



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE ENGENHARIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

JULIANO PICANÇO DUARTE

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA HIDRÓLISE NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DE FIOS SINTÉTICOS
APLICADOS À ANCORAGEM *OFFSHORE***

ORIENTADOR: PROF. DR. FELIPE TEMPEL STUMPF

RIO GRANDE

2017

JULIANO PICANÇO DUARTE

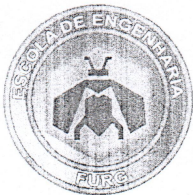
**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA HIDRÓLISE NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DE FIOS SINTÉTICOS
APLICADOS À ANCORAGEM *OFFSHORE***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPMec da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

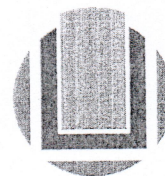
Área de concentração: Materiais sintéticos
Orientador Prof. Dr. Felipe Tempel Stumpf

RIO GRANDE

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
PPMec



Ata nº 02/2017 da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos vinte e três dias do mês de fevereiro de dois mil e dezessete, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG, as quatorze horas na sala 3102 localizada no prédio 3 do Campus Carreiros da Universidade Federal do Rio Grande – FURG, a que se submeteu o mestrando **Juliano Picanço Duarte**, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa Engenharia de Soldagem e Materiais do PPMec, com o seguinte título: **AVALIAÇÃO DO EFEITO DA HIDRÓLISE NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE FIOS SINTÉTICOS APLICADOS À ANCORAGEM OFFSHORE** referendada pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores(a) Doutores(a) Amanda Dantas de Oliveira e Carlos Eduardo Marcos Guilherme, sob a presidência do Professor Felipe Tempel Stumpf. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

1. Amanda Dantas de Oliveira: Aprovado
2. Carlos Eduardo Marcos Guilherme: Aprovado
3. Felipe Tempel Stumpf: APROVADO

Foi concedido um prazo de 30 dias, para o candidato efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora (anexo) e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. A ata foi lavrada e vai assinada pelos membros da Comissão.

Assinaturas:

1. Amanda Dantas de Oliveira
CPF: 012.372.664-67
2. Carlos Eduardo Marcos Guilherme
CPF: 732.846.700-25
3. Felipe Tempel Stumpf
CPF: 007.895.560-22

Juliano Picanço Duarte: Juliano Picanço Duarte

JULIANO PICANÇO DUARTE

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA HIDRÓLISE NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DE FIOS SINTÉTICOS
APLICADOS À ANCORAGEM *OFFSHORE***

BANCA EXAMINADORA

Orientador Prof. Dr. Felipe Tempel Stumpf

Prof. Dr. Carlos Eduardo Marcos Guilherme

Prof. Dra. Amanda Dantas de Oliveira

RIO GRANDE

2017

RESUMO

Os sistemas de ancoragem de plataformas *offshore*, anteriormente eram realizados principalmente com a utilização de cabos em aço, entretanto, recentemente, os cabos de fibras sintéticas passaram a substituir o material metálico por apresentarem resistência equivalente ao aço, com massas notavelmente menores, e áreas submersas exigidas reduzidas. Nisto evidencia-se a necessidade do desenvolvimento e produção científica acerca dos cabos sintéticos. Neste sentido se dá a importância do presente trabalho, cujo objetivo é avaliar as alterações de propriedades mecânicas dos cabos de fibras sintéticas em decorrência da degradação pela água salgada. Análise obtida a partir do tempo (em anos) para perda de resistência a tração de 10% do valor original, nas condições naturais – fundo marítimo, a 4°C. Entre os materiais, foram analisadas: uma fibra de Aramida, uma de Polímero Cristal Líquido (LCP) e três de Polietileno Tereftalato (PET) - PET 1, PET 2, PET 3. A metodologia utilizada consistiu em, testar as fibras em seu estado virgem, obtendo suas propriedades mecânicas; submergir as fibras em reatores com água salgada e em forno (sem imersão) à temperaturas de 80°C e 90°C para envelhecimento acelerado; por último realizar os testes de resistência à tração. Para determinar se os valores de degradação obtidos são significativos, foi utilizado o teste estatístico de análise de variância com 95% de nível de confiança. Com exceção da fibra LCP, a 90°C todas as fibras apresentaram degradação significativa tanto em imersão, quanto em forno; a 80°C, apenas a fibra PET 1, em forno, não apresentou degradação significativa. Com o método de Arrhenius os valores experimentalmente obtidos foram extrapolados para as condições reais em que os fios serão submetidos. Como resultados finais, os tempos correspondentes a 10% de degradação, nas condições naturais de imersão oceânica em águas profundas, próximas a 4°C, por fibra estudada, foram: Aramida - 13006 anos; PET 1 - 8 anos; PET 2 - 2557 anos; PET 3 - 60 anos. O fio Polímero Cristal Líquido não apresentou desgaste significativo quando submetido à hidrólise, não permitindo assim a continuidade das análises. A fibra Aramida é a que apresenta menor degradação no decorrer do tempo, e a fibra PET 1 foi a que apresentou maiores valores de degradação no decorrer do tempo.

Palavras-chave: Fibras sintéticas. Ancoragem de plataformas. Poliéster. Polímero Cristal Líquido. Aramida.

ABSTRACT

Offshore platform anchoring systems were previously performed primarily with the use of steel cables, however, synthetic fiber cables have recently replaced the metallic material because they have equivalent resistance to steel with notably smaller masses and submerged areas required. In this it is evident the necessity of the development and scientific production about the synthetic cables. In this sense is the importance of the present work, whose objective is to evaluate the mechanical properties alterations of the synthetic fiber cables due to degradation by salt water. Analysis obtained from time (in years) for tensile strength loss of 10% of the original value, under natural conditions - sea bottom, at 4° C. The materials studied were: Aramid fiber, Liquid Crystal Polymer (LCP) and three polyethylene terephthalate (PET) - PET 1, PET 2, PET 3. The methodology used was to test the fibers in their virgin state, obtaining its mechanical properties; Submerge the fibers in reactors with salt water and oven (without immersion) at temperatures of 80° C and 90° C for accelerated aging; Finally, perform the tests of tensile strength. To determine if the obtained degradation values are significant, the statistical analysis of variance with 95% confidence level was used. With the exception of the LCP fiber, at 90° C, all the fibers showed significant degradation both in immersion and oven; at 80° C, only the PET 1 fiber in the oven showed no significant degradation. With the Arrhenius method the experimentally obtained values were extrapolated to the actual conditions in which the yarns will be submitted. As final results, the time corresponding to 10% of degradation, under the natural conditions of oceanic immersion in deep waters, near 4 ° C, by fiber studied, were: Aramid - 13006 years; PET 1 - 8 years; PET 2 - 2557 years; PET 3 - 60 years. The Polymer Liquid Crystal wire presented no significant wear when submitted to hydrolysis, thus not allowing the continuity of the analyzes. Aramid fiber is the one with the lowest degradation over time, and the PET 1 fiber presented the highest degradation values over time.

Key words: Synthetic fibres. Anchoring of platforms. Polyester. Liquid Crystal Polymer. Aramid.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Evolução das profundidades de extração de petróleo no decorrer dos anos (MORAIS, 2013)	13
Figura 1.2. Comparação entre ancoragem convencional [cabo de aço e linha em catenária] e <i>Taut-leg</i> [cabo em poliéster e ancoragem <i>taut-leg</i>] (AUGUSTO, 2002).....	14
Figura 2.1. Âncora de arrasto (tipo catenária) conectada a plataforma (FERNANDO, 2015)..	18
Figura 2.2. Forças aplicadas para o encravamento da âncora no solo (FERNANDO, 2015)	18
Figura 2.3. Estrutura do cabo de ancoragem (BICO, 2013).....	20
Figura 2.4. Reações de hidrólise de a) Poliéster b) Poliamida (PAOLI, 2008)	24
Figura 3.1. Foto dos reatores para ensaio de Hidrólise do laboratório POLICAB, pertencente à Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.....	31
Figura 3.2. a) Esquema ilustrativo de uma gancheira b) Foto de gancheira utilizada neste trabalho	32
Figura 3.3. Detalhe das numerações dos ganchos nas gancheiras	33
Figura 3.4. Foto de colocação de amostras em gancheiras	35
Figura 3.5 Foto de painel de controle do reator para definir a temperatura do ensaio	35
Figura 3.6. Foto de gancheiras posicionadas no reator	36
Figura 3.7. Foto de amostras expostas em forno para degradação térmica	37
Figura 3.8. Foto de máquina para ensaio de tração da marca <i>Instron</i> , modelo 3365, série SID3365B2878	37
Figura 3.9. Amostras para realização de teste de tração.....	38
Figura 4.1. Alterações da salinidade conforme temperatura e tempo de ensaio	39
Figura 4.2. Alterações do pH conforme temperatura e tempo de ensaio.....	40
Figura 4.3. Aramida: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 90°C	41
Figura 4.4. Aramida: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 90°C	42
Figura 4.5. Aramida: degradação hidrolítica exclusiva a 90°C	42
Figura 4.6. Aramida: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 80°C	43
Figura 4.7. Aramida: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 80°C	44

Figura 4.8. Aramida: degradação hidrolítica exclusiva a 80°C	44
Figura 4.9. LCP: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 90°C....	46
Figura 4.10. LCP: da resistência à tração residual por tempo de exposição a 80°C	47
Figura 4.11. PET 1: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 90°C	49
Figura 4.12. PET 1: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 90°C.....	49
Figura 4.13. PET 1: degradação hidrolítica exclusiva a 90°C	50
Figura 4.14. PET 1: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 80°C	51
Figura 4.15. PET 1: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 80°C.....	51
Figura 4.16. PET 1: degradação hidrolítica exclusiva a 80°C	52
Figura 4.17. PET 2: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 90°C	54
Figura 4.18. PET 2: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 90°C.....	54
Figura 4.19. PET 2: degradação hidrolítica exclusiva a 90°C	55
Figura 4.20. PET 2: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 80°C	56
Figura 4.21. PET 2: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 80°C.....	56
Figura 4.22. PET 2: degradação hidrolítica exclusiva a 80°C	57
Figura 4.23. PET 3: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 90°C	59
Figura 4.24. PET 3: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 90°C.....	59
Figura 4.25. PET 3: degradação hidrolítica exclusiva a 90°C	60
Figura 4.26. PET 3: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 80°C	61
Figura 4.27. PET 3: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 80°C.....	61
Figura 4.28. PET 3: degradação hidrolítica exclusiva a 80°C	62

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Disposição dos corpos de prova nos reatores e suas datas de retiradas no reator a 90°C.....	33
Tabela 3.2. Disposição dos corpos de prova nos reatores e suas datas de retiradas no reator a 80°C.....	34
Tabela 4.1. Aramida: degradação em imersão por hidrólise a 90°C.....	40
Tabela 4.2. Aramida: degradação térmica em forno a 90°C.....	40
Tabela 4.3. Aramida: degradação em imersão por hidrólise a 80°C.....	43
Tabela 4.4. Aramida: degradação térmica em forno a 80°C.....	43
Tabela 4.5. Aramida: relação entre tensão residual, tempo de degradação e energia de ativação.....	45
Tabela 4.6. Aramida: dados para aplicação do modelo de Arrhenius a 4°C para 10% de degradação	45
Tabela 4.7. Polímero Cristal Líquido: degradação em imersão por hidrólise a 90°C.....	46
Tabela 4.8. Polímero Cristal Líquido: degradação térmica em forno a 90°C.....	46
Tabela 4.9. Polímero Cristal Líquido: degradação em imersão por hidrólise a 80°C.....	47
Tabela 4.10. Polímero Cristal Líquido: degradação térmica em forno a 80°C.....	47
Tabela 4.11. PET 1: degradação em imersão por hidrólise a 90°C	48
Tabela 4.12. PET 1: degradação térmica em forno a 90°C.....	48
Tabela 4.13. PET 1: degradação em imersão por hidrólise a 80°C	50
Tabela 4.14. PET 1: degradação térmica em forno a 80°C.....	50
Tabela 4.15. PET 1: relação entre tensão residual, tempo de degradação e energia de ativação	52
Tabela 4.16. PET 1: dados para aplicação do modelo de Arrhenius a 4°C para 10% de degradação	52
Tabela 4.17. PET 2: degradação em imersão por hidrólise a 90°C	53
Tabela 4.18. PET 2: degradação térmica em forno a 90°C.....	53
Tabela 4.19. PET 2: degradação em imersão por hidrólise a 80°C	55
Tabela 4.20. PET 2: degradação térmica em forno a 80°C.....	55
Tabela 4.21. PET 2: relação entre tensão residual, tempo de degradação e energia de ativação	57

Tabela 4.22. PET 2: dados para aplicação do modelo de Arrhenius a 4°C para 10% de degradação	57
Tabela 4.23. PET 3: degradação em imersão por hidrólise a 90°C	58
Tabela 4.24. PET 3: degradação térmica em forno a 90°C.....	58
Tabela 4.25. PET 3: degradação em imersão por hidrólise a 80°C	60
Tabela 4.26. PET 3: degradação térmica em forno a 80°C.....	60
Tabela 4.27. PET 3: relação entre tensão residual, tempo de degradação e energia de ativação	62
Tabela 4.28. PET 3: dados para aplicação do modelo de Arrhenius a 4°C para 10% de degradação	62

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Justificativa.....	15
1.2 Objetivos	15
1.2.1 Objetivos gerais	15
1.2.2 Objetivos específicos	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1 Sistemas de ancoragem	17
2.2 Utilização de cabo sintético em ancoragem	19
2.3 Materiais poliméricos	20
2.3.1 Poliéster	21
2.3.2 Polímero Cristal Líquido.....	22
2.3.3 Aramida.....	22
2.4 Tipos de degradação	23
2.5 Hidrólise	24
2.5.1 Estudos realizados sobre testes com fibras.....	25
2.6 Ensaio de hidrólise	26
2.7 Ensaio acelerados	27
2.7.1 Modelo de Arrhenius	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Aplicação do modelo de Arrhenius nos ensaios acelerados	30
3.2 Envelhecimento por hidrólise	31
3.2.1 Sequência de procedimentos no envelhecimento por hidrólise.....	32
3.3 Degradação térmica.....	36
3.4 Análises mecânicas	37
3.4.1 Ensaio de Tração	37
3.5 Análises químicas	38
3.5.1 Obtenção da salinidade da água utilizada para imersão	38
3.5.2 Obtenção do pH da água utilizada para imersão	38

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 Aramida.....	40
4.2 Polímero Cristal Líquido.....	45
4.3 PET 1.....	48
4.4 PET 2.....	53
4.5 PET 3.....	58
 5 CONCLUSÕES	 64
 6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	 66
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 67

1 INTRODUÇÃO

A atividade de óleo e gás, desde o século XIX, configura-se como um importante foco de desenvolvimento científico e tecnológico, que trouxe avanços e modificações que dividiram o curso da história da humanidade. Sem nunca perder sua importância, o petróleo tem exigido hoje novos conhecimentos que aprimorem ainda mais seus processos de produção, exploração e utilização.

Morais (2013) cita as especificidades que resultam em alto grau de dificuldades técnicas na exploração e produção do petróleo:

- I. As condições prevaletentes no clima, no ambiente marinho e nas rochas abaixo do leito oceânico;
- II. As grandes distâncias entre as plataformas e os poços no fundo do oceano, e entre as plataformas e o continente;
- III. A invisibilidade das operações no mar.

Estes fatores consistem nas condições concernentes à utilização do petróleo e devem ser analisadas para que se possam identificar os desafios e as inovações específicas requeridas. O segundo item é o que será objetivamente abordado neste trabalho. As grandes distâncias no mar representam uma importante característica, por ser necessário superar as distâncias entre as plataformas e os poços de petróleo e equipamentos no fundo do mar, que variam de algumas dezenas ou centenas de metros na extração em águas rasas a até cerca de 3.000 metros em águas ultra-profundas (Figura 1.1).

Os sistemas de ancoragem para as plataformas em águas profundas e ultra-profundas têm representado grande entrave à indústria petroleira, pois o uso de correntes de aço em catenária eleva muito a carga vertical suportada pela plataforma, aumentando o risco de rompimento das correntes, elevando o custo das mesmas, por exigir diâmetros aumentados para suportar o próprio peso. Outra questão é a extensão de área exigida para estas plataformas, em decorrência do amplo raio do sistema de amarração necessário (ROSSI, 2002).

Este desafio trouxe à Petrobras e aos institutos de pesquisa intrincados à produção de óleo e gás um novo foco de estudos e desenvolvimento: cabos para ancoragem de menor massa e com resistência adequada (com potencial uso de materiais poliméricos sintéticos); e âncoras de carga vertical, em substituição do sistema catenária. Essas tecnologias foram

aplicadas em diversas plataformas flutuantes de produção, substituindo os sistemas convencionais de correntes de aço em catenária (ROSSI, 2002).

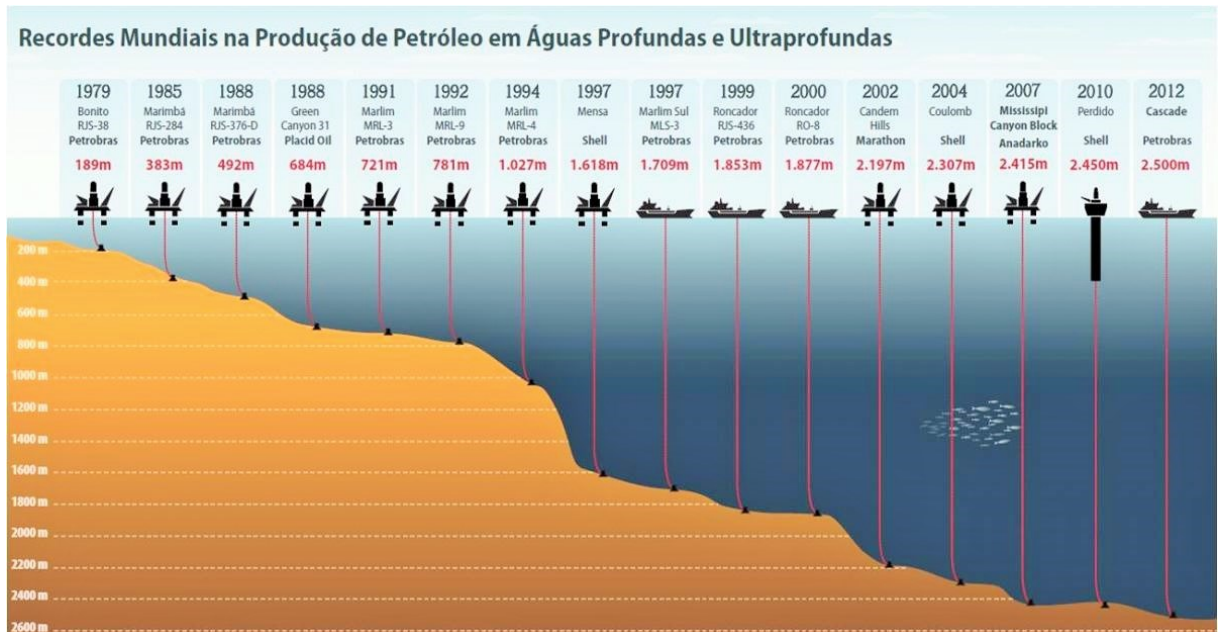


Figura 1.1. Evolução das profundidades de extração de petróleo no decorrer dos anos (MORAIS, 2013).

A principal inovação consistiu na substituição dos cabos de aço, tradicionalmente utilizados nas plataformas, por cabos de poliéster (Polietileno Tereftalato), consistindo em um sistema de ancoragem denominado *taut-leg* (pernas de amarração tensionadas), que evita as longas extensões em catenária com correntes e reduz o peso suportado pela plataforma, causado pelas longas seções verticais (MORAIS, 2013). A figura 1.2 apresenta uma figura ilustrando a comparação entre os dois sistemas de ancoragem e cabos.

Foi na década de 1990 que a Petrobrás estabeleceu especificações para a fabricação de cabos para serem utilizados na indústria *offshore*. Em São Leopoldo, no estado do Rio Grande do Sul foi criado em 1998 um laboratório contendo a segunda maior máquina de testes de cabos do mundo, com capacidade de tração de até 750 toneladas (PETROBRAS, 2005).

O documento que narra esta história (PETROBRAS, 2005) aponta ainda que nos anos de 1999 e 2003 foram realizados *upgrades* para capacitar a máquina a exercer 1.500 e 1.750 toneladas-força sobre cabos e, de forma geral, os investimentos da Petrobras trouxeram ganhos de custo, flexibilidade e capacidade de inovação. Estes benefícios foram objetivamente demonstrados no Campo de Marlim (Bacia de Campos – RJ), em que a

tecnologia substituiu o sistema de ancoragem em catenária de aço, em doze plataformas de produção, de 1997 a 2005, em águas com profundidade acima de 500 metros, reduzindo custos em até 25%, em função da diminuição da quantidade de material utilizado, o que equivaleu à redução de U\$ 30 milhões em relação ao método convencional de ancoragem naquele campo. Pelo fato de o material ser mais elástico do que o aço, reduziu-se o raio de ancoragem para 1,4 vezes a profundidade.

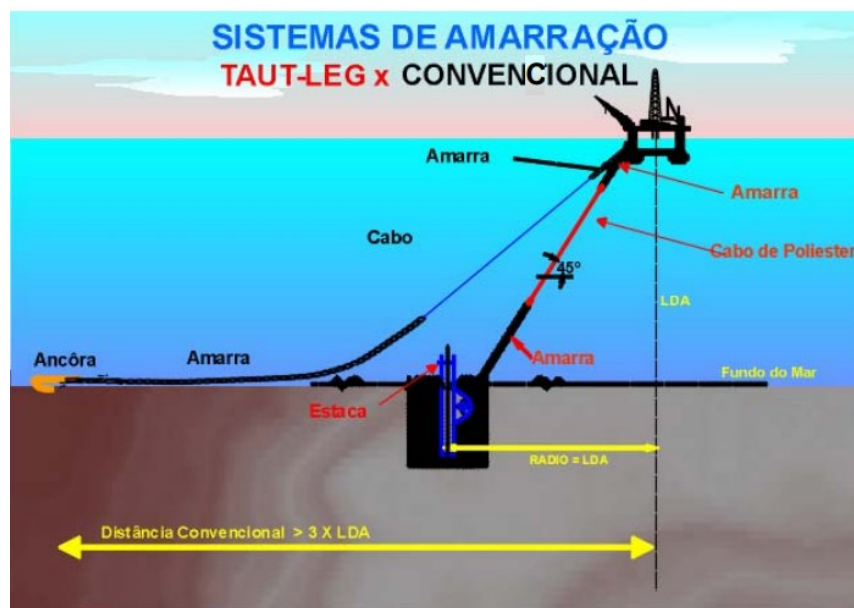


Figura 1.2. Comparação entre ancoragem convencional [cabo de aço e linha em catenária] e *Taut-leg* [cabo em poliéster e ancoragem *taut-leg*] (AUGUSTO, 2002).

Estes avanços culminaram no estabelecimento de novas normas técnicas que, além de ampliarem sua utilização a nível mundial, determinam recomendações para o seu uso apropriado. Com a recente evidência da utilização do petróleo das reservas do “pré-sal”, áreas de notável profundidade, a necessidade dos cabos sintéticos se tornou ainda mais acentuada, incentivando novos estudos e desenvolvimento tecnológico neste campo.

Novos estudos sobre a aplicação de fibras sintéticas, portanto, se deu posteriormente às modificações de tipo de ancoragem e da necessidade de substituição dos cabos em aço. Estas fibras objetivavam apresentar características físicas e mecânicas melhores do que os materiais já existentes. Para se determinar suas aplicações e limitações, ensaios e pesquisas têm sido de fundamental importância e, neste ensejo, este trabalho se insere, realizando a análise das propriedades mecânicas de cabos sintéticos para utilização em ancoragem em sistemas *offshore*.

1.1 Justificativa

Os sistemas de ancoragem de plataformas *offshore* têm representado grande desafio à indústria de óleo e gás. Tradicionalmente são realizados com a utilização de cabos em aço, mas com a recente descoberta do pré-sal e a exploração de petróleo em águas notadamente mais profundas, as cargas verticais suportadas pela plataforma elevaram-se expressivamente, aumentando o risco de rompimento das correntes, exigindo assim diâmetros alargados para suportar o próprio peso, além da significativa extensão de área submersa exigida para estas plataformas, em decorrência do amplo raio do sistema de amarração necessário.

A utilização de cabos de fibras sintéticas insere-se neste contexto em substituição ao material metálico por apresentarem, muitas vezes, resistência equivalente ao aço com massas notavelmente menores, reduzindo assim o peso suportado pela plataforma, e as extensões de correntes exigidas e área para o sistema de ancoragem. Consequentemente diminuem-se os custos em função da menor quantidade de material utilizado. Neste sentido, evidencia-se a necessidade do desenvolvimento e estudo dos cabos sintéticos, tornando sua utilização mais ampla, eficiente e aprimorada.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Analisar as alterações da resistência a tração dos cabos de fibras sintéticas em condições semelhantes ao fundo do mar. Análise obtida a partir do tempo (em anos) para perda de resistência a tração de 10% do valor original (condição limite de uso definida pela indústria), nas condições naturais – água salgada a 4°C. Entre os materiais, foram analisadas: uma fibra de Aramida, uma de Polímero Cristal Líquido e três tipos de Polietileno Tereftalato (PET 1, PET 2, PET 3).

1.2.2 *Objetivos específicos*

- Determinar valores de resistência à tração dos fios: Aramida, Polímero Cristal Líquido e três tipos de poliésteres (PET 1, PET 2, PET 3);
- Submergir fios em água salgada em diferentes temperaturas (80°C e 90°C) para acelerar o processo de hidrólise;
- Avaliar a perda de resistência mecânica em função do tempo;
- Avaliar a possível degradação térmica isolada dos fios;
- Extrapolar resultados obtidos para as condições naturais a que os fios serão submetidos pela equação de Arrhenius;
- Obter a relação “perda de resistência mecânica” e “tempo de imersão” para temperaturas baixas (condições naturais).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo serão apresentados os sistemas de ancoragem comumente utilizados, os cabos sintéticos e sua utilização, alguns materiais poliméricos alternativos à fabricação de cabos sintéticos, os tipos de degradação a que podem ser submetidos e, de forma mais específica, a hidrólise.

Sobre a hidrólise serão abordadas as características dos ensaios utilizados em seu estudo, os parâmetros utilizados nestes e o Modelo de Arrhenius utilizado, de forma geral, para extrapolação dos resultados a serem obtidos em laboratório para aplicação em condições reais.

2.1 Sistemas de ancoragem

Segundo Gonçalves (2003) os dois sistemas mais utilizados de ancoragem para plataformas *offshore* são o em linha catenária ou o *taut-leg*.

1. **Em catenária:** Convencional, com a linha em catenária, onde são empregadas as âncoras de arrasto, de menor custo. Este tipo de ancoragem requer para sua operação, um navio de potência instalada média, pois para que as âncoras de arrasto penetrem no solo é preciso que o navio aplique uma força no sentido em que se deseja cravar a âncora. As figuras 2.1 e 2.2 demonstram a âncora de arrasto conectada a uma plataforma e as forças aplicadas para o encravamento da âncora no solo respectivamente. Com o uso deste sistema de ancoragem, a plataforma se mantém na posição através da força induzida pelo desequilíbrio do arranjo geométrico das linhas, contrabalançando as forças ambientais (GONÇALVES, 2003).

Desvantagens: a principal delas é a limitação quanto à lâmina d'água e o raio de ancoragem, que deve ser três a cinco vezes a lâmina d'água, podendo em alguns casos, chegar sete vezes. Os cabos de aço e as amarras usadas na ancoragem ficam com uma parte do seu comprimento (10 metros no mínimo) deitado no solo marinho, com o objetivo de que as linhas de ancoragem sofram apenas cargas

horizontais, disso resultam os grandes raios de ancoragem e o consequente congestionamento de linhas de unidade próxima interferindo no posicionamento das mesmas juntamente com os equipamentos submarinos (FERNANDO, 2015).

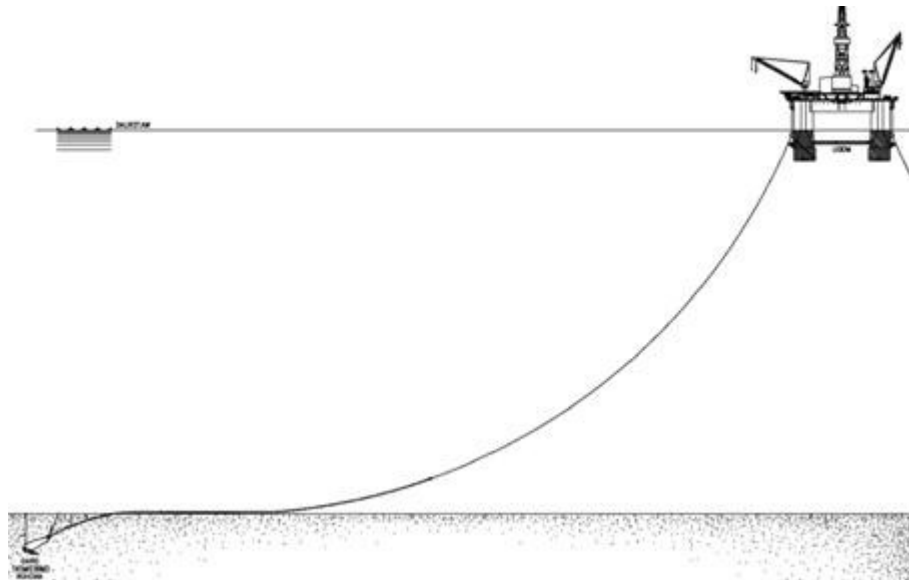


Figura 2.1. Âncora de arrasto (tipo catenária) conectada à plataforma (FERNANDO, 2015).

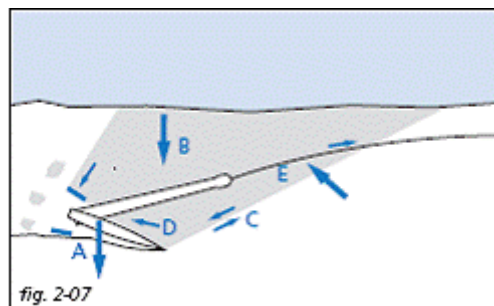


Figura 2.2. Forças aplicadas para o encravamento da âncora no solo (FERNANDO, 2015).

2. **Taut-leg:** ou linha retesada, onde se utilizam as âncoras que suportam cargas verticais, de maior custo (AUGUSTO, 2002). Neste tipo de sistema não há limitação quanto à profundidade de ancoragem, podendo ser usado em águas rasas ou profundas. Fernando (2015) coloca que a linha de ancoragem é em geral 1,5 vezes a lâmina d'água, diminuindo de forma expressiva o raio de ancoragem e a extensão de ocupação do meio ambiente marinho. Em águas profundas, a configuração da linha de ancoragem pode consistir de cabos de aço e duas amarras: uma no fundo do mar e outra no topo da linha (ponto de conexão com a plataforma). As amarras conectam-se aos materiais de fibras sintéticas e dão maior flexibilidade à linha de

ancoragem, estando usualmente localizadas no meio da linha. Com o uso deste sistema de ancoragem, o posicionamento da plataforma é controlado apenas pelas deformações dos cabos (FERNANDO, 2015).

Desvantagens: A principal desvantagem está no custo das fibras modernas, por se tratarem de produtos relativamente novos no mercado os valores são substancialmente mais altos que dos sistemas convencionais.

A escolha entre estas opções é realizada de acordo com as condições físicas e ambientais em que se estabelecerá a plataforma de extração, considerando a profundidade em que está o petróleo e as condições de fundo. Se há, por exemplo, congestionamento de equipamentos, é necessário adotar o sistema de mais curto raio de instalação das âncoras (FERNANDO, 2015). Quando não existe este tipo de exigência pode-se usar a configuração em catenária.

2.2 Utilização de cabo sintético em ancoragem

Os cabos sintéticos passaram a ser utilizados nos sistemas de ancoragem em substituição aos equivalentes metálicos pelas diversas vantagens já mencionadas, sendo as principais: o menor peso próprio e área exigida para sua utilização em comparação aos cabos de aços.

Os cabos de fibra de Polietileno Tereftalato emergiram como solução para sistemas de ancoragem utilizados, principalmente, a profundidades superiores a 1000 metros. Foi com o trabalho publicado por Del Vecchio (1992) que esta utilização tornou-se efetiva no país. Segundo Del Vecchio (1992), em 1995 a Petrobras fez primeiro uso de cabos de poliéster em suas linhas de ancoragem em plataformas *offshore* e, desde então, este uso se fez cada vez mais comum e necessário.

Um cabo de ancoragem é constituído pela união de filamentos de poliéster que formam uma unidade denominada “perna” que, por sua vez, se unem formando “subcabos” que são integrados por uma capa trançada unida a um filtro (figura 2.3). A disposição e quantidade das pernas e subcabos determinam as propriedades mecânicas dos cabos, tais como resistência, flexibilidade, e outras importantes às atividades que desempenharão.

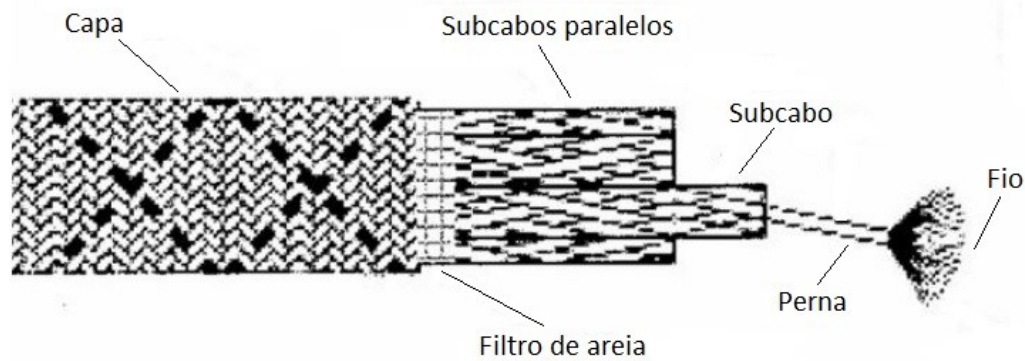


Figura 2.3. Estrutura do cabo de ancoragem (BICO, 2013).

Alguns exemplos de fibras sintéticas destacadas por Bico (2013): poliéster (ou PET, muito utilizado para ancoragem de plataformas, esperando-se que atinja uma vida útil de 25 anos), poliaramida (cuja fibra possui elevado módulo de elasticidade) e Polietileno de alto módulo (*HMPE - High Modulus Polyethylene*). Além destes pode-se citar polímero cristal líquido, que integra os materiais a serem estudados neste trabalho.

As fibras sintéticas constituem-se nos meios mais modernos no que diz respeito à aplicação em sistemas de ancoragem em águas profundas e ultra-profundas. Sua utilização encontra-se em franca expansão pelas empresas *offshore*, tanto em termos de mercado brasileiro, pioneiro e em ampla difusão de seu uso, como mundial (BICO, 2013). Bico (2013) aponta como perspectivas que a produção de petróleo e gás em águas profundas e ultra-profundas, que hoje representa 10% do total produzido, nos próximos seis anos deverá atingir a fatia de 25%, concordando com a importância deste trabalho, bem como ao incremento da produção científica e tecnológica nesta área.

2.3 Materiais poliméricos

Canevarolo (2006) traz a definição do termo polímero para elucidação do seu conteúdo: a palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Desta maneira lista-se abaixo a definição de polímero e outros conceitos concernentes à esta área:

- Polímero: macromolécula composta por dezenas de milhares de unidades de repetição denominadas *meros*, ligadas por ligação covalente.
- Monômero: matéria-prima para a obtenção do polímero.

- Massa molar: massa em gramas de um mol do polímero em questão. Muitas propriedades físicas dependem deste parâmetro; os polímeros apresentam uma larga distribuição de valores de massa molar, apresentando também grande variação em suas propriedades.

Em se tratando do tamanho da molécula, quando é pequena, é possível se observar grandes variações nas suas propriedades físicas; estas alterações tendem a ser menores conforme o tamanho da molécula aumenta. Comercialmente, utiliza-se essa característica com a produção de vários tipos (grades) de polímeros para se atender necessidades particulares de determinadas aplicações ou técnicas.

Paoli (2008) acrescenta alguns parâmetros que influenciam no comportamento mecânico de polímeros, que são, além da massa molar, sua estrutura química, grau de cristalinidade, presença de plastificante, teor de umidade, presença de co-monômeros, presença de agentes de reforço ou de elastômeros para tenacificação. Todas estas propriedades modificam-se durante os processos de degradação de um polímero.

Para ensaiar o envelhecimento de um polímero, foco do presente trabalho, em relação às suas propriedades mecânicas, preparam-se diversos conjuntos de corpos de prova, cujas dimensões são definidas segundo normas específicas. Um conjunto é mantido na sala climatizada e protegido da luz, os outros são envelhecidos, de forma acelerada ou natural. A variação das propriedades mecânicas será obtida estabelecendo-se uma comparação entre a amostra em tratamento e o conjunto não submetido a envelhecimento.

2.3.1 Poliéster

Poliéster se insere na categoria de polímeros que contêm o grupo funcional éster na sua cadeia principal, e de forma específica quando abordado em seu substantivo masculino refere-se ao polietileno tereftalato (PET). McKenna (2000) cita que poliésteres incluem tanto produtos químicos encontrados na natureza, como exemplo a cutina presente na cutícula das plantas, como produtos químicos sintéticos obtidos por policondensação, como policarbonato e polibutirato.

Outras características importantes dos poliésteres que interessam à sua utilização em ancoragem estão (MCKENNA, 2000):

- Não são biodegradáveis (a maioria dos poliésteres sintéticos);

- Elevada tenacidade;
- Baixa taxa de absorção de umidade e encolhimento mínimo quando comparada com outras fibras industriais.

Mckenna (2000) assinala o poliéster como o mais indicado à utilização em ancoragem marítima, denotando o comportamento das fibras em meios úmidos, onde sob abrasão apresentam elevado grau de resistência.

O poliéster foi material sintético pioneiro a substituir os equivalentes metálicos tradicionalmente utilizados em ancoragem e, ainda hoje é o mais utilizado nesta categoria. Neste estudo foram analisados três poliésteres de origem diferentes, que por razão de confidencialidade serão tratados como PET 1, PET 2 e PET 3.

2.3.2 Polímero cristal líquido

O polímero cristal líquido é formado pela fusão de poliésteres aromáticos com copolímeros (polímeros com mais de um tipo mero (SUDAIA, 2015)). Sudaia (2015) também coloca que as propriedades que conferem a este tipo de material a indicação às aplicações *offshore* consistem principalmente na alta resistência à abrasão de fio contra fio e boa curvatura, que permitem sua utilização em sistemas de polias. Sua utilização também compreende cabos de reboque de uso marítimo, adriças para iates de corrida, linhas de retenção para carros de corrida, longas linhas para pesca de atum e Rowley & Leite (2010) que sugerem o uso para confecção de cabos de ancoragem.

2.3.3 Aramida

Aramida refere-se à poliamida aromática e trata-se da primeira fibra de alto módulo e alta tenacidade e sua estrutura química é formada por uma poliamida com grupos CO-NH ligados por meio de anéis de benzeno, formando o composto para-fenileno-tereftalamida (SUDAIA, 2015). Sudaia (2015) também refere que essa fibra é, originalmente, para uso em ancoragem, mas apresenta como desvantagens alto custo de fabricação e exigências de cuidados em seu manuseio.

A característica que confere às fibras elevado módulo e tenacidade e maior resistência mecânica é o alto grau de orientação de suas cadeias (SUDAIA, 2015). Sendo a alta resistência

mecânica uma propriedade buscada nas aplicações *offshore*, os materiais em aramida tem se apresentado importantes à indústria petroleira e às modernizações em implementação e desenvolvimento.

2.4 Tipos de degradação

As abordagens sobre degradação de polímeros abrangem diferentes estratégias, dentre as quais se destacam (PAOLI, 2008):

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

Outra questão importante no estudo da degradação dos materiais poliméricos é o tipo dos processos que podem ocorrer:

- a) Térmica: ocorre durante o processamento ou uso a temperaturas elevadas. Pode ocorrer também oxidação;
- b) Mecânica: ocorre pela aplicação de carga, podendo envolver fratura do material e quebra de cadeias poliméricas;
- c) Ultrassônica: a aplicação de som em certas frequências pode induzir a vibração das cadeias e quebrá-las;
- d) Hidrolítica: ocorre em polímeros contendo grupos funcionais que são sensíveis à presença de água.
- e) Química: agentes químicos corrosivos ou certos gases (ex: O₃) podem atacar as funções estruturais básicas do polímero, causando quebra de cadeia e oxidação.
- f) Biológica: é um processo que ocorre em polímeros que contêm grupos funcionais que são atacados por micro-organismos.
- g) Radiação: quando exposto à luz do sol ou à radiação de alta energia, o polímero (ou impurezas) absorverá radiação, induzindo reações que resultam na perda de propriedades importantes.

A abordagem a ser utilizada neste projeto é a que leva em conta os tipos de reações no início e durante a degradação e seus processos, tendo como foco estes eventos em relação ao tempo em que ocorrem, e o tipo de degradação específico a ser estudado é a hidrólise.

2.5 Hidrólise

A hidrólise (hidro + lisis) consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes (PAOLI, 2008).

Ela é desencadeada por processo químico comum ou por hidrolases (enzimas) e pode ser acelerada com a variação do pH do meio em que ocorre. O poliéster e a poliamida, por exemplo, sofrem hidrólise na presença de ácido, base ou alta temperatura; hidrólise também pode ser tratada como um tipo específico de ataque químico.

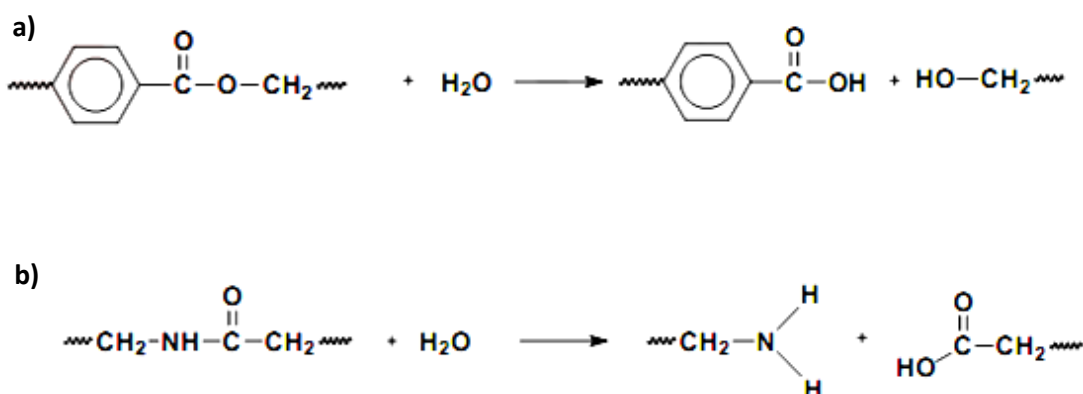


Figura 2.4. Reações de hidrólise de **a)** poliéster e **b)** poliamida (PAOLI, 2008).

Greenwood (1993) aborda a hidrólise como um processo químico no qual a água reage com o material gerando cisões na cadeia do mesmo. Neste sentido, para o caso específico de poliéster, a quebra ocorre na ligação do grupo éster, reduzindo dessa forma o peso molecular e a resistência à tração do material, sendo esta última o foco de análise neste trabalho.

2.5.1 Estudos realizados sobre testes com fibras

São poucos os trabalhos encontrados na literatura sobre testes com fibras sintéticas, o que evidencia a importância deste estudo.

Greenwood (1993) realizou um estudo em que se baseou o desenvolvimento deste trabalho. Em seus trabalhos o autor estudou o envelhecimento de fios por hidrólise com aceleração térmica (80°C e 95°C, em lugar de 80°C e 90°C aplicados a este trabalho), análise de tração para cada fio e aplicação do método de Arrhenius para cálculo de tempo de degradação para temperaturas mais baixas e, para diferentes porcentagens de perda de força de tração. Testou apenas fibras de poliéster e os resultados obtidos foram:

- Para temperatura de 40°C: 42 anos para 80% da força de tração e 153 anos para 50%.
- Para temperatura de 20°C: 1388 anos para 80% da força de tração e 2943 anos para 50%.

Sudaia (2015) em sua pesquisa também realizou envelhecimento de fios em submersão, por hidrólise acelerada por temperatura. Foram estudadas as fibras de poliamida, PET e LCP, mas apenas um resultado foi obtido, para o poliéster por motivo de falhas experimentais. O poliéster apresentou perda de capacidade de deformação inicial após 29 dias de imersão a 90°C. A 60°C não se observou alterações, e entre 90°C e 120°C, inicialmente ocorreu aumento da deformação decorrendo de rearranjo dos entrelaçamentos. A degradação foi pesquisada por meio de testes de tração, e para temperatura de 60°C durante o período de um ano, não se observou mudança de comportamento com os testes de tração; acima de 90°C observa-se redução da resistência das fibras.

Burgoyne & Merii (2007) desenvolveram um estudo em que foram determinadas taxa de hidrólise por meio das relações entre força, massa molecular entre algumas fibras de poliéster que diferem na sua concentração de grupo carboxila ao fim de suas cadeias. O envelhecimento por hidrólise também foram acelerados por altas temperaturas. De resultados obtiveram-se taxas de degradação mínima de várias centenas de anos para temperatura ambiente, concluindo-se pelo estudo que as fibras de poliéster estudadas são adequadas para uso em aplicações de engenharia civil.

Na revisão de literatura realizada estes são os trabalhos encontrados em que se estudou a hidrólise de fios sintéticos. Entretanto, nota-se que se trata de uma área ainda

pouco estudada em detrimento da grande importância destes fios nos projetos atuais de engenharia, principalmente naval e civil.

2.6 Ensaio de hidrólise

Neste trabalho pretende-se simular as condições de ancoragem em que os materiais sintéticos ficam sujeitos nas plataformas *offshore* por meio da realização de ensaios em que serão determinadas as taxas de degradação por hidrólise de cabos sintéticos. Desta forma, em ensaio laboratorial será reproduzida de forma acelerada a ação da degradação que ocorreria em condições naturais, analisando quantitativamente as alterações das propriedades mecânicas dos filamentos expostos à água.

Os principais parâmetros a serem considerados nos ensaios de hidrólise e que irão cercear a realização deste trabalho serão detalhados a seguir:

- I. Potencial hidrogeniônico (pH): esta propriedade indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução aquosa, e é calculado pelo logaritmo da concentração dos íons H^+ :

$$pH = -\log[H^+] \quad (2.1)$$

A água do mar é levemente alcalina, geralmente com pH entre 7,4 e 8,5, o que torna suas características constantes, tanto em sua profundidade quanto em sua extensão. Deve-se estabelecer o pH do ensaio previamente de forma a aproximar essa condição de ensaio à encontrada na prática, condições de maior estabilidade possível (PAOLI, 2008).

- II. Salinidade: estima-se que, em média, para cada litro de água do mar existam 35 gramas de sais dissolvidos, sendo a maior porção cloreto de sódio (PAOLI, 2008).
- III. Variáveis que irão interferir na velocidade das reações: (PAOLI, 2008)
 - Temperatura: variável de estresse, qualquer aumento na temperatura irá provocar um aumento na velocidade das reações químicas.

- Concentração: um aumento na concentração dos reagentes acelera a reação, pois haverá um maior número de partículas dos reagentes por unidade de volume, aumentando a probabilidade de ocorrerem colisões efetivas entre elas;
- Superfície de contato: quanto maior a superfície de contato, maior a velocidade com que a reação se processa, pois a reação depende do contato entre as substâncias reagentes.

2.7 Ensaios Acelerados

Eventualmente é necessário obter uma resposta rápida com relação a algum comportamento ou propriedade de algum produto ou material. Nestes casos, precisa-se realizar um ensaio de envelhecimento acelerado que forneça uma resposta de longo prazo em um curto período de tempo. Nesses tipos de ensaios, utiliza-se uma ou mais variáveis de estresse, simuladas isoladamente ou em conjunto, de maneira controlada (PAOLI, 2008). Essa variável de estresse é utilizada para acelerar o processo de degradação de algum material ou reduzir sua vida útil, e é utilizada em níveis diferentes dos encontrados nas condições normais de uso (normalmente em níveis mais elevados). As formas para acelerar um teste podem ser divididas da seguinte maneira (PORTAL ACTION, 2015):

- Aceleração por alta taxa de uso: o produto ou material é usado a uma frequência maior da que seria usada normalmente. Exemplo para melhor entendimento: uma máquina de lavar roupas, projetada para funcionamento aproximado de duas horas diárias, que é colocada em atividade em 24 horas por dia.
- Aceleração por altos níveis de estresse: O produto ou material é sujeito a níveis elevados das variáveis de estresse com a intenção de diminuir seu tempo de vida ou degradar suas propriedades de forma mais rápida. As variáveis de estresse utilizadas podem ser temperatura, vibração, corrente, voltagem, entre outras.

Para conseguir fazer uma relação estresse-resposta, são usados modelos matemáticos que tenham significado físico ou químico, e os modelos mais comuns são os de Arrhenius e Potência Inversa (PORTAL ACTION, 2015). No presente trabalho aborda-se o modelo de Arrhenius, pois o mesmo é utilizado para relacionar o tempo de falha de algum produto com a variável de estresse temperatura (que será usada para acelerar a degradação dos cabos

sintéticos), enquanto o modelo da Potência Inversa é um modelo mais genérico utilizado para qualquer tipo de variável de estresse (PORTAL ACTION, 2015).

2.7.1 Modelo de Arrhenius

Svante August Arrhenius foi um cientista que se dedicou ao estudo e desenvolvimento da química e da física. Ele estudou e concebeu diversas teorias importantes ao desenvolvimento da ciência, sendo a Equação de Arrhenius uma das que mais se destaca (OLIVEIRA, 2012). Este modelo é usado quando a variável de aceleração de um ensaio é a temperatura, sendo possível estimar a vida útil do material testado, tendo por base dados obtidos do ensaio de elevada temperatura. Sendo a temperatura variável de estresse, o conceito de reação química tem uma elevada importância no modelo matemático, apresentando-se diretamente proporcional à velocidade com que uma reação química ocorre.

De acordo o Modelo de Arrhenius a taxa de uma reação química está relacionada à temperatura pela Equação (2.2) (PORTAL ACTION, 2015):

$$Taxa = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2.2)$$

Onde:

Taxa = taxa de ocorrência da reação química;

A = constante associada ao mecanismo de falha do produto e das condições de teste;

E = energia de ativação da reação;

R = constante;

T = temperatura absoluta.

Considerando que o material ou produto falhou quando uma quantidade crítica do produto químico reagiu, pode-se dizer que:

$$Quantidade\ Crítica = Taxa \cdot Tempo\ até\ falhar \quad (2.3)$$

Ou seja,

$$Tempo\ até\ falhar = \frac{Quantidade\ Crítica}{Taxa} \quad (2.4)$$

Com isso, chega-se à conclusão que o tempo é inversamente proporcional à taxa de falha, até que a mesma ocorra. Assim o tempo até a falha pode ser expresso da seguinte maneira:

$$t = A' \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (2.5)$$

Onde:

t = tempo até ocorrer a falha;

A' = constante (quantidade crítica/A);

E = energia de ativação da reação;

R = constante;

T = temperatura absoluta.

Aplicando a função logarítmica de base neperiana na equação (2.4) para temperaturas genéricas T₁ e T₂, da subtração desses dois logaritmos obtemos a seguinte equação:

$$\ln(t_1) - \ln(t_2) = \left(\frac{E}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (2.6)$$

Onde:

t₁ = tempo para o material atingir determinada condição a temperatura T₁;

t₂ = tempo para o material atingir determinada condição a temperatura T₂;

E = energia de ativação da reação;

R = constante dos gases ideais (8,314472 J / Kmol);

T₁ = temperatura absoluta do ensaio 1.

T₂ = temperatura absoluta do ensaio 2

Neste projeto o foco é a variação da propriedade mecânica por meio de ensaio de tração, pela aferição do tempo de falha dos cabos sintéticos. Com a utilização dessa metodologia tem-se a necessidade de realizar os ensaios de hidrólise em pelo menos dois níveis de temperatura. Esta equação (2.6) será utilizada para realizar a extrapolação desses dados e analisar o tempo que o material levaria para atingir determinados valores de resistência à tração quando utilizado nas temperaturas reais a que serão submetidas: 4°C, estimando para esta temperatura o tempo que o cabo sintético atinge 90% da tensão de ruptura original.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo geral deste trabalho foi realizar ensaios para determinar a taxa de degradação por hidrólise de cabos sintéticos por meio de ensaios laboratoriais que simulam as condições reais de degradação nos ambientes em alto mar das plataformas *offshore*. Nesta seção serão apresentados os métodos pelos quais estes ensaios foram realizados e os materiais utilizados no estudo, bem como algumas de suas propriedades e aplicações.

A variável que se deseja acompanhar é a resistência à tração, obtida através de ensaios de ruptura sob tração. E são cinco os tipos de fios que foram envelhecidos e submetidos à hidrólise, segundo seus grupos de materiais constituintes:

- Aramida;
- Polímero cristal líquido (LCP);
- Poliéster (PET) – PET 1, PET 2 e PET 3 (fabricantes diferentes).

Não é apenas a hidrólise que tem ação sobre a degradação. Por esse motivo amostras também foram submetidas à ação térmica isoladamente, com fins de diferenciar a ação somente da hidrólise.

Os ensaios foram realizados no Laboratório POLICAB, pertencente à Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

3.1 Aplicação do modelo de Arrhenius nos ensaios acelerados

Realizando os ensaios acelerados utilizando a temperatura como variável de estresse, os corpos de prova foram submergidos em dois reatores com temperaturas distintas (80°C e 90°C). Foram retiradas amostras semanalmente e realizados ensaios para determinar valores de resistência à tração, em consequência da degradação do material por hidrólise em temperaturas de estresse, de acordo com o tempo de ruptura da fibra.

Para realizar a extrapolação desses dados e analisar o tempo que o material levaria para atingir determinados valores de resistência à tração quando utilizado em outras temperaturas, utiliza-se o cálculo de Energia de Ativação, apresentado no capítulo anterior (equação 2.6). A metodologia de cálculos com o uso dos valores de Energia de Ativação segue a abordagem feita por Greenwood (1993).

Com a energia de ativação da reação conhecida, é possível estimar o tempo que o cabo sintético atinja 90% da tensão de ruptura original nas temperaturas de trabalho de 4°C, temperatura aproximada da situação real em que as fibras são expostas.

3.2 Envelhecimento por hidrólise

Alguns entraves são encontrados na realização dos ensaios de envelhecimento por hidrólise: a inexistência de um equipamento comercial que atenda todas as exigências para realizar o ensaio em filamentos de materiais sintéticos, e ausência de Normas Técnicas específicas.

Por estes motivos, equipamentos para ensaio de hidrólise foram projetados e construídos pela equipe do laboratório POLICAB (Figura 3.1).



Figura 3.1. Foto dos reatores para ensaio de Hidrólise do Laboratório POLICAB, pertencente à Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

Nesses reatores, foram colocados os filamentos sintéticos imersos em água salgada e em temperaturas pré-determinadas. A escolha pelo uso de água salgada no ensaio se dá pelo fato de se reproduzir às condições reais as quais os cabos sintéticos são expostos durante a ancoragem de plataformas. Baseada na metodologia de Greenwood (1993), os métodos deste

trabalho foram construídos, consistindo em uma sequência de procedimentos para padronizar a realização de ensaios de hidrólise nos reatores.

As temperaturas adotadas para o ensaio foram de 80°C e 90°C, não tão elevadas que prejudicassem o ensaio pela evaporação da água, mas altas o bastante para acelerar o experimento para que pudesse ser feito em tempo hábil. Os materiais sintéticos submetidos à imersão foram: Aramida; Polímero Cristal Líquido (LCP); e os poliésteres PET 1, PET 2 e PET 3.

Antes do início do procedimento de imersão, valores de resistência à tração dos materiais foram obtidos em seu estado original. A cada semana foram retiradas amostras dos materiais dos tanques e realizados testes para correlacionar o tempo de imersão da mesmas com as possíveis alterações na resistência à tração dos materiais sintéticos. Quando retiradas do reator, as amostras foram colocadas em ambiente com temperatura e umidade controladas.

3.2.1 Sequência de procedimentos no envelhecimento por hidrólise

A sequência de procedimentos para realização do ensaio de envelhecimento, de maneira geral, consistiu em:

1. Fixação das amostras dos materiais nas gancheiras dos reatores (Figura 3.2): a gancheira consiste em uma estrutura que possui 75 ganchos onde os corpos de prova são fixados igualmente espaçados.

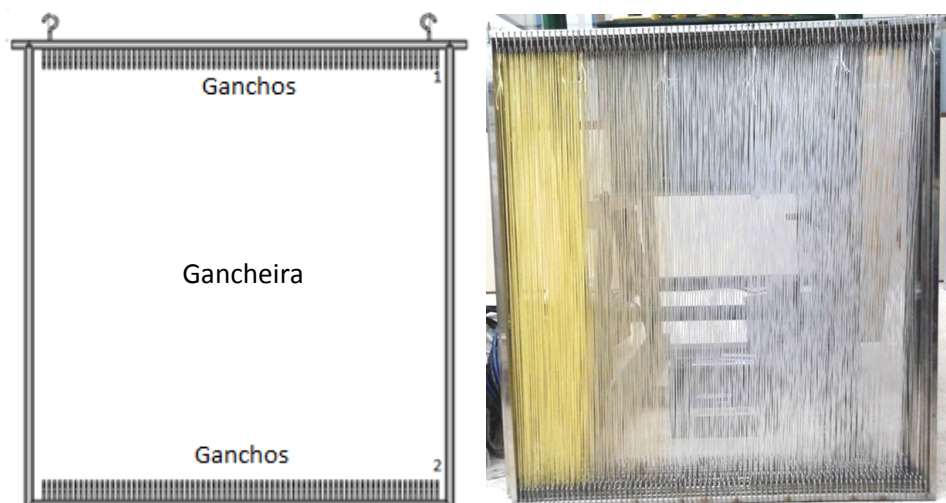


Figura 3.2. a) Esquema ilustrativo de uma gancheira. b) Foto de gancheira utilizada neste trabalho.

As gancheiras são numeradas, bem como os ganchos da mesma, para que se tenha um controle sobre as amostras que estão colocadas nelas e suas posições (Figura 3.3).



Figura 3.3. Detalhe das numerações dos ganchos nas gancheiras.

A distribuição das amostras nas gancheiras foi determinada antes dos ensaios, objetivando melhor organização e visualização dos resultados.

As amostras foram colocadas no reator a temperatura de 90°C no dia 07/03/2016 e no reator a 80°C 11/04/2016. Foram retiradas 20 amostras de cada material semanalmente para realização dos testes. As tabelas abaixo mostram a disposição dos corpos de prova, bem como suas respectivas datas de retiradas:

Tabela 3.1 - Disposição dos corpos de prova nos reatores e suas datas de retiradas, no reator a 90°C

Gancheira	Gancho Inicial	Gancho Final	Material	Data de retirada das amostras
1	1	15	Aramida	14/03/2016
	15	30	Polímero Cristal Líquido	
	30	45	PET 1	
	45	60	PET 2	
	60	75	PET 3	
2	1	15	Aramida	21/03/2016
	15	30	Polímero Cristal Líquido	
	30	45	PET 1	
	45	60	PET 2	
	60	75	PET 3	
3	1	15	Aramida	28/03/2016
	15	30	Polímero Cristal Líquido	
	30	45	PET 1	
	45	60	PET 2	
	60	75	PET 3	
4	1	15	Aramida	04/04/2016
	15	30	Polímero Cristal Líquido	
	30	45	PET 1	
	45	60	PET 2	
	60	75	PET 3	

Tabela 3.2 - Disposição dos corpos de prova nos reatores e suas datas de retiradas, no reator a 80°C

Gancheira	Gancho Inicial	Gancho Final	Material	Data de retirada das amostras
1	1	15	Aramida	18/04/2016
	15	30	Polímero Cristal Líquido	
	30	45	PET 1	
	45	60	PET 2	
	60	75	PET 3	
2	1	15	Aramida	25/04/2016
	15	30	Polímero Cristal Líquido	
	30	45	PET 1	
	45	60	PET 2	
	60	75	PET 3	
3	1	15	Aramida	02/05/2016
	15	30	Polímero Cristal Líquido	
	30	45	PET 1	
	45	60	PET 2	
	60	75	PET 3	
4	1	15	Aramida	09/05/2016
	15	30	Polímero Cristal Líquido	
	30	45	PET 1	
	45	60	PET 2	
	60	75	PET 3	
5	1	15	Aramida	16/05/2016
	15	30	Polímero Cristal Líquido	
	30	45	PET 1	
	45	60	PET 2	
	60	75	PET 3	
6	1	15	Aramida	23/05/2016
	15	30	Polímero Cristal Líquido	
	30	45	PET 1	
	45	60	PET 2	
	60	75	PET 3	
7	1	15	Aramida	30/05/2016
	15	30	Polímero Cristal Líquido	
	30	45	PET 1	
	45	60	PET 2	
	60	75	PET 3	



Figura 3.4. Foto de colocação de amostras em gancheiras.

2. Enchimento dos reatores com água salgada

A água utilizada foi trazida da Estação Marinha de Aquicultura (EMA), do Instituto de Oceanografia da Universidade Federal do Rio Grande e aferidas suas propriedades químicas (pH e salinidade) no início dos ensaios e periodicamente durante a realização do estudo.

3. Definição das temperaturas de ensaio (80° C e 90° C) nos painéis de controle dos reatores (Figura 3.5).



Figura 3.5. Foto de painel de controle do reator para definir a temperatura do ensaio.

4. Colocação das gancheiras nos reatores, após os mesmos alcançarem as temperaturas de ensaio (Figura 3.6).

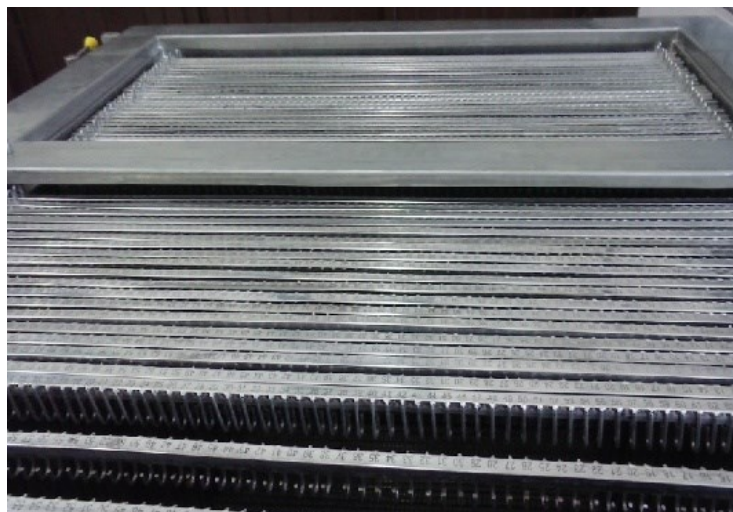


Figura 3.6. Foto de gancheiras posicionadas no reator.

5. Retirada das amostras nas datas previstas (conforme tabelas 3.1 e 3.2)

Após a realização do envelhecimento das amostras, foram realizados os ensaios de tração em cada material e, em seguida, os resultados foram registrados em planilha de acompanhamento dos valores obtidos nos ensaios realizados de tração.

3.3 Degradação Térmica

Sendo os materiais submetidos a diversos fatores de estresse contribuintes para degradação dos fios, foi relevante isolar a degradação térmica da hidrólise para melhor análise. Para avaliar a possibilidade de ter havido degradação térmica, as fibras foram expostas às temperaturas de estudo em forno, sem a imersão em água salgada. Após a exposição térmica, análises foram efetuadas para determinar com maior precisão a ação da hidrólise sobre os materiais, com maior fidelidade às condições naturais.

As fibras foram expostas em fornos para serem submetidas à degradação térmica, como demonstrado na foto abaixo (Figura 3.7):



Figura 3.7. Foto de amostras expostas em forno para degradação térmica.

3.4 Análises Mecânicas

3.4.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração obedecem à norma ASTM D2256 da *American Society for Testing and Materials* e foram realizadas na Máquina de ensaio de tração da marca *Instron*, modelo 3365, série SID3365V2871 (figuras 3.8 e 3.9).



Figura 3.8. Foto de Máquina para ensaio de tração da marca *Instron*, modelo 3365, série SID3365V2871.



Figura 3.9. Amostras para realização de teste de tração.

3.5 Análises químicas

3.5.1 Obtenção da salinidade da água utilizada para imersão

A análise de salinidade foi realizada com o uso de um medidor de salinidade (refratômetro para salinidade) da marca *Kasvi*, modelo K52-100. As amostras de água foram retiradas a cada 2 semanas de ensaio para realização da medição.

3.5.2 Obtenção do pH da água utilizada para imersão

A análise de pH foi realizada utilizando um medidor de pH (pHmêtro de bolso) da marca *Kasvi*, modelo K39-0014P. As medidas foram aferidas na mesma periodicidade de retirada dos corpos de prova do estudo (semanalmente); junto a essa retirada eram extraídas amostras de água para registro destes valores.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os materiais foram submetidos a duas temperaturas para análise de hidrólise, 80°C e 90°C, imersos em água de propriedades conhecidas. Inicialmente se faria apenas o envelhecimento por hidrólise em imersão a elevadas temperaturas, entretanto, foi levantada a hipótese da significativa ocorrência de degradação térmica somada à hidrolítica. Por esse motivo, as fibras também foram expostas às temperaturas, em forno, sem a imersão, para diferenciação entre a atividade térmica e química. A imersão dos fios foi realizada em 07/03/2016.

As propriedades conhecidas da água são pH e salinidade, e foram aferidas durante o ensaio em momentos diferentes. Os resultados são demonstrados nas figuras abaixo:

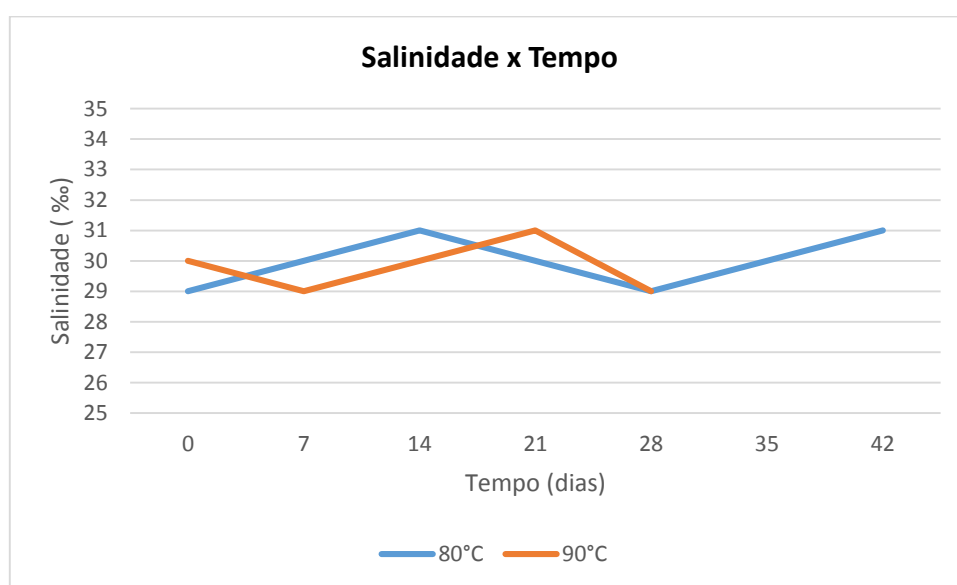


Figura 4.1. Alterações da salinidade conforme temperatura e tempo de ensaio.

Observa-se que a salinidade da água se mantém na faixa entre 29 e 30 partes por mil de NaCl. De acordo com teste estatístico de análise de variância, com nível de confiança de 95%, as variações encontradas não são significativas, permitindo a conclusão que a salinidade manteve-se estável durante o estudo.

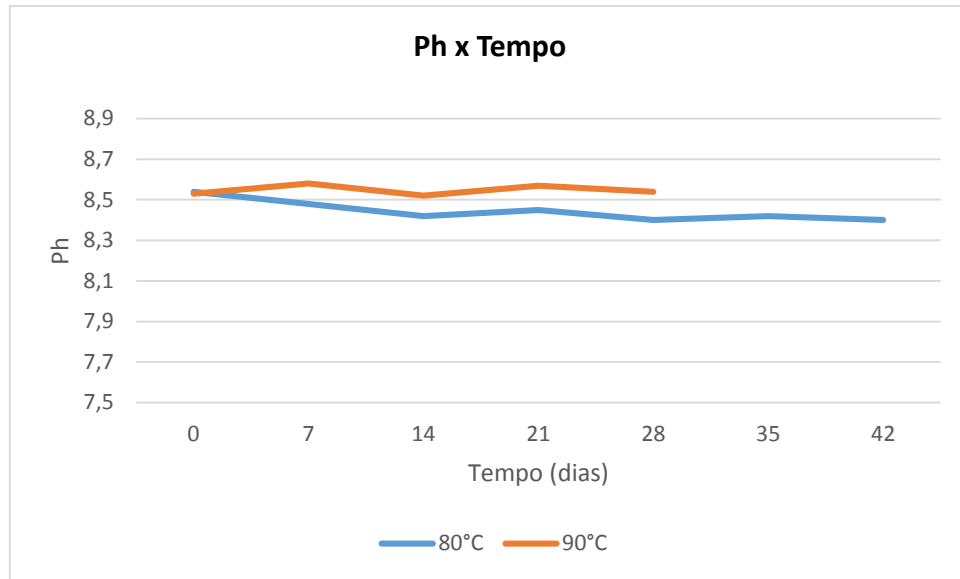


Figura 4.2. Alterações do pH conforme temperatura e tempo de ensaio.

O potencial hidrogeniônico (pH) da água também não apresenta alteração significativa, de acordo com teste estatístico de análise de variância, com nível de confiança de 95%, mantendo-se estável próximo a 8,5.

Segue a apresentação de resultados detalhados e análise de cada fio estudado.

4.1 Aramida

As tabelas abaixo apresentam os resultados obtidos nos ensaios do fio de Aramida. Na tabela 4.1 é apresentada a porcentagem de degradação em imersão a 90°C, e na tabela 4.2 em forno.

Tabela 4.1 –Aramida: degradação em imersão por Hidrólise a 90°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28
Carga Ruptura Média (N)	631,52	569,12	530,04	442,06	401,83
Desvio Padrão (%)	2,94	6,11	5,39	11,92	15,43
RTR* (%)	100,00	90,12	83,93	70,00	63,63

*Resistência à tração residual

Tabela 4.2 – Aramida: degradação Térmica em forno a 90°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28
Carga Ruptura Média (N)	631,53	608,62	621,62	605,48	615,24
Desvio Padrão (%)	2,94	2,86	1,95	2,53	1,722
RTR* (%)	100,00	96,37	98,43	95,88	97,42

*Resistência à tração residual

Observa-se que a 90°C a fibra Aramida em imersão degrada sua resistência a tração à 63,63% em relação ao valor original em quatro semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 97,42%. Por análise de variância, com nível de confiança de 95%, obteve-se que as alterações apresentadas em cada uma das situações demonstram degradações significativas, ou seja, a 90°C, tanto a hidrólise com elevação de temperatura, quanto a ação térmica isolada, em quatro semanas, são fatores de degradação. A relação entre estes dois resultados é apresentada nas figuras 4.3 e 4.4.

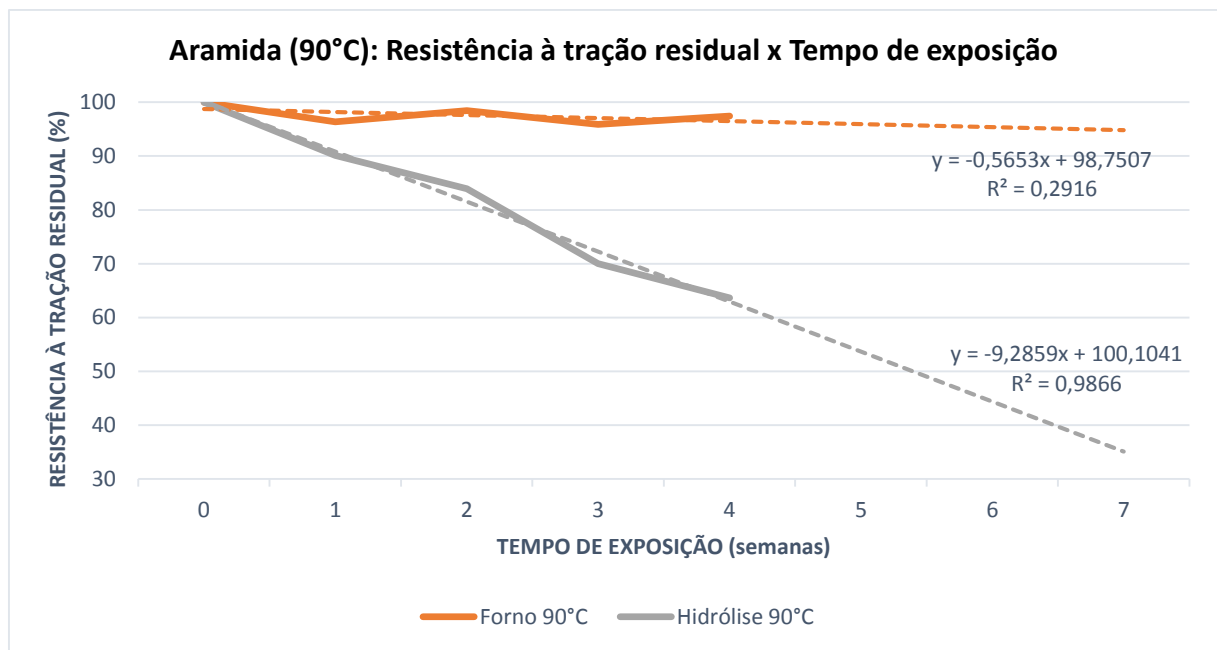


Figura 4.3. Aramida: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 90°C.

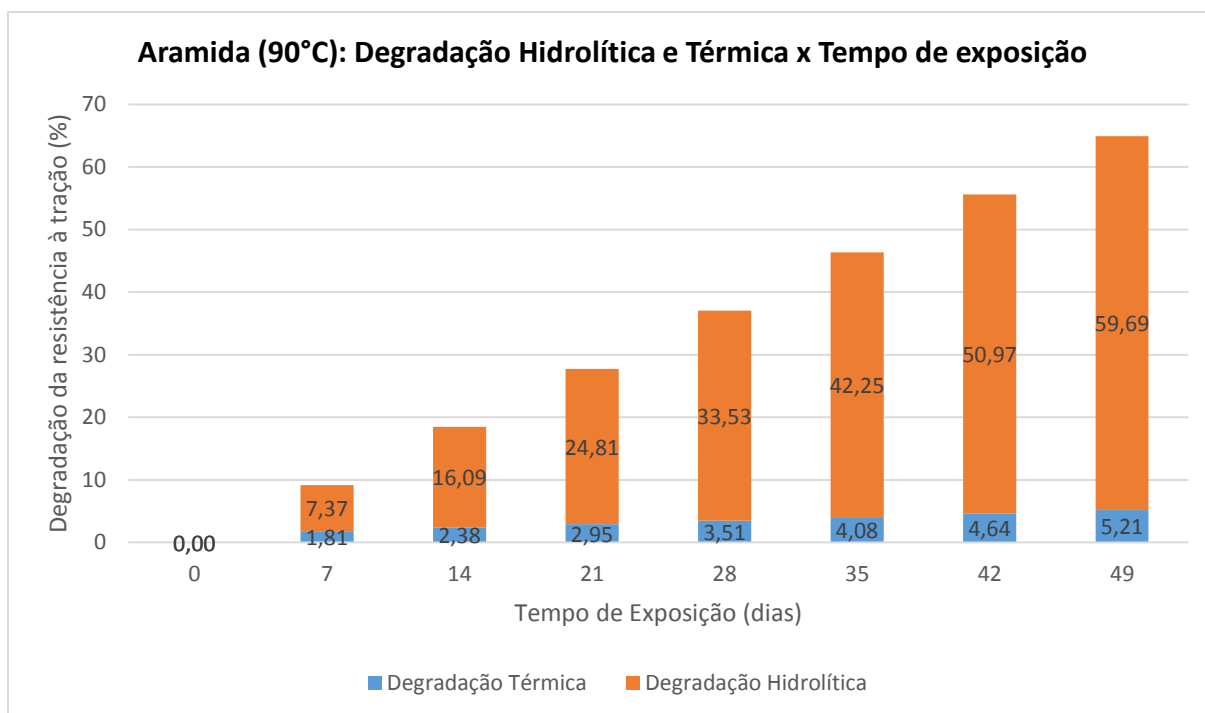


Figura 4.4. Aramida: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 90°C.

Desta forma, desagregando a ação do calor no desgaste do fio obteve-se a curva abaixo apresentada referente a degradação hidrolítica exclusiva (figura 4.5):

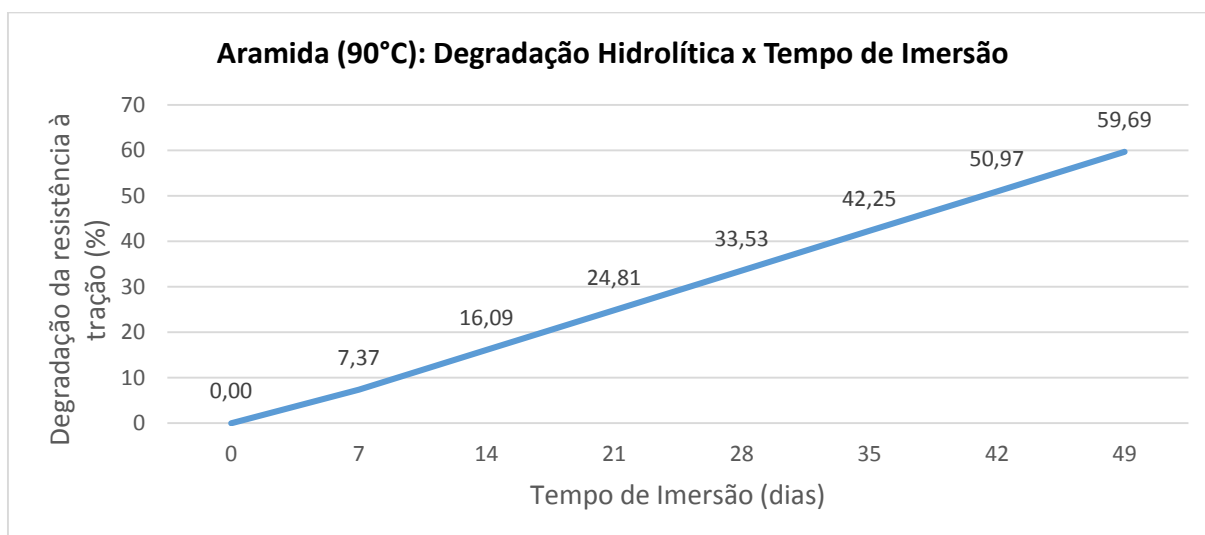


Figura 4.5. Aramida: degradação hidrolítica exclusiva à 90°C.

As tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os resultados obtidos nos ensaios do fio de Aramida, em imersão e em forno, a 80°C, respectivamente.

Tabela 4.3 – Aramida: degradação em imersão por Hidrólise a 80°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28	35	42	49
Carga ruptura média (N)	631,52	600,27	588,72	580,14	546,97	544,07	541,78	509,14
	6	6	9	1	1	8	7	0
Desvio Padrão (%)	2,94	4,71	3,19	4,43	6,91	6,87	5,85	7,98
RTR* (%)	100,00	95,05	93,22	91,86	86,61	86,15	85,79	80,62

*Resistência à tração residual

Tabela 4.4 – Aramida: degradação Térmica em forno a 80°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28	35	42	49
Carga Ruptura Média (N)	631,52	619,80	612,16	617,97	617,39	600,09	633,05	617,57
Desvio Padrão (%)	2,94	4,21	3,37	1,41	1,92	1,35	1,97	2,64
RTR* (%)	100,00	98,14	96,93	97,85	97,76	95,02	100,24	97,79

*Resistência à tração residual

Observa-se que a 80°C a fibra Aramida em imersão degrada sua resistência a tração à 80,62% em relação ao valor original em sete semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 97,79%. Por análise de variância, com nível de confiança de 95%, obteve-se que as alterações apresentadas em cada uma das situações demonstram degradações significativas, ou seja, a 80°C, tanto a hidrólise com elevação de temperatura, quanto a ação térmica isolada, em sete semanas, são fatores de degradação. A relação entre estes dois resultados é demonstrada nas figuras 4.6 e 4.7.

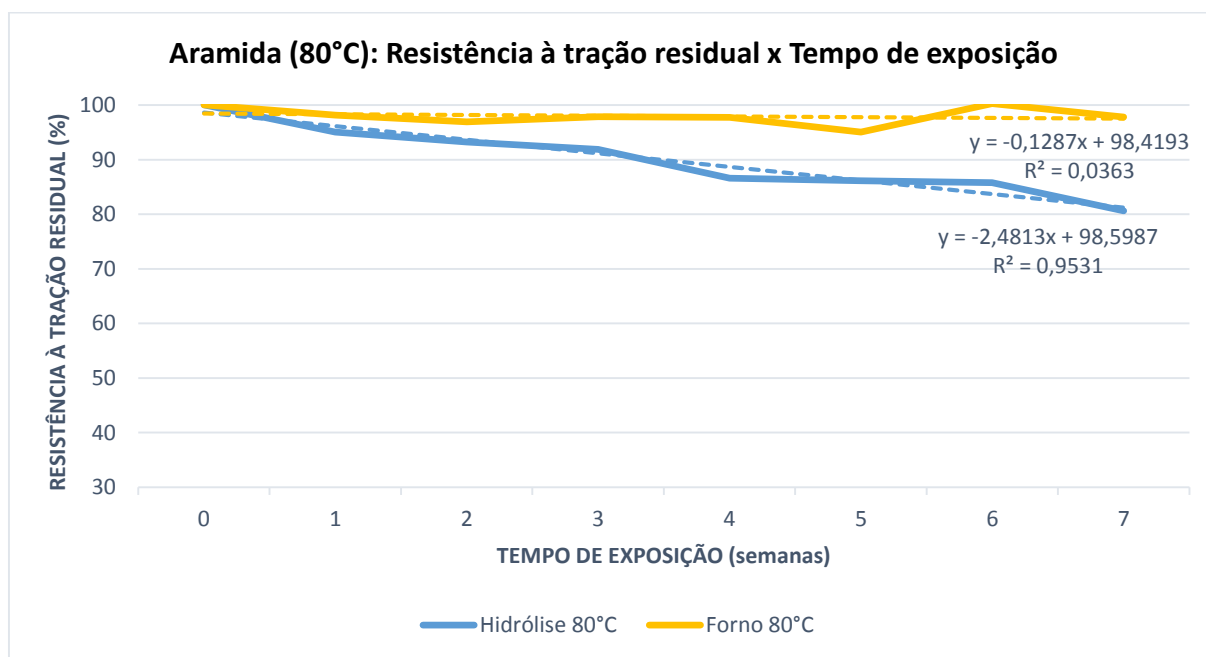


Figura 4.6. Aramida: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 80°C.

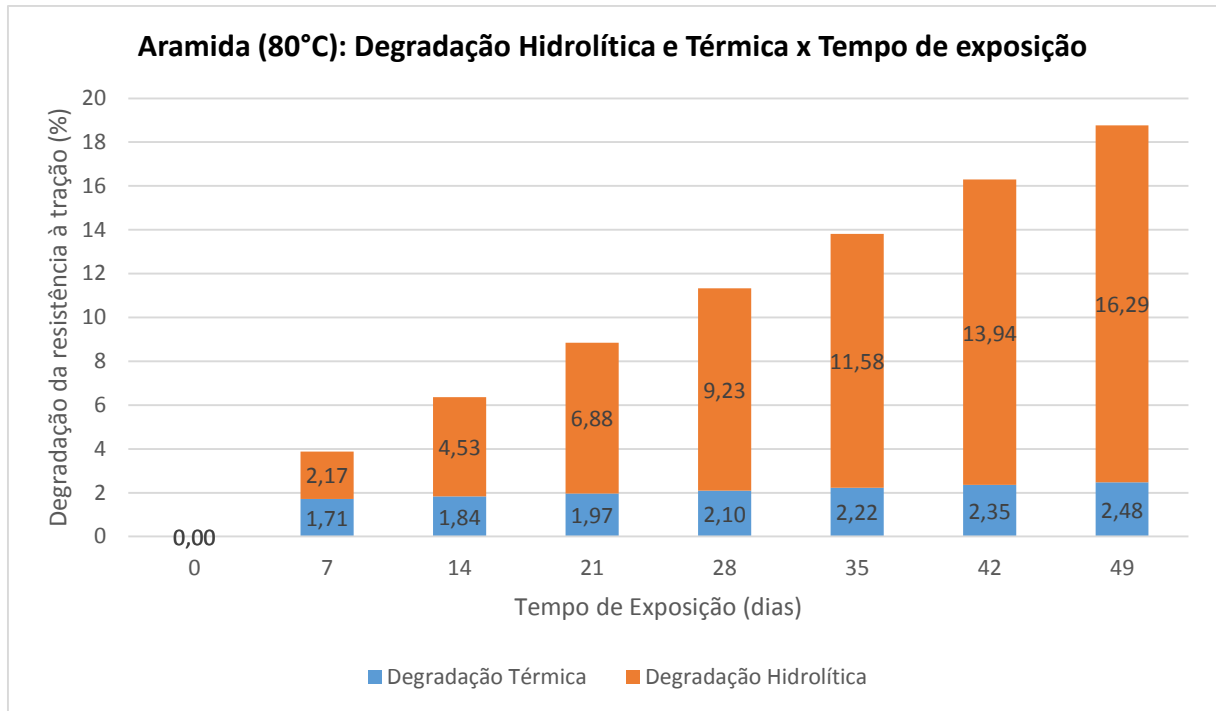


Figura 4.7. Aramida: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 80°C.

Desagregando a ação do calor no desgaste do fio obteve-se a curva abaixo apresentada referente a degradação hidrolítica exclusiva (figura 4.8):

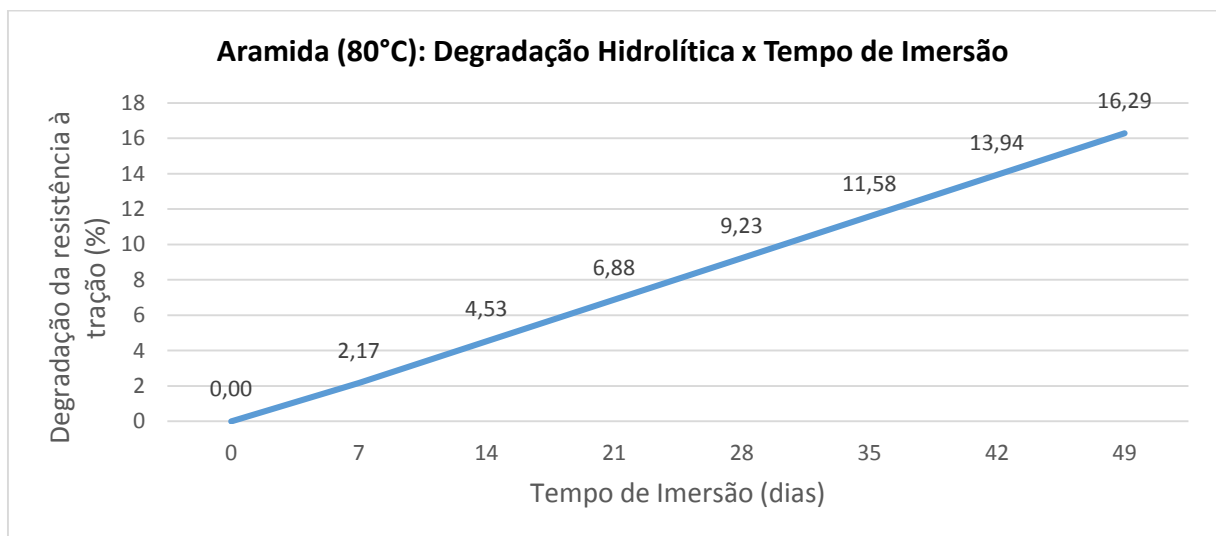


Figura 4.8. Aramida: degradação hidrolítica exclusiva a 80°C.

Aplicando a equação de Arrhenius (equação 2.6) com o uso do valor da energia de ativação calculada de acordo com as tensões residuais aos 90°C e 80°C foi estimado o tempo para ocorrência de 10% de degradação em cada fio para as condições reais a que os fios serão

submetidos (fundo do mar, a aproximadamente 4°C), ou seja, foi realizada a extrapolação dos resultados obtidos:

Tabela 4.5 – Aramida: relação entre tensão residual, tempo de degradação e Energia de ativação

Tensão Residual (%)	Tempo calculado* (dias) a 90°C	Tempo calculado* (dias) a 80°C	Energia de ativação - Ea (kJ/mol)
95	4,75	15,41	125,39
90	9,11	30,28	127,97
85	13,12	45,16	131,69
80	17,14	60,04	133,56

*Cálculo realizado pelo ajuste das retas apresentadas 4.5 e 4.8

Foram realizados os cálculos explicitados no capítulo 2, utilizando para o valor de Energia de ativação a segunda medida de tensão residual (90%), com o objetivo de obter o resultado mais conservador, ou seja, que contempla o menor tempo de 10% de degradação.

Segue os dados para cálculo do tempo de degradação de 10% do fio Aramida para a temperatura de 4°C, próxima das situações reais em que as fibras serão submetidas:

Tabela 4.6 – Aramida: Dados para aplicação do modelo de Arrhenius a 4°C para 10% de degradação

Parâmetros	Valores
Ea (Energia de Ativação)	127,9696 kJ/mol
Temperatura 1 (T1)	277 K (4°C)
Temperatura 2 (T2)	353 K (80°C)
Tempo 2 (t2)	30,28 dias
Tempo em condições reais (t1)	13006,04 anos

Portanto, a degradação de 10% da fibra Aramida ocorreria em 13.006 anos nas condições naturais, de imersão oceânica em águas profundas, próximas a 4°C.

4.2 Polímero Cristal Líquido

As tabelas abaixo apresentam os resultados obtidos nos ensaios do fio de Polímero Cristal Líquido. Na tabela 4.7 é apresentada a porcentagem de degradação em imersão a 90°C, e na tabela 4.8 em forno.

Tabela 4.7 – Polímero Cristal Líquido: degradação em imersão por Hidrólise a 90°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28
Carga Ruptura Média (N)	416,48	409,61	418,67	343,79	252,75
Desvio Padrão (%)	1,54	3,63	1,34	8,86	12,49
RTR* (%)	100,00	98,35	100,52	82,54	60,69

*Resistência à tração residual

Tabela 4.8 – Polímero Cristal Líquido: degradação Térmica em forno a 90°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28
Carga Ruptura Média (N)	416,49	425,21	439,96	417,74	428,77
Desvio Padrão (%)	1,54	1,47	1,21	1,87	2,19
RTR* (%)	100,00	102,09	105,64	100,30	102,95

*Resistência à tração residual

Observa-se que a 90°C a fibra do Polímero Cristal Líquido em imersão degrada sua resistência a tração à 60,69% em relação ao valor original em quatro semanas e, apenas sob ação térmica, não apresenta degradação significativa, inclusive apresentando a resistência à tração residual maior do que a original. Por análise de variância, com nível de confiança de 95%, obteve-se que as alterações apresentadas em hidrólise são significativas, mostrando que a ação hidrolítica é comprovadamente degradante. Sob ação térmica isolada, as alterações não demonstram degradações significativas. A relação entre estes dois resultados é demonstrada na figura 4.9:

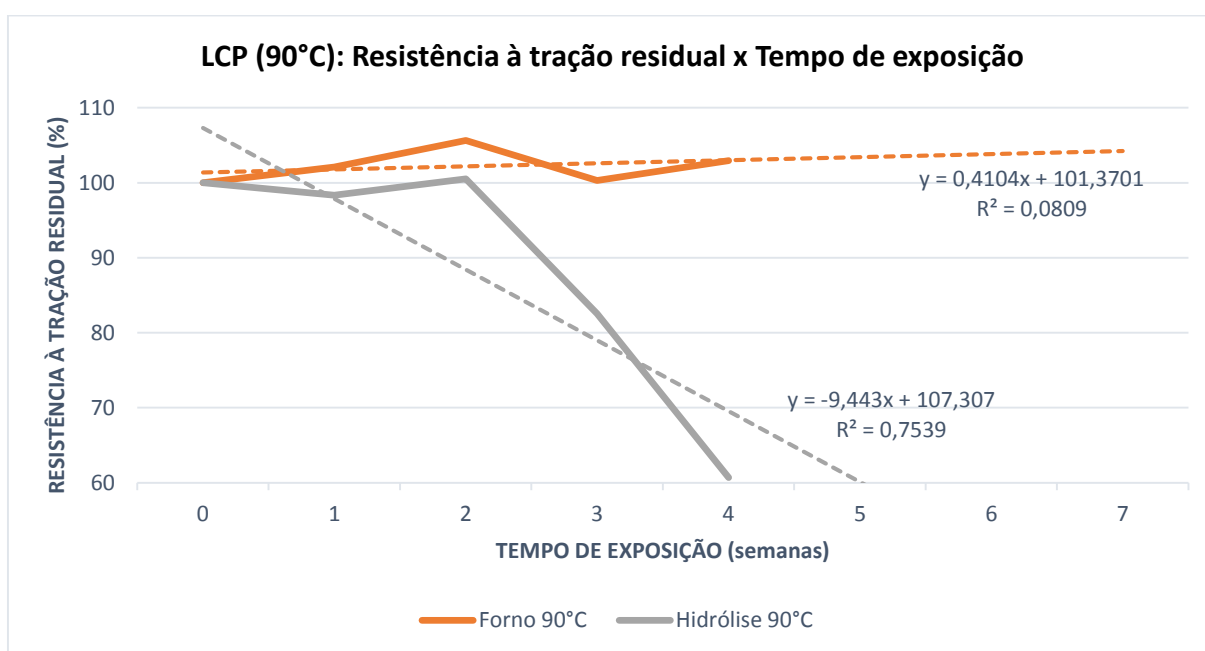


Figura 4.9. LCP: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 90°C.

Em decorrência dos distintos resultados obtidos com essa fibra a 90°C, as demais análises não puderam ser realizadas. As tabelas 4.9 e 4.10 apresentam os resultados obtidos nos ensaios do fio Polímero Cristal Líquido, em imersão e em forno, a 80°C, respectivamente.

Tabela 4.9 – Polímero Cristal Líquido: degradação em imersão por Hidrólise a 80°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28	35	42	49
Carga Ruptura Média (N)	416,48	420,18	420,98	419,70	423,08	419,09	415,29	414,90
Desvio Padrão (%)	1,54	2,32	1,97	2,16	1,73	1,46	5,48	2,69
RTR* (%)	100,00	100,89	101,08	100,77	101,58	100,63	99,71	99,62

*Resistência à tração residual

Tabela 4.10 – Polímero Cristal Líquido: degradação Térmica em forno a 80°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28	35	42	49
Carga Ruptura Média (N)	416,48	420,72	424,61	429,40	427,95	423,24	427,02	419,32
Desvio Padrão (%)	1,54	3,09	2,41	2,17	1,59	1,38	2,55	2,07
RTR* (%)	100,00	101,02	101,95	103,10	102,75	101,62	102,53	100,68

*Resistência à tração residual

Observa-se que a 80°C a fibra Polímero Cristal Líquido em imersão degrada sua resistência a tração à 99,62% em relação ao valor original em sete semanas e, apenas sob ação térmica, não apresenta degradação, apresentando também resistência à tração residual maior do que a original. Por análise de variância, com nível de confiança de 95%, obteve-se que as alterações apresentadas em hidrólise e sob ação térmica isolada, não demonstram degradações significativas. A relação entre estes dois resultados é demonstrada na figura 4.10:

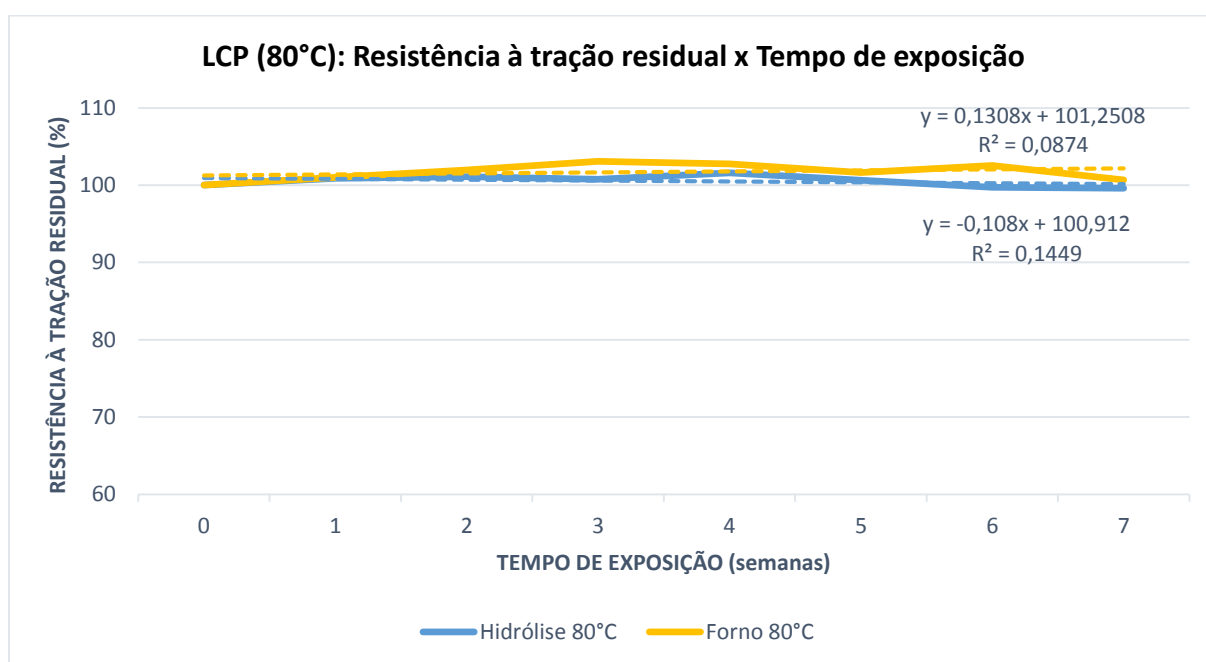


Figura 4.10. LCP: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 80°C.

Da mesma forma mencionada anteriormente, esse resultado não permitiu a realização das demais análises.

4.3 PET 1

As tabelas abaixo apresentam os resultados obtidos nos ensaios do fio de poliéster PET 1. Na tabela 4.11 é apresentada a porcentagem de degradação em imersão a 90°C, e na tabela 4.12 em forno.

Tabela 4.11 – PET 1: degradação em imersão por Hidrólise a 90°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28
Carga Ruptura Média (N)	174,44	172,13	164,76	150,06	140,72
Desvio Padrão (%)	1,86	1,74	1,31	1,41	1,99
RTR* (%)	100,00	98,68	94,45	86,03	80,67

*Resistência à tração residual

Tabela 4.12 – PET 1: degradação Térmica em forno a 90°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28
Carga Ruptura Média (N)	174,43	178,77	182,41	167,77	173,68
Desvio Padrão (%)	1,86	1,96	1,16	0,97	1,42
RTR* (%)	100,00	102,49	104,57	96,18	99,57

*Resistência à tração residual

Observa-se que a 90°C a fibra PET 1 em imersão degrada sua resistência a tração à 80,67% em relação ao valor original em quatro semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 99,57%. Por análise de variância, com nível de confiança de 95%, obteve-se que as alterações apresentadas em cada uma das situações demonstram degradações significativas, ou seja, a 90°C, tanto a hidrólise com elevação de temperatura, quanto a ação térmica isolada, em quatro semanas, são fatores de degradação. A relação entre estes dois resultados é demonstrada nas figuras 4.11 e 4.12.

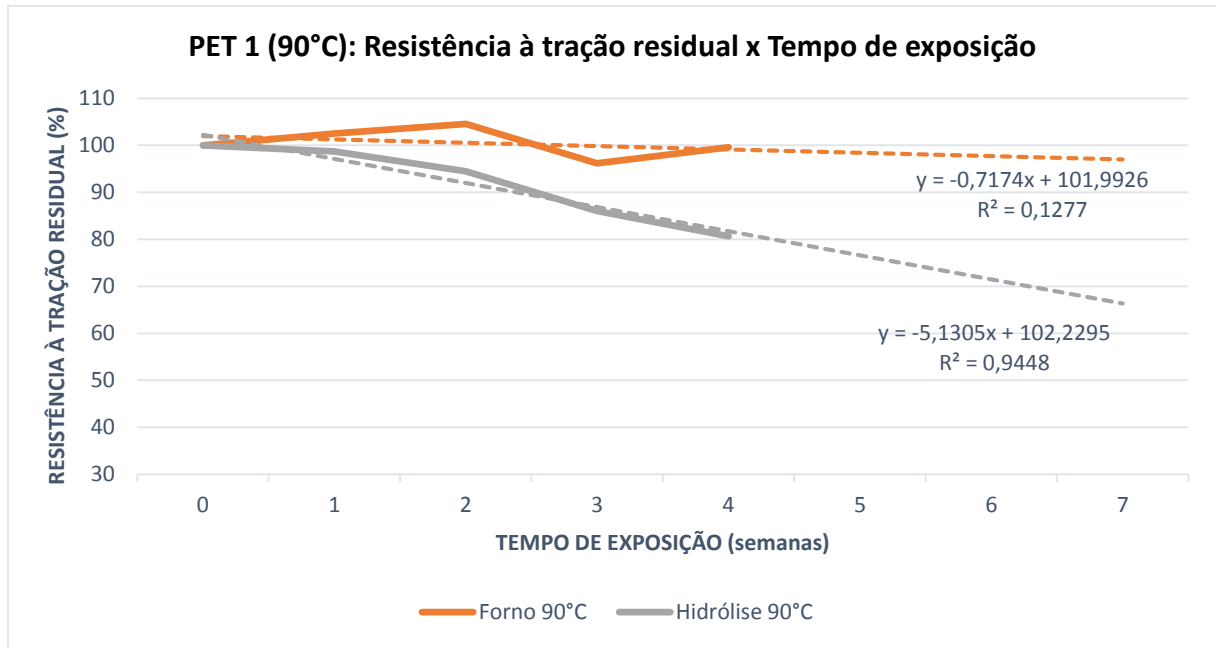


Figura 4.11. PET 1: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 90°C.

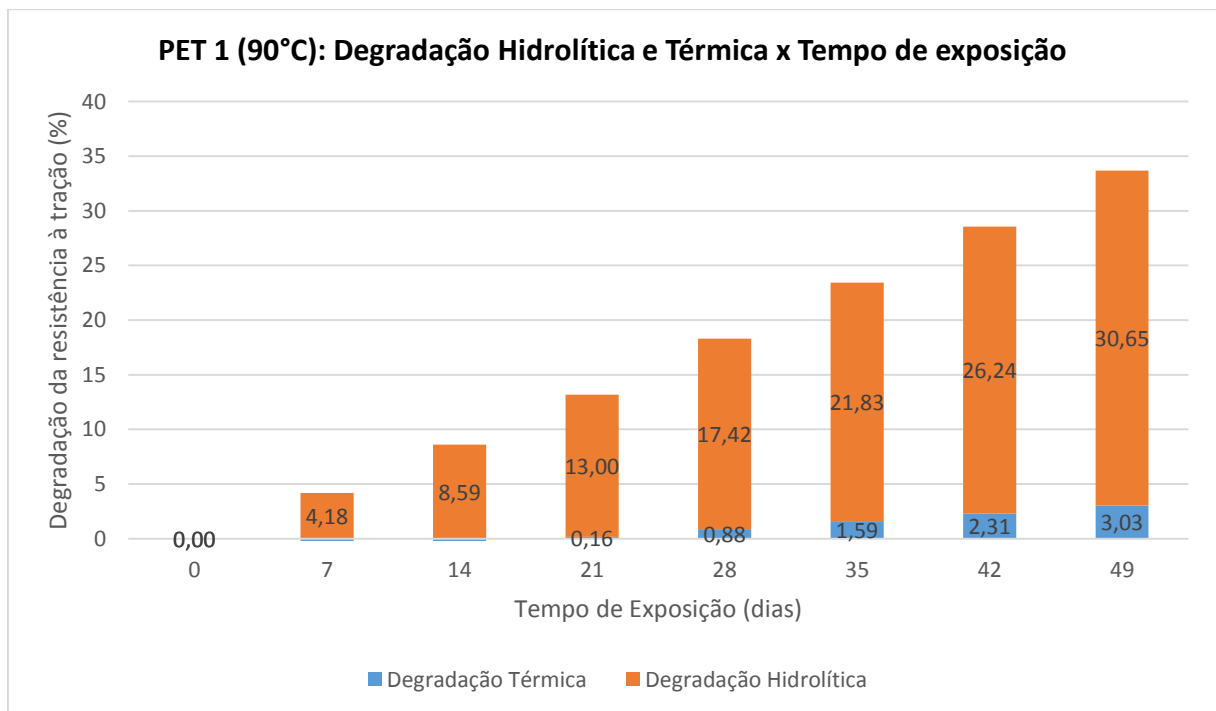


Figura 4.12. PET 1: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 90°C.

Desta forma, desagregando a ação do calor no desgaste do fio obteve-se a curva abaixo apresentada referente a degradação hidrolítica exclusiva (figura 4.13):

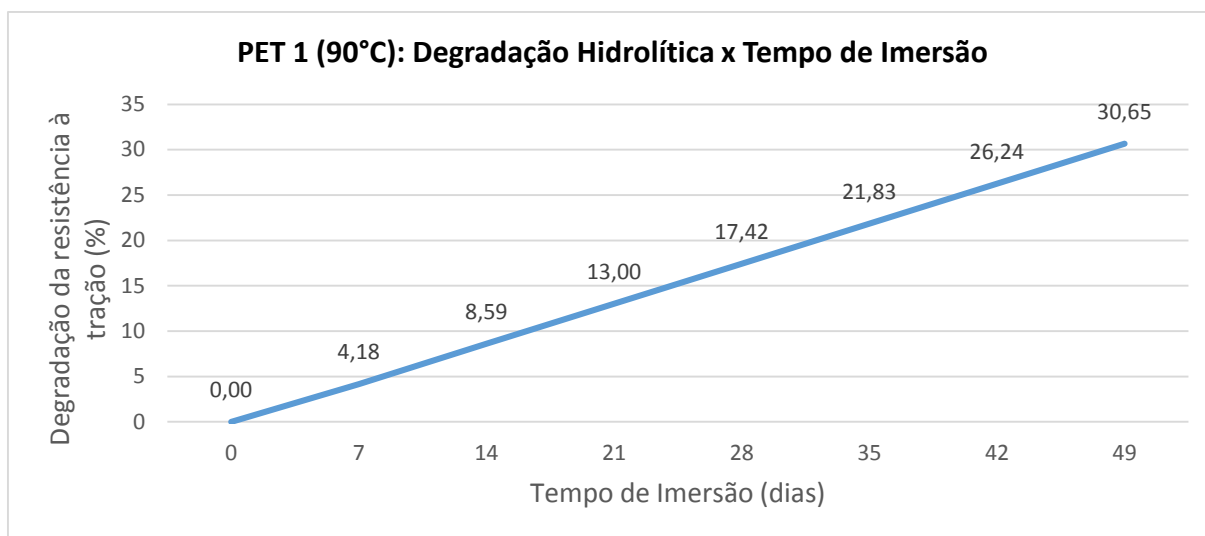


Figura 4.13. PET 1: degradação hidrolítica exclusiva a 90°C.

As tabelas 4.13 e 4.14 que apresentam os resultados obtidos nos ensaios do fio PET 1, em imersão e em forno, a 80°C, respectivamente.

Tabela 4.13 – PET 1: degradação em imersão por Hidrólise a 80°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28	35	42	49
Carga Ruptura Média (N)	174,43	160,36	158,57	159,46	158,26	153,83	151,11	152,26
Desvio Padrão (%)	1,86	1,52	0,98	0,74	1,25	0,97	1,18	1,07
RTR* (%)	100,00	91,93	90,91	91,42	90,72	88,19	86,63	87,29

*Resistência à tração residual

Tabela 4.14 – PET 1: degradação Térmica em forno a 80°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28	35	42	49
Carga Ruptura Média (N)	174,43	177,52	172,10	179,17	174,26	179,81	171,52	174,42
Desvio Padrão (%)	1,86	2,01	2,72	0,77	0,69	0,99	1,81	0,88
RTR* (%)	100,00	101,77	98,66	102,72	99,90	103,08	98,33	99,99

*Resistência à tração residual

Observa-se que a 80°C a fibra PET1 em imersão degrada sua resistência a tração à 87,29% em relação ao valor original em sete semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 99,99%. Por análise de variância, com nível de confiança de 95%, obteve-se que as alterações apresentadas em hidrólise a 80°C demonstram degradações significativas. Entretanto a ação térmica isolada não exerceu degradação significativa de acordo com análise estatística. A relação entre estes dois resultados é demonstrada nas figuras 4.14 e 4.15.

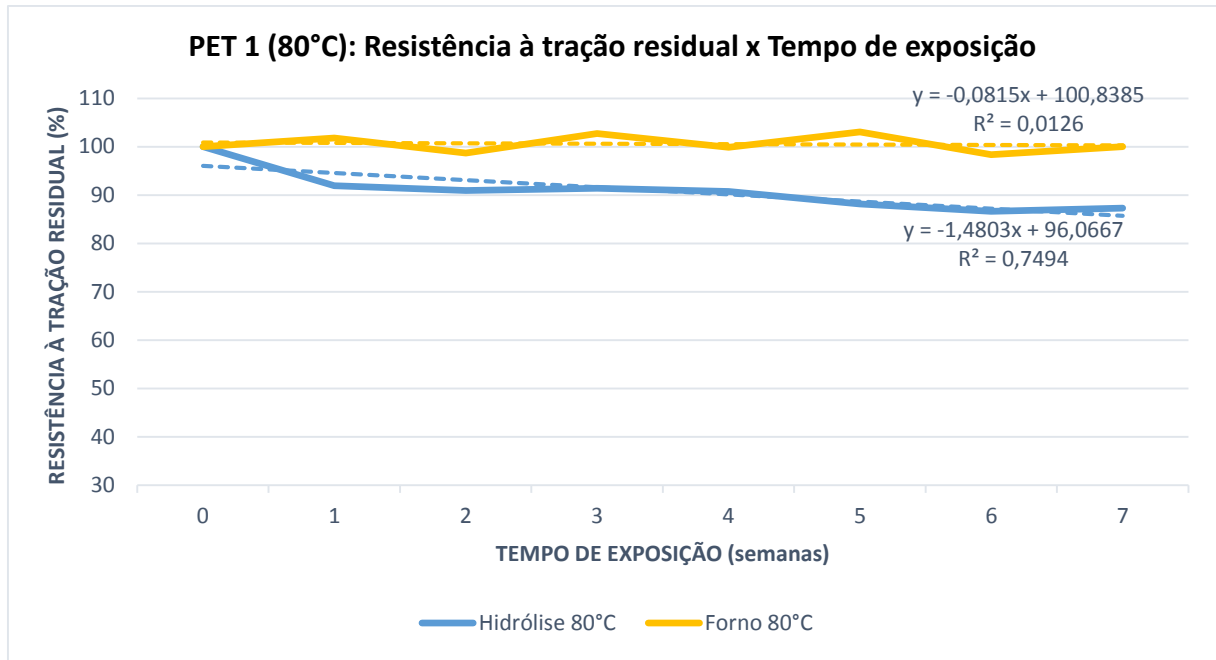


Figura 4.14. PET 1: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 80°C.

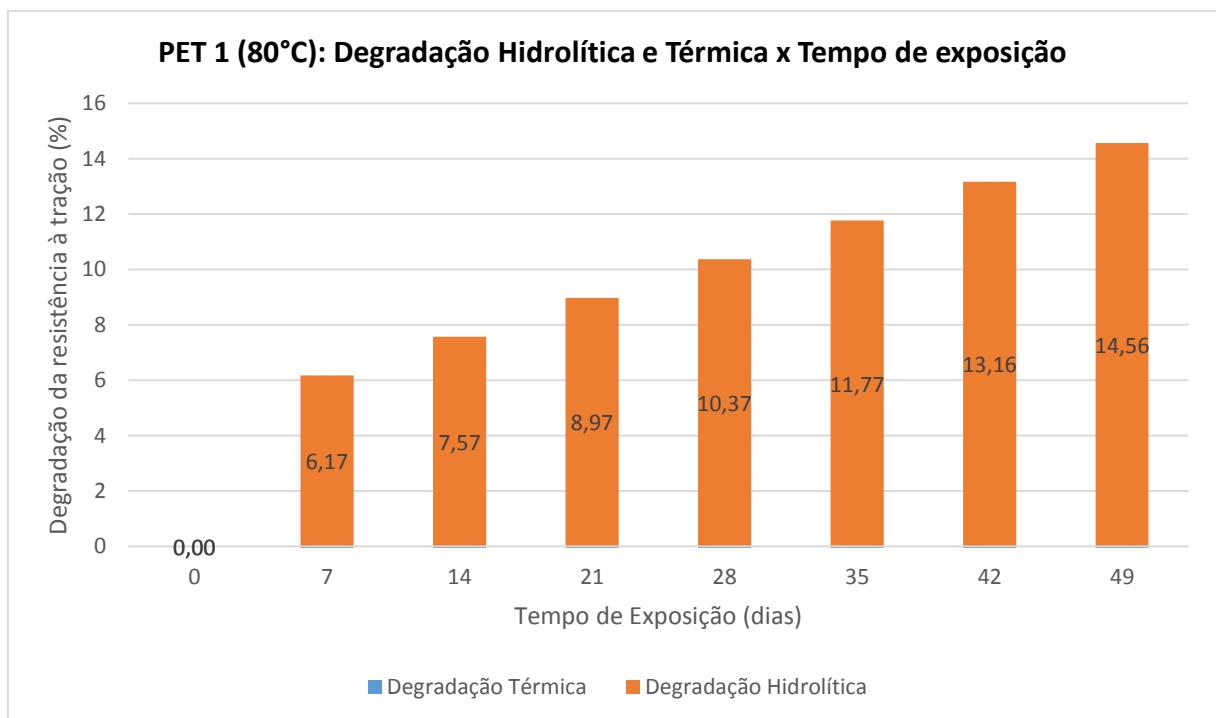


Figura 4.15. PET 1: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 80°C.

Desta forma, desagregando a ação do calor no desgaste do fio obteve-se a curva abaixo apresentada referente a degradação hidrolítica exclusiva (figura 4.16):

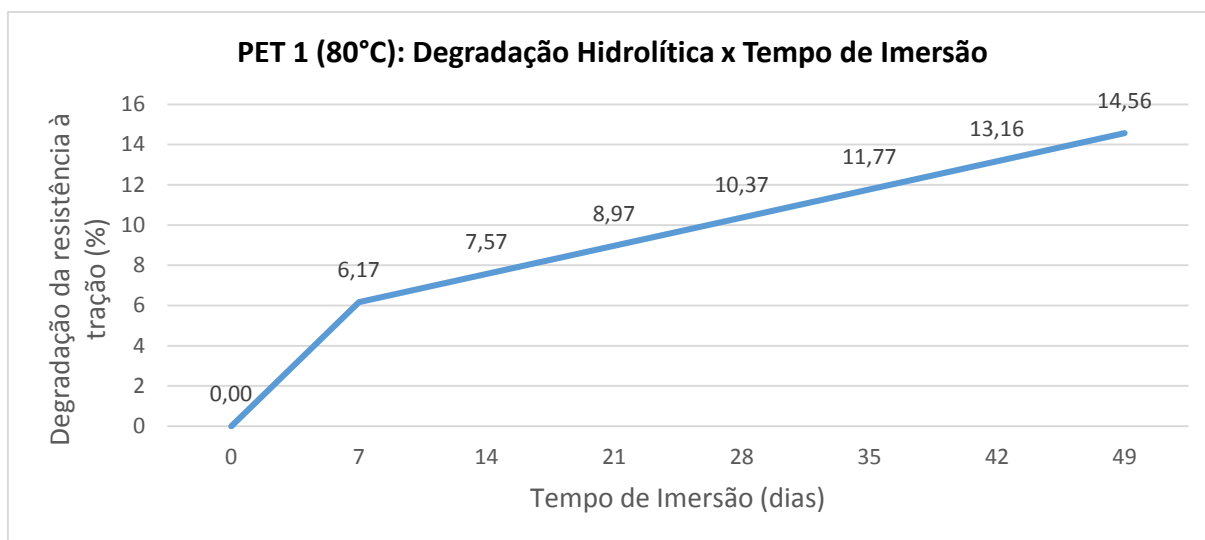


Figura 4.16. PET 1: degradação hidrolítica exclusiva a 80°C.

Aplicando a equação de Arrhenius (equação 2.6) com o uso do valor da energia de ativação calculada de acordo com as tensões residuais aos 90°C e 80°C foi estimado o tempo de ocorrência para degradação nas condições reais (aproximadamente 4°C), ou seja, foi realizada a extrapolação dos resultados obtidos:

Tabela 4.15 – PET 1: relação entre tensão residual, tempo de degradação e Energia de ativação

Tensão Residual (%)	Tempo calculado* (dias) a 90°C	Tempo calculado* (dias) a 80°C	Energia de ativação - Ea (kJ/mol)
95	8,3	5,67	-40,599
90	16,23	26,16	50,860
85	24,16	51,18	79,976
80	32,09	76,2	92,139

*Cálculo realizado pelo ajuste das retas apresentadas 4.13 e 4.16

Foram realizados os cálculos explicitados no capítulo 2, utilizando para o valor de Energia de ativação a segunda medida de tensão residual (90%), como já descrito.

Segue os dados para cálculo do tempo de degradação de 10% do fio PET 1 para temperaturas 4°C, próxima das situações reais em que as fibras serão submetidas:

Tabela 4.16 – PET 1: Dados para aplicação do modelo de Arrhenius a 4°C para 10% de degradação

Parâmetros	Valores
Ea (Energia de Ativação)	50,8601 kJ/mol
Temperatura 1 (T1)	277 K (4°C)
Temperatura 2 (T2)	353 K (80°C)
Tempo 2 (t2)	26,16 dias
Tempo em condições reais (t1)	8,32 anos

Portanto, a degradação de 10% da fibra PET 1 ocorreria em 8 anos nas condições naturais, de imersão oceânica em águas profundas, próximas a 4°C.

4.4 PET 2

As tabelas abaixo demonstram os resultados obtidos nos ensaios do fio de poliéster PET 2. Na tabela 4.17 é apresentada a porcentagem de degradação em imersão a 90°C, e na tabela 4.18 em forno.

Tabela 4.17 – PET 2: degradação em imersão por Hidrólise a 90°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28
Carga Ruptura Média (N)	261,15	245,01	239,47	222,79	195,02
Desvio Padrão (%)	2,88	2,65	1,83	1,36	1,87
RTR* (%)	100,00	93,82	91,70	85,31	74,68

*Resistência à tração residual

Tabela 4.18 – PET 2: degradação Térmica em forno a 90°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28
Carga Ruptura Média (N)	261,15	256,67	259,96	240,56	253,76
Desvio Padrão (%)	2,88	2,44	1,28	2,32	1,51
RTR* (%)	100,00	98,29	99,55	92,11	97,17

*Resistência à tração residual

Observa-se que a 90°C a fibra PET 2 em imersão degrada sua resistência a tração à 74,68% em relação ao valor original em quatro semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 97,17%. Por análise de variância, com nível de confiança de 95%, obteve-se que as alterações apresentadas em cada uma das situações demonstram degradações significativas, ou seja, a 90°C, tanto a hidrólise com elevação de temperatura, quanto a ação térmica isolada, em quatro semanas, são fatores de degradação. A relação entre estes dois resultados é demonstrada nas figuras 4.17 e 4.18.

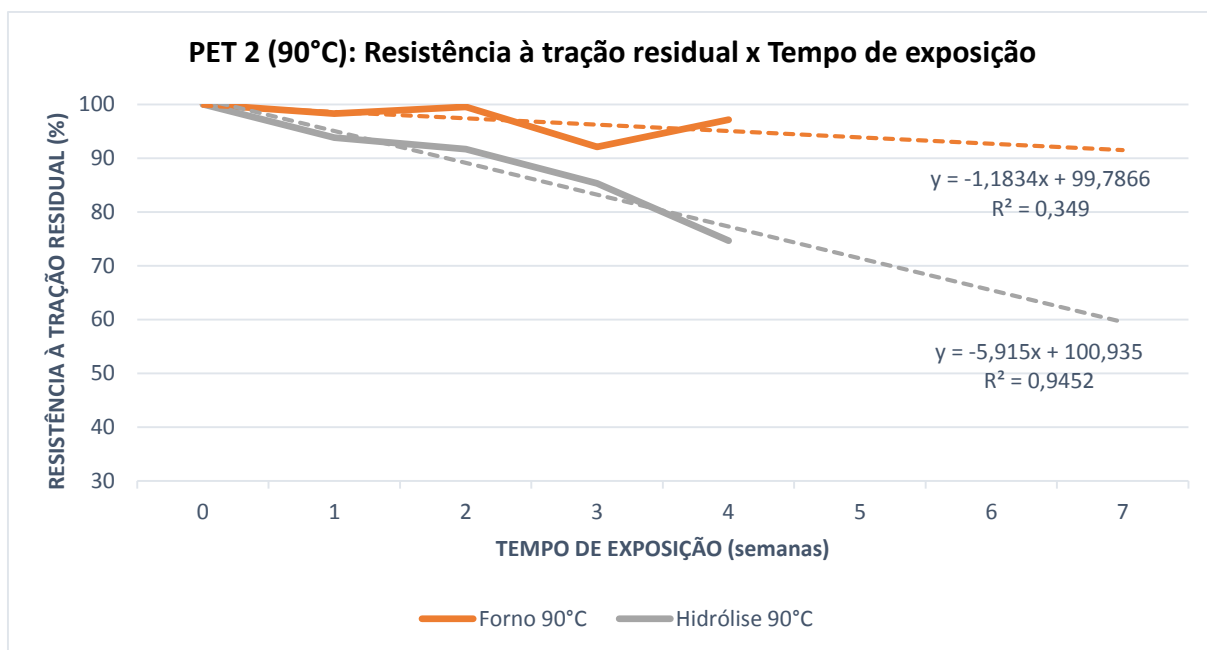


Figura 4.17. PET 2: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 90°C.

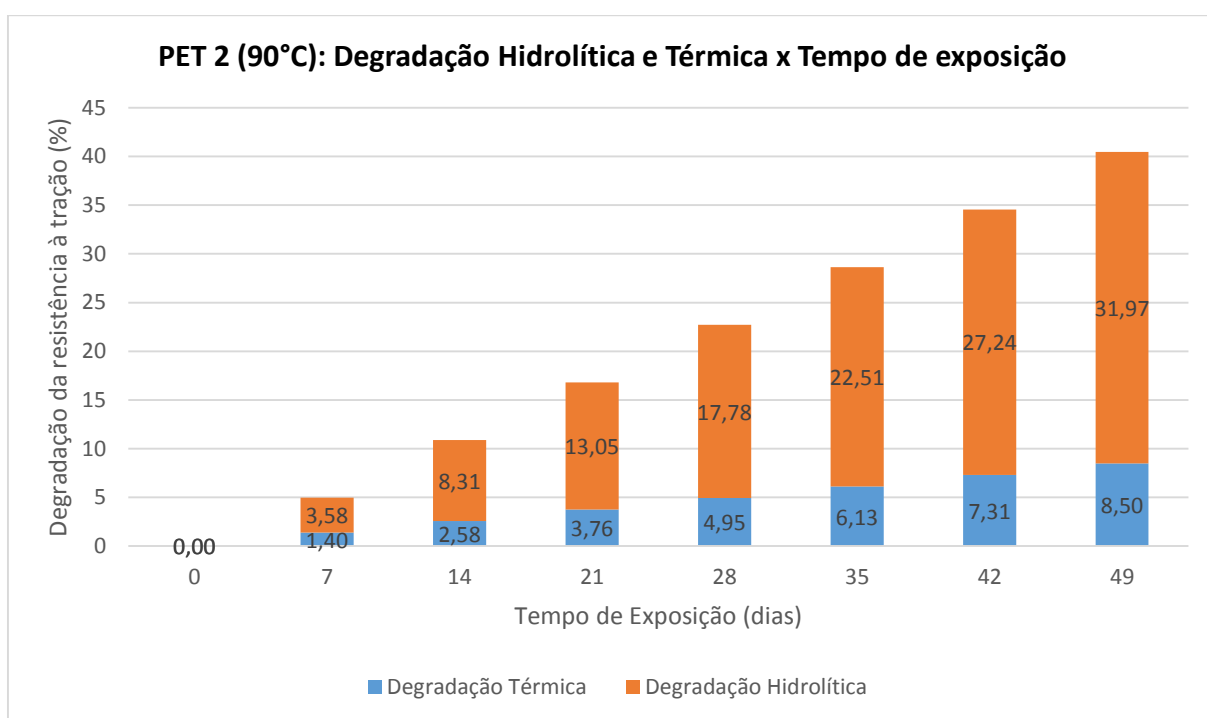


Figura 4.18. PET 2:degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 90°C.

Desta forma, desagregando a ação do calor no desgaste do fio obteve-se a curva abaixo apresentada referente a degradação hidrolítica exclusiva (figura 4.19):

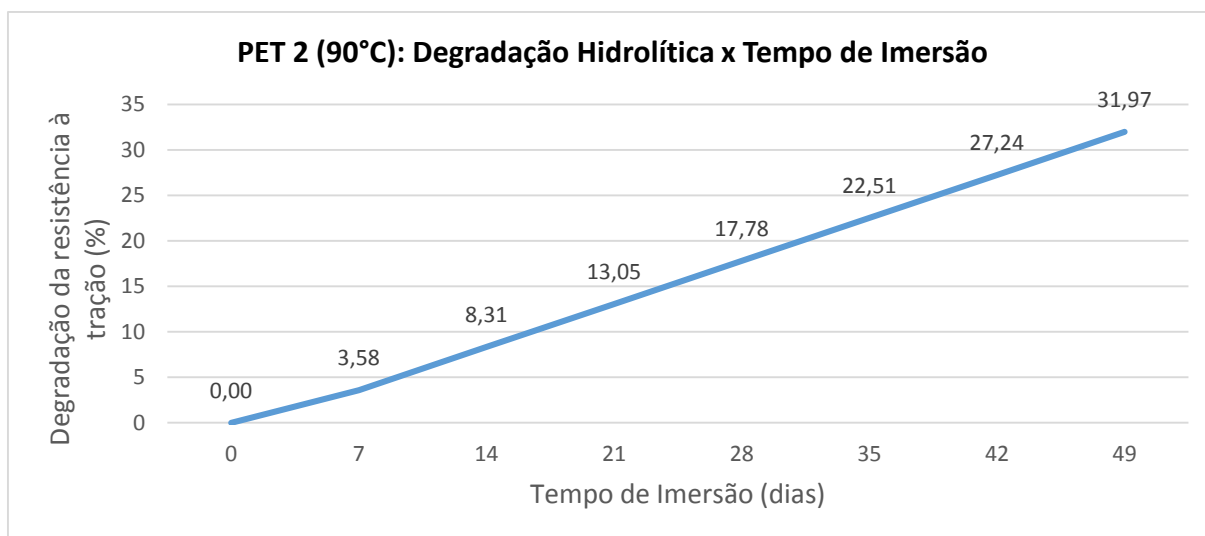


Figura 4.19. PET 2: degradação hidrolítica exclusiva à 90°C.

Abaixo segue as tabelas que demonstram os resultados obtidos nos ensaios do fio PET 2, em imersão e em forno, a 80°C, respectivamente.

Tabela 4.19 – PET 2: degradação em imersão por Hidrólise a 80°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28	35	42	49
Carga Ruptura Média (N)	261,15	242,53	243,01	243,42	236,09	234,43	232,89	226,82
Desvio (%)	2,88	2,14	2,38	2,29	2,59	1,85	1,43	1,56
RTR* (%)	100,00	92,87	93,06	93,21	90,40	89,77	89,18	86,85

*Resistência à tração residual

Tabela 4.20 – PET 2: degradação Térmica em forno a 80°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28	35	42	49
Carga Ruptura Média (N)	261,15	255,42	251,16	258,70	256,18	254,98	254,64	256,30
Desvio (%)	2,88	1,33	1,49	0,97	1,62	1,28	0,75	0,88
RTR* (%)	100,00	97,81	96,18	99,06	98,10	97,64	97,51	98,14

*Resistência à tração residual

Observa-se que a 80°C a fibra PET 2 em imersão degrada sua resistência a tração à 86,85% em relação ao valor original em sete semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 98,14%. Por análise de variância, com nível de confiança de 95%, obteve-se que as alterações apresentadas em cada uma das situações demonstram degradações significativas, ou seja, a 80°C, tanto a hidrólise com elevação de temperatura, quanto a ação térmica isolada, em sete semanas, são fatores de degradação. A relação entre estes dois resultados é demonstrada nas figuras 4.20 e 4.21.

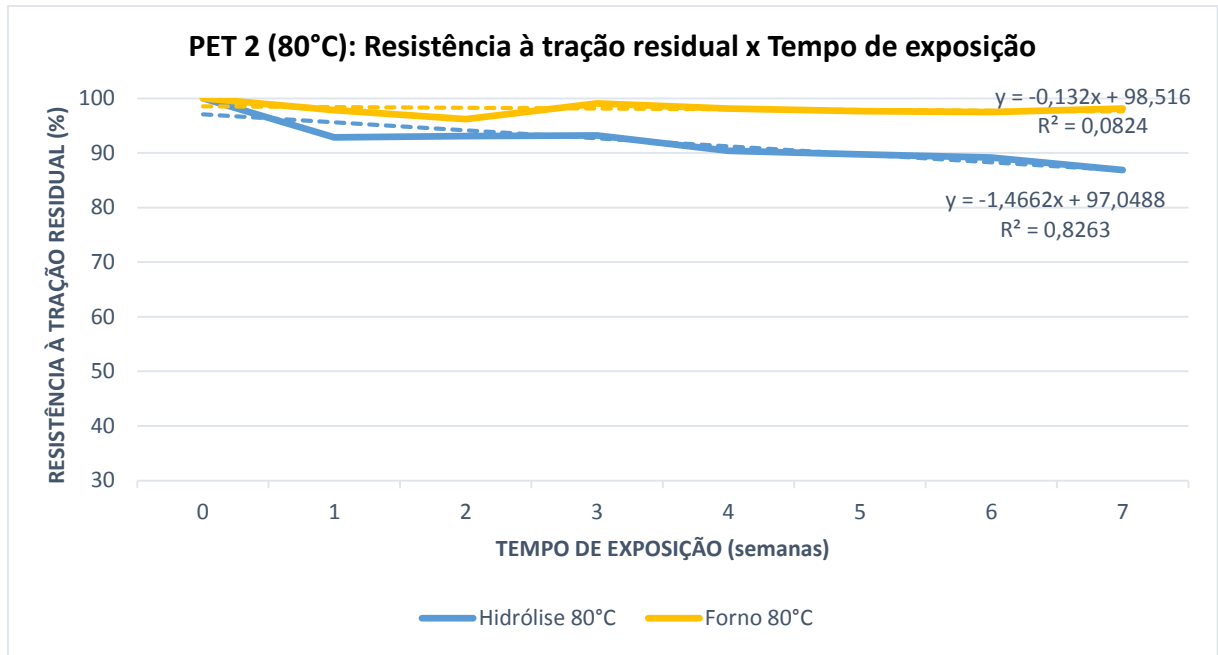


Figura 4.20. PET 2: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 80°C.

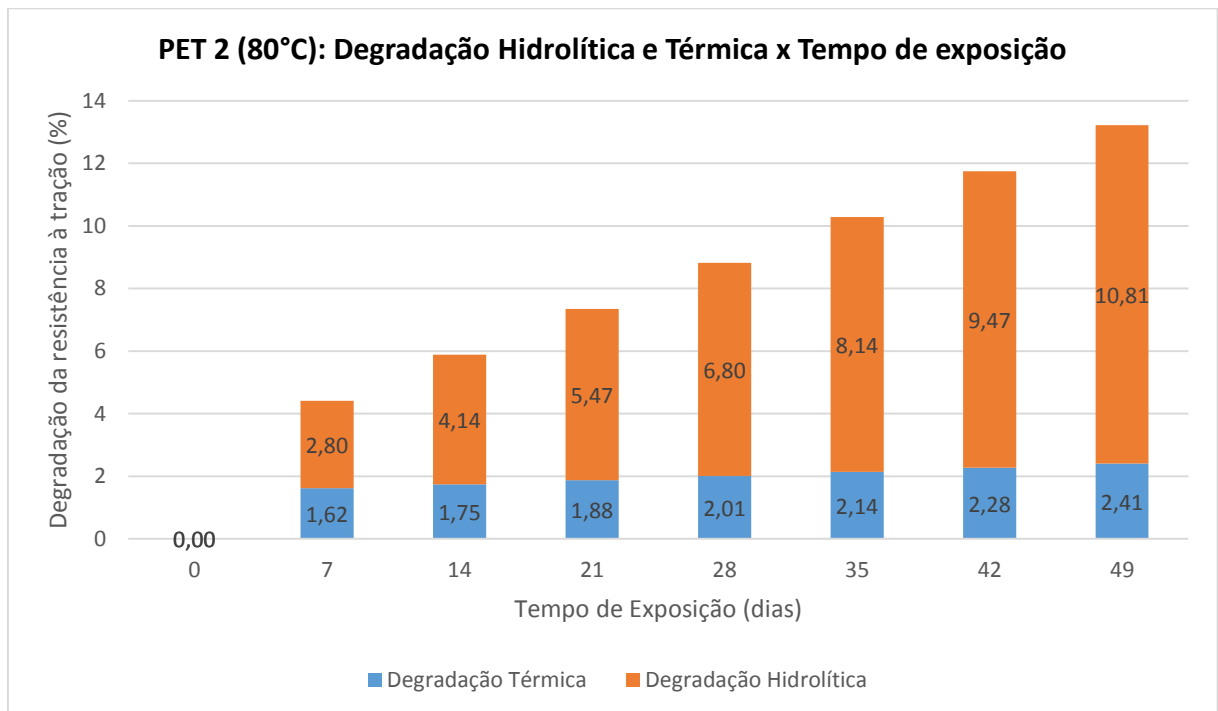


Figura 4.21. PET 2: degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 80°C.

Desta forma, desagregando a ação do calor no desgaste do fio obteve-se a curva abaixo apresentada referente a degradação hidrolítica exclusiva (figura 4.22):

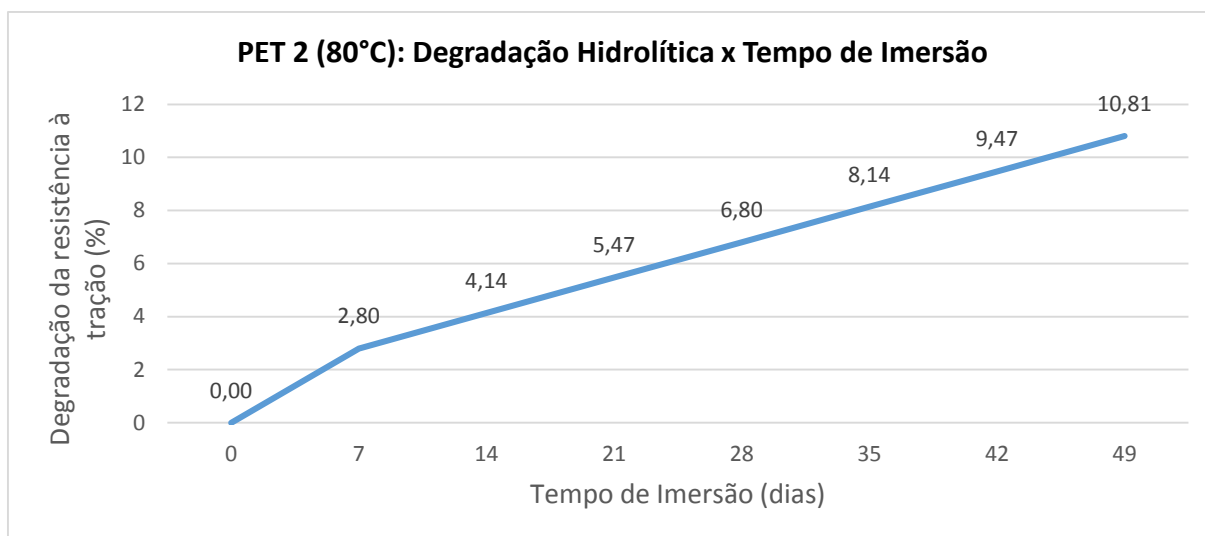


Figura 4.22. PET 2: degradação hidrolítica exclusiva a 80°C.

Aplicando a equação de Arrhenius (equação 2.6) com o uso do valor da energia de ativação calculada de acordo com as tensões residuais aos 90°C e 80°C foi estimado o tempo de ocorrência das degradações observadas para as condições reais, ou seja, foi realizada a extrapolação dos resultados obtidos:

Tabela 4.21 – PET 2: Relação entre Tensão residual, tempo de degradação e Energia de ativação

Tensão Residual (%)	Tempo calculado* (dias) a 90°C	Tempo calculado* (dias) a 80°C	Energia de ativação - Ea (kJ/mol)
95	9,09	18,53	75,88
90	16,49	44,76	106,39
85	23,89	71,00	116,05
80	31,28	97,23	120,83

*Cálculo realizado pelo ajuste das retas apresentadas 4.19 e 4.22

Foram realizados os cálculos explicitados no capítulo 2, utilizando para o valor de Energia de ativação a segunda medida de tensão residual (90%), como já descrito.

Segue os dados para cálculo do tempo de degradação de 10% do fio PET 2 para a temperatura de 4°C, próxima da situação real em que as fibras serão submetidas:

Tabela 4.22 – PET 2: Dados para aplicação do modelo de Arrhenius a 4°C para 10% de degradação

Parâmetros	Valores
Ea (Energia de Ativação)	106,3890 kJ/mol
Temperatura 1 (T1)	277 K (4°C)
Temperatura 2 (T2)	353 K (80°C)
Tempo 2 (t2)	44,76 dias
Tempo em condições reais (t1)	2557,13 anos

Portanto, a degradação de 10% da fibra PET 2 ocorreria em 2557 anos nas condições naturais, de imersão oceânica em águas profundas, próximas a 4°C.

4.5 PET 3

As tabelas abaixo demonstram os resultados obtidos nos ensaios do fio de poliéster PET 3. Na tabela 4.23 é apresentada a porcentagem de degradação em imersão a 90°C, e na tabela 4.24 em forno.

Tabela 4.23 – PET 3: degradação em imersão por Hidrólise a 90°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28
Carga Ruptura Média (N)	173,77	164,39	154,48	143,44	132,34
Desvio Padrão (%)	2,10	2,08	1,30	1,27	0,99
RTR* (%)	100,00	94,61	88,90	82,55	76,16

*Resistência à tração residual

Tabela 4.24 – PET 3: degradação Térmica em forno a 90°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28
Carga Ruptura Média (N)	173,77	171,31	173,22	161,48	164,28
Desvio Padrão (%)	2,10	1,81	1,33	1,62	1,31
RTR* (%)	100,00	98,59	99,69	92,93	94,54

*Resistência à tração residual

Observa-se que a 90°C a fibra PET 3 em imersão degrada sua resistência a tração à 76,16% em relação ao valor original em quatro semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 94,54%. Por análise de variância, com nível de confiança de 95%, obteve-se que as alterações apresentadas em cada uma das situações demonstram degradações significativas, ou seja, a 90°C, tanto a hidrólise com elevação de temperatura, quanto a ação térmica isolada, em quatro semanas, são fatores de degradação. A relação entre estes dois resultados é demonstrada nas figuras 4.23 e 4.24.

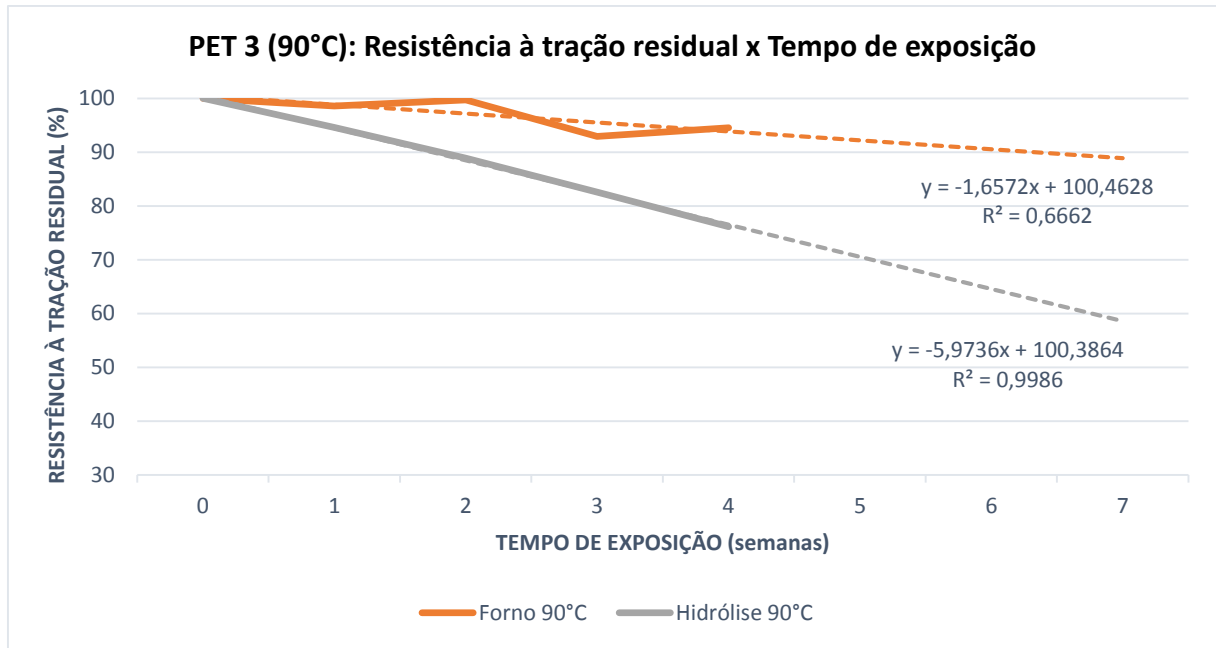


Figura 4.23. PET 3: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 90°C.

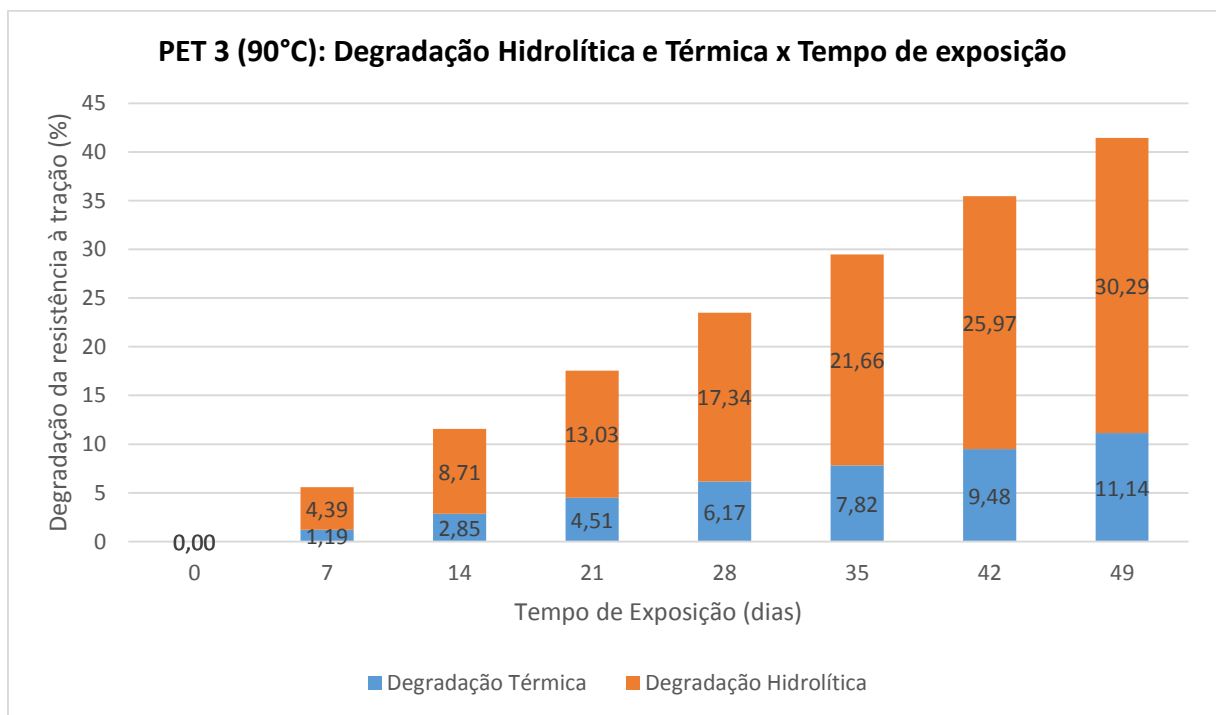


Figura 4.24. PET 3:degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 90°C.

Desta forma, desagregando a ação do calor no desgaste do fio obteve-se a curva abaixo apresentada referente a degradação hidrolítica exclusiva (figura 4.25):

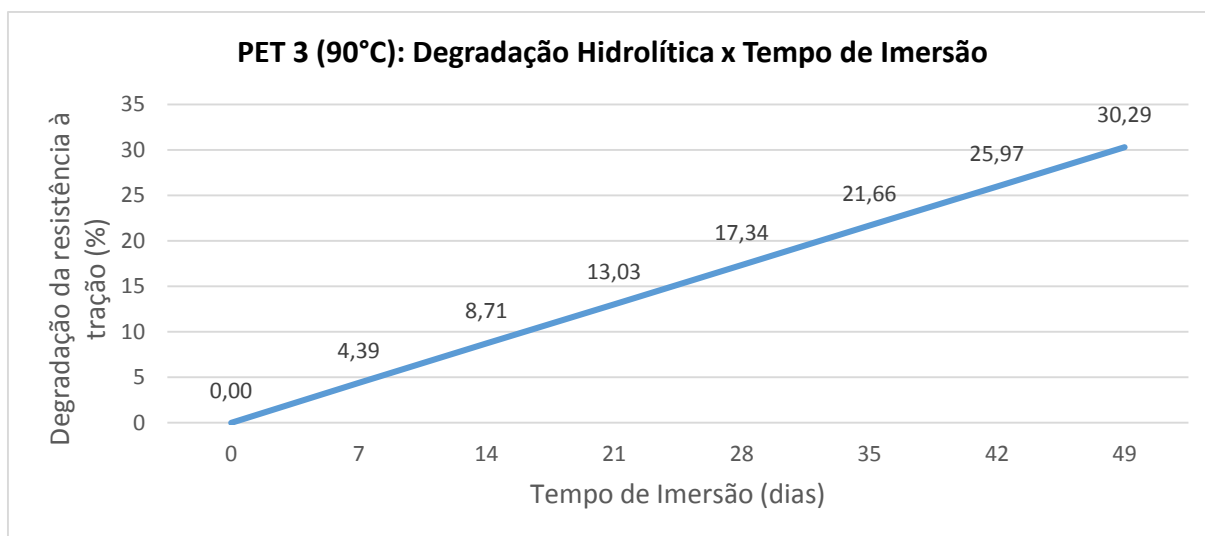


Figura 4.25. PET 3: degradação hidrolítica exclusiva a 90°C.

As tabelas 4.25 e 4.26 demonstram os resultados obtidos nos ensaios do fio PET 3, em imersão e em forno, a 80°C, respectivamente.

Tabela 4.25 – PET 3: Degradação em imersão por Hidrólise a 80°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28	35	42	49
Carga Ruptura Média (N)	173,77	160,02	156,32	153,19	154,99	151,90	148,85	144,92
Desvio Padrão (%)	2,10	2,24	2,49	2,21	0,78	1,53	2,01	2,14
RTR* (%)	100,00	92,09	89,96	88,16	89,19	87,42	85,66	83,40

*Resistência à tração residual

Tabela 4.26 – PET 3: degradação Térmica em forno a 80°C

Tempo de Imersão (dias)	0	7	14	21	28	35	42	49
Carga Ruptura Média (N)	173,77	170,17	170,21	171,73	168,25	171,11	168,53	168,89
Desvio Padrão (%)	2,10	2,16	2,82	1,96	1,99	0,96	0,96	0,62
RTR* (%)	100,00	97,93	97,95	98,83	96,82	98,47	96,99	97,19

*Resistência à tração residual

Observa-se que a 80°C a fibra PET 3 em imersão degrada sua resistência a tração à 83,40% em relação ao valor original em sete semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 97,19%. Por análise de variância, com nível de confiança de 95%, obteve-se que as alterações apresentadas em cada uma das situações demonstram degradações significativas, ou seja, a 80°C, tanto a hidrólise com elevação de temperatura, quanto a ação térmica isolada, em sete semanas, são fatores de degradação. A relação entre estes dois resultados é demonstrada nas figuras 4.26 e 4.27.

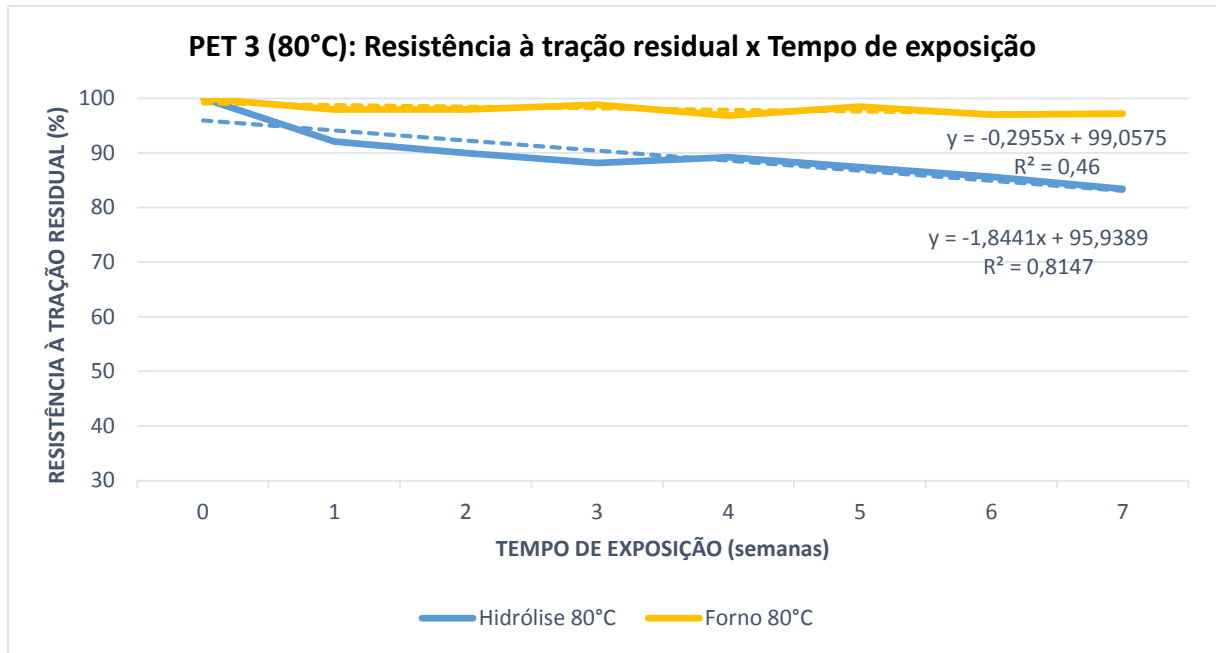


Figura 4.26. PET 3: variação da resistência à tração residual por tempo de exposição a 80°C.

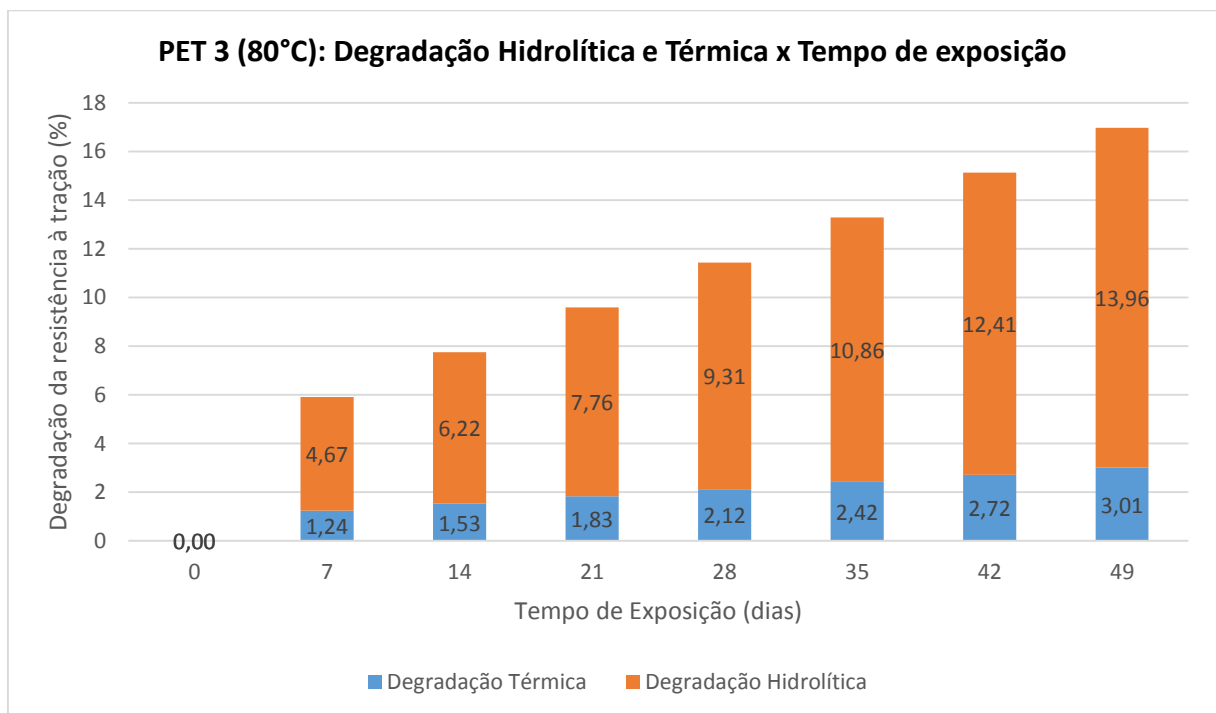


Figura 4.27. PET 3:degradação hidrolítica e térmica por tempo de exposição a 80°C.

Desta forma, desagregando a ação do calor no desgaste do fio obteve-se a curva abaixo apresentada referente a degradação hidrolítica exclusiva (figura 4.28):

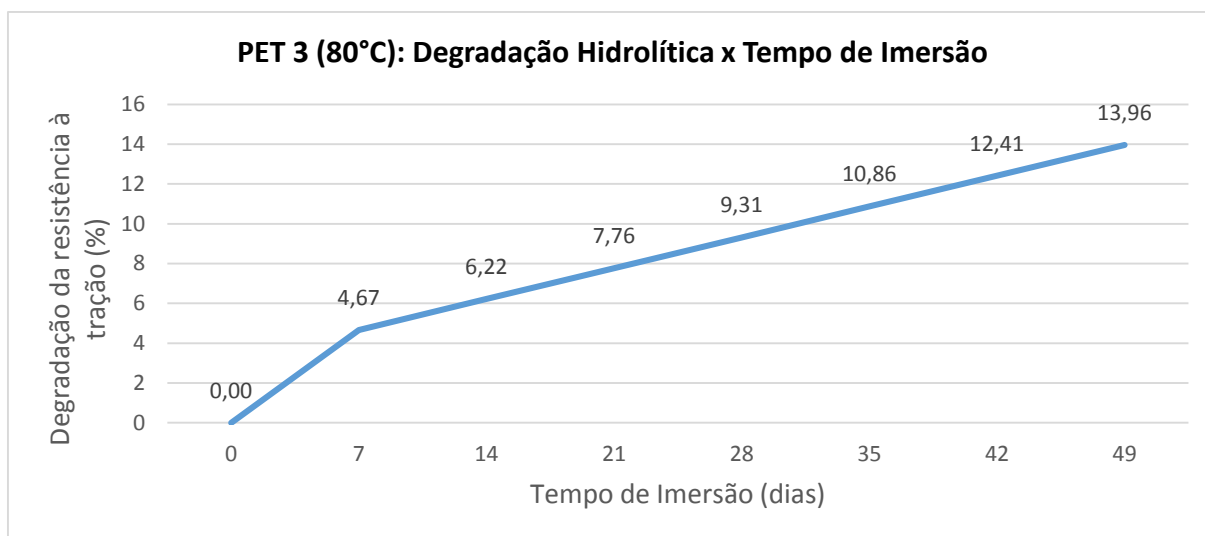


Figura 4.28. PET 3: degradação hidrolítica exclusiva a 80°C.

Aplicando a equação de Arrhenius (equação 2.6) com o uso do valor da energia de ativação calculada de acordo com as tensões residuais aos 90°C e 80°C foi estimado o tempo de ocorrência das degradações observadas para as condições reais, ou seja, foi realizada a extrapolação dos resultados obtidos:

Tabela 4.27 – PET 3: relação entre Tensão residual, tempo de degradação e Energia de ativação

Tensão Residual (%)	Tempo calculado* (dias) a 90°C	Tempo calculado* (dias) a 80°C	Energia de ativação - Ea (kJ/mol)
95	7,98	8,5	6,73
90	16,09	31,1	70,21
85	24,2	53,7	84,92
80	32,31	76,3	91,55

*Cálculo realizado pelo ajuste das retas apresentadas 4.25 e 4.28

Foram realizados os cálculos explicitados no segundo capítulo, utilizando para o valor de Energia de ativação a segunda medida de tensão residual (90%), como já descrito.

Segue os dados para cálculo do tempo de degradação de 10% do fio PET 3 para a temperatura 4°C, próxima da situação real em que as fibras serão submetidas:

Tabela 4.28 – Dados para aplicação do modelo de Arrhenius a 4°C para 10% de degradação

Parâmetros	Valores
Ea (Energia de Ativação)	70,2125
Temperatura 1 (T1)	277 K (4°C)
Temperatura 2 (T2)	353 K (80°C)
Tempo 2 (t2)	31,10 dias
Tempo em condições reais (t1)	60,38 anos

Portanto, a degradação de 10% da fibra PET3 ocorreria em 60 anos nas condições naturais, de imersão oceânica em águas profundas, próximas a 4°C.

5 CONCLUSÕES

Os fios estudados, de forma geral, apresentaram comportamento semelhante, com exceção do Polímero Cristal Líquido. As fibras Aramida, PET 1, PET 2 e PET 3 foram degradadas pela ação da hidrólise e da temperatura, de forma que ao se comparar os dois agentes, nota-se uma importante influência da temperatura nestes processos. Dessa maneira, foi necessário considerar a atuação do calor nas análises realizadas para ser possível uma extrapolação de maior fidedignidade dos resultados obtidos para os ambientes oceânicos, onde os fios serão utilizados, de temperaturas próximas a 4°C.

Os testes estatísticos para análise dos resultados consistem em análise de variância (ANOVA), com nível de confiança de 95%. Pode-se concluir que a 90°C a fibra Aramida em imersão degrada sua resistência a tração à 63,63% em relação ao valor original em quatro semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 97,42%. A 80°C, a fibra em imersão degrada sua resistência a tração à 80,62% em relação ao valor original em sete semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 97,79%. Estes resultados representam alterações significativas pela análise estatística, ou seja, a 90°C e a 80°C, tanto a hidrólise com elevação de temperatura, quanto a ação térmica isolada, em quatro semanas e sete semanas, respectivamente, são fatores de degradação.

A 90°C a fibra PET 1 em imersão degrada sua resistência a tração à 80,67% em relação ao valor original em quatro semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 99,57%. A 80°C, a fibra em imersão degrada sua resistência a tração à 87,29% em relação ao valor original em sete semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 99,99%. De acordo com teste ANOVA, as alterações apresentadas a 90°C, tanto a hidrólise com elevação de temperatura, quanto a ação térmica isolada, e em hidrólise a 80°C demonstram degradações significativas. A ação térmica isolada a 80°C não exerceu degradação significativa.

A 90°C a fibra PET 2 em imersão degrada sua resistência a tração à 74,68% em relação ao valor original em quatro semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 97,17%. A 80°C, a fibra em imersão degrada sua resistência a tração à 86,85% em relação ao valor original em sete semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 98,14%. De acordo com teste ANOVA, as alterações apresentadas em todas as situações são significativas.

A fibra PET 3 em imersão degrada sua resistência a tração à 76,16% em relação ao valor original em quatro semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 94,54%. A 80°C, a fibra

em imersão degrada sua resistência a tração à 83,40% em relação ao valor original em sete semanas e, apenas sob degradação térmica, chega a 97,19%. De acordo com teste ANOVA as alterações apresentadas em cada uma das situações demonstram degradações significativas.

A 90°C a fibra Polímero Cristal Líquido em imersão degrada sua resistência a tração à 60,69% em relação ao valor original em quatro semanas e, apenas sob ação térmica, não apresenta degradação significativa, inclusive apresentando a resistência à tração residual maior do que a original. A 80°C, a fibra em imersão degrada sua resistência a tração à 99,62% em relação ao valor original em sete semanas e, apenas sob ação térmica, não apresenta degradação, apresentando, também resistência à tração residual maior do que a original. De acordo com o teste ANOVA, as alterações apresentadas em hidrólise a 90°C são significativas, e sob ação térmica isolada a 90°C, e em imersão e em forno a 80°C, as alterações não demonstraram degradações significativas. Em decorrência destes resultados não foi possível proceder as demais análises. As possíveis hipóteses pelo ocorrido consistem em erro experimental, deposição de material durante o experimento, imprecisão dos valores formulados pelos equipamentos de testes ou alteração de propriedade indefinida, entretanto, não foi possível neste estudo identificar as causas desta diferença em comparação entre os fios, por serem necessárias análises mais apuradas limitadas pelo tempo, recursos e por ultrapassar os objetivos do presente trabalho.

Com o método de Arrhenius os valores experimentalmente obtidos foram extrapolados para as condições reais em que os fios serão submetidos. Como resultados finais, os tempos correspondentes a 10% de degradação, em anos, nas condições naturais de imersão oceânica em águas profundas, próximas a 4°C, foram: para a fibra Aramida, 13.006 anos; para fibra PET 1, 8 anos; para a fibra PET 2, 2557 anos; para fibra PET 3, 60 anos.

Como conclusão final observa-se que a fibra Aramida é a que apresenta menores valores de degradação no decorrer do tempo, enquanto que a fibra PET 1 foi a que apresentou maiores valores para degradação no decorrer do tempo.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O estudo realizado trata-se de uma análise inicial sobre as fibras sintéticas utilizadas em ancoragens *offshore* e, mais experimentos são necessários para uso apropriado das mesmas, entretanto foi de grande importância já que faz referência a um mercado de grande expressão e crescimento, a níveis mundiais.

Do presente trabalho podem-se extrair sugestões para trabalhos futuros, bem como:

- Avaliação da biodegradação sofrida pelos cabos de ancoragem, através da ação de microorganismos presentes no leito marinho;
- Avaliação da influência do pH e salinidade na degradação dos cabos;
- Avaliação da viabilidade de reciclagem de cabos de ancoragem removidos do ambiente marinho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AUGUSTO, O. B.; ANDRADE, B. L. R.; ROSSI, R. R. Otimização de recursos para a operação de instalação de âncoras de equipamentos offshore. *Pesqui. Oper.*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 3, p. 305-322, July 2002.
- BICO, V. M. P. Amarração de plataformas offshore flutuantes com cabos de poliéster. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil) - ISEL – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, área departamental de Engenharia Civil. Lisboa, 2013.
- BURGOYNE, C. J.; MERII, A. L. On the hydrolytic stability of polyester yarns. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 8, p. 2867-2878, April 2007.
- CANEVALORO JR., S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- DEL VECHIO, C. J. M. Light Wheight Materials for Deep Waters Moorings. PhD dissertation, University of Reading, Reino Unido, 1992.
- FARIAS, J. X. N.; et al. Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM): propriedades, processamento e aplicações, 2007. Campina Grande. Anais do 9o Congresso Brasileiro de Polímeros. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2007.
- FERNANDO, L. Projeto de Sistemas Oceânicos. Disponível em: <http://www.oceanica.ufrj.br/deno/prod_academic/relatorios/2010/Debora_LuizFernando/relat1/Relat1.htm>. Acesso em 03 Jun. 2015.
- GONÇALVES, R. C. F. Análise do processo de inspeção de linhas de ancoragem de unidades flutuantes de produção de hidrocarbonetos. 2003. 50 f. Monografia de pós graduação Lato Sensu em Sistemas Offshore – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- GREENWOOD, J.H. Creep, Stress Rupture, and Hydrolysis of Polyester Geogrid. Hong Kong : Geotechnical Engineering Office, 1993.
- MCKENNA, A. H.; HEARLE, J. W. S; O'HEAR, N. Handbook of Fibre Rope Technology, monotonic load, vol. 32, p. 826-844. Ocean Engineering: 2000.
- MORAIS, J. M. Petróleo em água profundas: Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore. Brasília: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2013.

- OLIVEIRA, F. M. C. Determinação de Dados Fiabilísticos Baseados em Testes Acelerados de Vida. 2012. 153 f. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) - ISEL – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, área departamental de Engenharia Mecânica. Lisboa, 2012.
- PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros 2 ed. Chenkeys, 2008.
- PETROBRAS. 30 Years of Deep water Technology. International Communications/ Petrobras, 2005.
- PORTAL ACTION. Ensaios acelerados. Estatcamp - Consultoria Estatística e Qualidade e DIGUP - Desenvolvimento de Sistemas e Consultoria Estatística. Disponível em: < <http://www.portalaction.com.br/confiabilidade/testes-acelerados>>. Acesso em 03 jun. 2015.
- ROSSI, R. R. Cabos de poliéster para Ancoragem de Plataformas Oceânicas em Águas Ultraprofundas. Orientador: António Carlos Fernandes. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2002.
- ROWLEY, D. S.; LEITE, S. Fiber Roper Tethermanufacturing – current Best practice and vision of the future. OCT 20844: 2010.
- SUDAIA, D. P. Avaliação do efeito do processo de envelhecimento de diferentes tipos de fibras sintéticas com aplicação em cabos de ancoragem permanente. 2015. 67 f. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de polímeros) – Instituto de macromoléculas professora Eloisa Mano, Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2015.