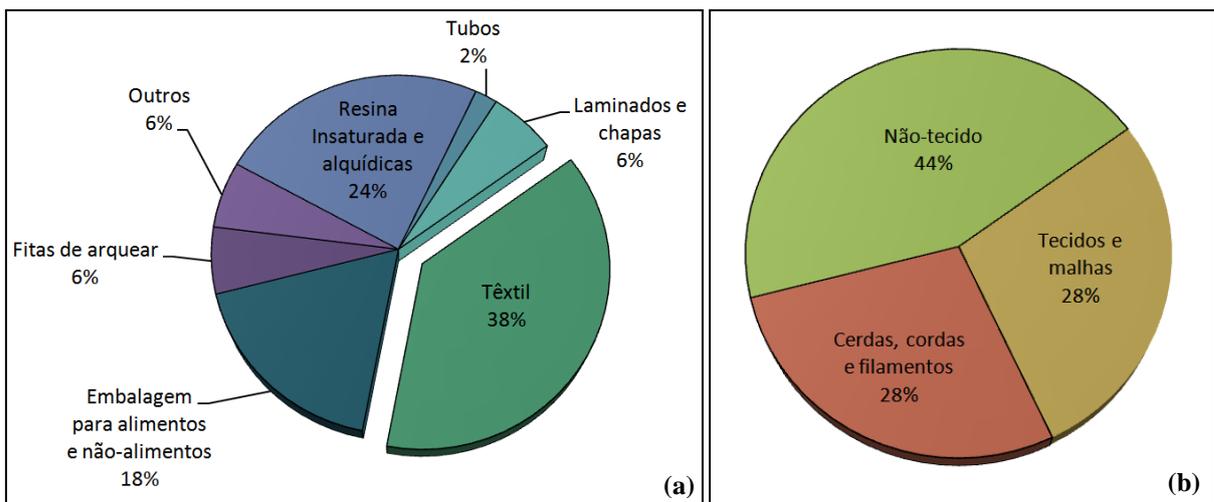
Figura 2.16 - Representação esquemática da classificação das fibras.



Fonte: Adaptado de Sérgio Gomes Cardoso [38].

Outra fonte de obtenção de matéria-prima para a fabricação de fibras encontra-se na reciclagem de materiais. No caso do poliéster, por exemplo, segundo a ABIPET (Associação Brasileira da Indústria do PET), em 2012, 38% do PET reciclado foi empregado na indústria têxtil, sendo este utilizado principalmente para fabricação de cordas, cerdas, monofilamentos, tecidos, malhas e não tecidos [40]. Os números em detalhes são apresentados na Figura 2.17.

Figura 2.17 - CENSO de reciclagem do PET no Brasil: (a) uso final e (b) uso têxtil.



Fonte: Adaptado de Associação Brasileira da Indústria do PET [40].

É importante salientar que nem todos os polímeros podem dar origem a fibras. Algumas das principais propriedades necessárias para a produção de filamentos são citadas a seguir [38]:

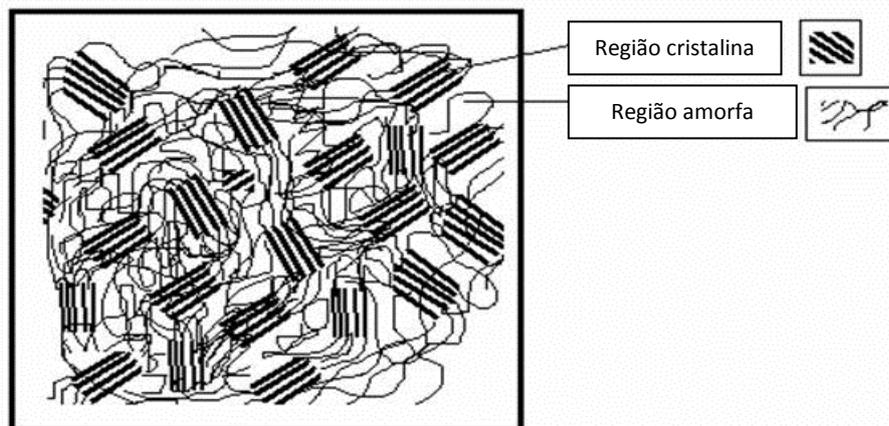
- 👉 **Massa molar:** Deve ser alta, para que o polímero possa originar fibras de maior extensão. O comprimento médio das moléculas da cadeia deve ser da ordem de 1000 \AA , ou maior, para que o polímero tenha resistência necessária para não romper durante o processamento.
- 👉 **Linearidade:** De maneira geral, somente polímeros, predominantemente, lineares (e com alto grau de simetria) podem formar regiões cristalinas em grandes quantidades. Um elevado percentual de cristalinidade permite uma maior interação entre as cadeias poliméricas, o que leva ao aumento da resistência da fibra;
- 👉 **Forças de interação interfibras:** Para que ocorra uma alta interação (*cross linking*) entre as fibras deve haver suficiente grau de união intermolecular,

intensificado com a presença de ligações do tipo pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals, ligações covalentes, ligações cruzadas e ou ligações iônicas;

👉 **Orientação:** As fibras são formadas por um elevado número de cadeias, e é primordial que as moléculas que as compõem, possuam (ou sejam forçadas) a ter um alto grau de orientação. Esta orientação é responsável pela fibra apresentar uma boa resistência à tração.

As macromoléculas poliméricas podem arranjar-se formando regiões amorfas ou cristalinas. Conforme pode ser visualizado na Figura 2.18, as regiões onde as moléculas estão dispostas de maneira regular são definidas como cristalinas. Entre as regiões ordenadas, há moléculas que estão dispostas de maneira aleatória e desorganizada, e estas são descritas como regiões amorfas [41].

Figura 2.18 - Estrutura das macromoléculas poliméricas formadas por uma combinação de regiões cristalinas e amorfas.



Fonte: V. B. Gupta e V. K. Kothari [41].

O grau de cristalinidade é a indicação da quantidade de regiões cristalinas em relação às regiões amorfas. A importância da cristalinidade, está no fato de influenciar propriedades da fibra, como por exemplo: dureza, módulo, tensão, rigidez, ponto de fusão, etc. Dessa forma, a cristalinidade do polímero é a propriedade chave no desenvolvimento de fibras de alto desempenho [42].

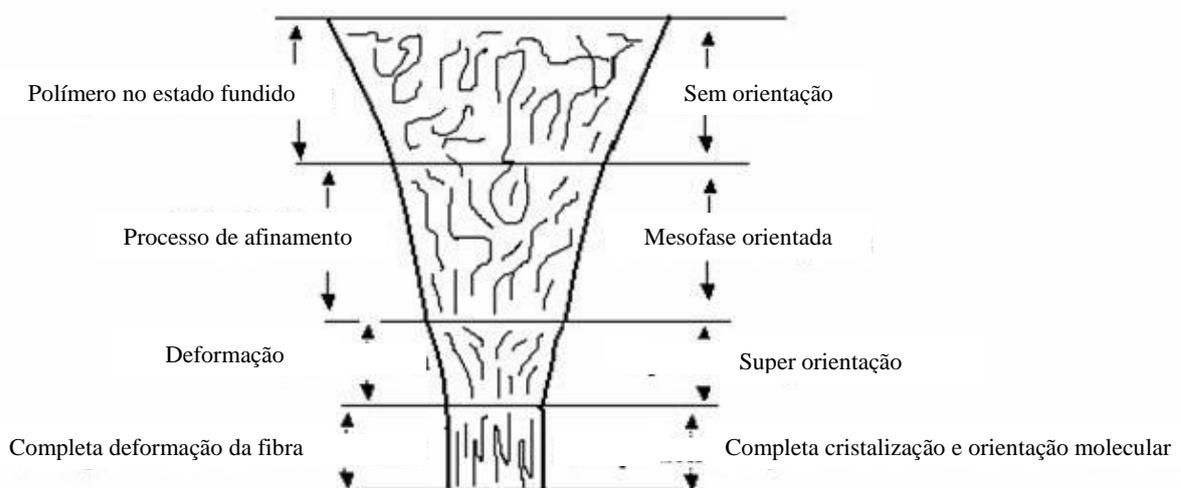
Para a fabricação das fibras, o polímero selecionado é extrudado através de fiação, por onde ocorre a orientação das moléculas. A orientação dependerá de diversos fatores, como a força de estiramento, velocidade da rosca, temperatura do material fundido, número de fiação,

entre outros [42]. Durante a saída das fieiras, os filamentos são solidificados ao entrar em contato com uma corrente de ar frio [43].

Na Figura 2.19 ilustra-se um diagrama esquemático, das etapas envolvidas no desenvolvimento da estrutura cristalina da fibra de PET, através do seu deslocamento por uma fieira. Este processo pode ser sumarizado em cinco etapas [42]:

- I) Inicialmente, o polímero se encontra em estado fundido e com as suas moléculas desorientadas;
- II) A partir de velocidades de estiramento entre 3000 – 4000 m/min, a tensão atinge níveis próximos a 1 N/mm². Neste ponto, o polímero fundido passa a sair do estado desorientado, ocorrendo uma redução do seu diâmetro.
- III) Com a continuidade do estiramento e com a diminuição do diâmetro, em um processo de afinamento do feixe, haverá a formação de uma mesofase orientada (fase intermediária entre um líquido e um sólido);
- IV) Seguida a mesofase, há uma deformação em forma de “pescoço” na linha extrudada, na qual o filamento atingirá a sua máxima redução de diâmetro, não sofrendo mais nenhuma alteração;
- V) Finalizada a deformação, há a completa cristalização e orientação das moléculas constituintes do polímero.

Figura 2.19 - Esquema de desenvolvimento da estrutura de fibras na linha de fiação a altas temperaturas.



Fonte: Adaptado de V. B. Gupta e V. K. Kothari [41].

2.2.2 Unidades de medidas de fibras e filamentos

Devido à dificuldade em determinar a seção transversal dos filamentos, cordões e feixes envolvidos na fabricação de cabos e tecidos, convencionou-se a utilização de unidades de medidas específicas para tal. Usualmente, em vez de área, utilizam-se como unidades de medida a densidade linear (também conhecida como título) e em vez de tensão de ruptura, a tenacidade [38].

A densidade linear, por definição do sistema direto de titulação, é a quantidade de massa por unidade de comprimento. Esta variável pode ser expressa em denier ou tex, sendo o decitex (submúltiplo da escala tex) a unidade mais usual. O denier foi baseado em um padrão natural, onde um único filamento de seda, com 9.000 m de comprimento pesava 1 grama. Esse padrão também é aceito para filamentos contínuos, como é o caso da viscose, náilon, poliéster, entre outros. As relações entre as unidades podem ser observadas na Tabela 2.2 [38, 44, 45].

Tabela 2.2 - Unidades utilizadas no sistema direto de titulação.

Escala	Sigla	Definição
Denier	den	Representa a massa em gramas do filamento ou de um feixe de filamentos em 9.000 m de comprimento.
Quilotex	ktex	Representa a massa em gramas do filamento ou de um feixe de filamentos em 1 m de comprimento.
Tex	tex	Representa a massa em gramas do filamento ou de um feixe de filamentos em 1.000 m de comprimento.
Decitex	dtex	Representa a massa em gramas do filamento ou de um feixe de filamentos em 10.000 m de comprimento.
Militex	mtex	Representa a massa em gramas do filamento ou de um feixe de filamentos em 100.000 m de comprimento.

Fonte: Adaptado de Gislaine de Sousa Pereira [46].

Diferentemente do sistema direto de determinação da densidade linear, no qual fixa-se o comprimento e mensura-se a massa, no sistema indireto de titulação (menos utilizado), fixa-se a massa dos filamentos e mede-se o comprimento. Este método possui unidades de medidas específicas, que são: o título inglês (para fios fiados em processos de fibra curta),

estabelecido pela quantidade de meadas de 840 jardas (768,1 m) para se obter 1 libra (453,6 g) de fio e o título métrico (para fios fiados em processo de fibra longa) estabelecido pela quantidade de meadas de 1.000 metros cada para se obter 1.000 gramas de fio. O título inglês é usualmente abreviado por Ne, enquanto que o título métrico é abreviado por Nm [46].

A conversão entre as unidades do sistema direto e indireto pode ser realizada utilizando-se as relações apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Conversão de unidades entre o sistema direto e indireto de titulação.

Unidades	Sistema direto				Sistema Indireto	
	ktex	Tex	dtex	denier	Nm	Ne
Ktex	1	$ktex \times 1000$	$ktex \times 10000$	$ktex \times 9000$	$\frac{1}{ktex}$	$\frac{0,59}{ktex}$
Tex	$\frac{tex}{1000}$	1	$tex \times 10$	$tex \times 9$	$\frac{1000}{tex}$	$\frac{590}{tex}$
Dtex	$\frac{dtex}{10000}$	$\frac{dtex}{10}$	1	$dtex \times 0,9$	$\frac{10000}{dtex}$	$\frac{5900}{dtex}$
Denier	$\frac{denier}{9000}$	$\frac{denier}{9}$	$\frac{denier}{1,1}$	1	$\frac{9000}{denier}$	$\frac{5320}{denier}$
Nm	$\frac{1}{Nm}$	$\frac{1000}{Nm}$	$\frac{10000}{Nm}$	$\frac{9000}{Nm}$	1	$Nm \times 0,59$
Ne	$\frac{0,59}{Ne}$	$\frac{590}{Ne}$	$\frac{5900}{Ne}$	$\frac{5320}{Ne}$	$Ne \times 1,69$	1

Fonte: Adaptado de Gislaïne de Sousa Pereira [46].

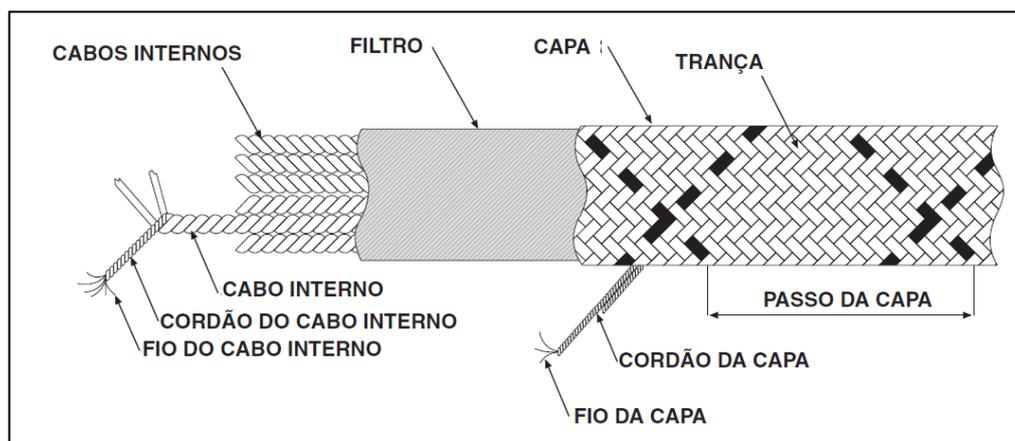
A tenacidade, por sua vez, é obtida dividindo-se a força de ruptura (determinada através de ensaios mecânicos) pelo título, desconsiderando-se, portanto a área do material avaliado. Usualmente as unidades de medidas utilizadas são o Denier (gf/den) ou o Tex (mN/tex) [47].

2.2.3 Construção de cabos poliméricos

Os constituintes do cabo de ancoragem polimérico são apresentados na Figura 2.20. Diferentemente dos cabos metálicos, os poliméricos apresentam um filtro (material filtrante, não tecido) que envolve o núcleo e os cabos internos, bloqueando partículas com dimensões superiores a 20 µm (outros valores podem ser acordados entre o comprador e o fabricante). A utilização do filtro ocorre porque dependendo do procedimento de instalação do sistema de

ancoragem, existe um risco potencial, de que a linha polimérica entre em contato com o solo marinho. Embora, isso não afete o desempenho do cabo em curto prazo, é possível que partículas do fundo do mar (como areia, organismos marinhos, entre outros) difundam para o interior do cabo, influenciando na resistência e durabilidade do mesmo. Isso ocorre, devido à natureza abrasiva que as partículas podem apresentar, principalmente, sobre carregamentos cíclicos ao qual o sistema esteja submetido [30, 48, 49].

Figura 2.20 - Constituintes do cabo de ancoragem polimérico.



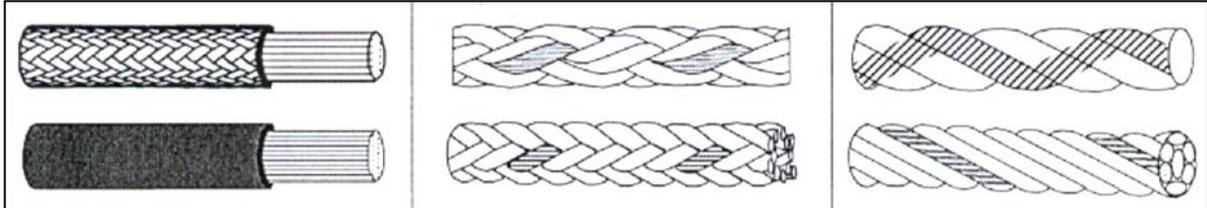
Fonte: Adaptado de BRIDON – Catálogo de Cabos de Fibra [50].

Assim como descrito no item 2.1.2.3 referente a linhas de ancoragem metálicas, existem basicamente três tipos de construções adotadas para cabos poliméricos (destacadas na Figura 2.21) [28]:

- I. **Paralela:** A interação entre os filamentos e/ou cordões é menor para este tipo de construção, o que a torna altamente eficiente do ponto de vista de resistência. Porém, manusear estes cabos pode ser difícil devido ao risco de desalinhamento das fibras;
- II. **Trançada:** Neste tipo de construção, metade dos cordões possuem uma orientação no sentido horário e a outra metade no sentido anti-horário. A interação entre os cordões é um ponto de contato, e isso gera uma livre rotação do cabo que prove excelentes características de manuseio. Entretanto, o ponto de contato influencia na fadiga e na resistência do cabo;
- III. **Laid:** Usualmente, o cabo fabricado com este tipo de construção possui todos os cordões orientados em uma única direção, introduzindo uma linha de contato entre os cordões. Isso proporciona uma excelente resistência à fadiga

por tensão e flexão. Contudo, esses cabos irão rotacionar quando sujeitos a carregamentos. Para evitar este problema, estes cabos devem ser utilizados em projetos em que não haja rotação envolvida.

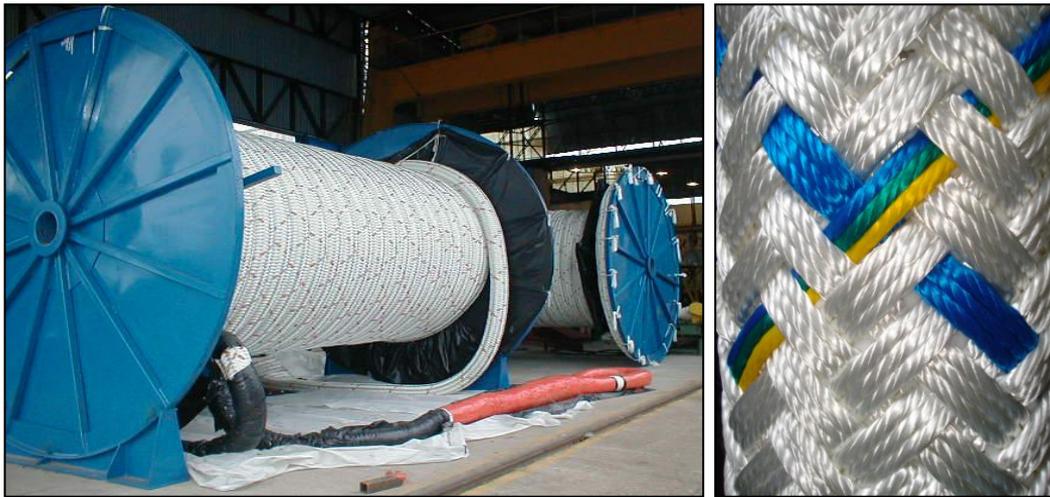
Figura 2.21 - Construções básicas de cabos poliméricos: (a) paralela, (b) trançada e (c) “laid”.



Fonte: Johan Wichers [28].

Na Figura 2.22 ilustra-se o cabo de ancoragem finalizado, já disposto no carretel para o seu devido transporte.

Figura 2.22 - Cabo de ancoragem finalizado e pronto para transporte.



Fonte: Lupatech CSL.

2.3 FABRICAÇÃO DO PET DE ALTO PESO MOLECULAR

O PET é um termoplástico, polar, linear, constituído por grupos aromáticos e éster carboxílico, atóxico e pouco reativo. Isto o torna resistente a ácidos fracos, álcalis fracos, óleos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, cetonas, alcoóis, glicóis e éteres. Para obtê-lo, usualmente são necessárias três etapas de fabricação: a pré-polimerização, a policondensação e a polimerização no estado sólido [51-53].

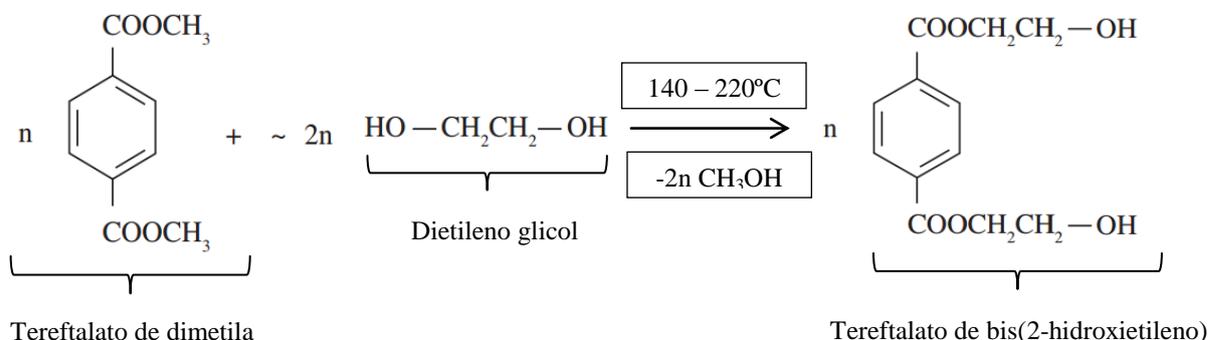
2.3.1 Pré-polimerização

Na pré-polimerização ocorre à fabricação do tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno), conhecido como BHET, monômero precursor do PET. O BHET, usualmente, pode ser fabricado seguindo duas rotas principais:

- Rota I: Transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com o dietileno glicol (EG);
- Rota II: Esterificação direta do ácido tereftálico (TPA) com o dietileno glicol;

Na rota I, Figura 2.23, as reações são conduzidas na presença de catalisador (acetato de zinco, por exemplo), em uma faixa de temperatura crescente, que pode variar de 140 a 220°C. Ao longo da reação, o metanol liberado é coletado em um receptor, permitindo estimar a reação de transesterificação do DMT. Quando finalizada a destilação do metanol, considera-se que a reação foi completada e o BHET é obtido com grau de polimerização entre 25 e 30 [52, 53].

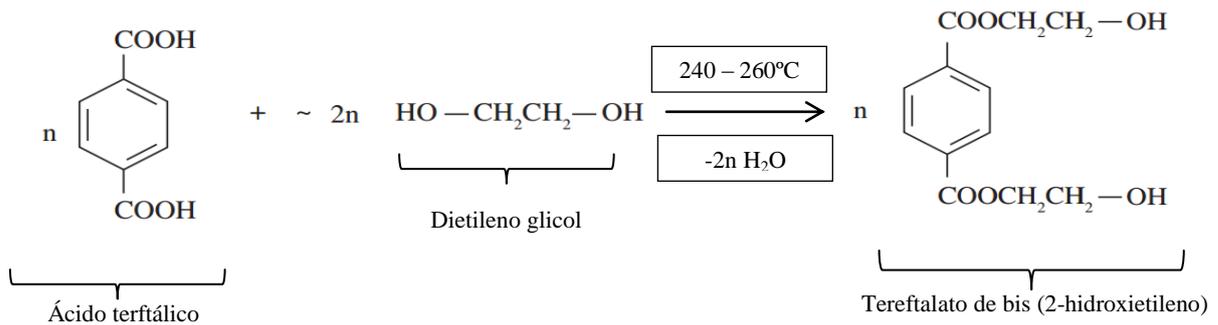
Figura 2.23 - Representação da reação de transesterificação do DMT com o EG (Rota I).



Fonte: Adaptado de Wanderson Romão [52].

No caso da Rota II, Figura 2.24, a reação de obtenção do BHET é heterogênea, auto catalítica (dispensa a utilização de catalisadores), realizada em uma faixa de temperatura que pode variar entre 240 e 260°C e pressões de 3 a 5 atm. Devido à dificuldade de solubilização do TPA no EG, é necessário trabalhar-se com excesso de EG, em temperaturas mais elevadas do que as aplicadas na rota de transesterificação, para ser possível alcançar a solubilidade desejada do TPA [52-54].

Figura 2.24 - Representação da reação de esterificação direta do TPA com o EG (Rota II).



Fonte: Adaptado de Wanderson Romão [52].

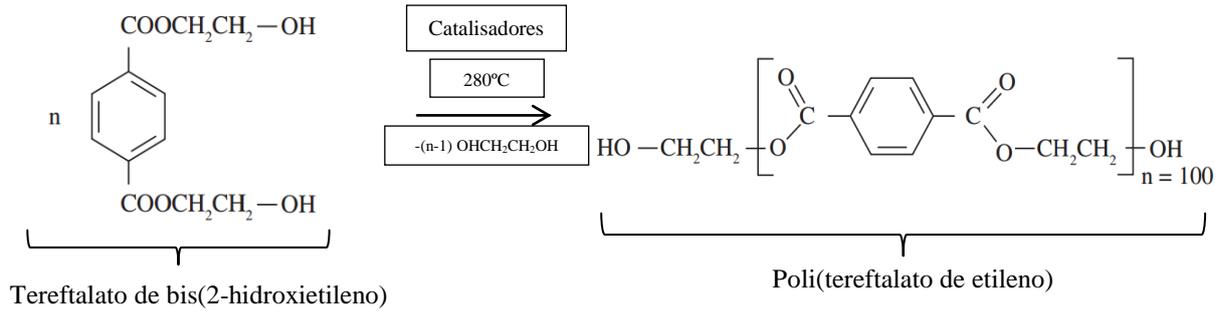
A rota II, atualmente, é a de maior utilização no mercado para obtenção do PET. Isso se deve ao desenvolvimento da técnica de cristalização fracionada, que permitiu a purificação do TPA, com grau de pureza de 99,9%. Nesta rota, baseada na síntese do TPA, consegue-se uma alta produtividade, com um menor consumo de catalisador, resultando em um polímero final de maior pureza. A maior produtividade se deve a maior produção de dietilenoglicol, que conduz ao aumento de conversões de BHET [51, 52, 54].

Por sua vez, a rota I apresenta como vantagens o fato das reações poderem ser realizadas em temperaturas mais baixas (140 a 200 °C) e em atmosfera de 1 atm. Porém, para essa rota, é necessária a utilização de catalisadores. Uma das maiores desvantagens se deve ao fato do teor de grupos carboxílicos serem mais baixos, e os grupos metílicos do próprio DMT não reagirem em sua maioria, permanecendo inativos durante a policondensação e a polimerização no estado sólido, implicando em taxas mais baixas de reação [51, 52, 54].

2.3.2 Policondensação

Nesta etapa, são utilizados os oligômeros obtidos na pré-polimerização e a reação tem a sua continuidade em temperaturas superiores, que podem chegar a 280°C. O EG deve ser removido continuamente (através de vácuo), para permitir o crescimento da cadeia, e, portanto, da massa molar do polímero. Ao final da policondensação são obtidos polímeros com grau de polimerização em torno de 100, com massa molar da ordem de 20.000 a 29.000 g/mol, que já podem ser utilizados para a fabricação de fibras têxteis. A representação da reação de policondensação para obtenção do PET é ilustrada na Figura 2.25 [52, 53].

Figura 2.25 – Representação da reação de policondensação do BHET para a obtenção do PET.



Fonte: Adaptado de Adaptado de Wanderson Romão [52].

Os fatores limitantes desta etapa são o aumento pronunciado da viscosidade do meio (que dificulta a difusão do EG e reduz a taxa efetiva de reação) e também o aumento da temperatura de reação (visando aumentar a massa molar do polímero). A elevação da temperatura gera um aumento de reações paralelas que induzem a degradação do polímero [51-53].

2.3.3 Polimerização no estado sólido

Para aplicações que requerem esforço mecânico elevado e propriedades reológicas mais nobres, como o caso das fibras utilizadas em cabos de ancoragem, é necessário realizar a etapa de policondensação no estado sólido. Esta etapa produz um aumento na massa molar do polímero, da cristalinidade, da viscosidade intrínseca e também do custo final da resina [55].

A polimerização em estado sólido ocorre em temperatura superior a de transição vítrea (~70 °C) e inferior a de fusão (~265 °C), por um período que pode variar entre 10 e 30 h. A temperatura usual encontra-se na faixa de 200 a 240 °C, para garantia de mobilidade suficiente das cadeias poliméricas, para que estas possam reagir [51-53]. Porém, Inicialmente, os grãos de PET são aquecidos, a uma temperatura de 160 a 170°C, para promover a cristalização parcial e a secagem dos mesmos [55].

O aspecto principal dessa etapa, é o aumento do grau de cristalinidade do material, em um intervalo de tempo curto, sob alto vácuo ou com um sistema de atmosfera inerte sob agitação, evitando assim o processo de sinterização, no qual as partículas começam a aderir umas as outras. O alto vácuo é importante, porque permite que subprodutos formados durante a reação de policondensação (que é reversível) sejam removidos, permitindo o crescimento da cadeia [51].

2.4 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

A degradação pode ser descrita como sendo um processo irreversível, que leva a uma alteração significativa na estrutura do material, sendo caracterizada tipicamente pela alteração nas suas propriedades. Para alguns pesquisadores, quando aplicado a sistemas poliméricos convencionais, o conceito de degradação é mais amplo e pode também abranger efeitos físicos, químicos, mecânicos, radioativos e/ou bioquímicos que conduzirão à perda de função do produto polimérico [56].

A degradação ocorre devido a mudanças na cadeia principal e nos grupos laterais do polímero, que afetam não somente a composição química do mesmo, mas também, propriedades mecânicas e físicas como a coloração, cristalinidade, flexibilidade, resistência, reticulação, ramificação, aspecto físico, ente outros [56].

Nos subitens a seguir são descritos os principais mecanismos de degradação ao qual o poliéster está sujeito.

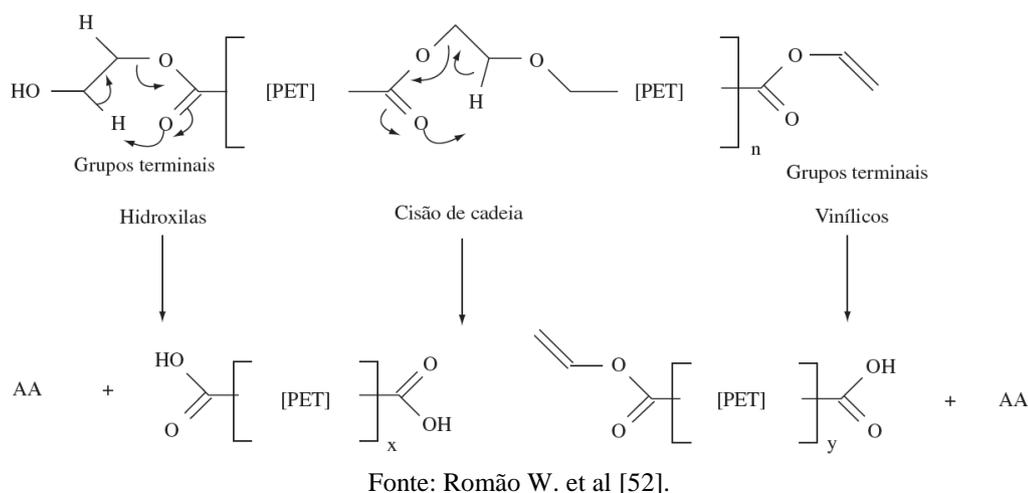
2.4.1 Degradação termomecânica - PET

A degradação termomecânica ocorre durante o processamento do polímero, quando este é aquecido e submetido ao cisalhamento. No caso do PET, a degradação pode ser influenciada pelo tipo de co-monômero, associado ao cisalhamento, calor, oxigênio, resíduo de catalisador, subprodutos, etc.

Na Figura 2.26 é demonstrada um dos tipos de reação de degradação para o PET, no qual as reações de cisão β conduzem a formação de grupos terminais vinílicos e carboxílicos. Como a temperatura de processamento, usualmente é superior à temperatura de fusão do PET (~280 °C), as degradações térmicas podem ocorrer pela eliminação dos grupos terminais lábeis (hidroxílicos e vinílicos) [52].

Sob atmosfera inerte e a altas temperaturas (270-370 °C) ocorre à perda dos grupos finais hidroxílicos e vinílicos, levando à formação de compostos de baixa massa molar, como o acetaldeído. Existem, basicamente, três rotas distintas para formação de acetaldeído: a partir de grupos hidroxila terminais, de grupos vinílicos terminais e de reações de quebra da cadeia principal, gerando acetaldeído via formação de novos grupos vinílicos terminais, conforme ilustrado na Figura 2.26 [52].

Figura 2.26 – Degradação termomecânica do PET: AA refere-se ao acetaldeído, sendo x e y < n.



No caso da polimerização em estado sólido, por exemplo, a temperatura ideal para a realização da reação varia entre 200 e 240 °C. Segundo estudos realizados, uma redução da temperatura de 285°C para 230°C diminui a taxa de policondensação seis vezes em magnitude, por outro lado, a taxa de degradação de grupos decai aproximadamente 40 vezes [51,52].

2.4.2 Degradação termo-oxidativa

Este tipo de degradação ocorre quando o polímero encontra-se na presença de calor e oxigênio, resultando na formação de grupos cromóforos, os quais são responsáveis por variações de cor. No caso do PET, este pode apresentar uma coloração amarela escura até um tom amarronzado, conforme o tempo de aquecimento do polímero [52].

De maneira simplificada a degradação termo-oxidativa pode ser descrita como a reação em cadeia de radicais livres. O mecanismo de reação engloba reações de iniciação (onde ocorre a formação de radicais livres), reações de propagação (consistem na geração de hidroperóxidos) e reações de terminação (onde os radicais livres formados são eliminados do sistema) [57].

Usualmente, este tipo de degradação manifesta-se na região amorfa do polímero, uma vez que, a fase cristalina funciona como uma barreira para o oxigênio, dificultando a sua permeabilidade, e, portanto, seu efeito na degradação [57].

2.4.3 Degradação Fotoquímica - PET

A degradação fotoquímica, também descrita como fotodegradação, ocorre quando o polímero é exposto à luz solar. A radiação ultravioleta, proveniente do sol, usualmente, é o componente do espectro eletromagnético que conduz ao início das reações em grupos fotossensíveis, podendo levar a quebra de cadeias moleculares, induzindo a degradação do polímero [58].

As reações fotoquímicas ocorrem através de uma molécula ou espécie química que se encontre em estado eletrônico excitado. Este estado pode ser obtido pela absorção de luz nas faixas de comprimento de onda que variam do ultravioleta (270 a 370 nm) ao visível (370 a 700 nm) ou pela energia liberada nas ligações químicas. A luz do sol após ser filtrada pela atmosfera (através da camada de ozônio, da camada de ar úmido, e dos gases que estão presentes na atmosfera terrestre), atinge a superfície do planeta Terra com uma faixa de comprimento que vai de 700 a 400 nm, ou seja, esta pode alterar o estado eletrônico do polímero [59].

O PET absorve luz abaixo de 340 nm, ou seja, dentro do intervalo de absorção do ultravioleta, dessa forma esta sujeito a fotodegradação. Os grupos químicos mais comumente responsáveis pela absorção de luz no espectro solar são: as ligações duplas conjugadas (C=C), os anéis aromáticos (C₆H₅) e as carbonilas (C=O) [59].

2.4.4 Hidrólise - PET

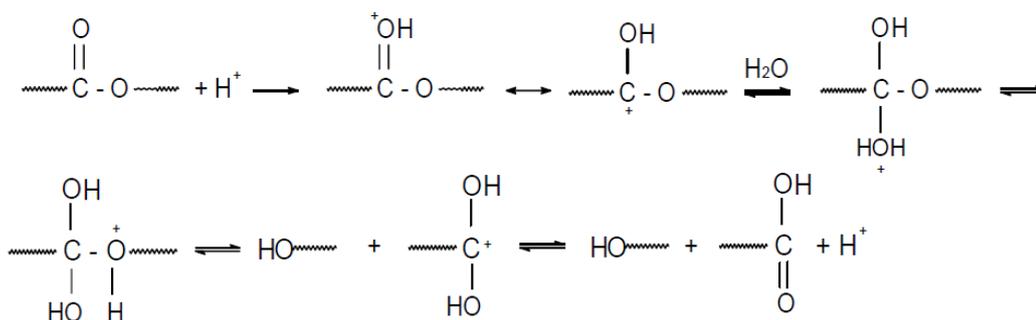
A hidrólise pode ser definida como a reação de uma molécula de água, com um determinado grupo químico, onde ocorre a quebra de ligações químicas, e a adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes. Esta reação pode ser provocada por ação enzimática ou por processo químico convencional, podendo ser catalisada por uma série de fatores, tais como: pH, temperatura, cátions, nucleófilos e a umidade [59, 60].

O PET é relativamente resistente à água, devido à presença de anéis aromáticos na cadeia principal e ao rígido empacotamento de suas cadeias, que pode propiciar um elevado percentual de regiões cristalinas, inacessíveis à água. Entretanto, para temperaturas superiores a da T_g do polímero, a suscetibilidade a hidrólise é intensificada [60]. Acima de 180 °C, as moléculas de água promovem um ataque mais intenso nas ligações de éster, formando moléculas de baixa massa molar, como por exemplo, o ácido carboxílico. Os ácidos formados

catalisam novas reações de hidrólise, tornando o processo de degradação sequencial, se não controlado devidamente [58].

Usualmente, a hidrólise do PET é classificada de acordo com o pH do meio em que o polímero se encontra: ácido, neutro e básico. No caso da hidrólise em meio ácido (representada na Figura 2.27), assim como em meio neutro, o início da reação ocorre pela desestabilização da carbonila do grupo éster, por meio do íon hidrogênio (H^+) [61].

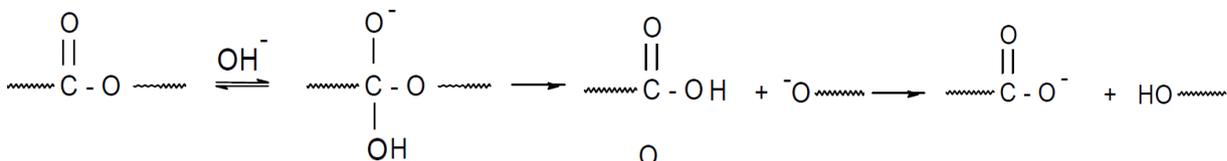
Figura 2.27 - Representação da hidrólise ácida e neutra.



Fonte: Alexandre Pereira [60].

Em meio alcalino, a ausência de íons hidrogênio para desestabilizar a carbonila é compensada pela presença de um reagente mais nucleófilo, normalmente um hidróxido (OH^-), ao invés da água. O cátion da base, mais forte que os poucos íons hidrogênio gerados pela ionização da água, completa a reação. Dessa forma, na hidrólise básica não é regra, como na hidrólise ácida e neutra, a formação de quantidades iguais de finais carboxílicos e hidroxílicos, podendo gerar, no limite da degradação, um sal do ácido tereftálico [61].

Figura 2.28 - Representação da hidrólise básica.



Fonte: Adaptado Alexandre Pereira [60].

2.5 FALHAS EM CABOS POLIMÉRICOS

A seguir são descritos os tipos mais comuns de falhas esperadas para linhas de ancoragem poliméricas, em especial, as construídas em poliéster [62, 63]:

- a) **Hidrólise:** Como descrito anteriormente, o PET é hidrofóbico. Porém existem evidências da perda de resistência do polímero, devido o efeito da hidrólise. Este tipo de degradação torna as fibras de poliéster, com o passar do tempo, mais frágeis e isto causa a redução da resistência do cabo de ancoragem. O efeito da hidrólise nas fibras de poliéster, relacionando: tempo, temperatura e carga de ruptura (BL – *Breaking load*) é descrito na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Efeito da temperatura na carga de ruptura das fibras de poliéster.

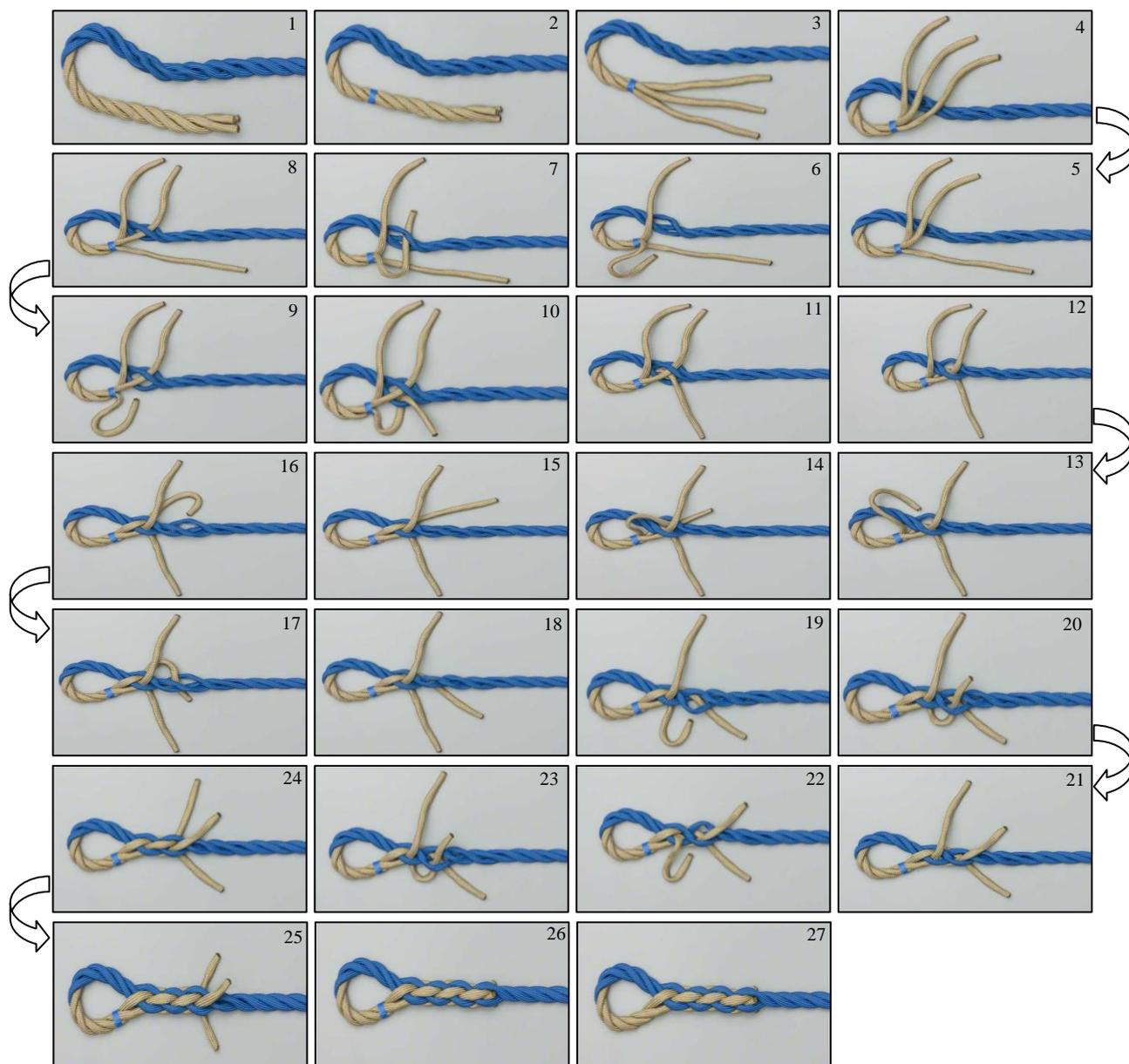
Temperatura (°C)	Tempo para a resistência decrescer até:		
	90% BL	70% BL	50% BL
0	6310 anos	25119 anos	63096 anos
20	200 anos	794 anos	1995 anos
40	10 anos	50 anos	100 anos
60	290 dias	3 anos	9 anos
80	29 dias	145 dias	258 dias
100	3 dias	18 dias	46 dias

Fonte: Adaptado de EQE International [63].

- b) **Ruptura por creep:** *Creep* é o fenômeno no qual, o material desenvolve deformação adicional ao longo do tempo. A ruptura por *creep* ocorre quando o material falha, devido ao alongamento contínuo ou deformação acumulada, sendo os fatores principais para isto, a temperatura e a carga aplicada. Para cabos de poliéster, este tipo de falha pode ocorrer para altos carregamentos cíclicos (usualmente, acima de 60 a 70% da carga de ruptura nominal). Dessa forma um fator de segurança 2 é adotado, durante o projeto de desenvolvimento do cabo, para garantir que não ocorra falha por *creep*, ou seja, a carga máxima suportada pelo cabo deve ser de 50% da carga de ruptura nominal.

- c) **Deslizamento de emenda:** A emenda é uma maneira simples e limpa de adicionar um laço na extremidade da linha. Esse método é o preferido para terminação dos cabos de ancoragem [64]. A emenda é realizada manualmente e depende, em grande parte, da habilidade de quem executa essa etapa, conforme ilustrado de maneira simplificada na Figura 2.29. Usualmente, problemas de deslizamento da emenda ocorrem por falhas na execução do projeto proposto.

Figura 2.29- Ilustração da criação de emenda em linha polimérica.



Fonte: Adaptado de Animated Knots by Drog [65].

- d) **Abrasão na terminação:** Normalmente, a falha ocorre devido à abrasão externa do laço com o pino. Porém, esta pode ser evitada utilizando-se proteção adequada na terminação, conforme ilustrado na Figura 2.30.

Figura 2.30 - Ilustração da terminação e do pino.



Fonte: Knotical Marine Lines [66].

- e) **Fadiga por abrasão devido a partículas presentes no interior do corpo do cabo:** Como mencionado anteriormente, durante a instalação do cabo, parte deste entra em contato o solo marinho. Isto pode permitir a penetração de pequenas partículas abrasivas (tais como sais, sílica, entre outros) para o interior do cabo, que podem provocar desgaste ou criar rachaduras nas fibras, que com o passar do tempo, reduzem a vida útil do cabo. Porém, a entrada de partículas pode ser evitada utilizando-se um filtro (material filtrante, não tecido) que envolve o núcleo e os cabos internos, bloqueando partículas com dimensões superiores a 20 μm .
- f) **Exposição à luz ultravioleta:** Este tipo de degradação ocorre quando o cabo se encontra sobre a superfície da água exposto ao sol por períodos prolongados. Na prática, isso deve ocorrer por pouco tempo, pois após a instalação o cabo fica completamente submerso e sem contato com a radiação do sol.
- g) **Danos na instalação:** Este tipo de falha, pouco comum, pode ocorrer durante o manuseio e instalação dos cabos. Por isso, é importante executar etapas de inspeção antes e após a instalação dos cabos.
- h) **Danos por mordida de peixe:** Este tipo de falha inusitada ocorre mais usualmente em profundidades superiores a 2000 metros e em linhas de menor

diâmetro (de 2 a 4 cm). Contudo, é pouco provável a ocorrência desta, em cabos de diâmetro maior.

- i) **Fadiga por compressão axial:** Também conhecida como fadiga por flambagem, ocorre quando as fibras do cabo estão sujeitas a repetitivos carregamentos de compressão-tensão. Este tipo de fadiga é bastante severo, e em alguns casos, as fibras podem se tornar emaranhadas e torcidas, levando a uma redução gradativa da capacidade de suportar carregamento de tensões.
- j) **Sobreaquecimento interno:** Este tipo de falha pode ocorrer, quando o calor é suficiente para levar a fusão de algumas fibras. Essas fibras fundidas deixam de suportar os esforços, transferindo o carregamento para as fibras adjacentes, levando, eventualmente, a falha do cabo. O sobreaquecimento se torna mais efetivo, quando o diâmetro da linha trona-se maior. Isso porque, a capacidade do cabo de dissipar calor aumenta proporcionalmente com o raio, enquanto a capacidade de gerar calor aumenta proporcionalmente ao quadrado do raio. Outra consequência do aumento da temperatura, é que esta pode levar a outros modos de falha, como *creep* e hidrólise.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as amostras avaliadas neste trabalho, a identificação das mesmas, os ensaios realizados para caracterização do material e as normas utilizadas para tal.

3.1 MATERIAIS

Para a caracterização do polímero foram avaliados filamentos e/ou cordões de cabos internos constituintes do cabo de ancoragem (Figura 2.20), em quatro condições distintas:

- **Condição I:** Filamentos de fibras virgens, coletados antes de serem utilizados no processo produtivo, para a fabricação de cabos de ancoragem;
- **Condição II:** Nesta condição, os filamentos obtidos foram coletados (em uma região não especificada) de uma amostra de cabo de ancoragem, (com aproximadamente 15 metros de extensão), ensaiado mecanicamente para determinação da tensão mínima de ruptura. O ensaio que leva a ruptura do cabo é realizado rotineiramente para validação e conhecimento das propriedades mecânicas do mesmo, permitindo a comercialização deste, se os valores atenderem o especificado em projeto;
- **Condição III:** Filamentos e cordões retirados de cabo de ancoragem, utilizado em uma FPSO, localizada na Bacia de Campos, em uma região com lâmina d'água de 1080 metros. O cabo permaneceu imerso pelo período de 3,5 anos;
- **Condição IV:** Filamentos e cordões retirados de cabo de ancoragem, utilizado em uma FPSO, localizada na Bacia de Campos, em uma região com lâmina d'água de 1240 metros. O cabo permaneceu imerso pelo período de 7,0 anos;

Os filamentos de fibras virgens (condição I) e os filamentos provindos de um cabo de ancoragem ensaiado mecanicamente (condição II) foram fornecidos pela empresa Lupatech CSL², localizadas em São Leopoldo – Rio Grande do Sul. Já os filamentos retirados de cabos ancorados, pelo período de 3,5 e 7,0 anos (condição III e IV, respectivamente), foram cedidos por uma empresa brasileira de exploração e produção de petróleo.

² Lupatech CSL: <http://www.lupatech.com.br/lupatech/flow-control/lupatech-csl/institucional>

Para facilitar a discussão dos resultados, as amostras foram identificadas conforme descrito na Tabela 3.1. Logo, quando ler-se FVI, esta sigla se refere a amostras de Condição I. Da mesma maneira, quando ler-se FEM, faz-se referencia a amostras de condição II. O mesmo raciocínio é válido para as demais amostras.

Tabela 3.1 - Identificação das amostras analisadas.

Condição	Descrição	Sigla	Fornecedor
I	Filamentos e cordões de fibra virgem	FVI	Lupatech CSL
II	Filamentos e cordões de cabo ensaiado mecanicamente para controle de qualidade	FEM	Lupatech CSL
III	Filamentos e cordões providos de cabo de ancoragem submerso por 3,5 anos	F3,5	Confidencial
IV	Filamentos e cordões providos de cabo de ancoragem submerso por 7,0 anos	F7,0	Confidencial

Infelizmente, no recebimento das amostras não foi possível determinar o tipo de torção e construção, aos quais as amostras FEM, F3,5 e F7,0 estavam sujeitas.

3.2 MÉTODOS

Os filamentos e/ou cordões, descritos na Tabela 3.1, foram avaliados quanto as suas propriedades térmicas, mecânicas, físicas, morfológicas, químicas e reológicas. A descrição dos equipamentos e ensaios executados para caracterização das amostras é apresentada a seguir.

3.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Esta técnica foi utilizada para avaliar as transições térmicas sofridas pelas amostras analisadas. Os ensaios foram realizados empregando-se um calorímetro diferencial de varredura, da marca Shimadzu, modelo DSC-60.

Para cada amostra avaliada, foram realizados dois aquecimentos, com taxa constante de 10 °C/min, numa rampa de aquecimento de 25°C, até a temperatura de 300 °C, em atmosfera inerte, com vazão de nitrogênio de 50 ml/min.

O grau de cristalinidade das amostras foi avaliado utilizando-se a Equação (3-1). Onde, X_c refere-se ao percentual de cristalinidade, ΔH_f a entalpia de fusão e ΔH_f° à entalpia

de fusão do polímero 100% cristalino. No caso do PET, de acordo com a literatura, ΔH_f° equivale a 140 J/g [67].

$$\%Xc = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} X100 \quad (3-1)$$

3.2.2 Termogravimetria (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas com o intuito de verificar a estabilidade térmica e o percentual de matéria orgânica (ensaio sob atmosfera inerte – N₂) e inorgânica e/ou inerte (ensaio sob atmosfera oxidante – ar sintético) presentes nas amostras. O equipamento utilizado foi uma balança termogravimétrica da marca Shimadzu, modelo TGA – 50H.

Os parâmetros de análise utilizados foram: taxa de aquecimento constante de 20 °C/min, com rampa de aquecimento, a partir da temperatura ambiente, até a temperatura de 800 °C, em atmosfera inerte e oxidante, com vazão de gás de 50 ml/min.

3.2.3 Densidade Linear

A densidade linear das amostras foi avaliada de acordo com a norma ASTM D 1577-01 – Opção A (*Standard Test Methods for Linear Density of Textiles Fibers*). Para mensurar o comprimento das fibras foi utilizado um paquímetro analógico Mitutoyo, com escala de 0 a 600 mm e resolução de 0,02 mm. As amostras foram pesadas em uma balança analítica Shimadzu, com precisão de 0,001 g.

Para o cálculo da densidade linear foram utilizadas as Equações (3-2) e (3-3), descritas pela ASTM D1577-01:

$$T_d = 10000 \frac{W}{LN} \quad (3-2)$$

$$D = 9000 \frac{W}{LN} \quad (3-3)$$

Onde:

T_d= Densidade linear média (dtex),

D = Densidade linear média (denier)

- W = Massa do feixe de amostra (mg),
L = Comprimento do feixe de amostra (mm), e
N = Número de fibras em um feixe de amostra.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e o diâmetro das fibras foram avaliados através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550, operado no modo de detecção de elétrons secundários (ES). Por se tratarem de amostras não condutoras, as mesmas foram metalizadas com ouro em metalizador da marca Shimadzu, modelo IC-50, com capacidade de 2,2 kV.

3.2.5 Ensaio mecânicos – Tração

Os ensaios de tração dos cordões de cabos internos foram realizados através de uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca Shimadzu, modelo AG – IS 100 kN, equipada com uma célula de carga com capacidade máxima de 20 kN. As amostras foram testadas utilizando-se um dispositivo específico para este tipo de ensaio, apresentado na Figura 3.1.

Para a execução dos ensaios foram seguidos os procedimentos descritos na ASTM D885 (*Standard Test Methods for Tire Cords, Tire Cord Fabrics and Industrial Filament Yarns Made from Manufactured Organic-Base Fibres*). A distância entre as duas garras do dispositivo foi mantida constante, e igual a 250 mm, para todas as amostras avaliadas. A velocidade de deslocamento do apoio superior adotada foi de 250 mm/min [68].

Para os grupos de amostras FEM, F3,5 e F7,0 foram realizados 13 ensaios para o rompimento de cordões de cabos internos. Para o grupo de FIV, também, foram rompidos 13 corpos-de-prova, porém, três dos ensaios foram descartados por erro experimental.

Como resultado dos ensaios de tração, além da força máxima de ruptura e do alongamento dos cordões, pode-se calcular o valor médio do módulo inicial e da tenacidade dos filamentos.

Figura 3.1 - Dispositivo de teste utilizado para ensaio de tração dos cordões.



Para determinar o valor do módulo inicial foi utilizado o procedimento descrito na norma técnica ASTM D 885 [68]. Para cada cordão ensaiado, avaliou-se a curva de força *versus* alongamento (apresentada nos anexos), onde determinou-se a força necessária para produzir um alongamento de 10%. Determinada a força, utilizou-se a equação (3-4) para o cálculo do módulo inicial.

$$M_{in} = \frac{10^4 F_{10n}}{LD_t} \quad (3-4)$$

onde,

M_{in} = Módulo inicial (mN/tex);

F_{10n} = Força para um alongamento de 10 % (N);

LD_t = Densidade linear nominal (tex).

Para o cálculo da tenacidade seguiu-se, também, os procedimentos descritos na ASTM D 885, utilizando-se a equação (3-5) [68]:

$$BT_n = (BF_n) \times \frac{1000}{LD_t} \quad (3-5)$$

onde:

BT_n = Tenacidade de ruptura (mN/tex);

BF_n = Força média de ruptura (N);

LD_t = Densidade linear média (tex)

3.2.5.1 Análise t de student

A análise estatística t de student é um estudo transversal, que foi utilizado para validar os resultados das propriedades mecânicas medidas, comparando dois grupos de amostras independentes (não pareadas). Para isso, avaliou-se os resultados comparativos das propriedades da FIV com a FEM, da FIV com a F3,5 e da FIV com a F7,0.

A análise t de student é o teste de hipóteses mais utilizado para avaliar a diferença entre as médias de dois grupos, sendo que não é necessário que as duas amostras possuam o mesmo tamanho, nem as mesmas variâncias. Para se realizar o teste t de student seguiram-se, de maneira simplificada, quatro etapas:

1ª Etapa: Definição da hipótese nula (H_0) e da hipótese alternativa (H_1). Geralmente a hipótese alternativa representa a suposição que o pesquisador quer provar, sendo a hipótese nula formulada com o exposto propósito de ser rejeitada. Rejeitando-se H_0 , a hipótese alternativa terá de ser aceita, conseguindo então, o pesquisador provar o que queria.

Para a análise das propriedades mecânicas estipulou-se as seguintes hipóteses:

- $H_1 =$ **Existe** uma diferença significativa entre as **médias** das amostras avaliadas;
- $H_0 =$ **Não existe** uma diferença significativa entre as **médias** das amostras avaliadas.

2ª Etapa: Análise para verificar se a distribuição dos dados ocorria de maneira normal, sendo que nos casos em que a distribuição foi constatada como sendo anormal, o teste t de student não pode ser realizado. A distribuição normal ou Gaussiana apresenta uma forma semelhante a uma curva de sino quando os dados contínuos estão dispostos em uma curva de distribuição. Na distribuição Gaussiana pode ser visto que os dados se concentram em torno de uma média, e se dispersam simetricamente, a partir desse ponto central. Quando a curva de distribuição dos dados não apresenta uma forma de sino é chamada de assimétrica, anormal ou de livre distribuição [69].

Para avaliar a normalidade da distribuição dos dados, o software utilizado para executar o teste t de student, também realizou o teste de Shapiro Wilk (indicado para amostras com menos de 30 elementos). Neste teste, tem-se as seguintes considerações:

- Se $P\text{-valor} \geq \alpha$, aceita-se $H_0 =$ Os dados provem de uma distribuição normal.
- Se $P\text{-valor} < \alpha$, aceita-se $H_1 =$ os dados não proveem de uma distribuição normal.

Na avaliação das propriedades mecânicas, o teste t de student é realizado com um intervalo de confiança de 95%. Este intervalo é uma faixa de possíveis valores, em torno da média amostral, e a probabilidade de que esta faixa, realmente, contenha o valor da população. O Intervalo de confiança terá certa probabilidade, chamada de nível de confiança (simbolizada por $1 - \alpha$) de conter a média da população. O símbolo α refere-se ao nível de significância, ou seja, a probabilidade de erro. Dessa forma, se o intervalo de confiança é de 95%, α será igual a 0,05 (5%) [70].

Sendo assim, se o P-valor for maior que 0,05, tem-se que a distribuição dos pontos é normal (aceita-se H_0) e que portanto, pode ser realizada a análise t de student.

3ª Etapa: Avaliação para verificar se as variâncias dos dois grupos de amostras eram iguais ou diferentes. Para isso o software utilizado para executar o teste t de student, realizou também o Teste de Levene, indicado para avaliar a igualdade entre as variâncias. Similar ao teste de Shapiro Wilk, o teste de Levene tem as seguintes considerações:

- Se P-valor $\geq \alpha$, aceita-se H_0 = As variâncias são iguais.
- Se P-valor $< \alpha$, aceita-se H_1 = As variâncias são diferentes.

Dessa forma, se o P-valor for maior que 0,05, tem-se que as variâncias entre as duas amostras são iguais. A importância de avaliar-se a variância está no fato de utilizar-se equações distintas para determinar os valores de t, que indicarão se a hipótese H_1 ou H_0 será aceita (1ª etapa).

4ª Etapa: Realização do teste t de student, onde avalia-se, se o P-valor será maior ou menor que α , indicando se H_1 será aceita ou rejeitada (médias diferentes).

Para a execução do teste de normalidade (Shapiro Wilk), avaliação da igualdade das variâncias (Teste de Levene) e para a execução do teste t de student, utilizou-se o software IBM SPSS Statistics. Os resultados informados pelo software são apresentados de maneira detalhada nos anexos deste trabalho.

3.2.6 Ensaios Colorimétricos e Óticos

Algumas das propriedades óticas e colorimétricas das amostras (como cor, brilho e opacidade) foram avaliadas através de um espectrofotômetro BYK Spectroguide. A análise de brilho foi realizada com feixe de 60° , sobre um padrão branco com $L= 95,14$; $a = -1,01$ e $b =$

0,73. Os resultados obtidos, pelo equipamento são apresentados de acordo com o sistema de cor CIELAB, constituído por três eixos, descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Identificação do sistema de cor CIELAB.

Eixo	Intervalo	Identificação
L*	0	Preto
	100	Branco
a*	-a	Verde
	+a	Vermelho
b*	-b	Azul
	+b	Amarelo

As análises de brilho foram realizadas seguindo os procedimentos descritos na ASTM D-2457 (*Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics*), as de transparência a ASTM D-1746 (*Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting*) e as de opacidade seguindo a norma ASTM D-1003 (*Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics*) [71-73].

Os resultados apresentados pelo equipamento são mostrados como uma variação representada por Δ . O símbolo Δ indica que a coloração da amostra analisada foi comparada com uma amostra padrão, e os resultados podem então ser interpretados da seguinte maneira:

- ❖ Se $\Delta a^* > 0$, a amostra é mais avermelhada que o padrão, ou mais esverdeada se $\Delta a^* < 0$;
- ❖ Se $\Delta b^* > 0$, a amostra é mais amarelada que o padrão, ou mais azulada se $\Delta b^* < 0$;
- ❖ Se $\Delta L = 0$ a amostra é preta;
- ❖ Se $\Delta L = 100$ a amostra é branca.

3.2.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com o intuito de avaliar qualitativamente o polímero constituinte das fibras, foram realizadas análises através da técnica de espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os ensaios foram executados através de um espectrômetro de marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700.

Devido às características e dimensões das amostras, utilizou-se para as análises um dispositivo de ATR (*Attenuated Total Reflection*), que permite analisar a superfície das

amostras através da reflexão dos raios de infravermelho. Foram realizados ensaios na região do infravermelho médio, compreendida entre os números de onda 4000 e 400 cm^{-1} .

3.2.8 Viscosimetria

A viscosidade intrínseca das amostras foi determinada através da utilização de um viscosímetro capilar de Ostwald, número 150, apresentado na Figura 3.2. Para a execução dos ensaios utilizou-se os procedimentos descritos na ASTM D-4603 (*Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly (Ethylene Terephthalate) - PET - by Glass Capillary Viscometer*) [74].

Figura 3.2 - Viscosímetro de Ostwald utilizado para determinação da viscosidade intrínseca.



Para promover a dissolução do polímero, o mesmo foi submerso em uma solução de fenol e 1,1,2,2-tetracloroetano (na proporção de 60/40, respectivamente). O polímero e a solução foram agitados mecanicamente, (45 minutos), em uma temperatura de 110°C, até que se desse a total dissolução do PET.

Após o resfriamento, uma alíquota de cada amostra dissolvida foi colocada no viscosímetro de Ostwald. Para controle e confiabilidade dos resultados obtidos, o viscosímetro foi imerso em um banho com controle de temperatura, onde está foi mantida a 30°C. Aguardou-se o período de homogeneização da temperatura do banho e da amostra a ser avaliada (10 minutos) e procedeu-se com a execução dos ensaios. Para cada grupo de amostras avaliadas foram realizadas três análises.

A viscosidade intrínseca pode ser obtida utilizando-se a equação de Billimeyer (3-6) [74, 75].

$$[\eta] = \frac{0,25 \{(\eta_{rel} - 1) + 3 \ln \eta_{rel}\}}{c} \quad (3-6)$$

Onde,

η = Viscosidade intrínseca (dL/g);

η_{rel} = Viscosidade relativa = t/t_0 ;

c = Concentração da solução contendo o polímero (g/dL);

t = Tempo médio de fluxo da solução (s);

t_0 = Tempo médio de fluxo do solvente (s).

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nos subitens a seguir são apresentados os resultados referentes às propriedades térmicas, físicas, mecânicas, óticas, químicas e reológicas das amostras avaliadas.

4.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS

As propriedades térmicas das amostras como perda de massa, cristalinidade e entalpia de fusão, foram avaliadas através dos ensaios de calorimetria diferencial de varredura e análises termogravimétricas.

4.1.1 Análise por DSC

Na análise por Calorimetria Exploratória Diferencial, a diferença de energia fornecida a uma amostra e a um material de referência (neste trabalho, o elemento índio), quando estes são submetidos a uma programação controlada de temperatura, é quantificada. A partir desta técnica é possível observar a temperatura de fusão e cristalização do material, bem como as suas respectivas entalpias [76].

Os resultados obtidos por são apresentados na Tabela 4.1 e os parâmetros utilizados para a execução dos ensaios estão descritos no item 3.2.1 . Os gráficos que deram origem aos dados apresentados podem ser visualizados nos anexos deste trabalho.

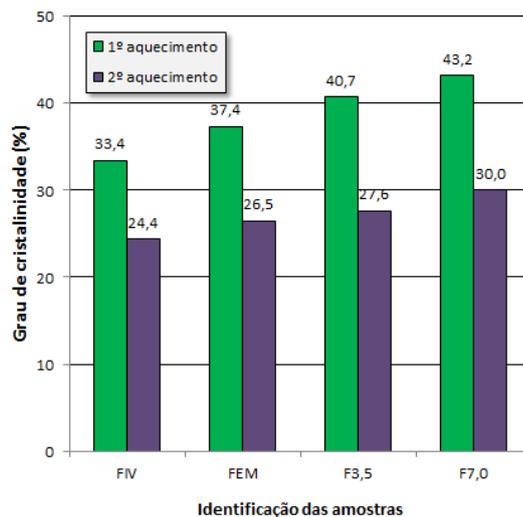
Tabela 4.1 - Resultados das análises realizadas via DSC.

Amostra	Identificação da origem da fibra	1º aquecimento			Resfriamento		2º aquecimento		
		T _{fl} (°C)	ΔH _{fl} (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{f2} (°C)	ΔH _{f2} (J/g)	X _c (%)
FIV	Virgem	259,8	46,8	38,3	199,6	38,0	254,7	34,2	28,0
FEM	Ensaio Mecânico	258,1	52,3	42,9	191,0	42,7	254,6	37,1	30,4
F3,5	3,5 anos de uso	260,3	57,0	46,7	202,0	43,2	254,3	38,7	31,7
F7,0	7,0 anos de uso	261,4	60,5	49,6	204,7	39,5	254,7	42,0	34,5

Conforme pode ser observado na Tabela 4.1, tanto no 1º aquecimento quanto no 2º, é possível verificar que não há uma variação considerável na temperatura de fusão entre as

amostras avaliadas. Isso indica que não há problemas no processamento das fibras. Outra característica que pode ser observada é o aumento do grau de cristalinidade das amostras, de acordo com o tempo de uso das mesmas. Para melhor visualizar este padrão, na Figura 4.1 é ilustrado o gráfico do grau de cristalinidade das amostras no 1^a e 2^o aquecimento.

Figura 4.1- Variação do grau de cristalinidade das amostras no primeiro e segundo aquecimento.



O primeiro fato que chama atenção, observando-se a Figura 4.1, é a diminuição do Xc em função do primeiro e do segundo aquecimento. Isso se deve ao fato, de que no segundo aquecimento é apagada a história térmica do polímero, como por exemplo: as taxas de aquecimento, a velocidade de estiramento, a taxa de resfriamento, entre outros, adotados para a fabricação das fibras. Dessa forma, todos os parâmetros que fizeram com que as fibras apresentassem um elevado percentual de cristalinidade (para melhorar o seu desempenho) são “apagados”. Sendo assim, na segunda corrida tem-se apenas a influencia da natureza do polímero, pois as condições nas quais as amostras são submetidas (taxa de aquecimento, taxa de resfriamento e atmosfera) são as mesmas.

Já o aumento do grau de cristalinidade, tanto no primeiro quanto no segundo aquecimento, provavelmente seja o efeito do estiramento sofrido pelas fibras durante o seu uso, associada à degradação, uma vez que, as amostras expostas por mais tempo ao ambiente marinho e a ação mecânica são as que obtiveram o maior Xc (F3,5 e F7,0). O estiramento pode ter gerado alinhamento localizado em algumas moléculas, propiciando um aumento da cristalinidade, e, portanto, da rigidez do material. Outro fator que pode ser somado ao aumento de Xc, é o possível início de degradação das fibras que levou a diminuição do

tamanho das cadeias, facilitando para as moléculas o seu alinhamento, e por consequência o seu empacotamento, formando dessa maneira mais cristalitos de menor tamanho.

4.1.2 Análise termogravimétrica - TGA

As termobalanças são instrumentos de pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura (de aquecimento ou resfriamento). As curvas de variação de massa (perda ou ganho) em função da temperatura permitem obter informações sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a sua composição, estabilidade de compostos intermediários e sobre a composição de resíduos [76].

Os resultados da análise termogravimétrica e os picos das curvas DTG (derivada da análise termogravimétrica) são apresentados nas Tabela 4.2 e 4.3. Onde, a $T_{i3\%}$ refere-se à temperatura na qual as amostras avaliadas apresentaram perda gravimétrica de 3% e a temperatura do pico da curva da DTG (Pico I e Pico II) indica a temperatura onde a cinética de decomposição é máxima. Os gráficos comparativos das curvas obtidas por TGA são apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2 - Resultados das análises realizadas via TGA em atmosfera inerte.

Amostra	Atmosfera	TGA				Massa inerte (%)	DTG Pico I (°C)
		Evento I			Perda de massa (%)		
		$T_{i3\%}$ (°C)	Tonset (°C)				
FIV	Inerte	385,4	406,5	86,9	13,1	429,8	
FEM	Inerte	384,5	410,5	83,0	17,0	430,1	
F3,5	Inerte	398,1	427,7	87,2	12,8	442,8	
F7,0	Inerte	408,1	428,6	84,5	15,5	441,1	

Tabela 4.3 - Resultados das análises realizadas via TGA em atmosfera oxidante.

Amostra	Atmosfera	TGA					DTG		
		Evento I			Evento II		Massa inerte (%)	Pico I (°C)	Pico II (°C)
		$T_{i3\%}$ (°C)	Tonset (°C)	Perda de massa (%)	Tonset (°C)	Perda de massa (%)			
FIV	Oxidante	383,0	397,0	85,3	533,9	14,3	0,4	420,7	584,5
FEM	Oxidante	378,2	408,8	79,5	605,2	18,9	1,6	424,8	616,9
F3,5	Oxidante	411,0	428,7	85,0	571,9	11,9	3,1	456,6	601,1
F7,0	Oxidante	406,5	432,9	82,6	579,4	6,1	11,3	444,3	625,1

Figura 4.2 - Curvas sobrepostas obtidas por TGA em atmosfera inerte.

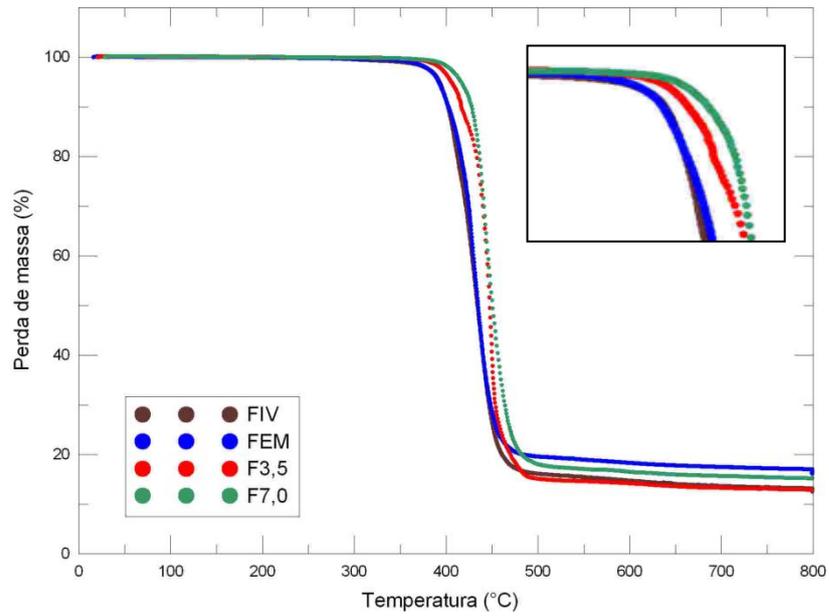
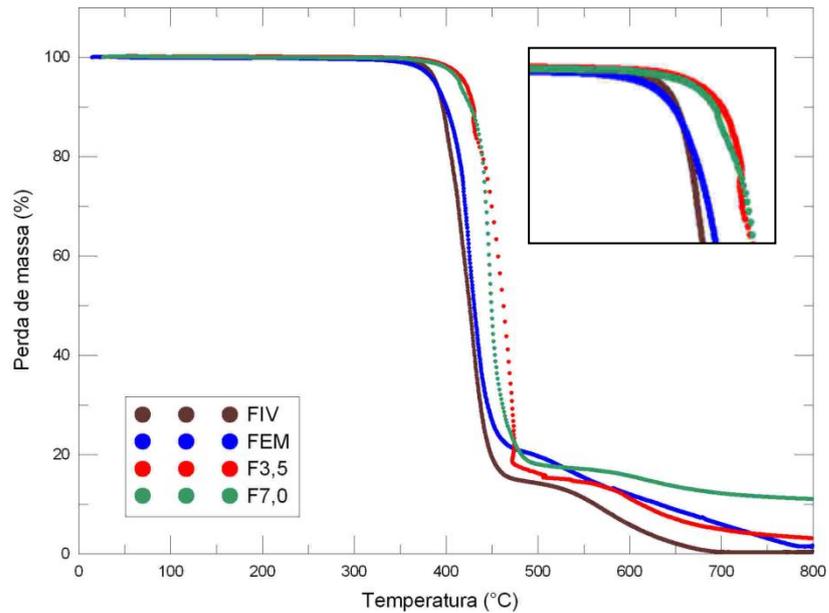
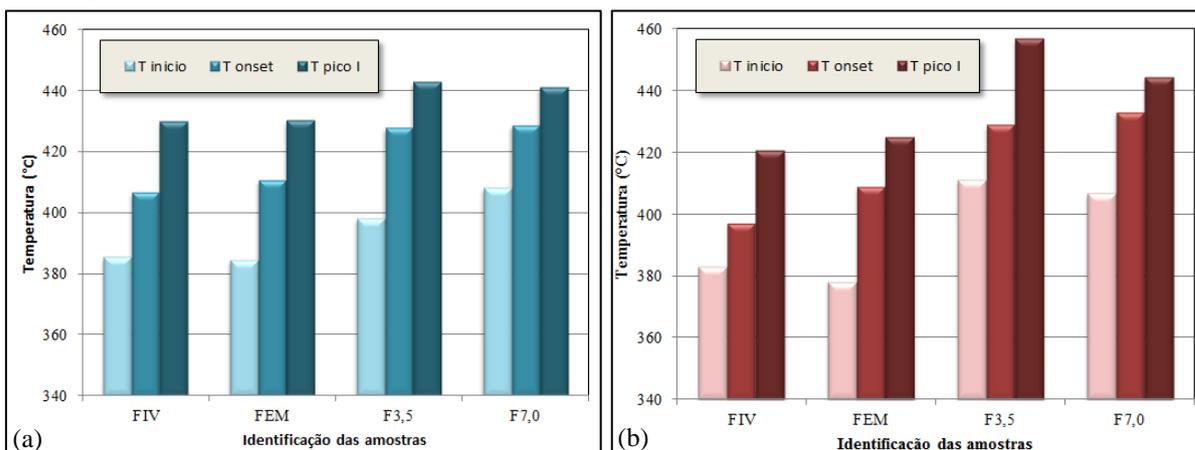


Figura 4.3 - Curvas sobrepostas obtidas por TGA em atmosfera oxidante.



Os principais resultados apresentados nas Tabela 4.2 e 4.3 foram organizados na forma de gráficos, conforme pode ser observado na Figura 4.4. Avaliando-se as ilustrações verifica-se claramente há presença de um padrão distinto de estabilidade térmica das amostras provindas da Lupatech CSL e das retiradas do ambiente marinhos.

Figura 4.4 - Resultados das análises realizadas via TGA: (a) atmosfera inerte e (b) atmosfera oxidante.



As fibras constituintes de cabos de ancoragem, que ficaram submersos por diferentes períodos de tempo, apresentam maior estabilidade térmica, ou seja, apresentaram tanto a $T_{i3\%}$ quanto a T_{onset} superiores as das fibras virgens ou ensaiadas mecanicamente. Como visto, anteriormente, nas análises por DSC, as fibras provindas de cabos ancorados por longos períodos de tempo demonstraram cristalinidade superior às demais amostras. O aumento da cristalinidade devido ao aumento da degradação pode ser decorrente de arranjos das cadeias menores, geradas pelo próprio processo de degradação, com a formação de novos cristais. Acredita-se que o grau de cristalinidade aumenta, porque a parte amorfa se degrada primeiro, permanecendo uma maior parte de fração cristalina, que é termicamente mais estável que a fase amorfa [77].

4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

As propriedades físicas avaliadas dos filamentos foram: densidade linear e morfologia, apresentados a seguir.

4.2.1 Densidade Linear

Conforme descrito no item 3.2.3, a densidade linear das amostras foi avaliada de acordo com a norma ASTM D 1577-01 – Opção A. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Valores de densidade linear.

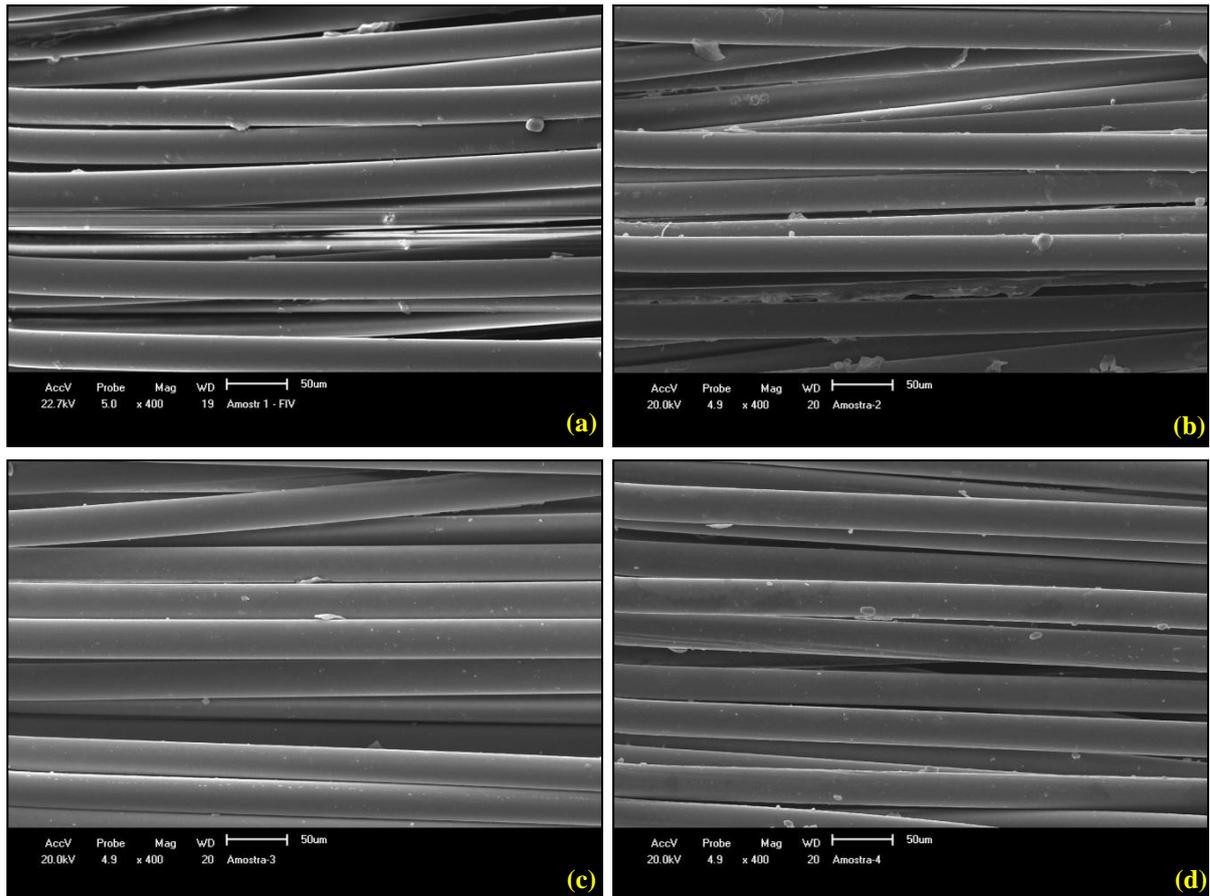
Amostras 1 - FIV					Amostras 2 – FEM				
L (mm)	m (mg)	N	Td (dtex)	D (denier)	L (mm)	m (mg)	N	Td (dtex)	D (denier)
311	11,3	37	9,82	8,84	211	5,0	21	11,28	10,16
261	4,4	16	10,54	9,48	211	2,8	12	11,06	9,95
261	6,0	23	10,00	9,00	204	10,6	47	11,06	9,95
261	4,0	16	9,58	8,62	222	15,4	60	11,56	10,41
261	5,5	21	10,03	9,03	222	8,7	35	11,20	10,08
244	7,2	30	9,84	8,85	202	4,3	20	10,64	9,58
244	6,7	27	10,17	9,15	210	1,9	8	11,31	10,18
311	6,9	21	10,56	9,51	210	3,0	13	10,99	9,89
311	5,1	16	10,25	9,22	209	10,9	50	10,43	9,39
311	8,0	26	9,89	8,90	202	10,2	47	10,74	9,67
Média			10,12	9,06	Média			11,03	9,92
Desvio padrão			0,32	0,28	Desvio padrão			0,21	0,31
Amostras 3 - F3,5					Amostras 4 - F7,0				
L (mm)	m (mg)	N	Td (dtex)	D (denier)	L (mm)	m (mg)	N	Td (dtex)	D (denier)
246	6,20	24	10,50	9,45	255	4,3	16	10,54	9,49
195	7,90	39	10,39	9,35	255	4,1	16	10,05	9,04
272	6,40	22	10,70	9,63	262	6,4	23	10,62	9,56
272	4,50	14	11,82	10,64	262	9,1	34	10,22	9,19
272	10,10	35	10,61	9,55	287	7,7	25	10,73	9,66
272	5,30	18	10,83	9,74	287	6,0	19	11,00	9,90
274	5,30	18	10,75	9,67	267	7,0	24	10,92	9,83
274	4,00	15	9,73	8,76	267	4,9	18	10,20	9,18
338	4,50	12	11,09	9,99	307	5,7	17	10,92	9,83
338	6,60	17	11,49	10,34	307	2,8	9	10,13	9,12
Média			10,79	9,71	Média			10,53	9,48
Desvio padrão			0,58	0,52	Desvio padrão			0,36	0,33

Os valores de densidade linear das amostras avaliadas não mostraram diferenças significativas entre si, encontrando-se na faixa de 10,1 a 11,0 dtex (9,1 a 9,9 denier). A densidade linear é importante para o posterior cálculo da tenacidade dos filamentos, avaliados nos ensaios mecânicos de tração.

4.2.2 Morfologia dos filamentos

A superfície das fibras foi avaliada em microscópio eletrônico de varredura, com diferentes ampliações: 400x, 800x e 2000x. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.5 a 4.7.

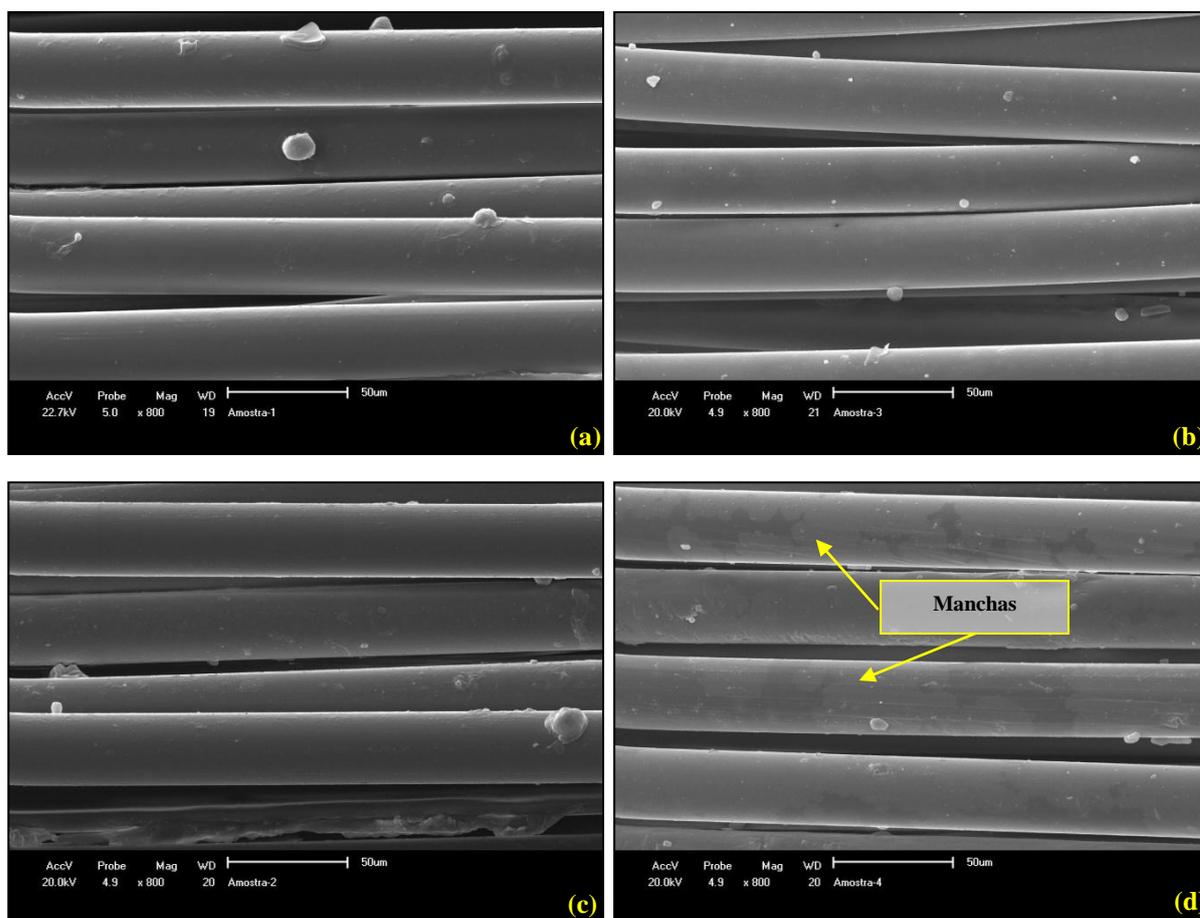
Figura 4.5 - Superfície das fibras de PET, com ampliação de 400 x: (a) FIV, (b) FEM, (c) F3,5 e (d) 7,0.



Para ampliação de 800x, Figura 4.6, pode-se verificar a presença de “manchas” distribuídas pela superfície das fibras submersas por 7,0 anos, não observadas nas demais amostras. Uma hipótese seria que essas manchas poderiam ser indícios da remoção do revestimento (*marine finish*) utilizado nas fibras ou filamentos, para melhorar o seu desempenho em relação à abrasão.

Com um aumento de 2000x, Figura 4.7, observa-se que para a amostra com 7,0 anos de uso, alguns filamentos apresentam uma morfologia composta por regiões semelhantes a “estrias” e pequenas “ranhuras”. Essas estrias longitudinais podem estar relacionadas com a deformação da fibra, porém, as mesmas não parecem estar desgastadas.

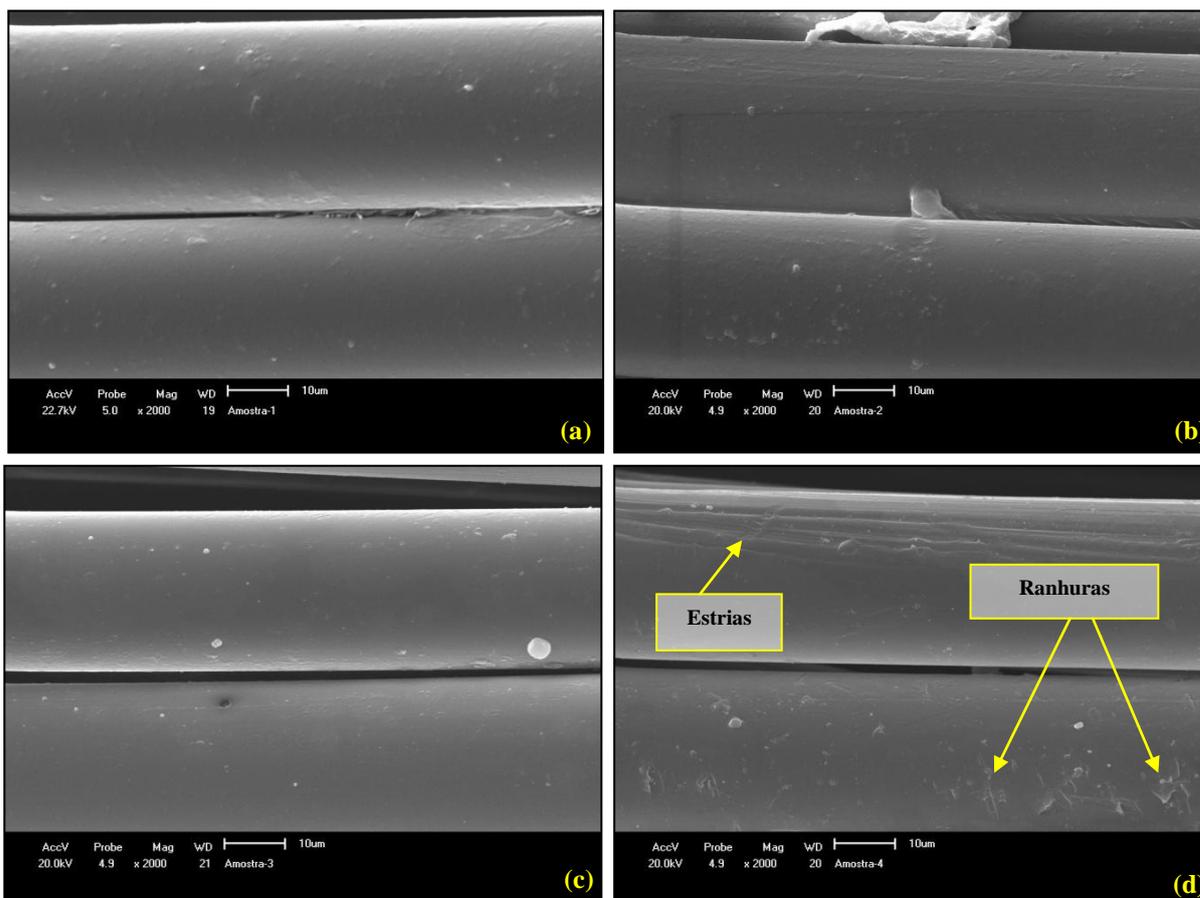
Figura 4.6 - Superfície das fibras de PET, com ampliação de 800 x: (a) FIV, (b) FEM, (c) F3,5 e (d) 7,0.



De maneira geral, para as demais amostras, a superfície das fibras se apresentou lisa, sem trincas, apenas com sujidades, eventuais deformações pontuais formadas durante o processamento, pela liberação de gases e alguns riscos, decorrente do processamento. Também não verificou-se a presença de filamentos rompidos [58].

Outro ponto a ser destacado, é que as amostras F3,5 e F7,0, submersas por longos períodos de tempo, não apresentaram quantidade considerável de partículas (como sais, carbetos, entre outros) aderidas a sua superfície. Isso é um indício, de que o filtro utilizado para bloquear partículas de areia e organismos marinhos, é eficiente em sua função, mesmo para longos períodos de imersão.

Figura 4.7 - Superfície das fibras de PET, com ampliação de 2000 x: (a) FIV, (b) FEM, (c) F3,5 e (d) 7,0.



A partir das imagens obtidas via MEV, mensurou-se o diâmetro médio dos filamentos; Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.5. Conforme pode ser observado, os valores não apresentaram variação considerável entre si (30,8 a 32,0 μm). Entretanto, verifica-se que as amostras FEM, F3,5 e F7,0 demonstraram diâmetro inferior ao das fibras virgens. Essa característica, talvez, possa indicar que a ação mecânica e a degradação (efeito do ambiente marinho, temperatura, salinidade, etc.) provocam o afinamento do filamento.

Tabela 4.5 - Diâmetro médio das fibras (medidas realizadas via MEV).

Amostra	Sigla	Diâmetro médio (μm)	Desvio padrão
1	FVI	32,0	0,9
2	FEM	31,1	0,8
3	F3,5	31,2	1,7
4	F7,0	30,8	0,8

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas das fibras como tenacidade, módulo inicial, alongamento e força máxima de ruptura, foram avaliadas através de ensaios de tração, realizados na máquina universal, conforme parâmetros descritos no item 3.2.3 Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 4.6. Salienta-se que estes resultados podem ser influenciados não só pelas propriedades dos filamentos, mas também pelas condições do ensaio, como por exemplo: a taxa de alongamento, tipo de dispositivo utilizado para fixação dos filamentos, comprimento das amostras, temperatura e umidade (tanto do ambiente, quando da amostra) entre outros.

Tabela 4.6 - Resultado dos ensaios mecânicos de ruptura dos filamentos de fibras.

Propriedade	Unidade	Fibra virgem	Fibra ensaiada mecanicamente	Fibra com 3,5 anos de uso	Fibra com 7,0 anos de uso
Força máxima ruptura	cN	77,07 ± 1,93	74,46 ± 5,65	76,99 ± 2,28	70,82 ± 4,25
Módulo inicial	cN/tex	995,7 ± 30,6	843,1 ± 47,6	937,1 ± 68,1	832,2 ± 47,3
Alongamento na ruptura	%	37,67 ± 1,48	38,75 ± 1,66	36,24 ± 3,42	34,56 ± 2,02
Tenacidade na ruptura	cN/tex	76,18 ± 1,90	67,52 ± 5,22	71,35 ± 2,12	67,23 ± 4,20

Dependendo das características de processamento e da matéria-prima, pode se obter fibras de PET com módulo inicial variando entre 250 e 1200 cN/tex, alongamento na ruptura entre 8 e 50% e tenacidade de ruptura desde 25 a 95 cN/tex [78]. Dessa forma, verifica-se que os resultados apresentados na Tabela 4.6 são coerentes com o descrito na literatura.

Entretanto, como os resultados obtidos nos ensaios de tração apresentaram um elevado desvio padrão, quando comparados os quatro grupos de amostras, optou-se em realizar análises estatísticas do tipo t de student para diferenciar os resultados. Escolheu-se esta análise por tratar-se de dados ordinais e pelas amostras serem independentes uma das outras. O método utilizado é descrito no subitem a seguir.

4.3.1 Força máxima de ruptura

A força máxima de ruptura dos filamentos (cN), apresentada na Tabela 4.6, foi obtida dividindo-se a força total pelo número de filamentos ensaiados. O número de filamentos foi estimado, utilizando-se a equação (3-2), uma vez que a densidade linear das amostras foi determinada previamente e cada amostra ensaiada mecanicamente foi pesada antes da execução dos ensaios.

Na Tabela 4.7 apresentam-se os resultados das análises estatísticas t de student realizadas para a variável força. Verifica-se que para três, dos quatro grupos de amostras avaliados, os valores de força estão distribuídos de forma normal (com exceção da amostra F7,0). Dessa forma, com um intervalo de confiança de 95%, baseada na análise t de student, não pode-se diferenciar a força média dos corpos-de-prova ensaiados na máquina universal (aceitação de H_0). Sendo assim, não se pode concluir que ação mecânica e a exposição ao ambiente marinho alteraram a força máxima suportada pelos filamentos de PET de maneira significativa. Salienta-se, porém, que a análise t de student não pode ser realizada para o par de amostras FIV-F7,0.

Tabela 4.7 – Análise estatística t de student: força máxima de ruptura.

Análise	Força máxima de ruptura (cN)	Teste de Normalidade Shapiro Wilk	Igualdade de variância Teste de Levene	Teste T de student
		P-Valor	P-Valor	P-Valor (bilateral)
FIV	77,07	0,534	0,000	0,147
FEM	74,46	0,057		
Conclusão		Distribuição normal	Variâncias diferentes	Aceita-se H_0
FIV	77,07	0,534	0,436	0,941
F3,5	76,99	0,369		
Conclusão		Distribuição normal	Variâncias iguais	Aceita-se H_0
FIV	77,07	0,534	Não se aplica	Não se aplica
F7,0	70,82	0,042		
Conclusão		Distribuição anormal		

Em fibras de náilon e poliéster, o carregamento cíclico pode resultar na ruptura do material por fadiga mecânica. O processamento induz a tensões residuais de compressão na superfície da fibra, conduzindo ao início da trinca na qual, normalmente, a morfologia da fratura é caracterizada como delaminação axial [38]. Porém, conforme pode ser visualizado nas imagens obtidas por MEV, não verificou-se a presença de delaminações axiais para as amostras FIV, FEM e F3,5. Entretanto, para alguns filamentos F7,0 observou-se a existência

de tais deformações, sendo este grupo de amostras o que obteve a menor força máxima de ruptura.

4.3.2 Módulo Inicial

O Módulo inicial é a medida da resistência do fio ao alongamento quando uma força é aplicada. Dessa forma, quando o módulo for elevado, a fibra terá um alongamento inicial baixo, e vice-versa [38].

Na Tabela 4.8 apresentam-se os resultados das análises estatísticas t de student realizadas para a variável módulo inicial. Verifica-se que para todos os grupos de amostras avaliadas, os valores de módulo inicial estão distribuídos de forma normal. Com um intervalo de confiança de 95%, baseada na análise t de student, podem-se diferenciar as médias dos corpos-de-prova ensaiados na máquina universal (rejeição de H_0). Sendo assim, conclui-se que a ação mecânica e a exposição ao ambiente marinho levaram a uma redução do módulo inicial apresentado pelos filamentos de PET.

Tabela 4.8 - Análise estatística t de student: módulo inicial.

Análise	Módulo inicial (mN/tex)	Teste de Normalidade Shapiro Wilk	Igualdade de variância Teste de Levene	Teste T-de student
		P-Valor	P-Valor	P-Valor (bilateral)
FIV	995,7	0,289	0,083	0,000
FEM	843,1	0,096		
Conclusão		Distribuição normal	Variâncias iguais	Rejeita-se H_0
FIV	995,7	0,289	0,001	0,013
F3,5	937,1	0,303		
Conclusão		Distribuição normal	Variâncias diferentes	Rejeita-se H_0
FIV	995,7	0,289	0,184	0,000
F7,0	832,2	0,372		
Conclusão		Distribuição normal	Variâncias iguais	Rejeita-se H_0

4.3.3 Alongamento

O alongamento é importante, pois informa sobre a estabilidade dimensional do fio durante o serviço.

Na Tabela 4.9 apresentam-se os resultados das análises estatísticas t de student realizadas para a variável alongamento. Verifica-se que para todos os grupos de amostras avaliados, os valores obtidos estão distribuídos de forma normal. Com um intervalo de confiança de 95%, baseada na análise t de student, pode-se diferenciar as médias apenas dos corpos-de-prova FIV/F7,0 (rejeição de H_0). Dessa forma, para o cabo submerso por 7 anos, observou-se uma diminuição do alongamento, comparado com as fibras virgens.

Tabela 4.9 - Análise estatística t de student: alongamento.

Análise	Alongamento (%)	Teste de Normalidade Shapiro Wilk	Igualdade de variância Teste de Levene	Teste T-de student
		P-Valor	P-Valor	P-Valor (bilateral)
FIV	37,67	0,245	0,305	0,122
FEM	38,75	0,508		
Conclusão		Distribuição normal	Variâncias iguais	Aceita-se H_0
FIV	37,67	0,245	0,011	0,231
F3,5	36,24	0,467		
Conclusão		Distribuição normal	Variâncias iguais	Aceita-se H_0
FIV	32,67	0,245	0,289	0,001
F7,0	34,56	0,184		
Conclusão		Distribuição normal	Variâncias iguais	Rejeita-se H_0

A diminuição do alongamento já era esperada, uma vez que, foi verificado que os filamentos sofreram fotodegradação (como será descrito posteriormente) [58]. Além disso, o aumento no grau de cristalinidade do material, observado nas análises térmicas, conduz também a uma redução do alongamento (redução das regiões amorfas e aumento na rigidez do polímero).

4.3.4 Tenacidade

A energia requerida para romper a fibra é conhecida como energia à ruptura ou trabalho de ruptura, sendo também nomeada como tenacidade.

Na Tabela 4.10 apresentam-se os resultados das análises estatísticas t de student realizadas para a variável tenacidade. Verifica-se que para três, dos quatro grupos de amostras avaliados, os valores de força estão distribuídos de forma normal (com exceção da amostra F7,0). Com um intervalo de confiança de 95%, baseada na análise t de student, pode-se

diferenciar as médias das amostras FIV/FEM e FIV/F3,5 (rejeição de H_0). Dessa maneira, verifica-se que o efeito da degradação e do esforço mecânico, levam a redução da energia absorvida pelos filamentos na sua ruptura.

Embora, não possa ter sido realizada a análise t de student para comparação das médias entre os grupos FIV e F7,0, avaliando-se a Tabela 4.6, constata-se que a amostra F7,0 é a que apresentou maior redução da tenacidade, quando comparada com as fibras virgens. Sendo este resultado coerente com o apresentado pelos demais grupos de fibras avaliados.

Tabela 4.10 - Análise estatística t de student: tenacidade.

Análise	Tenacidade (cN/tex)	Teste de Normalidade Shapiro Wilk	Igualdade de variância Teste de Levene	Teste T-de student
		P-Valor	P-Valor	P-Valor (bilateral)
FIV	76,18	0,503	0,000	0,00
FEM	67,52	0,053		
Conclusão		Distribuição normal	Variâncias diferentes	Rejeita-se H_0
FIV	76,18	0,503	0,561	0,00
F3,5	71,35	0,368		
Conclusão		Distribuição normal	Variâncias iguais	Rejeita-se H_0
FIV	76,18	0,503	Não se aplica	Não se aplica
F7,0	67,23	0,042		
Conclusão		Distribuição anormal		

4.4 PROPRIEDADES ÓTICAS

No recebimento das amostras foi possível observar uma variação considerável de coloração entre os filamentos de cabos ancorados em plataformas *offshore*, quando comparadas com fibras virgens, conforme pode ser visualizado na Figura 4.8.

A causa principal do amarelamento, demonstrado pelas amostras F3,5 e F7,0, provavelmente, está relacionada à formação e/ou reação de substâncias cromóforas (aumento de insaturações). Alguns polímeros, como o poliéster, contem, naturalmente, em sua composição grupos cromóforos (insaturados e covalentes), tais como: ligações duplas de carbono (C=C) e grupos carbonilas (C=O), os quais são capazes de absorver energia ultravioleta (UV) e envolver-se em foto reações que resultam na degradação do polímero [79, 80]. Quando ocorre a cisão das cadeias são formados radicais, os quais formam duplas ligações. Assim o aumento de duplas ligações influencia na intensificação da cor amarelada.

Figura 4.8 - Inspeção visual de filamentos submersos por diferentes períodos de tempo e de fibras virgens.



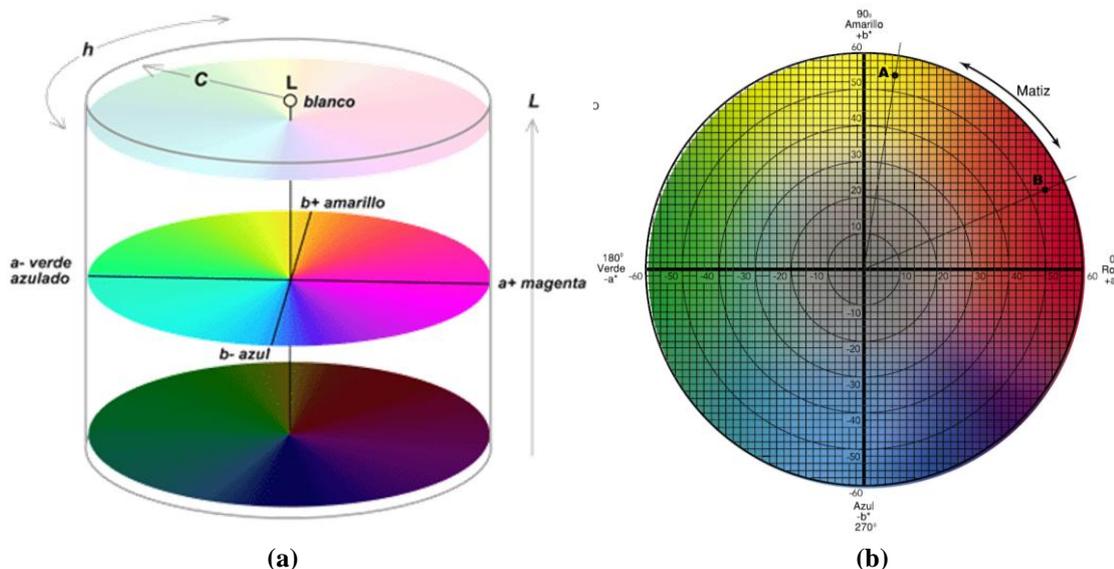
Para quantificar a variação de cor, brilho e opacidade observada nas amostras, foram realizadas análises colorimétricas e óticas, através de um espectrofotômetro. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Resultados das análises de espectrofotometria e colorimetria.

Amostra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔG	Opacidade (%)
FIV	67,3	0,26	2,20	88,4	5,33
FEM	63,7	-0,08	3,06	90,1	5,94
F3,5	65,2	-1,96	15,31	91,1	5,57
F7,0	62,0	-1,18	10,31	93,0	6,12

Para facilitar a interpretação dos resultados é ilustrado na Figura 4.9, a identificação dos eixos a^* , b^* e L^* , adotado pelo sistema CIELAB, sendo este utilizado pelo espectrofotômetro para quantificação dos resultados [81, 82]. Neste sistema, o eixo L^* refere-se à luminosidade de um objeto ou imagem (eixo vertical), o eixo a^* varia do verde ($-a^*$) ao vermelho ($+a^*$) e o eixo b^* varia do azul ($-b^*$) ao amarelo ($+b^*$) [83].

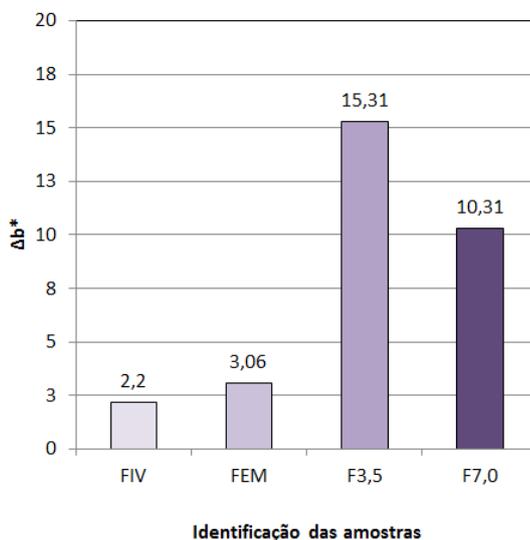
Figura 4.9 - Sistema de cor CIELAB: (a) identificação dos eixos a^* , b^* e L^* e em (b) destaque das coordenadas cromáticas a^* e b^* .



Fonte: Xrite [82].

Avaliando-se a Tabela 4.11, observa-se que as amostras de fibras virgens e de fibras ensaiadas mecanicamente são mais claras, do que as fibras submersas por diferentes períodos de tempo, pois além do aspecto visual, apresentam maior ΔL^* . Essas fibras, também, são as que demonstram menor Δb^* , ou seja, menor amarelamento. Dentre as amostras avaliadas, as fibras com 3,5 e 7,0 anos de uso, foram as que apresentaram maior amarelamento, sendo este mais pronunciado na amostra com 3,5 anos de imersão, conforme pode ser visualizado na Figura 4.10.

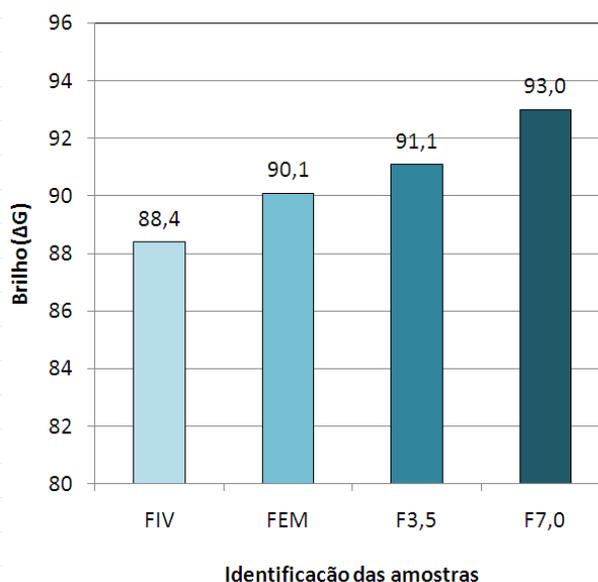
Figura 4.10 – Variação dos valores de Δb^* avaliados via espectrofotometria.



O amarelamento mais acentuado da amostra 3,5 anos pode estar associado a maior exposição destes filamentos a radiação ultravioleta. Seja no processo de instalação ou na remoção dos cabos do local de serviço.

O brilho pode ser definido como o percentual de luz transmitida, que ao atravessar o material, tem a sua trajetória desviada em um determinado ângulo, a partir do seu eixo original de transmissão. Sendo que, uma baixa percentagem de brilho indica dispersão de luz menor, enquanto que um alto percentual refere-se a uma maior dispersão [84]. De acordo com a literatura, a degradação do tipo termo-oxidativa (presença de calor e oxigênio), além da coloração amarelada que proporciona ao polímero, também provoca uma diminuição do brilho do material [57]. Entretanto, os resultados, referentes à variação de brilho (ΔG), apresentados na Tabela 4.11 e ilustrados na Figura 4.11, não demonstram este padrão.

Figura 4.11 – Variação do brilho das amostras avaliado via espectrofotometria.

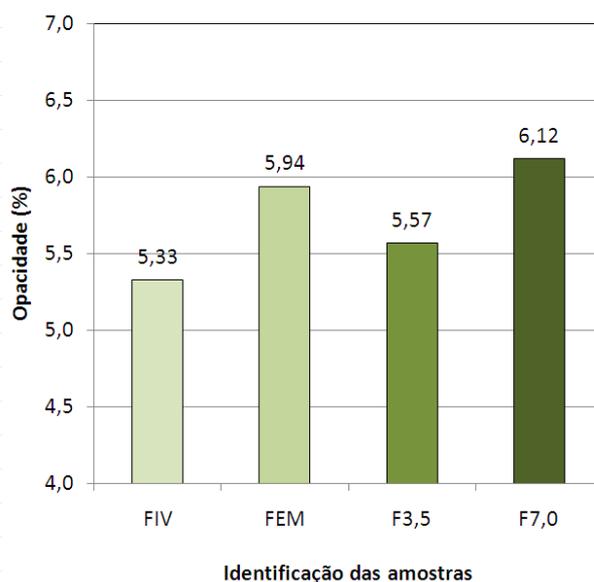


O comportamento crescente, contrário ao esperado, pode ser justificado pela variação no grau de cristalinidade das amostras e no tamanho dos cristalitos das regiões cristalinas do polímero. Em geral, um maior percentual de cristalinidade indica um menor brilho presente no material [84]. Porém, como visto nas análises térmicas, as amostras avaliadas apresentam diferentes graus de cristalinidade: sendo a amostra de FIV a menos cristalina e a amostra F7,0 a com maior percentual de cristalinidade. Dessa forma, excluída a cristalinidade, como fator que explicasse o aumento do brilho, o que pode justificar esta característica do material, é a presença de cristalitos menores nas amostras com maior percentual de cristalinidade. Dessa

forma, a amostra F7,0 pode apresentar cristalitas menores na sua constituição, enquanto a amostra de FIV pode ser constituída por cristalitas maiores.

A opacidade, por sua vez, pode ser definida com sendo o percentual de luz absorvida e/ou refletida pelo material. Diferentemente do brilho, a opacidade deve ser maior com o aumento do percentual de cristalinidade, coerente (em parte) com os valores apresentados na Tabela 4.11 e ilustrados na Figura 4.12 [84].

Figura 4.12 – Opacidade das amostras avaliada via espectrofotometria.

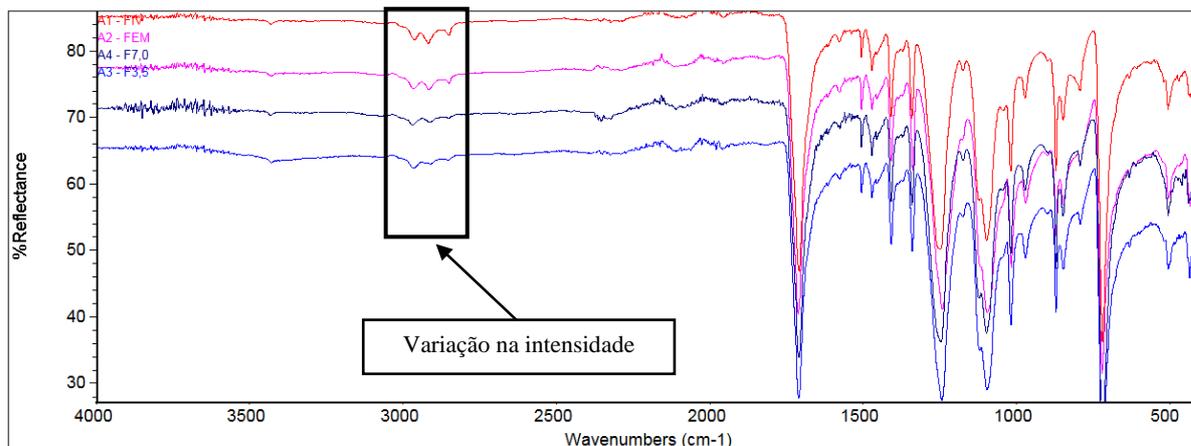


Conforme pode ser observado, a amostra de fibras que foram utilizadas em ensaios mecânicos, apresentou opacidade acima da FIV e da F3,5. Este comportamento pode ser, novamente, resultado do tamanho dos cristalitas que compõem o polímero.

4.5 PROPRIEDADES QUÍMICAS

As análises realizadas pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foram utilizadas para avaliar as espécies moleculares que compõem as fibras de poliéster. Esta técnica baseia-se na frequência e na intensidade de radiação absorvida pela amostra, quando esta é atravessada por um feixe de radiação infravermelha [58]. Os espectros de absorção, sobrepostos, obtidos pela técnica de FTIR-ATR são demonstrados na Figura 4.13.

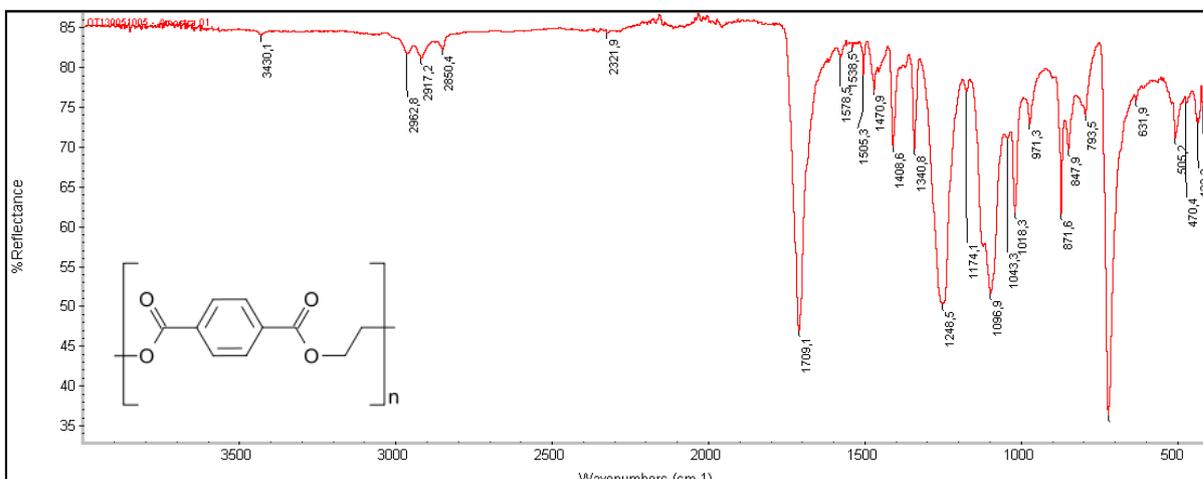
Figura 4.13 – Espectros referentes às amostras de fibras de PET obtidas por FTIR-ATR.



Avaliando-se a Figura 4.13 verifica-se que os espectros de absorção das quatro amostras analisadas são similares entre si. Porém, na região destacada na imagem, observa-se que há uma variação significativa na intensidade de absorção dos grupos funcionais, em função do grau de utilização das fibras. As fibras virgens são as que apresentam maior intensidade de absorção na região destacada, seguida das amostras de fibras ensaiadas mecanicamente (onde já se visualiza uma redução de intensidade), seguidas por fim, pelas amostras de fibras submersas por 3,5 e 7,0 anos.

Na Figura 4.14 apresenta-se o espectro de absorção da amostra de fibra virgem com a indicação do número de onda das bandas características de absorção de maior intensidade. Essas bandas serão utilizadas como referência para explicar os eventos observados nos espectros ilustrados na Figura 4.13.

Figura 4.14 - Espectro referente à amostra virgem, com a indicação das bandas de absorção.



A descrição dos eventos referentes às principais bandas de absorção das fibras de PET é apresentada na Tabela 4.12 [58, 85, 86]. Nesta, é possível verificar que os picos da região destacada na Figura 4.13, são oriundos de deformações axiais referentes aos grupamentos CH_2 e CH_3 . Dessa forma, verifica-se que as amostras de fibras FEM, F3,5 e F7,0 apresentaram uma redução da deformação axial dos grupamentos CH , CH_2 e CH_3 , em relação a FIV. Essa redução pode ser atribuída à dinâmica molecular ou a energia de superfície das amostras (afetada pela profundidade das mesmas) [86].

Tabela 4.12 - Principais bandas características de absorção encontradas nas amostras de PET avaliadas.

Nº de onda (cm^{-1})	Descrição
3430	Deformação dos grupos hidro peróxidos e deformação axial do grupamento O-H referente ao etileno glicol.
2963	Deformação axial do grupamento CH alifático.
2917	Deformação axial do grupamento CH_2 .
2850	Deformação axial do grupamento CH_2 e CH_3 .
1709	Deformação axial de ésteres (carbonilas C=O).
1409	Deformação angular do grupamento CH_2 e vibração do esqueleto aromático com estiramento C=C.
1341	Deformação angular do tipo flexão do grupamento CH_2 .
1249	Deformação axial da ligação C-O referente a ésteres aromáticos.
1097	Deformação axial da ligação C-O referente a ésteres aromáticos.
1018	Deformação angular de grupamento CH_2 e indicativo de grupos substitutos em anel aromático nas posições 1 e 4.
818	Deformação fora do plano do grupamento CH_2 e vibrações de dois hidrogênios aromáticos adjacentes em compostos p-substituídos.
794	Deformação fora do plano do grupamento CH_2 .
729	Deformação fora do plano dos substituintes da carbonila nas posições 1 e 4 do anel benzênico.

4.6 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) das amostras foi avaliada através de análises realizadas via viscosímetro de Ostwald, conforme descrito no item 3.2.8.

Os resultados obtidos nas análises de viscosimetria são indicados na Tabela 4.13. Conforme pode ser observado, há um aumento na viscosidade intrínseca das amostras, de

acordo com o seu grau de utilização. Este fato não era esperado, uma vez que, a degradação do material leva a valores de viscosidade menores. Porém, o aumento de viscosidade, talvez, possa ser justificado pelo maior grau de cristalinidade apresentado pelas amostras, o que pode ter dificultado a dissolução da fase cristalina do PET no solvente. A falha na dissolução pode se tornar um obstáculo ao escoamento do fluido polimérico no capilar do viscosímetro. Pode-se também ter o efeito da presença de impurezas presentes nas amostras, que também, se tornariam uma barreira ao escoamento.

Tabela 4.13 - Tempos obtidos nas análises de viscosidade intrínseca.

Identificação da amostra	Massa de PET (g)	c (g/dL)	Tempo Médio (s)	η_{rel}	η (dL/g)	\overline{M}_n (g/mol)
Solvente puro	--	--	87,12	--	--	--
FIV	0,2917	0,583	134,25	1,54	0,79	22.433
FEM	0,2937	0,587	149,00	1,71	0,99	31.778
F3,5	0,2953	0,591	150,87	1,73	1,01	34.753
F7,0	0,2945	0,589	146,92	1,69	0,96	30.268

Os valores de viscosidade intrínseca podem ser convertidos em massa molar numérica média (\overline{M}_n). Para isso, pode-se utilizar a equação de Berkowitz (4-1) (75):

$$\overline{M}_n = 3,29 \cdot 10^4 [\eta]^{1,54} \quad (4-1)$$

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.13. Assim como os valores de viscosidade intrínseca, os resultados de massa molar numérica média também foram contrários ao esperado.

4.7 RESUMO DOS RESULTADOS

Com o intuito de comparar de uma maneira direta e simples os resultados obtidos ao longo deste trabalho, é apresentado um resumo dos mesmos na Tabela 4.14. Nesta tabela pode ser observada variações significativas nos resultados obtidos (cristalinidade, amarelamento, tenacidade de ruptura, etc.) comparando-se diferentes amostras.

Tabela 4.14 – Resumo dos resultados obtidos.

Propriedade avaliada	FIV	FEM	F3,5	F7,0
Luminosidade	67,3	36,7	65,2	62,0
Δa^*	0,26	-0,08	-1,96	-1,18
Δb^*	2,20	3,06	15,31	10,31
Brilho	88,4	90,1	91,1	93,0
Opacidade (%)	5,33	5,94	5,57	6,12
Densidade linear (dtex)	10,12	11,03	10,79	10,53
Morfologia	Sem manchas, ranhuras e estrias	Sem manchas, ranhuras e estrias	Sem manchas, ranhuras e estrias	Com manchas, ranhuras e estrias
Diâmetro (μm)	32,0	31,1	31,2	30,8
Força máxima de ruptura (cN)	77,1	74,5	77,0	70,8
Módulo Inicial (cN/tex)	995,7	843,1	937,1	832,2
Alongamento na ruptura (%)	37,7	38,8	36,2	34,6
Tenacidade na ruptura (cN/tex)	76,2	67,5	71,4	67,2
Bandas de absorção na região entre 2960 e 2850 cm^{-1}	Maior intensidade	Intensidade intermediária	Menor intensidade	Menor intensidade
Grau de cristalinidade 1º aquecimento (%)	33,4	37,4	40,7	43,2
Grau de cristalinidade 2º aquecimento (%)	24,4	26,5	27,6	30,0
Tonset – Atmosfera inerte ($^{\circ}\text{C}$)	406,5	410,5	427,7	428,6
Tonset – Atmosfera oxidante ($^{\circ}\text{C}$)	397,0	408,8	428,7	432,9
Viscosidade intrínseca (dL/g)	0,79	0,99	1,01	0,96
Massa molar (g/mol)	22.433	31.788	34.753	30.268

5 CONCLUSÃO

Quanto à estabilidade térmica dos filamentos, observou-se a elevação do grau de cristalinidade, desde as fibras ensaiadas mecanicamente, até as fibras submersas por 7,0 anos. Este aumento ocorre devido ao estiramento aos quais os filamentos estão sujeitos e a degradação sofrida pelos mesmos. A degradação conduz a uma diminuição do tamanho das macromoléculas, facilitando o seu empacotamento, e, portanto, levando a um aumento do % de cristalinidade. Por esta mesma razão, também, constatou-se o aumento da temperatura na qual, as amostras passaram a apresentar perda de massa (maior estabilidade térmica).

Não se observou variação considerável na densidade linear e no diâmetro médio das amostras. Entretanto, salienta-se que todos os grupos de amostras avaliados apresentaram densidade maior e diâmetro menor, quando comparados aos filamentos de FIV.

Nos ensaios realizados por MEV, verificou-se que os filamentos da amostra F7,0 apresentaram ranhuras, estrias e algumas manchas sobre a sua superfície. Essas características são indícios de início de degradação dos filamentos e não foram observadas nas demais amostras.

De acordo com os ensaios de tração realizados e baseado na análise estatística t de student, verificou-se que a ação mecânica e o ambiente marinho, ao qual os cordões de fibras F3,5 e F7,0 estavam sujeitos, provocaram uma diminuição do módulo inicial, no alongamento e tenacidade de ruptura das fibras, quando comparadas com os filamentos de FIV.

Quanto às propriedades óticas dos filamentos avaliados, observou-se que os filamentos, provindos de cabos ancorados em plataformas *offshore*, apresentaram maior brilho, amarelamento e opacidade, além de menor luminosidade, comparadas as fibras virgens.

Com relação aos ensaios realizados via FTIR, pode ser constatada uma redução na intensidade dos picos de absorção, localizados na região de comprimento de onda variando entre 2960 e 2850 cm^{-1} , para as amostras F3,5 e F7,0. Essa alteração de intensidade pode ser atribuída a mudanças na dinâmica molecular ou na energia superficial das amostras.

Por fim, contrariamente ao esperado, observou-se um aumento da viscosidade intrínseca, viscosidade relativa e da massa molar numérica nos filamentos. Este efeito pode ter sido consequência do aumento da cristalinidade e de impurezas presentes nas amostras, que dificultaram a dissolução das amostras no solvente específico para tal.

Dessa forma, conclui-se que a ação mecânica (efeito das marés, estiramento provocado pelos movimentos da plataforma, etc.) e o ambiente marinho (temperatura, pH, salinidade, entre outros) aos quais os filamentos estavam sujeitos (por diferentes períodos de tempo), afetam as propriedades mecânicas, óticas, térmicas, físicas e reológicas dos mesmos.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da biodegradação sofrida pelos cabos de ancoragem, através da ação de microrganismos como fungos, bactérias, dentre outros, presentes no leito marinho;
- Analisar fibras virgens e fibras utilizadas em cabos de ancoragem (por diferentes períodos de tempo) do mesmo lote;
- Caracterizar fibras provindas de cabos de ancoragem com períodos superiores a 7,0 anos de uso;
- Avaliação das propriedades visco elásticas dos filamentos degradados, principalmente, o comportamento de *creep*;
- Avaliar a influencia do pH e da salinidade na degradação de cabos de ancoragem poliméricos;
- Avaliar a viabilidade da reciclagem de cabos removidos do ambiente marinho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBRETCH, C.H. **Algoritmos evolutivos aplicados à síntese e otimização de sistemas de ancoragem**. 2005. 166 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Oceânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
2. CORDEIRO, A.F., MEDRONHO, R.A., DOE, J., TELLES, A.F.C.S.S., FURTADO, C.J.A. **Simulação de Injeção de Água em Reservatórios Empregando CFD**. 2007. 4º PDEPETRO. Campinas, SP.
3. ALVES, F.M. **Apostila: Ambiente upstream produção**. 2012. Federação de Escolas Simonsen, Rio de Janeiro, RJ.
4. MEDEIROS, A.R. **Sistema de Ancoragem e Fundação Offshore**. 2009. Curso de Mestrado do Programa de Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
5. LOUREIRO, R. R. **Análise Numérico Experimental de Anomalia de Sistema de Ancoragem em Catenária Devido a Falha de Manilhas de Linha de Poliéster**. 2007. 171p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Oceânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
6. Tension Leg Platform (TLP). Global Security, disponível no endereço eletrônico <http://www.globalsecurity.org/military/systems/ship/platform-tension-leg.htm>, capturado em 24 de agosto de 2013.
7. How Does a Tension Leg Platform (TLP) Work? Rigzone, disponível no endereço eletrônico http://www.rigzone.com/training/insight.asp?insight_id=305&c_id=12, capturado em 24 de agosto de 2013.
8. PLATEC FPSO. **Floating Production Storage and Offloading**. 2012. 1º Workshop Tecnológico, Campinas, SP.
9. Democracia Política, disponível no endereço eletrônico <http://democraciapolitica.blogspot.com.br/2013/05/pre-sal-ja-supera-producao-acumulada-de.html>, capturado em 24 de Agosto de 2013.
10. COSTA, C.H.O., ROITMAN, N., Magluta, C., ELLWANGER, G.B. **Caracterização das Propriedades Mecânicas das Camadas de um Riser Flexível**. 2013. 2º Congresso Brasileiro de P&D Em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro.

11. O mundo das plataformas de petróleo. Isi Engenharia, disponível no endereço eletrônico <http://www.isiengenharia.com.br/espaco-do-engenheiro/curiosidades/o-mundo-das-plataformas-de-petroleo-2>, capturado em 25 de Agosto de 2013.
12. Platforms Maritime Connector, disponível no endereço eletrônico <http://maritime-connector.com/wiki/platforms/>, capturado em 25 de Agosto de 2013.
13. CARBONO, A. J. J. **Otimização da Disposição de Linhas de Ancoragem Utilizando Algoritmos Genéticos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
14. GONÇALVES, R. C. F., COSTA, L. C. S. **Inspeção de Linhas de Ancoragem de Unidades de Produção**. 2002. 6ª Conferencia Sobre Tecnologia de Equipamentos, Salvador.
15. LIMA, D. A. **Avaliação de Formulações de Análise e Metodologias de Projeto de Sistemas de Ancoragem de Plataformas Offshore Considerando Aspectos do Projeto de Risers**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
16. VRYHOF ANCHORS. **Manual de Âncoras**. The Netherlands, 2010.
17. HABTEC ENGENHARIA AMBIENTAL E OGX. **Atividade de Perfuração Marítima nos Blocos BM-C-39, BM-C-40, BM-C-41, BM-C-42 e BM-C-43, Bacia de Campos**. 2008, Rio de Janeiro.
18. LEAL, S. N. C. C. **Corrosão em Elos de Amarras Offshore: um estudo de caso**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
19. **Trabalho de Avaliação**. XVI COBREAP - Congresso Brasileiro de Engenharia de Avaliações e Perícias. Manaus, 2011.
20. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR 13715-2005: Estruturas Oceânicas - Amarras – Requisitos**.
21. KAWASAKI, P. Y. **Análise de linhas de ancoragem de plataformas oceânicas considerando diversos tramos e o trecho da linha**. 2010. Monografia (Trabalho de conclusão do curso de Engenharia de Civil) - Universidade Federal Politécnica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

22. Cabo de aço. Frati Suprimentos Industriais LTDA., disponível no endereço eletrônico <http://www.frati.com.br/produtos/cabos-de-aco/>, capturado em 13 de Outubro de 2013.
23. Conhecendo melhor os cabos de aço. Cabopec Cabos de Aços e Peças Ltda, disponível no endereço eletrônico <http://www.cabopec.com.br/portal/node/8>., capturado em 13 de Outubro de 2013.
24. Cabo de aço. Cable Max Cabos de Aço e Acessórios para Elevação e Amarração de Cargas, disponível no endereço <http://www.cabosdeacocablemax.com.br/cabo-de-aco.html>, capturado em 13 de Outubro de 2013.
25. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR 6327-2006: Cabos de Aço para Uso Geral.**
26. HYPERLIFT. **Cabos de Aço: Catálogo de Produtos.** Rio de Janeiro , 2012.
27. DET NORSKE VERITAS DNV. **Offshore Mooring Steel Wire Rope.** 2009.
28. WICHERS, I. J. **Guide to Single Point Mooring.** W Mooring, 2013.
29. RUINEN, R., DEGENKAMP G. **Anchor Selection and Installation for Shallow and Deepwater Mooring Systems.** 2001. Vryhof Anchors BV, Holanda.
30. LEGERSTEE, F. FRANCOIS, M., BRUN, C. **Fibre Rope Deepwater Moorings: Complete and Consistent Design and Qualifications Procedures.** Dot Perth. Bureau Veritas, 2008.
31. **Polyester & Dyneema Mooring Ropes Manual 2004.** Deep Rope: Bexcoropes, 2004.
32. MOHNSAM, L.A. **Simulação Numérica do Comportamento de Cabos Viscoelásticos.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS.
33. FISCHER, L. **Structure and Properties of Ultra-High Modulus Polyethylene.** Colloid and Polymer Science, 1982, Vol. 260.
34. **Technical Bulletin - 130 - 11/12: Phillystran PSPE Ropes (High Modulus Polyethylene - HMPE).** Phillystran. Montgomeryville, USA.

35. DAVIES P, LECHAT C, AUNSELL A, PIANT A, FRANÇOIS M, GROSEJAN, F. **Deepwater Moorings with High Stiffness Polyester and PEN Fiber Ropes**. 2008. Offshore Technology Conference. Houston, USA. 81
36. AYERS, R.R., RENZI, D.T., AKSU, S.B. **Evaluate New Materials for Deepwater Synthetic Mooring Systems**. 2010. Stress Engineering Services, Houston.
37. CAETANO, M. J. L. **Materiais Têxteis: Ciência e Tecnologia da Borracha – CTB**, disponível no endereço http://www.ctb.com.pt/?page_id=898, capturado em 08 de novembro de 2013.
38. CARDOSO, S. G. **Estudo das Propriedades Mecânicas e dos Mecanismos de Fratura de Fibras Sintéticas do Tipo Náilon e Poliéster em Tecidos de Engenharia**. 2009. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituição de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP.
39. ANDRADE, J. E. P. C., ABIDACK R. S., FERREIRA, C. V. G. **Polo de Tecelagem Plana de Fibras Artificiais e Sintéticas da Região de Americana**. 2001. America, SP.
40. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET. **9º CENSO da Reciclagem de PET - Brasil: O ano 2012**. 2013.
41. GUPTA, V. B. E KOTHARI, V.K. **Manufactured Fibre Technology**. Chapman & Hall: London, 1997.
42. RAGHAVENDRA R., HEGDE, M. G., KAMATH, DAHIYA, A. **Material Science & Engineering: Polymer Crystallinity**. The Univeristy of Tennessee, disponível no endereço <http://web.utk.edu/~mse/Textiles/index.html>, capturado em 02 de Novembro de 2013.
43. SILVA, C. M. P. **Tratamento Alcalino e Enzimático de Fibras Sintéticas**. 2002. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Fabricação) - Universidade do Minho.
44. HAMESTER, L. S. **Avaliação do Comportamento Térmico da Blenda PP/PEAD Utilizada na Fabricação de Monofilamentos**. 2010. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.
45. American Society for Testing and Materials. **ASTM D 1577-2001: Standard Test Methods For Linear Density of Textile Fibers**.

46. PEREIRA, G. S. **Curso Têxtil em Malharia e Confecção - Módulo 2: Introdução a Tecnologia Têxtil**. 2008. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina, Araranguá.
47. American Society for Testing and Materials. **ASTM D3822-2007: Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers**.
48. **Section 7: Synthetic Rope**. Catalog: Voking Moorings, 2010.
49. International Organization for Standardization. **ISO 18692-2007: Fibre Ropes Offshore Stationkeeping - Polyester**.
50. BRIDON. **Catálogo de Cabos de Fibra**. South Yorkshire, 2011.
51. EVANGELISTAS, V. F. **Modelagem e Simulação do Processo Industrial de Polimerização em Estado Sólido do Poli (Tereftalato de Etileno) e do Nylon 66**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
52. ROMÃO, W., SPINACÉ, M. A. S., PAOLI, M.A. **Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem**. Polímeros, São Carlos: 2009, Vol. 19.
53. JUNIOR, A. B. S. **Produção do Poli(Terftalato de Etileno) Modificado com Glicerol e Derivados**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
54. TEIXEIRA, R. A. **Estudo Experimental do Controle de um Reator de Policondensação**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
55. PINHO, E. B. **Análise Técnica do Uso de Poli(Tereftalato de Etileno) (PET), na Indústria Têxtil**. 2011. Dissertação (Mestrado em Materiais Poliméricos) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo.
56. VENKATACHALAM, S. **Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate)**. Reliance Technology Group, 2012. Maharashtra State, India.
57. FERREIRA, J. C. C. G. **Estudo da Degradabilidade de Poliestireno Modificado Quimicamente**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade do Minho.

58. ASSIS, A. H. C. **Avaliação das Mudanças Ocorridas em Fibras de Poliéster Submetidas a Tratamento Alcalino e Enzimático**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
59. PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys, 2008, Vol. 2.
60. PEREIRA, A. Z. I. **Estudo da Viabilidade da Aplicação de PET Reciclado como Agente de Contenção de Areia em Poços de Petróleo**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
61. MANCINI, S. D., ZANIN, M. **Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo**. São Carlos. Polímeros, 2002, Vol. 12.
62. VECCHIO, C. J. M., GONÇALVES, R. C. F., ROSSI, R. R. **The Need for Inserts in Polyester Rope Moorings**. MTS Workshop, 2007.
63. EQE International. **Polyester Moring: Reliability and Data Uncertainty Assessment**. 1999.
64. Cam Copeland. **Rope Splicing, Running Rigging and Rope Work**. *Fogh Marine Limite*, disponível no endereço <http://www.foghmarine.com/rigging-rope-work.html>, capturado em 23 de Novembro de 2013.
65. Animated Knots by Drog. **Eye Splice**, disponível no endereço <http://www.animatedknots.com/splice>, capturado em 23 de Novembro de 2013.
66. Mooring Lines. **Knotical Marine Lines**, disponível no endereço <http://www.knoticalmarinelines.com/mooringlines.asp>, capturado em 23 de Novembro de 2013.
67. MANCINI, S.D E ZANIN, M. **Recyclability of PET from Virgin Resin**. Materials Research, 1999, Vol. 2.
68. American Society for Testing and Materials. **ASTM D885-2010: Stantard Test Methods for Tire Cords, Tire Cord Fabrics, and Industrial Filament Yarns Made from Manufactured Organic-Base Fibres**.
69. NORMANDO, D., TJÄDERHANE, L. Q., ABDO, C.C. **A Escolha do Teste Estatístico: Um tuTorial em Forma de Apresentação em Power Point**. *Dental Press J.Orthod*. 2010, Vol. 15.

70. DINIZ, A. **Apostila 1: Estatística Básica. Geoprocessamento.** 2001. Universidade Federal de Minas Gerais.
71. American Society for Testing and Materials. **ASTM D2457-1997: Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics.**
72. American Society for Testing and Materials. **ASTM D1746-2003: Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting.**
73. American Society for Testing and Materials. **ASTM D1003-2000: Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics.**
74. American Society for Testing and Materials. **ASTM D-4603 - 1996: Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly (Ethylene Terephthalate) - PET - by Glass Capillary Viscometer.**
75. MANCINI, S.D., MATOS, I.G., ALMEIDA, R.F. **Determinação da Variação da Viscosidade Intrínseca do Poli(Tereftalato de Etileno) de Embalagens.** *Polímeros.* São Carlos, 2004. Vol. 14.
76. IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial.** Giz Editorial, Araraquara: 2004.
77. SPIER, V.C. **Caracterização Espectroscópica e Cromatográfica de Copoliésteres Biodegradáveis.** 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.
78. GACÉN, D. J., CAYUELA, M., TZVETKOVA, A. M. **Estructura Fina de Fibras de Poliester de Diferente Uso Final.** *Boletín Intexter (UPC).* Nº122, 2002.
79. MARGARITA S.A.S, CHÉRCOLES, R., LA ROJA, J., GÓMEZ, M. **Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por a radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados.** 2010. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Espanha.
80. JONES, M.S. **Effects of UV radiation on Building Materials.** 2002. *UV Workshop.* Christchurch: Branz - Building on Knowledge.

81. Modelo CIE. Proyecta Color, disponível no endereço eletrônico: <http://www.proyectacolor.cl/aplicacion-del-color/modelos-de-color/modelo-cie/>, capturado em 10 de Setembro de 2013.
82. X-RITE. **Guia para Entender la Comunicación del Color**. 2002. Michigan, USA.
83. SOUZA, J. C. **Análise de estabilidade de cor e microdureza de uma resina composta extraclara foto ativada com diferentes fontes de luz**. 2006. Dissertação (Mestrado em Odontologia) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.
84. FERREIRA, R. L. R. **Estudo da Influência da Razão de Sopro na Estrutura e Propriedades de Filmes de Polietilenos Produzidos pelo Processo de Extrusão Tubular**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
85. EDGE, M., WILES, R., ALLEN, N.S., MCDONALD, W.A., MORTLOCK, S.V. **Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters - I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate)**. Polymer Degradation and Stability, 1996, Vol. 53.
86. CIOLACU, L., CHOUDHURY, N. R., DUTTA, N. K. **Colour formation in poly(ethylene terephthalate) during melt processing**. Calin Flaviu. Polymer Degradation and Stability, 2006, Vol.
87. Docagem. Jornal Pelicano. Disponível no endereço eletrônico: <http://www.jornalpelicano.com.br/2013/08/docagem/>, capturado em 22 de setembro de 2013.

ANEXO A: CURVAS RESULTANTES DOS ENSAIOS DE DSC

Os gráficos referentes aos resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varredura (apresentados no item 4.1.1 são apresentados a seguir.

Figura A1: Curva obtida por DSC da amostra de FIV.

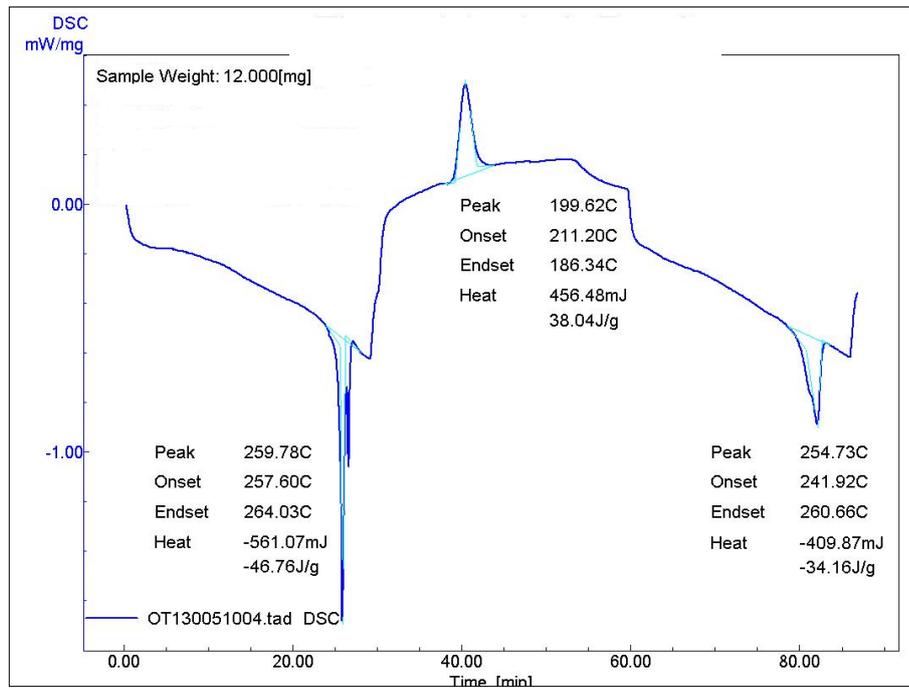


Figura A2: Curva obtida por DSC da amostra de FEM.

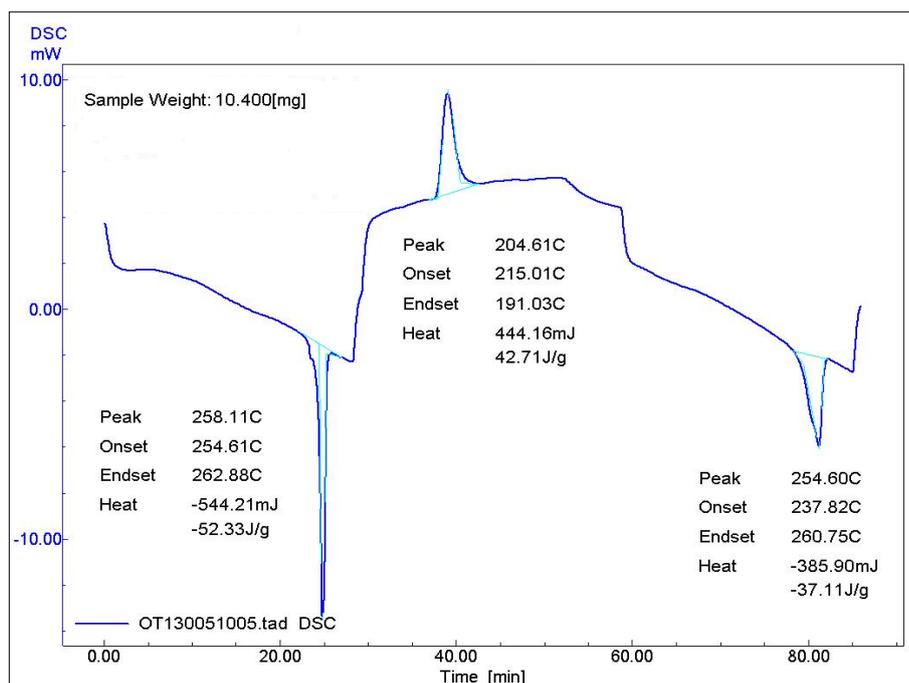


Figura A3: Curva obtida por DSC da amostra de F3,5.

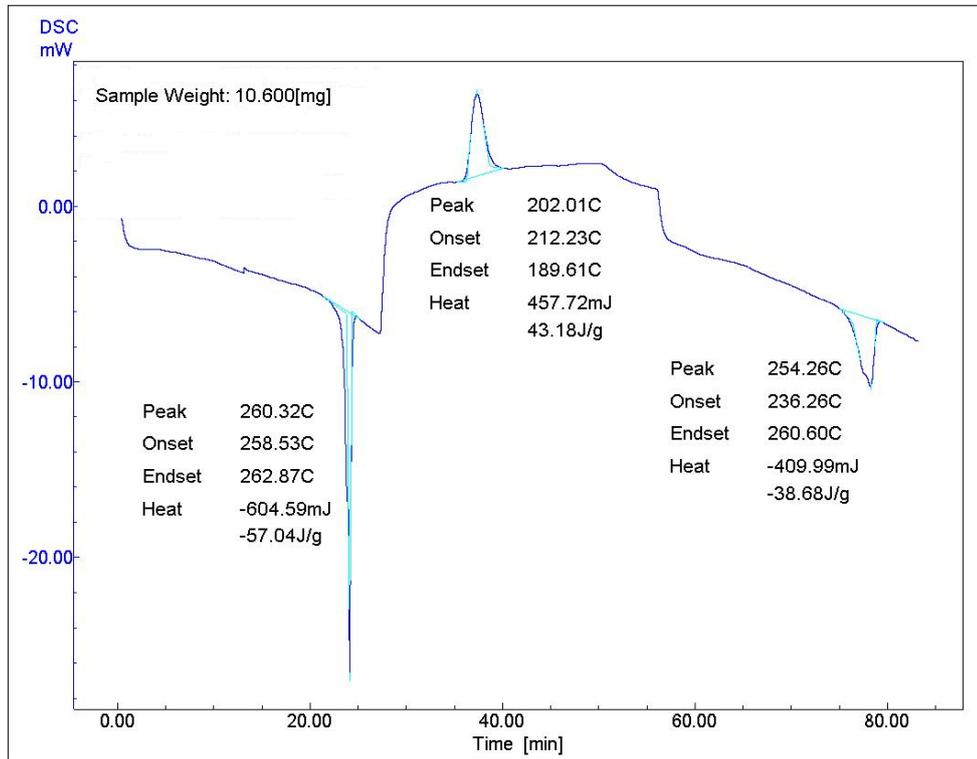
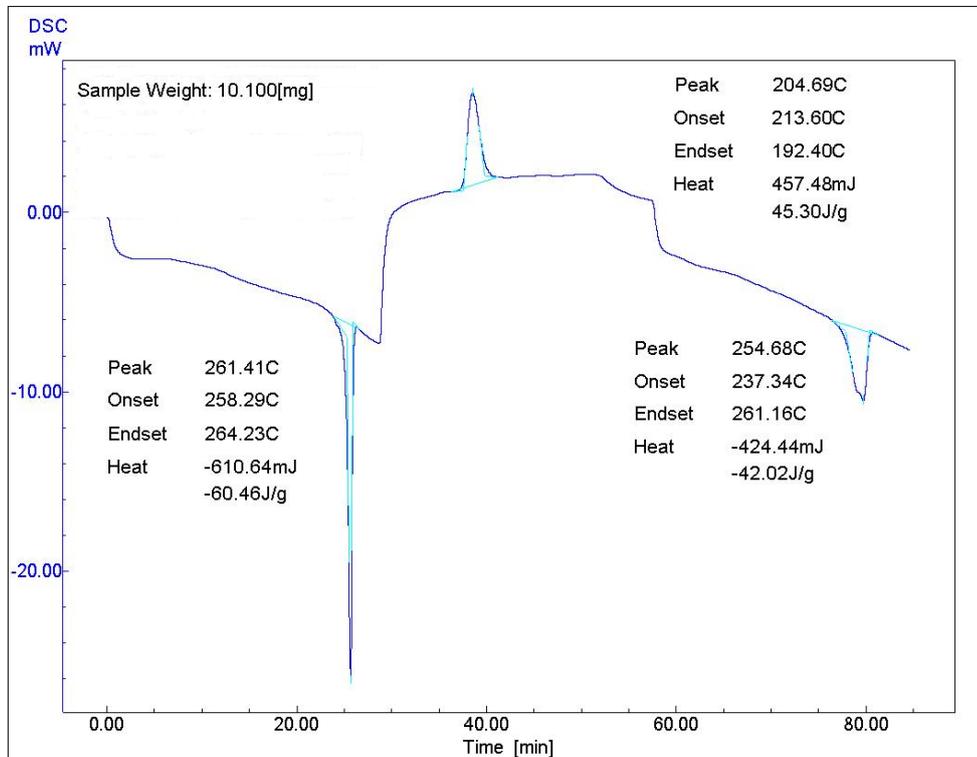


Figura A4: Curva obtida por DSC da amostra de F7,0.



ANEXO B: GRÁFICOS RESULTANTES DOS ENSAIOS MECÂNICOS

A seguir, são ilustrados os gráficos obtidos dos ensaios mecânicos de tração dos filamentos, realizados através de máquina universal de ensaios.

Figura B1- Ensaio de tração dos filamentos de fibras virgens.

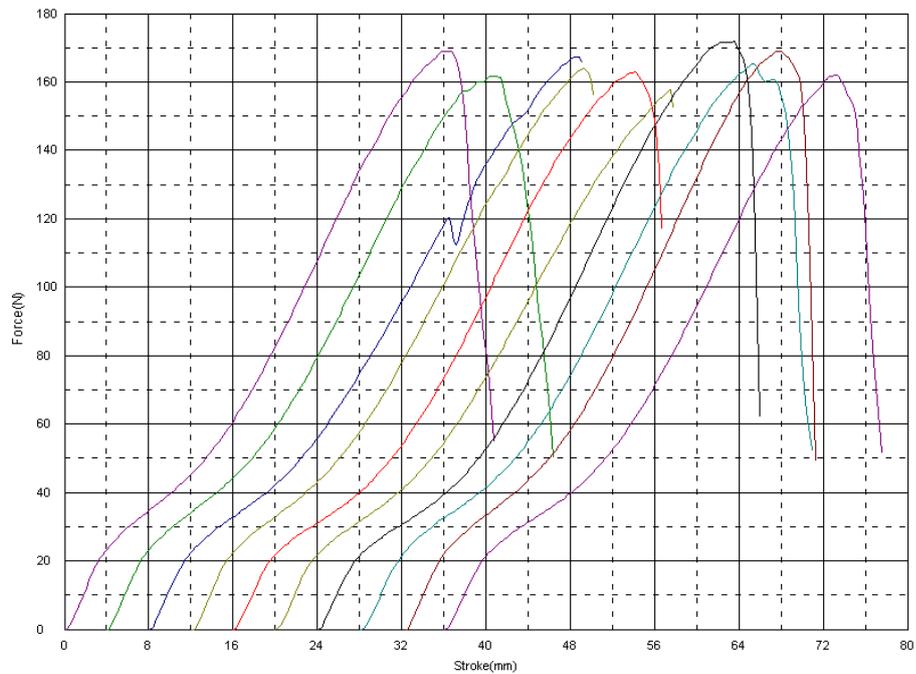


Figura B2 - Ensaio de tração dos filamentos de fibras providas de cabo ensaiado mecanicamente.

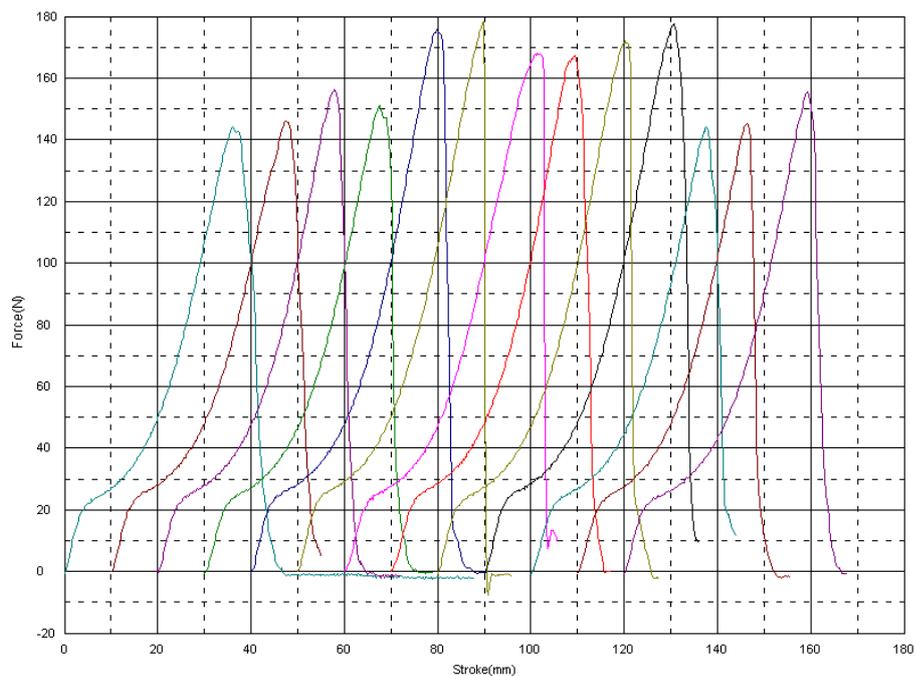


Figura B3 - Ensaio de tração dos filamentos de fibras providas de cabo ancorado por 3,5 anos.

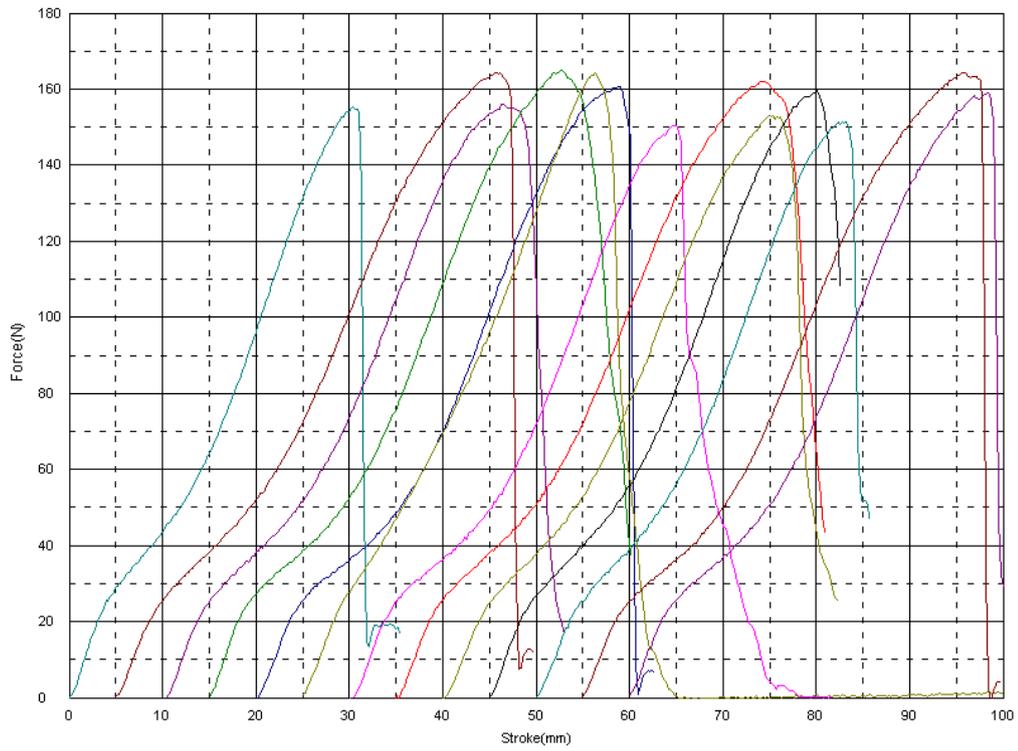
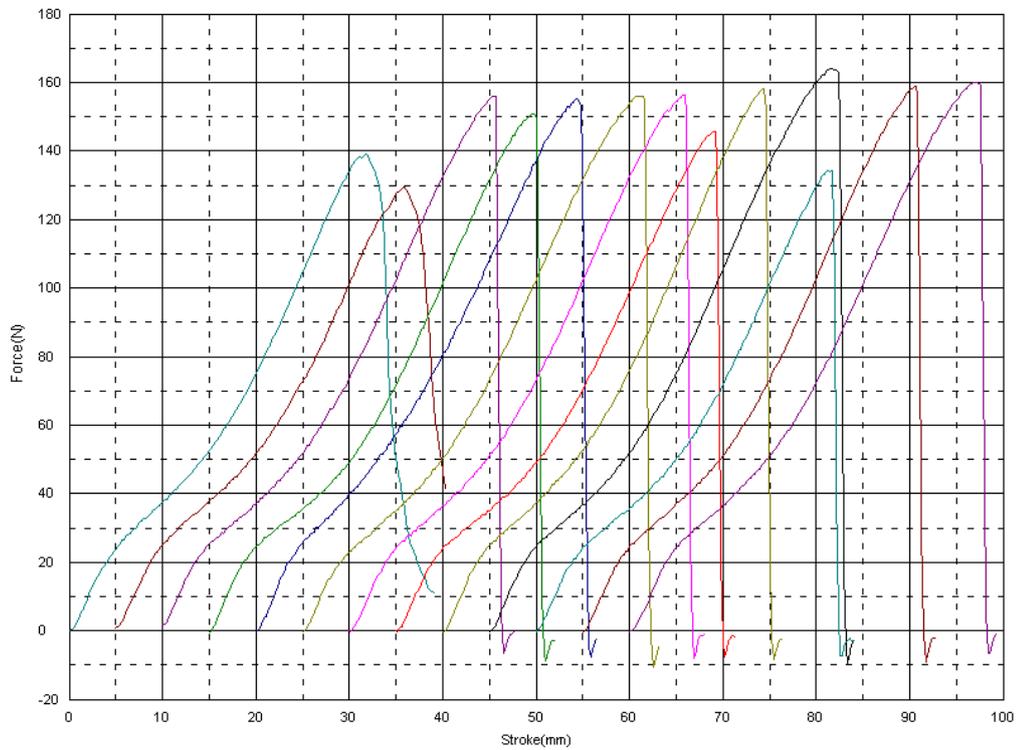


Figura B4 - Ensaio de tração dos filamentos de fibras providas de cabo ancorado por 7,0 anos.



ANEXO C: ANÁLISES ESTATÍSTICAS T DE STUDENT

Nas Tabelas, apresentadas a seguir, são demonstrados os resultados das análises estatísticas t de student, realizadas para avaliar as propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração. As análises e as tabelas foram fornecidas pelo software IBM SPSS Statistics.

Tabela C1 - Teste de normalidade: alongamento - FIV/FEM.

	Amostra	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Alongamento	FEM	0,169	13	0,200	0,944	13	0,508
	FIV	0,246	10	0,089	0,905	10	0,245

Tabela C2 - Teste de Levene e análise t de student: alongamento - FIV/FEM.

Independent Samples Test										
		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
									Lower	Upper
Alongamento	Equal variances assumed	1,104	0,305	-1,611	21	0,122	-1,07615	0,66805	-2,46545	0,31314
	Equal variances not assumed			-1,636	20,450	0,117	-1,07615	0,65798	-2,44674	0,29443

Tabela C3 - Teste de normalidade: alongamento - FIV/F3,5.

	Amostra	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Alongamento	F3,5	0,138	13	0,200	0,941	13	0,467
	FIV	0,246	10	0,089	0,905	10	0,245

Tabela C4 - Teste de Levene e análise t de student: alongamento - FIV/F3,5.

Independent Samples Test										
		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
									Lower	Upper
Alongamento	Equal variances assumed	7,696	0,011	1,233	21	0,231	1,43154	1,16056	-,98198	3,84506
	Equal variances not assumed			1,354	17,237	0,193	1,43154	1,05744	-,79713	3,66021

Tabela C5 - Teste de normalidade: alongamento - FIV/F7,0.

	Amostra	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Alongamento	F70	0,174	13	0,200*	0,910	13	0,184
	FIV	0,246	10	0,089	0,905	10	0,245

Tabela C6 - Teste de Levene e análise t de student: alongamento - FIV/F7,0.

Independent Samples Test										
		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
									Lower	Upper
Alongamento	Equal variances assumed	1,184	,289	4,068	21	0,001	3,10846	0,76416	1,51930	4,69763
	Equal variances not assumed			4,239	20,972	0,000	3,10846	0,73326	1,58344	4,63348

Tabela C7 - Teste de normalidade: tenacidade - FIV/FEM.

	Amostra	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Tenacidade	FEM	0,180	13	0,200*	0,871	13	0,053
	FIV	0,164	10	0,200*	0,935	10	0,503

Tabela C8 - Teste de Levene e análise t de student: tenacidade - FIV/FEM

Independent Samples Test										
		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
									Lower	Upper
Tenacidade	Equal variances assumed	19,800	0,000	4,988	21	0,000	8,66462	1,73697	5,05239	12,27684
	Equal variances not assumed			5,538	15,861	0,000	8,66462	1,56451	5,34563	11,98360

Tabela B9 - Teste de normalidade: tenacidade - FIV/F3,5.

	Amostra	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Tenacidade	F35	0,130	13	0,200*	0,933	13	0,368
	FIV	0,164	10	0,200*	0,935	10	0,503

Tabela C10 - Teste de Levene e análise t de student: tenacidade - FIV/F3,5.

Independent Samples Test										
		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
									Lower	Upper
Tenacidade	Equal variances assumed	,349	,561	5,675	21	,000	4,83385	,85184	3,06236	6,60533
	Equal variances not assumed			5,760	20,440	,000	4,83385	,83917	3,08578	6,58191

Tabela C11 - Teste de normalidade: tenacidade - FIV/F7,0.

	Amostra	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Tenacidade	F70	0,219	13	0,089	0,863	13	0,042
	FIV	0,164	10	0,200*	0,935	10	0,503

Tabela C12 - Teste de normalidade: força máxima - FIV/FEM.

	Amostra	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Força	FEM	0,177	13	0,200*	0,873	13	0,057
	FIV	0,158	10	0,200*	0,938	10	0,534

Tabela C13 - Teste de Levene e análise t de student: força máxima - FIV/FEM

Independent Samples Test										
		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
									Lower	Upper
Força	Equal variances assumed	22,280	0,000	1,368	21	0,186	2,60615	1,90457	-1,35462	6,56693
	Equal variances not assumed			1,526	15,312	0,147	2,60615	1,70781	-1,02752	6,23983

Tabela C14 - Teste de normalidade: força máxima - FIV/F3,5.

	Amostra	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Força	F35	0,130	13	0,200*	0,933	13	0,369
	FIV	0,158	10	0,200*	0,938	10	0,534

Tabela C15 - Teste de Levene e análise t de student: força máxima - FIV/F3,5

Independent Samples Test										
		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means						
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
									Lower	Upper
Força	Equal variances assumed	0,632	0,436	0,075	21	0,941	0,06769	0,89892	-1,80172	1,93710
	Equal variances not assumed			0,077	20,776	0,939	0,06769	0,87834	-1,76011	1,89550

Tabela C16 - Teste de normalidade: força máxima - FIV/F7,0.

	Amostra	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Força	F70	0,220	13	0,086	0,863	13	0,042
	FIV	0,158	10	0,200*	0,938	10	0,534

Tabela C17 - Teste de normalidade: módulo inicial - FIV/FEM.

	Amostra	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Módulo inicial	FEM	0,195	13	0,187	0,890	13	0,096
	FIV	0,276	10	0,030	0,911	10	0,289

Tabela C18 - Teste de Levene e análise t de student: módulo inicial - FIV/FEM.

		Independent Samples Test									
		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means							
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference		
										Lower	Upper
Módulo inicial	Equal variances assumed	3,316	0,083	8,810	21	0,000	152,60846	17,32195	116,58550	188,63142	
	Equal variances not assumed			9,325	20,470	0,000	152,60846	16,36571	118,52033	186,69659	

Tabela C19 - Teste de normalidade: módulo inicial - FIV/F3,5.

	Amostra	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Módulo inicial	F35	0,194	13	0,195	0,926	13	0,303
	FIV	0,276	10	0,030	0,911	10	0,289

Tabela C20 - Teste de Levene e análise t de student: módulo inicial - FIV/F3,5.

		Independent Samples Test									
		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means							
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference		
										Lower	Upper
Módulo inicial	Equal variances assumed	14,728	0,001	2,519	21	,020	58,54692	23,24172	10,21312	106,88072	
	Equal variances not assumed			2,758	17,504	,013	58,54692	21,22598	13,86210	103,23174	

Tabela C21 - Teste de normalidade: módulo inicial - FIV/F7,0.

	Amostra	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Módulo inicial	F70	0,175	13	0,200*	0,933	13	0,372
	FIV	0,276	10	0,030	0,911	10	0,289

Tabela C22 - Teste de Levene e análise t de student: módulo inicial - FIV/F7,0.

		Independent Samples Test									
		Levene's Test for Equality of Variances		t-test for Equality of Means							
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference		
										Lower	Upper
Módulo inicial	Equal variances assumed	1,883	0,184	9,491	21	0,000	163,50846	17,22862	127,67958	199,33735	
	Equal variances not assumed			10,037	20,511	0,000	163,50846	16,29058	129,58107	197,43586	