

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

**DEGRADAÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FIOS DE POLIAMIDA  
DEVIDO A HIDRÓLISE E CARGAS DE IMPACTO  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**FELIPE TEIXEIRA SPILKA**

RIO GRANDE, RS

2022

**FELIPE TEIXEIRA SPILKA**

**DEGRADAÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FIOS DE POLIAMIDA  
DEVIDO A HIDRÓLISE E CARGAS DE IMPACTO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG, como requisito para obtenção do título de “Mestre em Engenharia de Mecânica” – Área de concentração: Materiais Sintéticos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Marcos Guilherme

Coorientador: Prof. Dr. Felipe Tempel Stumpf

RIO GRANDE, RS

2022

## Ficha Catalográfica

S756d Spilka, Felipe Teixeira.

Degradação na resistência mecânica de fios de poliamida devido a hidrólise e cargas de impacto / Felipe Teixeira Spilka. – 2022.

74 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rio Grande/RS, 2022.

Orientador: Dr. Carlos Eduardo Marcos Guilherme.

Coorientador: Dr. Felipe Tempel Stumpf.

1. Polímeros 2. Amarrações 3. Turbina eólica 4. Propriedades mecânicas 5. Ensaio de tração I. Guilherme, Carlos Eduardo Marcos II. Stumpf, Felipe Tempel III. Título.

CDU 621

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344



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



Ata nº **16/2022** da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos vinte e dois dias do mês de dezembro de dois mil e vinte e dois, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, às quinze horas e trinta minutos, online via web conferência, a que se submeteu o mestrando **Felipe Teixeira Spilka**, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa simulação e controle de processos de fabricação, com o seguinte título: **DEGRADAÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FIOS DE POLIAMIDA DEVIDO A HIDRÓLISE E CARGAS DE IMPACTO**. Referendada pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores Doutores: Carlos Eduardo Marcos Guilherme, Felipe Tempel Stumpf, Luciano Volcanoglo Biehl e Amanda Dantas de Oliveira, sob a presidência do Professor Carlos Eduardo Marcos Guilherme. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

1. Carlos Eduardo Marcos Guilherme: APROVADO \_\_\_\_\_
2. Felipe Tempel Stumpf: APROVADO \_\_\_\_\_
3. Luciano Volcanoglo Biehl: APROVADO \_\_\_\_\_
4. Amanda Dantas de Oliveira: 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. \_\_\_\_\_  
CPF: 732.846.700-25

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** CARLOS EDUARDO MARCOS GUILHERME  
Data: 26/12/2022 11:36:59-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

2. \_\_\_\_\_  
CPF: 007.895.560-22

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** FELIPE TEMPEL STUMPF  
Data: 26/12/2022 13:13:41-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

3. \_\_\_\_\_  
CPF: 575.195.100-00

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** LUCIANO VOLCANOGLO BIEHL  
Data: 22/12/2022 16:09:53-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

4. \_\_\_\_\_  
CPF: 012.372.664-67

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** AMANDA DANTAS DE OLIVEIRA  
Data: 26/12/2022 12:52:11-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

5. \_\_\_\_\_  
CPF: 012.372.664-67

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** FELIPE TEIXEIRA SPILKA  
Data: 26/12/2022 14:22:41-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Felipe Teixeira Spilka: \_\_\_\_\_

## RESUMO

A busca por novas alternativas de geração de energia limpa nos guiou a implantação de turbinas eólicas flutuantes e conversores de energia de ondas nos mares, com profundidades que variam de 50 a 100 metros. Cabos de poliéster se mostram rígidos, visto que, a incidência de ondas e a variação de maré são maiores nessas profundidades. Assim, os cabos de poliamidas ganharam devida notoriedade, por ser uma fibra mais elástica que o poliéster, adequou-se bem a essa aplicação. Uma vez em ambiente marinho, estas fibras recebem diversos tipos de solicitações, inclusive cargas de impacto, e por ser um polímero obtido pelo mecanismo de policondensação, a própria água se torna um agente de sua degradação. Deste modo, torna-se atrativo estudar o quanto essas solicitações afetam as propriedades mecânicas do material e o quanto a hidrólise degrada os multifilamentos de poliamida. O procedimento adotado para o estudo de como as cargas de impacto afetam as propriedades do material foi a aplicação de carregamentos com uma fração do YBL (yarn break load) do material e após, a aplicação de ensaio de tração para que fosse evidenciada a perda de resistência a tração no multifilamento. Já para o estudo sobre como a hidrólise afeta esse material, multifilamentos de poliamida ficaram por 6 meses em um reator com água doce a 65°C, após esse período, foram retirados e secos em ambiente com temperatura e umidade controlada até que o ensaio de impacto ocorresse. Nesse ensaio, as amostras foram impactadas até seu rompimento e o número de ciclos alcançados no teste de impacto serviu como parâmetro de medida de degradação. Ao fim dos ensaios ficou evidenciado a perda de resistência a tração do material e a diminuição significativa no número de ciclos suportados após o ensaio acelerado de hidrólise.

**Palavras-chave:** Polímeros, amarrações, turbina eólica, propriedades mecânicas, ensaio de tração

## ABSTRACT

The search for new alternatives for generating clean energy led us to the implementation of floating wind turbines and wave energy converters in the seas, with depths ranging from 50 to 100 meters. Polyester cables are rigid, since the incidence of waves and the variation of tide are higher in these depths. Thus, polyamide cables gained appropriate notoriety, as it is a more elastic fiber than polyester, had suited well to this application. Once in the marine environment, these fibers receive different types of requests, including impact loads, and for being a polymer obtained by the polycondensation mechanism, water itself becomes an agent of its degradation. Thus, it becomes attractive to study how these requests affect the mechanical properties of the material and how much the hydrolysis degrades the polyamide multifilaments. The procedure adopted for the study of how the impact loads affect the properties of the material was the application of loads with a fraction of the YBL (yarn break load) of the material and then the application of tensile test to evidence the loss of tensile strength in the multifilament. For the study on how hydrolysis affects this material, polyamide multifilaments were left for 6 months in a reactor with freshwater at 65°C, after that were removed and dried in an environment with controlled temperature and humidity until the impact test took place. . In this test, the samples were impacted until their rupture and the number of cycles reached served as a parameter for measuring degradation. At the end of the tests, the loss of tensile strength of the material and the significant decrease in the number of cycles supported after the accelerated hydrolysis test were evident.

**Keywords:** Polymers, moorings, floating wind turbine, mechanical properties, tensile test

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Mecanismo de hidrólise em poliamidas .....	12
Figura 2 Reação de condensação que dá origem à PA 6,6.....	14
Figura 3 Pontes de hidrogênio entre cadeias de Poliamida .....	15
Figura 4 Diagrama de corpo livre da massa em queda livre .....	21
Figura 5 Gráfico F(t) x tempo.....	22
Figura 6 Fluxograma das etapas experimentais .....	27
Figura 7 Terminação tipo "sanduíche" .....	28
Figura 8 Bobina do material.....	28
Figura 9 Tanque de hidrólise .....	29
Figura 10 Gancheira .....	30
Figura 11 Disposição das amostras no tanque .....	31
Figura 12 Inspeção visual nas amostras após a retirada do tanque de ensaio .....	36
Figura 13 Boxplot para a Poliamida utilizando 3% do YBL .....	38
Figura 14 Boxplot para a Poliamida utilizando 4% do YBL .....	39
Figura 15 Boxplot para a Poliamida utilizando 5% do YBL .....	41
Figura 16 Boxplot para a Poliamida utilizando 6% do YBL .....	43
Figura 17 Boxplot para a Poliamida utilizando 7% do YBL .....	44
Figura 18 Gráfico comparativo para todas as faixas de YBL .....	45
Figura 19 Gráfico comparativo para 10% dos ciclos (3% YBL).....	47
Figura 20 Gráfico comparativo para 30% dos ciclos (3% YBL).....	48
Figura 21 Gráfico comparativo para 50% dos ciclos (3% YBL).....	48
Figura 22 Gráfico comparativo para 70% dos ciclos (3% YBL).....	49
Figura 23 Comparativo entre as perdas para cada % de ciclos (3% YBL).....	50
Figura 24 Gráfico comparativo para 10% dos ciclos (4% YBL).....	51
Figura 25 Gráfico comparativo para 30% dos ciclos (4% YBL).....	51
Figura 26 Gráfico comparativo para 50% dos ciclos (4% YBL).....	52
Figura 27 Gráfico comparativo para 70% dos ciclos (4% YBL).....	52
Figura 28 Comparativo entre as perdas para cada % de ciclos (4% YBL).....	53
Figura 29 Gráfico comparativo para 10% dos ciclos (5% YBL).....	54
Figura 30 Gráfico comparativo para 30% dos ciclos (5% YBL).....	55
Figura 31 Gráfico comparativo para 50% dos ciclos (5% YBL).....	55
Figura 32 Gráfico comparativo para 70% dos ciclos (5% YBL).....	56
Figura 33 Comparativo entre as perdas para cada % de ciclos (5% YBL).....	56
Figura 34 Gráfico comparativo para 10% dos ciclos (6% YBL).....	57
Figura 35 Gráfico comparativo para 30% dos ciclos (6% YBL).....	58
Figura 36 Gráfico comparativo para 50% dos ciclos (6% YBL).....	59
Figura 37 Gráfico comparativo para 70% dos ciclos (6% YBL).....	59
Figura 38 Comparativo entre as perdas para cada % de ciclos (6% YBL).....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Valores de desempenho da poliamida virgem sem torção .....	31
Tabela 2 Média do número de ciclos suportados para o material virgem sem torção ..	32
Tabela 3 Frações de carga e massas utilizadas .....	32
Tabela 4 Número de ciclos aplicados para 6% YBL.....	33
Tabela 5 Número de ciclos aplicados para 5% YBL.....	34
Tabela 6 Número de ciclos aplicados para 4% YBL.....	34
Tabela 7 Número de ciclos aplicados para 3% YBL.....	34
Tabela 8 Ciclos suportados pela Poliamida com 3% de YBL .....	37
Tabela 9 Valores utilizados para a construção do gráfico Boxplot.....	37
Tabela 10 Média dos ciclos suportados pela Poliamida, 3% YBL.....	38
Tabela 11 Ciclos suportados pela Poliamida com 4% de YBL .....	39
Tabela 12 Valores utilizados para a construção do gráfico Boxplot 4% YBL .....	39
Tabela 13 Média dos ciclos suportados pela Poliamida, 4% YBL.....	40
Tabela 14 Ciclos suportados pela Poliamida com 5% de YBL .....	40
Tabela 15 Valores utilizados para a construção do gráfico Boxplot 5% YBL .....	41
Tabela 16 Média dos ciclos suportados pela Poliamida, 5% YBL.....	41
Tabela 17 Ciclos suportados pela Poliamida com 6% de YBL .....	42
Tabela 18 Valores utilizados para a construção do gráfico Boxplot 6% YBL .....	42
Tabela 19 Média dos ciclos suportados pela Poliamida, 6% YBL.....	43
Tabela 20 Ciclos suportados pela Poliamida com 7% de YBL .....	44
Tabela 21 Valores utilizados para a construção do gráfico Boxplot 7% YBL .....	44
Tabela 22 Média dos ciclos suportados pela Poliamida, 7% YBL.....	45
Tabela 23 Decréscimo percentual na resistência ao impacto do material envelhecido	46
Tabela 24 Número de ciclos para poliamida 3% YBL .....	47
Tabela 25 Número de ciclos para poliamida 4% YBL .....	50
Tabela 26 Número de ciclos para poliamida 5% YBL .....	53
Tabela 27 Número de ciclos para poliamida 6% YBL .....	57

## LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM: American Society for Testing and Materials

BS EN: British Standard

CP: Corpo de Prova

dq: Desvio Interquartilico

ENA: Experimental – Numerical - Analytical Treatment

FURG: Universidade Federal do Rio Grande

GPa: Gigapascal

HMPE: Polietileno de Alto Módulo

ISO: International Organization for Standardization

kg: Quilograma

md: Mediana

mm/min: Milímetros por Minuto

mm: Milímetro

PET: Polietileno tereftalato

pH: Potencial Hidrogeniônico

POLICAB: Laboratório de Análise de Tensões

Tg: Temperatura de Transição Vítrea

YBL: Yarn Break Load

m: metro

s: segundo

## LISTA DE SÍMBOLOS

%: Por cento

$\Sigma$ : Somatório

C: Carbono

H: Hidrogênio

H<sup>+</sup>: Íon de Hidrogênio

N: Newton

N: Nitrogênio

n: Número de Observações

O: Oxigênio

°C: Graus Celsius

Q1: Primeiro quartil

Q3: Terceiro Quartil

$\bar{X}$ : Média

$x_i$ : Valor da Observação  $i$

$\mu$ : Média da População

$\sigma$  : Desvio Padrão

$\sigma^2$ : Variância

# SUMÁRIO

## Conteúdo

1. INTRODUÇÃO .....	11
OBJETIVOS.....	13
<i>Objetivos Específicos</i> .....	13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1 Poliamida.....	14
2.2 Degradação em materiais poliméricos.....	16
2.2.1 Hidrólise.....	17
2.3 Cargas de impacto.....	19
2.3.1. Degradação mecânica causada por cargas de impacto .....	23
2.4. Análise Estatística.....	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
3.1. Separação e preparação das amostras .....	28
3.2. Ensaio de hidrólise.....	29
3.2.1 Etapas do Ensaio de Hidrólise .....	30
3.3. Ensaio de impacto .....	31
3.3.1 Impacto até a ruptura pós-hidrólise.....	31
3.3.2 Análise da perda de resistência à tração .....	33
3.4. Ensaio de resistência à tração.....	35
3.5. Análise estatística.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1 Ensaio de impacto nas amostras que sofreram hidrólise.....	36
4.1.1) Inspeção visual no material envelhecido .....	36
4.1.2) 3% de YBL .....	37
4.1.3) 4% de YBL .....	38
4.1.4) 5% de YBL .....	40
4.1.5) 6% de YBL .....	42
4.1.5) 7% de YBL .....	43
4.2 Análise da perda de resistência à tração pós-impacto .....	46
4.2.1) 3% YBL .....	46
4.2.2) 4% YBL .....	50

4.2.3) 5% YBL .....	53
5.2.4) 6% YBL .....	57
5. CONCLUSÕES .....	61
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	63
7. REFERÊNCIAS .....	64
7.1 Referências Nominais .....	64
7.2 Referências por Estrato .....	70
7.3 Referências por Qualis.....	71
7.4 Referências por data dos Artigos .....	71

## 1. INTRODUÇÃO

Durante muito tempo, o desenvolvimento humano e industrial foi impulsionado, em grande parte, por fontes de energia fóssil como o petróleo. Entretanto, esse fato culminou em problemas ambientais graves, derivados da poluição do meio ambiente (TIWARI, 2016). Nesse cenário, as energias renováveis, como a solar, hídrica e eólica, ganham protagonismo. A energia eólica vem se destacando no fornecimento de energia limpa, embora ainda existam alguns problemas relacionados a grandes parques eólicos em terra firme, pois induzem à poluição visual e sonora, além de espaços inadequados para sua instalação. Uma das possíveis soluções para este problema são as turbinas eólicas flutuantes (FWT) instaladas nos oceanos com fundações flutuantes, permitindo aproveitar o espaço disponível nos oceanos e os ventos fortes (ZHANG, 2021).

Atualmente, multifilamentos de poliamida são utilizados para amarrar tais turbinas em profundidades que variam de 50 metros a 100 metros, uma vez que, os cabos de poliéster, muito utilizados nos sistemas de amarração de plataformas offshore em lâminas de água superiores a 500 metros, são considerados muito rígidos para esta função (CHEVILLOTTE, 2020; WITCHERS, 2013). Quando em serviço, nesse tipo de aplicação, os cabos estão sujeitos a cargas de impacto o que pode acabar influenciando a vida útil do cabo (HAHN, 2019).

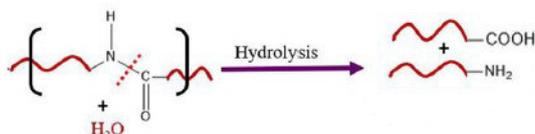
Esse material possui aproximadamente o dobro de deformação se comparado com o poliéster, carga de ruptura e fadiga consideradas aceitáveis para o material (RIDGE, 2010; JACQUES, 2002; CHEVILLOTTE, 2020). Por apresentar aproximadamente 20% de deformação, possui alta capacidade de absorver energia e dissipá-la (CHEVILLOTTE, 2020). Por outro lado, a mecânica estática dos cabos fabricados com poliamidas apresenta fortes não-linearidades e a absorção de água afeta o comportamento mecânico do material a longo prazo (XU, 2021; CHEVILLOTTE, 2020).

Estudos realizados na década de 80 apontavam que multifilamentos de poliamida tivessem tempos de vida em fadiga muito curtos (KENNEY, 1985;

MANDELL, 1987), já estudos mais recentes mostraram que modificando a construção do cabo e melhorando os revestimentos há um aumento significativo na vida útil do mesmo (CHEVILLOTTE, 2020).

Neste trabalho, foram estudados os mecanismos de degradação por iniciação mecânica a partir de cargas de impacto, e química, por meio da hidrólise. Na degradação mecânica, quando na temperatura ambiente, o estiramento do material leva as cadeias poliméricas a se alinharem na direção do próprio estiramento e em seguida se romperem. Isso ocorre, porque a partir do ponto onde a deformação no material não é mais reversível tem início o rompimento das interações moleculares que culminarão na quebra das ligações químicas na cadeia principal. Já na hidrólise que, segundo Jacques (2002), é o ataque químico dominante em campos petrolíferos, a água ataca a cadeia principal do polímero quebrando a ligação C-N da poliamida deteriorando as propriedades mecânicas dos multifilamentos (JACQUES, 2002; CANEVAROLO, 2002; DE PAOLI, 2008), como visto na figura 1.

Figura 1 Mecanismo de hidrólise em poliamidas



Fonte: Venoor et al. (2020), pg 3

Como o processo de hidrólise nestes materiais pode acabar demorando muitos anos para apresentar resultados perceptíveis, técnicas de aceleração devem ser utilizadas no ambiente laboratorial. Uma delas é a elevação da temperatura da água. A alteração dessa variável de estresse acelerará o experimento (DUARTE, 2019). Assim, foi acelerado o processo de degradação em um tempo mais curto, o que é excelente para a realização da pesquisa. Para pesquisar a perda de propriedades mecânicas por meio de aplicação de cargas de impacto, amostras na forma virgens do material foram submetidas a diferentes cargas e diferentes ciclos e, depois, foi medida a resistência à tração das mesmas.

## **OBJETIVOS**

No presente trabalho, o objetivo geral foi avaliar a degradação em multifilamentos de poliamida, tanto a degradação causada pelo processo de hidrólise, quanto a perda de resistência à tração apresentada pelo material após ser exposto à cargas de impacto. Os resultados obtidos foram analisados a partir da utilização de ferramentas estatísticas para que fosse possível um melhor entendimento.

### ***Objetivos Específicos***

Assim sendo, os objetivos específicos para a realização deste trabalho são:

- Determinar o número de ciclos que as amostras suportaram após a hidrólise, a partir de ensaio de impacto por queda livre, para cargas de 7% a 3% do YBL. Comparando-os com os obtidos para amostras que não passaram pelo mesmo ataque químico;

- Aplicar ensaio de impacto em amostras virgens variando as cargas (3% a 6% de YBL) e os ciclos;

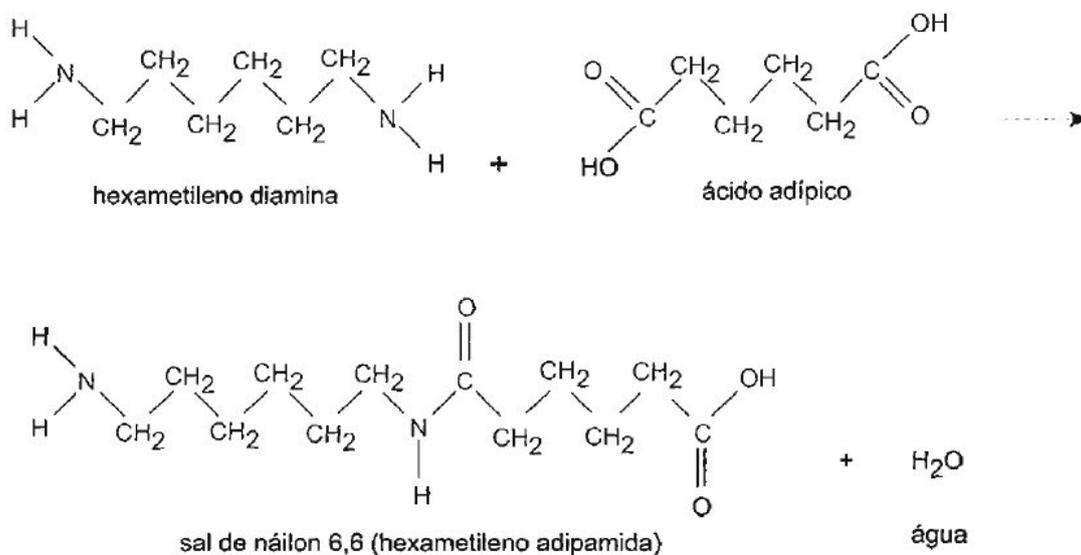
- Identificar a perda gradual da resistência à tração no material, após cada teste de impacto;

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Poliamida

As poliamidas são obtidas tanto por meios naturais, quanto por meios sintéticos. Quando formadas por meios naturais, as poliamidas podem ser encontradas em sedas ou lã. Quando formadas por meios sintéticos são fabricadas a partir do processo de condensação (SHAKIBA, 2021). A figura 2 nos apresenta a reação que dá origem às poliamidas, nela temos a reação entre uma diamina e um ácido dando origem a amida e água.

Figura 2 Reação de condensação que dá origem à PA 6,6

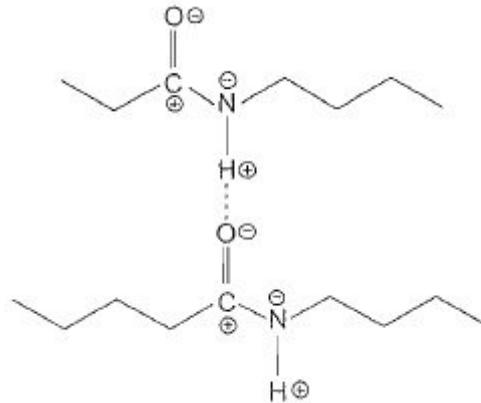


Fonte: Canevarolo (2002), pg. 52

São polímeros termoplásticos amplamente aplicados em commodities e na engenharia. No entanto, apresenta limitações em relação à absorção de água (GARCIA et al., 2020). A ligação característica deste polímero, -NH-CO-, pode gerar termoplásticos de engenharia com alta resistência mecânica e estabilidade dimensional. A resistência mecânica se deve às pontes de hidrogênio que se formam entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio de outra. Essas pontes ainda são facilitadoras para a entrada de moléculas de

água na cadeia (CANEVAROLO, 2002). Tais pontes de hidrogênio são apresentadas na figura 3.

Figura 3 Pontes de hidrogênio entre cadeias de Poliamida



Fonte: Canevarolo (2002), pg. 40

Atualmente, multifilamentos de poliamida se tornaram uma alternativa adequada para amarração de turbinas eólicas flutuantes (CHEVILLOTTE, 2020), uma vez que, possuem um custo do comprimento unitário de cerca da metade do custo de uma corrente com a mesma resistência à ruptura (PHAM, 2019), Possuem o dobro da deformação do material de poliéster, muito utilizados na amarração de plataformas de petróleo e gás offshore (CHEVILLOTTE, 2020).

Estudos realizados nas últimas décadas (BANFIELD, 2017; RIDGE, 2010) mostram que esses multifilamentos apresentam excelentes tempos de vida à fadiga, superiores inclusive, ao das correntes de aço. A exposição das amarrações a cargas de impacto é mais frequente em lâminas de água rasas (CHEVILLOTTE, 2020), a maior rigidez dos cabos de poliéster os leva a um ciclo de fadiga em cargas mais elevadas que a poliamida nas mesmas condições de aplicação citadas (PHAM, 2019).

Cabos de reforço de pneus fabricados com fibras de poliamida se deformam em cerca de 20% na ruptura (PAUL, 2005), isso confirma que essas fibras possuem uma alta resistência à tração. Por conta disso, essas fibras são também utilizadas na fabricação de cordas salva-vidas e anti-quedas. Outras propriedades interessantes são a boa resistência química e a flexibilidade.

Tais cordas oferecem uma grande capacidade de carga, característica relevante quando a segurança pessoal é levada em consideração (ARRIETA, 2013). Em serviço, essas cordas devem absorver e dissipar a energia do escalador durante uma queda. A utilização de cordas com baixa rigidez longitudinal busca atender esse requisito, uma vez que, sua maior elasticidade permitirá que ela se deforme não transmitindo grandes forças ao corpo do escalador (MCLAREN, 2006). A deformação majoritariamente elástica resultará em maior dissipação de energia durante o impacto (DA SILVA BELLONI, 2022).

## ***2.2 Degradação em materiais poliméricos***

A degradação dos polímeros é caracterizada por uma abrangente variedade de alterações físico-químicas que podem ocorrer no material dependendo do seu tipo e das condições de degradação às quais ele está inserido.

Esse fenômeno pode gerar falhas prematuras, antecipar sua substituição e manutenções desnecessárias. Isto posto, é importante identificar como essas alterações vão influenciar as propriedades dos materiais poliméricos e identificar tais alterações ainda em estágios iniciais (COULIER, 2006). Bem como entender os mecanismos de degradação para que estratégias de estabilização sejam elaboradas de modo a aumentar a vida útil desses materiais (RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, 2006). Em alguns casos a degradação é desejável, como por exemplo, para diminuir a poluição causada por polímeros que não são biodegradáveis.

Portanto, há certa vantagem na utilização e desenvolvimento de polímeros que sejam cada vez mais resistentes à degradação não intencional, mas ainda respondam a gatilhos mais suaves de degradação (LIN et al, 2020).

### **2.2.1 Hidrólise**

Em aplicações marinhas, um dos principais fenômenos de degradação de alguns polímeros é a hidrólise, onde a cadeia polimérica é quebrada quando entra em contato com a água. Isso leva à diminuição do peso molecular e, conseqüentemente, a diminuição das propriedades mecânicas, principalmente a sua resistência à tração (DUARTE, 2019).

As poliamidas têm tendência a ser hidrofílicas, isto é, a sua cadeia tem a capacidade de absorver água (MCLAREN, 2006; GARCIA et al., 2020). Com a absorção de água, a resistência das poliamidas diminui em cerca de 10% (WELLER, 2015). Isso aumenta a carga de atrito entre as fibras da poliamida diminuindo sua resistência ao impacto e explica a menor resistência do material em condições úmidas, portanto é importante atentar para o condicionamento físico do material (DA SILVA BELLONI, 2022).

O processo de hidrólise na poliamida pode ser acelerado na presença de temperaturas elevadas. Os íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) e hidróxido (OH<sup>-</sup>) são formados quando a molécula de água se quebra. Com isso, haverá a formação de soluções ácidas e alcalinas que irão reagir com a poliamida, rompendo os grupos amida e criando cadeias mais curtas, o que afeta as propriedades mecânicas do material. Os subprodutos provenientes dessa reação são os mesmos do estado inicial, ácidos dicarboxílicos e diaminas (SHAKIBA, 2021).

Quando não há a presença de oxigênio, a hidrólise da poliamida se torna um processo lento. Além disso, a quantidade de água absorvida pela cadeia polimérica aumenta durante o andamento do processo de degradação. Esse ataque também leva a um aumento da cristalinidade do material. O processo de cisão da cadeia devido à hidrólise ocorre de maneira aleatória e apenas na fase amorfa da poliamida, com isso a cadeia polimérica é reduzida e confere mais mobilidade às macromoléculas. O aumento do teor de água no polímero está relacionado à formação de grupos ácido e amina o que acarreta no aumento da solubilidade de água dentro da cadeia. A degradação leva a perda de massa, que é atribuída ao processo de lixiviação, e essa perda de massa leva à diminuição das propriedades do material (DESHOULLES, 2021).

Celestine et al (2017) analisaram os efeitos de alta temperatura combinada a elevada umidade nas propriedades mecânicas de poliamida 6, constatando que a 98°C há a presença de efeitos de plastificação no material e a degradação do material por processo de hidrólise a 150°C. Tal reação leva a uma redução do peso molecular e, conseqüentemente, a uma degradação das propriedades mecânicas. Conforme o aumento de temperatura a taxa de absorção de água também tende a aumentar. Baixos pesos moleculares tornam o material quebradiço, ou seja, acaba por perder sua ductilidade (FAYOLLE, 2008).

A hidrólise da poliamida, realizada em meio neutro apresentou uma reação equilibrada e de taxa de conversão de equilíbrio baixa para temperaturas abaixo de 140°C (JACQUES, 2002). Em meio com pH menor ou igual a 4, essa reação é acelerada (SERPE, 1997).

Merdas et al analisaram o efeito do dióxido de carbono na hidrólise da poliamida em temperaturas de 130°C, 140°C e 160°C com água na forma de vapor e concluiu que nenhum efeito acelerador significativo foi encontrado, o que indicaria que a reação de catálise por íons H<sup>+</sup> é muito pequena. O efeito principal do dióxido de carbono na hidrólise é deslocar o equilíbrio do processo químico para massas molares mais baixas, atuando perceptivelmente através da eliminação da amina acima dos 130°C. E ainda buscaram explicar no artigo, o porquê de certos ácidos fracos (como os resultantes do processo) não possuírem um efeito acelerador no ataque químico, quando ácidos fortes em elevadas concentrações o aceleram. Concluindo que existem duas maneiras que os ácidos podem ter para afetar a hidrólises em poliamida, a catálise e a eliminação do grupo amina. Os efeitos da catálise só são percebidos para ácidos orgânicos altamente solúveis na matriz do polímero ou inorgânicos em alta concentração no meio aquoso. Já a eliminação da amina, leva a uma mudança do equilíbrio da hidrólise em conversões altas pode ser perceptível em casos onde o efeito da catálise é desprezível.

Quanto aos ensaios laboratoriais de hidrólise utiliza-se a temperatura como variável de estresse, uma vez que à temperatura ambiente o envelhecimento do multifilamento seria extremamente devagar. Então, é

realizado um ensaio acelerado e os resultados obtidos são correlacionados a partir do método de Arrhenius para que possamos estipular o tempo que a degradação ocorrerá em temperaturas mais baixas. Um exemplo desse tempo extremamente longo é que para uma temperatura abaixo de 25°C o poliéster leva mais de 2500 anos para perder 50% da sua força de tração (GREENWOOD, 1993).

Para fibras de aramida, que também possuem a tendência de se degradarem quando submetidas à presença de água, o tempo encontrado foi de 900 anos para que sua resistência a tração diminua 10%, sugerindo que falha por ataque hidrolítico não precisa ser considerada no projeto de sistemas de amarração, por exemplo, (DUARTE, 2019).

### **2.3 Cargas de impacto**

Cargas de impacto são carregamentos dinâmicos de curta duração e podem ser divididas em três tipos com base em sua intensidade e duração, são eles:

- Carregamento quasi-estático onde a estrutura chega a uma resposta máxima antes do término da duração do impacto;
- Carregamento dinâmico, onde a estrutura chega a uma resposta máxima simultaneamente ao tempo de término do impacto;
- Carregamento impulsivo, onde a resposta máxima é atingida após o término do impacto (ZHANG, 2021).

McLaren (2006) explica que as propriedades exigidas para cordas de escalada fabricadas em fibras poliméricas vão depender, principalmente, da tarefa de conter uma queda de maneira controlada, transferindo o menor nível de força quanto for possível para o escalador e garantindo que a carga limite suportada sem ferimentos pelo corpo humano (12kN) não seja ultrapassada.

Portanto, torna-se desejável, segundo o autor, que uma das propriedades para a corda de escalada seja a elasticidade. Contribuindo com McLaren, Nikonov et al (2010) demonstra que as propriedades mais

significativas levando-se em consideração a segurança dos escaladores, são a energia dissipada e o solavanco. Este último é a primeira derivada da desaceleração do escalador.

Em diversas aplicações, o desempenho de impacto dos materiais é uma medida crítica da sua vida útil e acaba envolvendo problemas relacionados à segurança e responsabilidade do produto. Uma das principais preocupações em torno de aplicações de materiais poliméricos é o seu desempenho de impacto. Para os projetistas, uma das propriedades mais relevantes e difíceis de mensurar é a resistência ao impacto. Teste de impacto é um método que busca medir a capacidade de um material de absorver energia antes de romper-se. Em suma, quando trata-se de ensaios de impacto, os mais comumente utilizados são os ensaios Izod e Charpy que possuem o princípio do impacto causado por um pêndulo que colide com o corpo de prova e o ensaio de impacto por queda livre, onde um peso em queda é o causador do impacto no corpo de prova (SÖVER, 2009).

A temperatura tem uma relevância efetiva na resposta ao impacto de materiais poliméricos, se a temperatura for baixa a ponto de estar abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a resistência do material ao impacto fica extremamente reduzida, caso contrário, se a temperatura estiver acima da  $T_g$ , a resistência terá um considerável aumento. Isto é explicado pelo aumento da mobilidade das moléculas do material (HAGE JR, 2003).

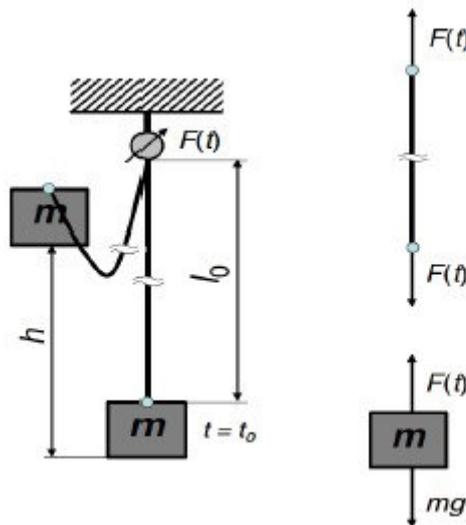
Baszczynsk (2004) conclui em seu estudo que expor cabos de poliamida a altas temperaturas e umidade apresenta perigo à segurança dos usuários. Da Cruz (2020), em seu estudo, conclui que quanto maior o tempo de um multifilamento de poliamida em contato com a umidade, menor a resistência dele aos ciclos de impacto.

Quando se trata de ensaios de impacto especificamente para multifilamentos, utiliza-se ensaios experimentais similares aos padronizados pela norma BS EN 892:2012, que vem a ser a norma que padroniza ensaios em cordas de montanhismo. Baseiam-se no mecanismo de queda livre, em que a energia potencial é convertida em energia cinética, e a energia é transferida para o corpo de prova. Os dados de entrada deste tipo de ensaio são:

- O comprimento do cabo;
- A altura em queda livre;
- A massa;
- A aceleração da gravidade;
- A temperatura do ambiente de realização do ensaio;
- A umidade do ambiente de realização do ensaio;

A figura 4 exemplifica o diagrama de corpo livre deste tipo de ensaio (EMRI, 2008):

Figura 4 Diagrama de corpo livre da massa em queda livre



Fonte: Emri et al. (2008), pg. 3

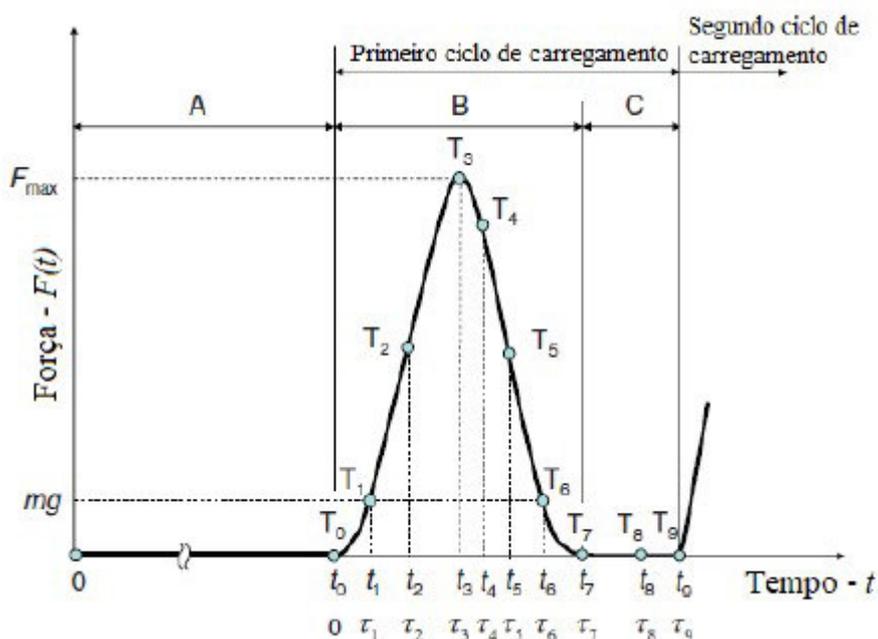
Emri et al (2008), ainda salienta que esta norma apresenta diferentes procedimentos de acordo com o que se busca analisar, estes procedimentos podem envolver a rigidez, número de ciclos suportados, alongamento máximo, mas não apresenta uma maneira de medir a deformação ao longo do tempo. O autor ainda apresenta, em seu trabalho uma metodologia de análise deste ensaio, ENA (tratamento experimental – numérico - analítico), método que consiste em aliar a parte experimental com a análise numérica e analítica. Essa metodologia estuda um total de 13 fatores, são eles:

- Força máxima;
- Deformação máxima, plástica, elástica, visco-plástica e visco-elástica;
- Energia dissipada, armazenada e recuperada;
- Rigidez inicial e final do cabo;
- Razão de rigidez;
- Taxa de desaceleração;

Dada à execução do ensaio, quando o impacto provocado pela massa em queda livre atinge o multifilamento preso à máquina, a força atuante nesse cabo em função do tempo de atuação é estabelecida. A partir disso, é possível traçar um gráfico de força x tempo onde ficam evidenciadas três etapas: A, B e C.

O gráfico apresentado na figura 5 explicita a força que age no material para cada tempo durante o teste.

Figura 5 Gráfico F(t) x tempo



Fonte: Emri et al. (2008), pg. 4

A primeira etapa (A), compreendida entre 0 e  $t_0$  é a liberação da massa. Nessa etapa a amostra apresenta um carregamento igual a zero, até que os multifilamentos atinjam sua máxima extensão. Vale ressaltar que no ponto  $t_0$  a

massa terá velocidade  $v_0$  que é a velocidade de impacto. A segunda etapa (B), compreendida entre  $t_0$  e  $t_7$ , ocorre o máximo carregamento nos multifilamentos e o processo de deformação tem início. A terceira e última etapa do processo de ensaio (C), é compreendida entre os tempos  $t_7$  e  $t_9$  e caracterizada pelo carregamento voltar a ser igual a zero e a massa torna a realizar um movimento livre no sentido contrário ao da queda.

### **2.3.1. Degradação mecânica causada por cargas de impacto**

A degradação de polímeros por meio da aplicação de um esforço mecânico compreende fenômenos de fratura, processamento e modificações induzidas pela força mecânica. Esta força é o único fenômeno envolvido na fratura do material a frio, e a resposta do mesmo vai depender da estrutura química, das interações intermoleculares, do tempo de aplicação da força, da temperatura e do histórico de processamento (DE PAOLI, 2008).

Carregamentos dinâmicos de longo prazo, como é o caso da fadiga, ou de curto prazo, como o impacto, são capazes de provocar a degradação da fibra no decorrer da sua vida em trabalho, podendo ou não ter relação com as reações químicas (DA SILVA BELLONI, 2022).

Ao longo dos ciclos de impacto, as poliamidas tendem a perder elasticidade, com isso, uma porção das deformações sofridas pelo multifilamento do material é plástica. Sua rigidez aumenta até a ruptura do material, tornando os ricochetes menos espaçados e intensos (DA CRUZ, 2020). Esse aumento da rigidez ocorre devido ao alongamento das fibras e é consequência do ordenamento da cadeia do material (SANTOS, 2002).

Ao ser estirado a frio, como em um carregamento de impacto, as cadeias do material polimérico são alinhadas em direção a esse estiramento. As ligações próximas à extremidade são muito menos suscetíveis a quebras do que as próximas ao centro da cadeia (DA SILVA BELLONI, 2022). Segundo De Paoli, um aumento na rigidez do polímero acarreta em um maior número de ligações químicas que podem vir a serem rompidas. Ainda conclui que a ruptura das ligações intermoleculares é dependente da quantidade de energia elástica que o material armazena e do tempo de duração da sollicitação.

Belloni et al (2021), em seu trabalho avaliaram o comportamento de multifilamentos de HMPE após serem submetidos a ensaios de impacto a partir de testes de tração, fluência e fadiga e uma melhora na resistência à fadiga e à fluência foi observada. Foi constatada uma diminuição no valor médio de ruptura, YBL, para o material concluindo que uma carga de impacto provoca a degradação do material e sua resistência à tração diminui conseqüentemente. Por outro lado, quando as fibras não se rompem a resistência do HMPE eleva. Os autores atribuem este fato ao alinhamento das fibras e do próprio multifilamento. Saliendo que uma carga de impacto prevista e controlada, agindo como uma pré-carga, pode melhorar a propriedade dos multifilamentos. Sry et al (2017), concluíram em seu estudo que a rigidez do HMPE é fortemente alterada por cargas de impacto, propondo um método para otimizar as variações de rigidez a partir de uma pré-carga.

Louzada et al (2017), avaliaram a vida em fadiga de filamentos de polietileno tereftalato (PET) após sofrerem uma carga de impacto, concluindo que esta carga reduz sensivelmente a vida em fadiga dos fios ao comparar com o desempenho apresentado por amostras virgens. Os autores verificaram que uma carga de aproximadamente 10% do YBL é suficiente para reduzir significativamente sua resistência à fadiga.

Em ensaios de tração ocorridos logo após o material sofrer carregamento de impacto de menor carga, as fibras apresentam aumento de resistência. Entretanto, o aumento da carga de impacto diminuirá a resistência mecânica do material. Isso pode ser explicado pela ruptura das fibras durante o carregamento e deve ser observado dependendo da aplicação ao qual o material está submetido (DA SILVA BELLONI, 2022).

#### **2.4. Análise Estatística**

Em estudos experimentais há a necessidade de compreender os dados coletados. Em busca dessa compreensão, são utilizadas medidas descritivas que permitem o tratamento dos dados de forma a facilitar o entendimento, algo que não seria possível se utilizar os dados brutos (BARBETTA et al,2010). Por

vezes, dentro do espaço amostral, existem valores de elevada discrepância, tais valores são chamados de atípicos ou *outliers* (OLIVEIRA, 2008). É de absoluta importância que estes valores sejam identificados, pois eles alteram significativamente os resultados de um estudo, afetando até mesmo, as conclusões da pesquisa (MATTOS, 2017).

Mattos et al (2017) apresentam métodos estatísticos que buscam auxiliar na busca por esses valores atípicos e decidir se serão ou não retirados da pesquisa. O método mais comumente utilizado para a detecção de valores atípicos é o que os classifica baseado em observações a respeito dos valores máximo e mínimo, primeiro e terceiro quartis, a mediana e o desvio interquartilico, esse método utiliza as seguintes condições para a identificação de valores suspeitos:

- Será suspeito o valor que for maior que o terceiro quartil somado a uma vez e meia do desvio interquartilico, ou seja, valor  $> Q_3 + 1,5dq$ ;
- Será suspeito o valor que for menor que o primeiro quartil menos uma vez e meia do desvio interquartilico, ou seja, valor  $< Q_1 - 1,5dq$ ;

Já a confirmação da existência de valores atípicos se baseia nas seguintes condições:

- Será confirmado como valor atípico, se o mesmo for maior que a soma do terceiro quartil com três vezes o desvio interquartilico, ou seja, valor  $> Q_3 + 3dq$ ;
- Será confirmado como valor atípico, se o mesmo for menor que a subtração do primeiro quartil com três vezes o desvio interquartilico, ou seja, valor  $< Q_1 - 3dq$

A mediana ( $md$ ) é a medida central de um espaço amostral, ou seja, está posicionada de forma que 50% dos dados observados estão acima e 50% estão abaixo dela. O desvio interquartilico ( $dq$ ) é a distância entre o primeiro e o terceiro quartis, ou seja, a diferença entre eles. O primeiro quartil ( $Q_1$ ) está com 25% dos dados observados abaixo dele, e 75% acima, correspondendo ao vigésimo quinto percentil. E o terceiro quartil ( $Q_3$ ), o contrário, 75% das

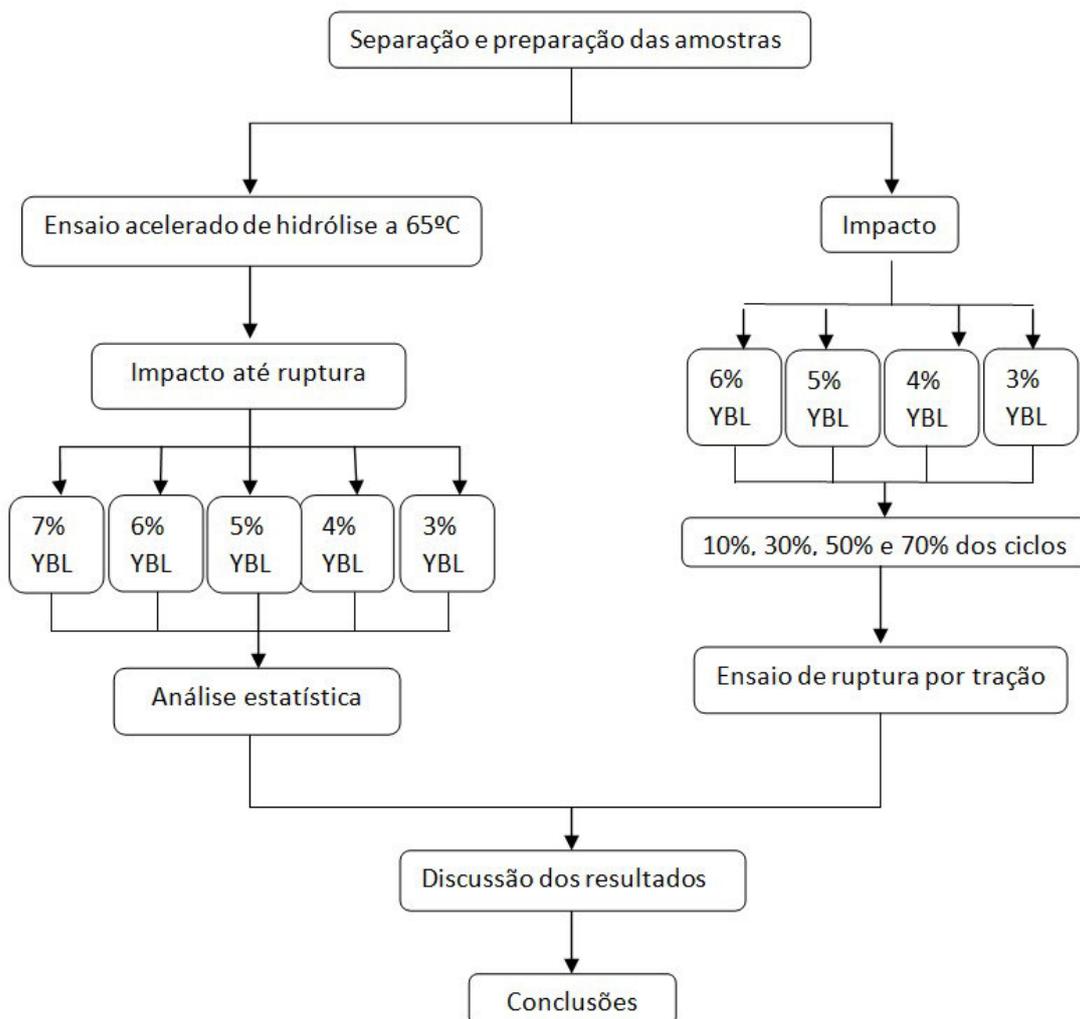
observações abaixo e 25% acima, correspondendo ao septuagésimo quinto percentil (BUSSAB, 2010).

Mattos et al. (2017) expõe uma forma gráfica de identificação de valores atípicos, o uso de gráficos tipo box plot. Este método gráfico explicita uma medida de tendência central, dispersão, assimetria e a presença de valores atípicos. Estes últimos são plotados fora da área de abrangência do gráfico. Faz uso de todas as medidas estatísticas anteriormente citadas. O tamanho da caixa é definido pelo desvio interquartilico, isto é, a base é localizada no primeiro quartil e o topo, no terceiro. Uma linha horizontal central é traçada onde se localiza a mediana do espaço amostral. Abaixo do primeiro quartil, a uma distância correspondente a 1 vez e meia o valor do desvio interquartilico está localizado o valor mínimo. Acima, a uma distância de 1 vez e meia o desvio interquartilico do terceiro quartil, o valor máximo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de estudar dois tipos distintos de degradação em multifilamentos de poliamida, degradação por meio de processo de hidrólise e a perda de resistência à tração do material por meio de ciclos de impacto por queda livre. Os equipamentos utilizados e o material de estudo foram cedidos pelo Laboratório de Análise de Tensões (POLICAB), da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) e as etapas de realização deste estudo estão demonstradas no seguinte fluxograma apresentado na figura 6.

Figura 6 Fluxograma das etapas experimentais

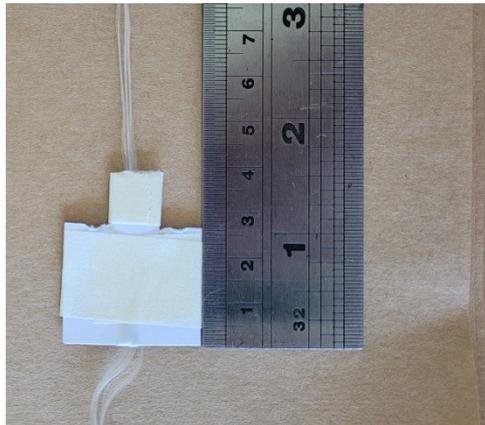


Fonte: O autor

### 3.1. Separação e preparação das amostras

A primeira etapa trata da preparação dos corpos de prova de poliamida coletados de uma bobina e cada espécime tinha o comprimento de 500 mm. As terminações escolhidas para o ensaio de impacto foram do tipo "sanduíche" e as figuras 7 e 8 apresentam, respectivamente, essas terminações e a bobina que continha o material.

Figura 7 Terminação tipo "sanduíche"



Fonte: O autor

Figura 8 Bobina do material



Fonte: O autor

Os ensaios de impacto foram feitos respeitando a norma ISO 139:2014, que trata da atmosfera padrão para o condicionamento e testes em multifilamentos poliméricos. Assim, as amostras foram acondicionadas por um

tempo mínimo de duas horas em um ambiente cuja temperatura variou de  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $65\pm 4\%$ , antes e durante os ensaios.

### **3.2. Ensaio de hidrólise**

O ensaio de hidrólise foi realizado em um tanque especialmente desenvolvido para esse tipo de experimento, como referenciado, a hidrólise nas poliamidas é acelerada quando aumentamos a temperatura da solução, para esse experimento a solução utilizada foi água doce em uma temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$ . A escolha da temperatura se deu para que não houvesse evaporação da água ao mesmo tempo em que fosse suficientemente alta para que o ensaio fosse acelerado o bastante para ser realizado em um tempo viável.

O material permaneceu imerso durante 180 dias, do dia 17 de fevereiro de 2021 ao dia 17 de agosto de 2021. A figura 9 apresenta o tanque utilizado para realização desse ensaio.

Figura 9 Tanque de hidrólise



Fonte: O autor

Como um dos objetivos desse estudo era comparar o número de ciclos de impacto suportados pelo material após o processo de hidrólise com os

valores previamente obtidos para o material em seu estado virgem, partiu-se primeiramente para as etapas do ensaio de hidrólise

### **3.2.1 Etapas do Ensaio de Hidrólise**

No equipamento de ensaio, foram projetados aparatos para a fixação dos multifilamentos, as gancheiras e são estruturas que possuem 75 ganchos onde as amostras são distribuídas com espaços iguais entre si enumerados para a obtenção de um maior controle durante o ensaio. As figuras 10 e 11 apresentam as gancheiras utilizadas para a fixação do material para ser imerso e a disposição do material dentro do tanque de ensaio, respectivamente.

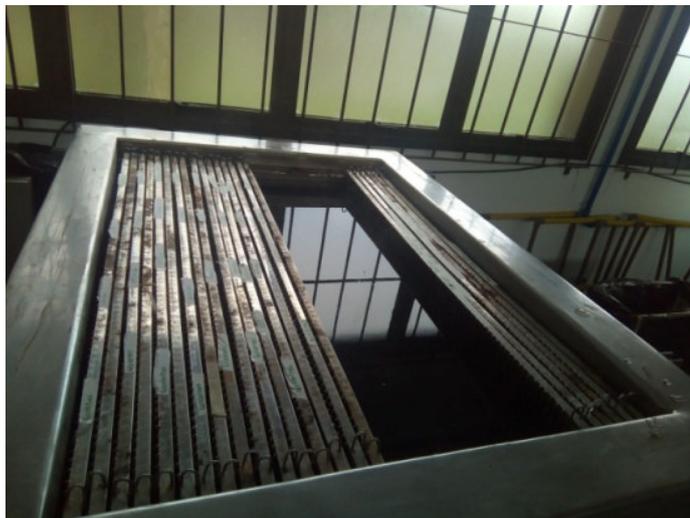
Após a fixação das amostras nas gancheiras, foi realizado o enchimento do reator com água doce e a temperatura de realização do ensaio foi ajustada no sistema de controle do tanque

Figura 10 Gancheira



Fonte: o autor

Figura 11 Disposição das amostras no tanque



Fonte: O autor

### **3.3. Ensaio de impacto**

#### **3.3.1 Impacto até a ruptura pós-hidrólise**

Após a retirada, as amostras foram secas e armazenadas em ambiente com umidade e temperatura controladas de acordo com a norma ISO 139:2005. Esta norma também foi seguida durante a realização dos ensaios.

A carga de ruptura do material foi estimada a partir de testes de tração realizados executados em uma máquina de ensaio Instron 3365, os quais foram realizados seguindo o procedimento padrão para aferir o YBL de polímeros, ISO 2062:2009. Para obter a carga média de ruptura (YBL), foram ensaiados 30 espécimes virgens, sem torção. O valor médio do YBL (yarn break load) obtido no teste é apresentado na tabela 1. Esta carga é utilizada como referência para os dois estudos realizados neste trabalho.

Tabela 1 Valores de desempenho da poliamida virgem sem torção

<b>Material</b>	<b>Carga média de ruptura [N]</b>	<b>Deformação [%]</b>
Poliamida	210,47±3,78	16,61±0,81

Fonte: Da Cruz et al. (2020), pg. 3

No ensaio de impacto foram contabilizados os ciclos que o material suporta antes de romper totalmente. As massas utilizadas nesse estudo foram calculadas a partir da carga de referência (tabela 1) e representam frações da mesma, a tabela 3 apresenta como foram obtidos os valores das massas. Outra variável importante de ser salientada é a altura de queda livre, em conformidade a norma BS EN 892:2012 ela foi definida em 300 mm.

Do estudo de Da Cruz (2020), foram retirados os dados de desempenho para amostras de multifilamentos de poliamida virgens e secos. As médias de ciclos suportados até a ruptura para tais amostras de poliamida seca e sem torção estão apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 Média do número de ciclos suportados para o material virgem sem torção

<b>Carga</b>	<b>Número de ciclos</b>
7% YBL	6,6
6% YBL	22,2
5% YBL	30
4% YBL	48,8
3% YBL	330,4

Fonte: Da Cruz et al. (2020), pg. 5

Com relação às massas utilizadas no ensaio de impacto, como visto antes, são pequenas porcentagens da carga média de ruptura encontrada em um ensaio de resistência a tração, as que foram utilizadas neste estudo estão dispostas na tabela 3.

Tabela 3 Frações de carga e massas utilizadas

<b>YBL</b>	<b>Fração de carga [N]</b>	<b>Massa [kg]</b>
3%	6,314	0,644
4%	8,419	0,858
5%	10,524	1,073
6%	12,628	1,287
7%	14,733	1,502

Fonte: o autor

As frações foram obtidas multiplicando a carga média de ruptura do material virgem (210,47 N) por cada porcentagem a ser ensaiada no teste de impacto.

Foram ensaiados 8 corpos de prova até a ruptura para cada carga, os valores de desempenho de cada corpo de prova foram filtrados para que fossem identificados possíveis valores atípicos e retirados. Após a filtragem dos dados, seguindo o mesmo método de Da Cruz (2020) foram retirados 3 valores para que fosse obtido um espaço amostral de 5 corpos de prova que representarão o resultado do grupo pela média aritmética.

Vale a pena ressaltar aqui, que os dados para a poliamida seca e virgem coletados do estudo de Da Cruz (2020), servirão também para guiar o estudo de pós-impacto em multifilamentos de poliamida, como visto no próximo tópico.

### **3.3.2 Análise da perda de resistência à tração**

Para que fosse possível avaliar a degradação mecânica induzida por cargas de impacto nos corpos de prova de poliamida virgem, foram aplicados ciclos de impacto equivalentes a 10%, 30%, 50% e 70% da quantidade média de ciclos encontrados para o material virgem (tabela 2) e as cargas variaram de 6% a 3% do YBL. Cabe a ressalva de que não seria possível a análise para 7% do YBL, pois não haveria possibilidade de aplicação do número de ciclos estipulados no estudo, uma vez que, o valor médio é baixo. As tabelas 4, 5, 6 e 7 apresentam o número de ciclos que os corpos de prova sofreram nesse estudo.

Tabela 4 Número de ciclos aplicados para 6% YBL

<b>Carga</b>			<b>Nº de CPs ensaiados</b>
6% YBL (22,2 ciclos)			
<b>Nº de Ciclos</b>	10% dos ciclos	2	10
	30% dos ciclos	7	10
	50% dos ciclos	11	10
	70% dos ciclos	16	10

Fonte: o autor

Tabela 5 Número de ciclos aplicados para 5% YBL

<b>Carga</b>			
5% YBL (30 ciclos)			<b>Nº de CPs ensaiados</b>
<b>Nº de Ciclos</b>	10% dos ciclos	3	10
	30% dos ciclos	9	10
	50% dos ciclos	15	10
	70% dos ciclos	21	10

Fonte: o autor

Tabela 6 Número de ciclos aplicados para 4% YBL

<b>Carga</b>			
4% YBL (48,8 ciclos)			<b>Nº de CPs ensaiados</b>
<b>Nº de Ciclos</b>	10% dos ciclos	5	10
	30% dos ciclos	15	10
	50% dos ciclos	24	10
	70% dos ciclos	34	10

Fonte: o autor

Tabela 7 Número de ciclos aplicados para 3% YBL

<b>Carga</b>			
3% YBL (330,4 ciclos)			<b>Nº de CPs ensaiados</b>
<b>Nº de Ciclos</b>	10% dos ciclos	33	10
	30% dos ciclos	99	10
	50% dos ciclos	165	10
	70% dos ciclos	231	10

Fonte: o autor

Foram ciclados um total de 10 corpos de prova para cada porcentagem de ciclos, totalizando 40 corpos de prova por porcentagem de carga. Após cada ciclagem as amostras foram submetidas ao ensaio de resistência a tração afim de que fosse possível investigar a perda de resistência mecânica do material.

De forma análoga à obtenção das frações de carga da tabela 3, as frações de ciclo foram obtidas multiplicando os ciclos totais encontrados para o material virgem (tabela 2) pela porcentagem que se desejava ensaiar.

### 3.4. Ensaio de resistência à tração

As amostras pós-impactadas seguiram para o ensaio de resistência à tração, onde o intuito foi medir a força de ruptura média dos multifilamentos. O método de impacto apresentou uma velocidade de 250 mm/min, em concordância com a norma ASTM D885:1998.

### 3.5. Análise estatística

Foi tomado o cuidado da exclusão de valores atípicos conforme o procedimento abordado junto ao referencial teórico. Para isso, foi calculada a média aritmética, a partir dela a variância e o desvio padrão. A média, segundo Larson & Farber é a medida de tendência central calculada a partir da soma de todos os valores dividida pelo número total desses valores.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1)$$

Já a variância é definida como a média aritmética do quadrado dos desvios.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n} \quad (2)$$

E o desvio padrão, é a raiz quadrada da variância.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (3)$$

E para a construção dos gráficos Box plot, foram levantados os seguintes valores: Primeiro quartil (Q1), terceiro quartil (Q3), mediana, desvio interquartil, e os limites superior e inferior. Com esses dados, os gráficos foram construídos com auxílio do software estatístico de acesso livre R, versão 4.1.2 (2021).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta sessão tem como intuito apresentar os dados coletados nos ensaios de impacto e de tração, tanto para as amostras que sofreram envelhecimento quanto para as amostras virgens pós impactadas.

### **4.1 Ensaio de impacto nas amostras que sofreram hidrólise**

Nesta etapa foram utilizados 8 corpos de prova padronizados, conforme visto na seção 4.1, para cada fração de carga. As amostras não foram torcidas e os dados coletados foram filtrados em busca de valores atípicos.

#### **4.1.1) Inspeção visual no material envelhecido**

Após a retirada das amostras do tanque de ensaio, foi realizada inspeção visual nas gancheiras com o fim de observar a aparência das amostras, a figura 12 apresenta as amostras que foram inspecionadas. O material estava com aspecto mais amarelado e opaco quando comparado à aparência que possuía no momento de retirada da bobina. Foi possível visualizar também, em alguns casos, que os fios apresentavam aparência desgrenhada nas extremidades.

Figura 12 Inspeção visual nas amostras após a retirada do tanque de ensaio



Fonte: o autor

#### 4.1.2) 3% de YBL

Para 3% de YBL, o equivalente a 0,644 kg, os 8 corpos de prova sofreram ciclagem até a ruptura total de todos os filamentos. A tabela 5 apresenta os ciclos suportados até o rompimento por cada corpo de prova durante o ensaio.

Tabela 8 Ciclos suportados pela Poliamida com 3% de YBL

<b>3% YBL</b>	
<b>CP</b>	<b>Ciclos</b>
<b>1</b>	25
<b>2</b>	27
<b>3</b>	42
<b>4</b>	21
<b>5</b>	27
<b>6</b>	15
<b>7</b>	21
<b>8</b>	36

Fonte: o autor

A partir dos valores de desempenho obtidos, é possível encontrar então a mediana, o quartil 1 e 3, os valores mínimos e máximos para que o gráfico boxplot possa ser construídos. A tabela 6 apresenta esses valores.

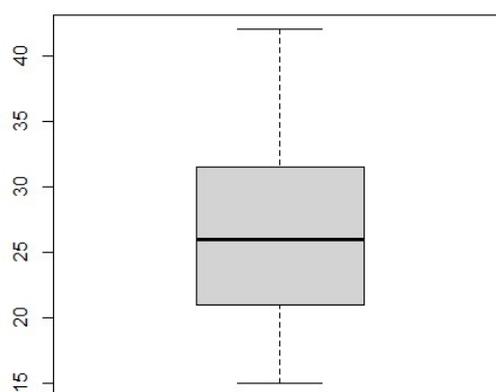
Tabela 9 Valores utilizados para a construção do gráfico Boxplot

<b>3% YBL</b>	
<b>Mínimo</b>	15
<b>Quartil 1</b>	21
<b>Mediana</b>	26
<b>Quartil 3</b>	29,25
<b>Máximo</b>	42
<b>Desvio Int</b>	8,25
<b>Q1-1,5dq</b>	8,625
<b>Q3+1,5dq</b>	41,625
<b>Q1-3dq</b>	-3,75
<b>Q3+3dq</b>	54

Fonte: o autor

Com estes valores, é possível construir o gráfico para que sejam evidenciados, ou não, os valores atípicos. A figura 13 apresenta o gráfico Boxplot que auxiliou a investigação.

Figura 13 Boxplot para a Poliamida utilizando 3% do YBL



Fonte: o autor

Como visto, para a carga de 3% de YBL não é evidenciado nenhum valor atípico, assim, o próximo passo é retirar 3 valores e utilizar o restante no cálculo da média de ciclos suportados para que seja mais visível a comparação com os resultados obtidos para a poliamida virgem. A tabela 7 demonstra a média para a poliamida pós-hidrólise e a da virgem retirada do estudo de Da Cruz (2020).

Tabela 10 Média dos ciclos suportados pela Poliamida, 3% YBL

<b>3% YBL</b>	
<b>Virgem</b>	330,4
<b>Pós-hidrólise</b>	26

Fonte: o autor

A comparação dos valores médios para os ciclos que o material suporta nos dois estados supracitados nota-se que há uma diminuição de significativa no número de ciclos suportados pelo material envelhecido para a carga equivalente a 3% do YBL da poliamida.

#### **4.1.3) 4% de YBL**

Para 4% do YBL, o equivalente a 0,858 kg, os resultados de desempenho estão dispostos na tabela 8.

Tabela 11 Ciclos suportados pela Poliamida com 4% de YBL

4% YBL	
CP	Ciclos
1	8
2	8
3	15
4	10
5	11
6	11
7	8
8	10

Fonte: o autor

Os valores utilizados para a construção do boxplot relativo a esta carga estão apresentados na tabela 9.

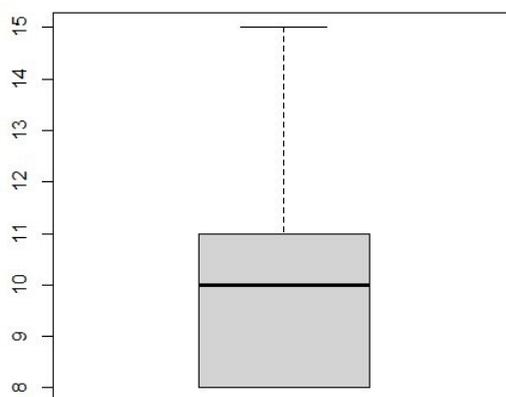
Tabela 12 Valores utilizados para a construção do gráfico Boxplot 4% YBL

4% YBL	
<b>Mínimo</b>	8
<b>Quartil 1</b>	8
<b>Mediana</b>	10
<b>Quartil 3</b>	11
<b>Máximo</b>	15
<b>Desvio Int.</b>	3
<b>Q1-1,5dq</b>	3,5
<b>Q3+1,5dq</b>	15,5
<b>Q1-3dq</b>	-1
<b>Q3+3dq</b>	24

Fonte: o autor

O boxplot é apresentado na figura 14.

Figura 14 Boxplot para a Poliamida utilizando 4% do YBL



Fonte: o autor

Como pode ser analisado, a partir do auxílio do gráfico não foram identificados possíveis valores atípicos. Assim, o próximo passo é retirar 3 valores e utilizar o restante no cálculo da média de ciclos suportados para que seja mais visível a comparação com os resultados obtidos para a poliamida virgem. A tabela 10 demonstra a média para a poliamida pós-hidrólise e a da virgem retirada do estudo de Da Cruz (2020).

Tabela 13 Média dos ciclos suportados pela Poliamida, 4% YBL

<b>4% YBL</b>	
<b>Virgem</b>	48,8
<b>Pós hidrólise</b>	9

Fonte: o autor

Após a comparação dos valores, é visto que, assim como houve com 3% da carga de ruptura, há uma queda no número de ciclos suportados quando o material é submetido a carga de impacto com 4% do YBL.

#### **4.1.4) 5% de YBL**

Com 5% de YBL, o equivalente a 1,073 kg, os valores de desempenho estão dispostos na tabela 11.

Tabela 14 Ciclos suportados pela Poliamida com 5% de YBL

<b>5% YBL</b>	
<b>CP</b>	<b>Ciclo</b>
<b>1</b>	8
<b>2</b>	11
<b>3</b>	5
<b>4</b>	8
<b>5</b>	4
<b>6</b>	4
<b>7</b>	8
<b>8</b>	5

Fonte: o autor

A partir desses valores, foram calculados os valores que serão utilizados para a construção do gráfico boxplot, a tabela 12 apresenta estes valores.

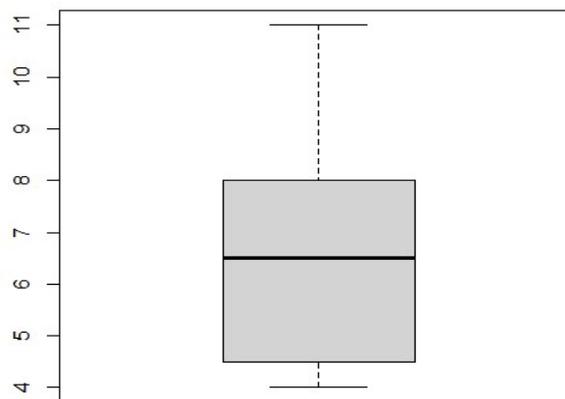
Tabela 15 Valores utilizados para a construção do gráfico Boxplot 5% YBL

<b>5% YBL</b>	
<b>Mínimo</b>	4
<b>Quartil 1</b>	4,75
<b>Mediana</b>	6,5
<b>Quartil 3</b>	8
<b>Máximo</b>	11
<b>Desvio Int</b>	3,25
<b>Q1-1,5dq</b>	-0,125
<b>Q3+1,5dq</b>	12,875
<b>Q1-3dq</b>	-5
<b>Q3+3dq</b>	20,75

Fonte: o autor

O boxplot correspondente a estes valores está apresentado na figura 15.

Figura 15 Boxplot para a Poliamida utilizando 5% do YBL



Fonte: o autor

A análise do gráfico mostra que não há valores atípicos no espaço amostral criado pelos 8 corpos de prova testados para 5% do YBL da fibra, assim a média dos ciclos suportados é mostrada na tabela 13.

Tabela 16 Média dos ciclos suportados pela Poliamida, 5% YBL

<b>5% YBL</b>	
<b>Virgem</b>	30
<b>Pós hidrólise</b>	5,8

Fonte: o autor

A comparação dos valores mostra que para esta carga houve uma grande diminuição no número de ciclos médios suportados pelo material envelhecido.

#### 4.1.5) 6% de YBL

Os valores de desempenho encontrados para 6% de YBL, o equivalente a 1, 287 kg, estão dispostos na tabela 14.

Tabela 17 Ciclos suportados pela Poliamida com 6% de YBL

<b>6% YBL</b>	
<b>CP</b>	<b>Ciclo</b>
<b>1</b>	3
<b>2</b>	3
<b>3</b>	5
<b>4</b>	3
<b>5</b>	4
<b>6</b>	3
<b>7</b>	3
<b>8</b>	8

Fonte: o autor

E os valores utilizados para a construção do gráfico boxplot e análise de valores atípicos são apresentados na tabela 15.

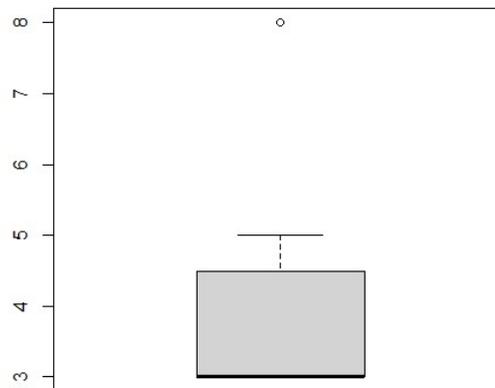
Tabela 18 Valores utilizados para a construção do gráfico Boxplot 6% YBL

<b>6% YBL</b>	
<b>Mínimo</b>	3
<b>Quartil 1</b>	3
<b>Mediana</b>	3
<b>Quartil 3</b>	4,25
<b>Máximo</b>	8
<b>Desvio int</b>	1,25
<b>Q1-1,5dq</b>	1,125
<b>Q3+1,5dq</b>	6,125
<b>Q1-3dq</b>	-0,75
<b>Q3+3dq</b>	11,75

Fonte: o autor

O gráfico boxplot é apresentado na figura 16.

Figura 16 Boxplot para a Poliamida utilizando 6% do YBL



Fonte: o autor

Analisando o gráfico, é visto que apresenta um valor atípico que será retirado do cálculo de média. Então, assim o valor médio de ciclos é apresentado na tabela 16.

Tabela 19 Média dos ciclos suportados pela Poliamida, 6% YBL

<b>6% YBL</b>	
<b>Virgem</b>	22,2
<b>Pós-hidrólise</b>	3,2

Fonte: o autor

Assim sendo, constatou-se que o material envelhecido apresentou uma perda desempenho grande no valor dos ciclos médios suportados.

#### **4.1.5) 7% de YBL**

Para 7% do YBL, equivalente a 1,502 kg, os valores de ciclos suportados para os 8 corpos de prova testados estão apresentados na tabela 17. Já, os valores utilizados para a construção do boxplot e investigação de possíveis valores atípicos, são apresentados na tabela 18.

Tabela 20 Ciclos suportados pela Poliamida com 7% de YBL

7% YBL	
CP	Ciclo
<b>1</b>	1
<b>2</b>	2
<b>3</b>	1
<b>4</b>	2
<b>5</b>	2
<b>6</b>	3
<b>7</b>	2
<b>8</b>	4

Fonte: o autor

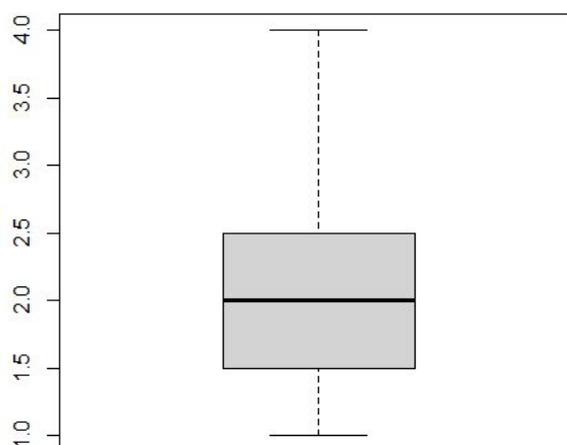
Tabela 21 Valores utilizados para a construção do gráfico Boxplot 7% YBL

7% YBL	
<b>Mínimo</b>	1
<b>1º Quartil</b>	1,75
<b>Mediana</b>	2
<b>3º Quartil</b>	2,25
<b>Máximo</b>	4
<b>Desvio int</b>	0,5
<b>Q1-1,5dq</b>	1
<b>Q3+1,5dq</b>	3
<b>Q1-3dq</b>	0,25
<b>Q3+3dq</b>	5,5

Fonte: o autor

O boxplot gerado por esses valores é apresentado na figura 17.

Figura 17 Boxplot para a Poliamida utilizando 7% do YBL



Fonte: o autor

Analisando o boxplot, é observado que não aparecem valores atípicos no espaço amostral criado pelos corpos de prova testados, assim, foi calculada a média dos ciclos suportados pelo material para 7% de YBL. O resultado é apresentado na tabela 19 em conjunto com a média obtida para o material virgem e seco.

Tabela 22 Média dos ciclos suportados pela Poliamida, 7% YBL

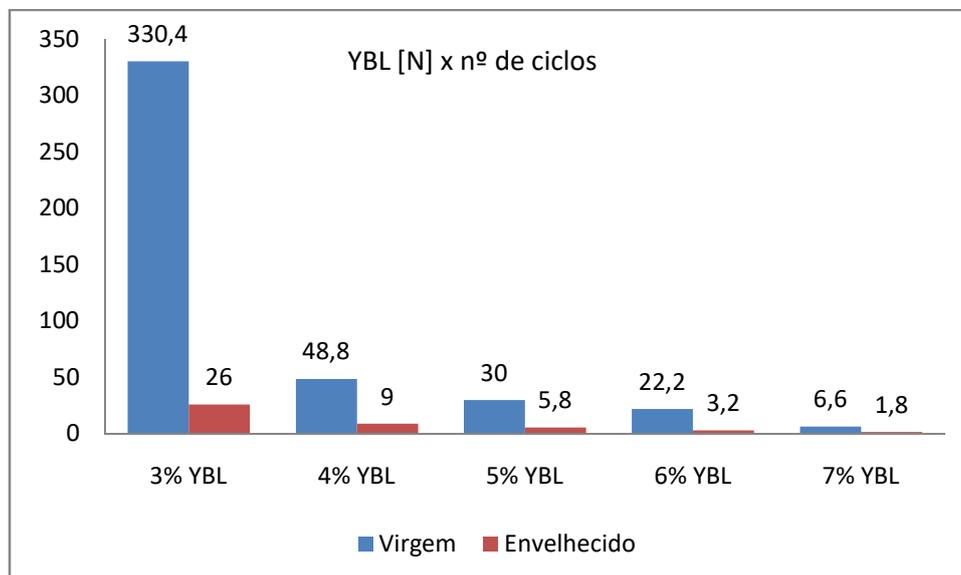
7% YBL	
Virgem	6,6
Pós-hidrólise	1,8

Fonte: o autor

Comparando os valores, é observado que houve uma queda de desempenho nos ciclos médio suportados pelo material envelhecido para esta faixa de carga em relação aos suportados pelo material virgem.

O próximo gráfico apresentado na figura 18 mostra a comparação de todos os resultados.

Figura 18 Gráfico comparativo para todas as faixas de YBL



Fonte: o autor

A análise do gráfico demonstra que houve uma queda significativa no desempenho do material para todas as faixas de cargas ensaiadas. Os maiores níveis percentuais de queda ocorreram nas cargas equivalentes a 3% e 6% do YBL. Explicita, assim, o envelhecimento do material durante o tempo em que

esteve no tanque, e a perda das propriedades mecânicas da poliamida decorrentes do processo de hidrólise ao qual o material foi submetido. A tabela 20 apresenta o decréscimo percentual de resistência ao impacto para o material envelhecido.

Tabela 23 Decréscimo percentual na resistência ao impacto do material envelhecido

<b>Carga</b>	<b>Decréscimo na resistência ao impacto (%)</b>
3% YBL	92,13%
4% YBL	81,56%
5% YBL	80,67%
6% YBL	85,59%
7% YBL	72,73%

Fonte: o autor

## **4.2 Análise da perda de resistência à tração pós-impacto**

Neste ensaio, o intuito foi estudar a nova carga de ruptura após os corpos de prova serem submetidos a ciclos de impacto para assim mensurar a perda de resistência que os multifilamentos de poliamida secos e virgens apresentam quando sofrem essas cargas.

As cargas ensaiadas equivaleram a 3%, 4%, 5% e 6% de YBL e os ciclos equivaleram a 10%, 30%, 50% e 70% dos ciclos encontrados para o material virgem e seco por Da Cruz (2020) em seu estudo. Em seguida, os corpos de prova passaram por um ensaio de tração em uma máquina Instron 3365 até a sua total ruptura onde foram encontrados os valores médios de carga de ruptura, a extensão máxima atingida.

Como visto anteriormente na seção 3.3, o valor de referência para a carga de ruptura do fio utilizado é de 210.47 N, os novos valores de desempenho encontrados serão comparados a ele.

### **4.2.1) 3% YBL**

Para esta faixa de carga, o peso foi ajustado em 0,644 kg e foram encontrados os seguintes números de ciclos. A tabela 21 expõe os ciclos aos quais cada grupo de amostra foram submetidos durante o ensaio de impacto.

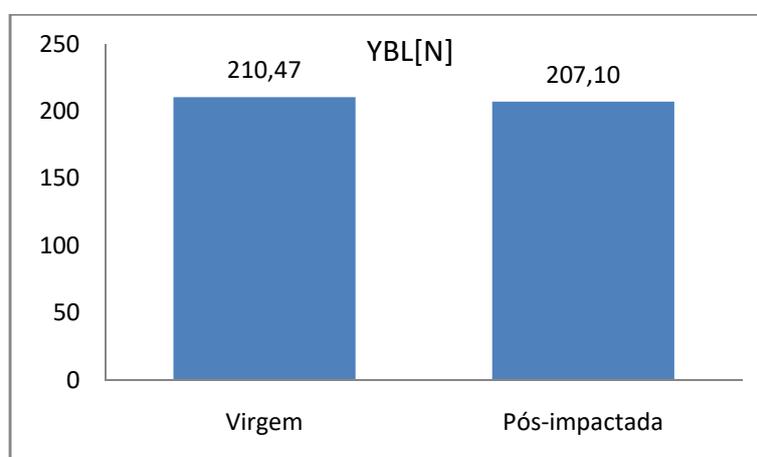
Tabela 24 Número de ciclos para poliamida 3% YBL

3% YBL	
% ciclos	Ciclos
10%	33
30%	99
50%	165
70%	231

Fonte: o autor

Primeiramente, foram aplicados 33 ciclos de impacto nos 10 corpos de prova e ao final eles foram rompidos. Ressalto que nenhum dos corpos apresentou fios rompidos ao final do ensaio de impacto e a elasticidade se manteve similar a dos corpos não impactados. O novo valor de carga média de ruptura encontrado foi de 207,10 N com um desvio padrão de 2,71 N, indicando que houve uma diminuição na carga média de ruptura do material. O gráfico apresentado na figura 19, busca facilitar a comparação entre a nova carga média de ruptura e a carga de referência para o material.

Figura 19 Gráfico comparativo para 10% dos ciclos (3% YBL)

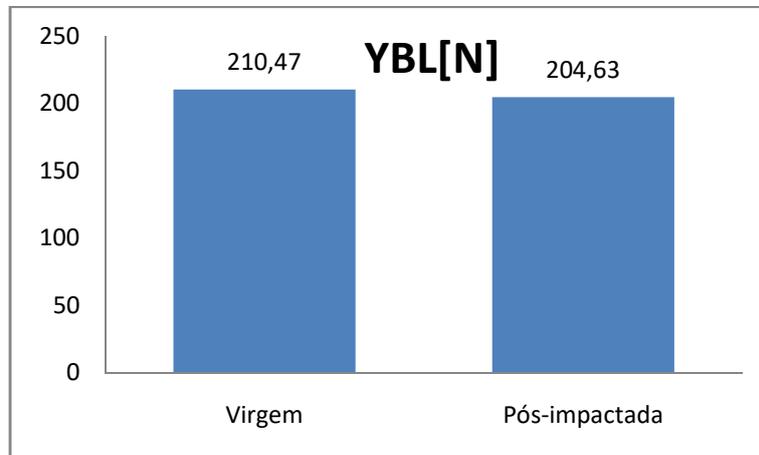


Fonte: o autor

Para 30% dos ciclos, foram aplicados 99 ciclos nos 10 corpos de prova e em seguida eles foram rompidos na máquina. Apenas um corpo de prova apresentou fios rompidos antes do ensaio de tração, apesar de poucos, houve uma diminuição na carga suportada. Foi possível notar um aumento de rigidez no material. A carga máxima de ruptura média encontrada foi de 204,63 N com um desvio padrão de 3,90 N, uma diminuição de 2,77% na comparação com as amostras virgens. A figura 20 apresenta o gráfico comparativo entre as cargas

encontradas tanto para os fios que não sofreram impacto quanto para os fios que sofreram.

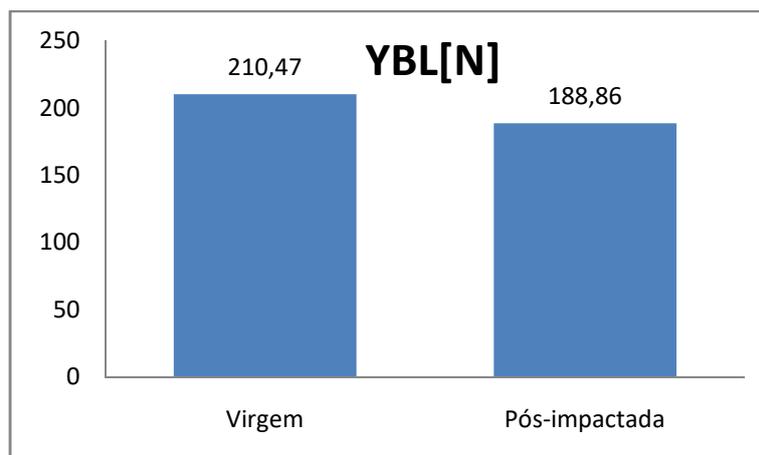
Figura 20 Gráfico comparativo para 30% dos ciclos (3% YBL)



Fonte: o autor

Com 50% dos ciclos, os 10 corpos de prova foram submetidos a 165 ciclos de impacto. Um corpo de prova ficou visivelmente danificado durante o ensaio de impacto, mas não chegou ao rompimento e outros três corpos de prova tiveram o rompimento de apenas alguns fios. A média da carga máxima de ruptura encontra foi de 188,86 N com desvio padrão de 23,02 N. Uma diminuição de 10,26% comparando com as amostras virgens. A figura 21 apresenta o gráfico comparativo para 50% dos ciclos de impacto e 3% do YBL.

Figura 21 Gráfico comparativo para 50% dos ciclos (3% YBL)

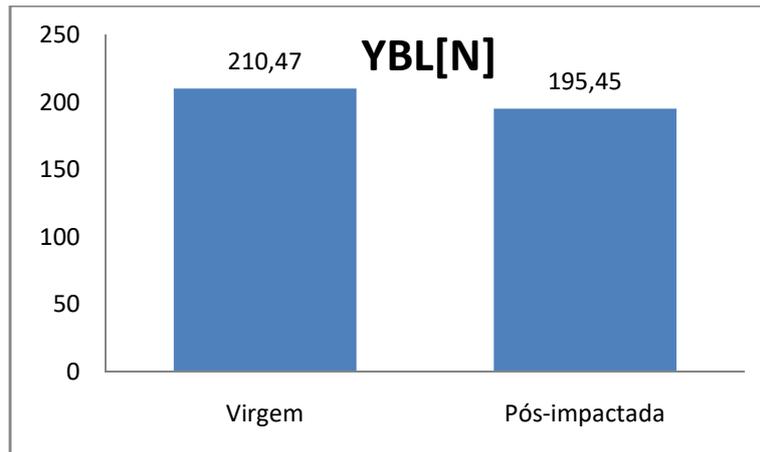


Fonte: o autor

Com 70% dos ciclos, os 10 corpos de prova foram submetidos a 231 ciclos cada, nesta etapa, um total de quatro espécimes apresentaram ruptura

de alguns filamentos. O valor médio da carga máxima de ruptura foi de 195,45 N com desvio padrão de 13,07 N, uma diminuição de 7,14% comparando com as amostras virgens. A Figura 22 apresenta o gráfico que compara os dois valores médios de YBL tanto para amostras virgens, quanto para as pós-impactada.

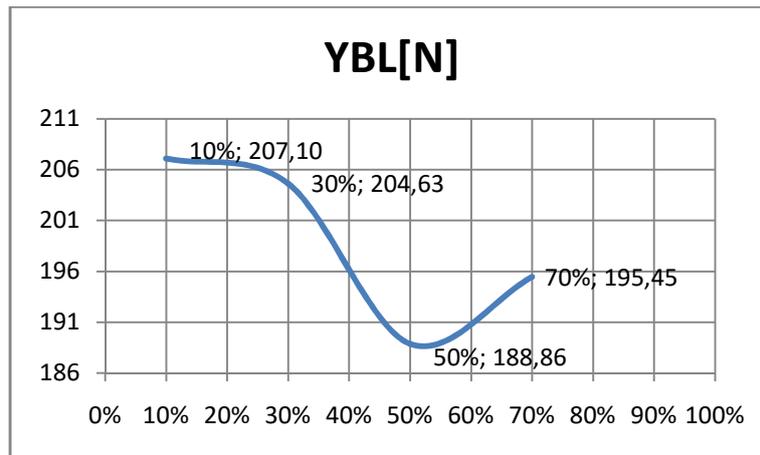
Figura 22 Gráfico comparativo para 70% dos ciclos (3% YBL)



Fonte: o autor

O gráfico de dispersão apresentado na figura 23 mostra a comparação entre as perdas de desempenho do material para as quatro faixas de ciclos testadas para 3% de YBL. É possível analisar que há uma perda de desempenho em todos os grupos que sofreram impacto quando comparados com a carga média de ruptura de referência para o mesmo material virgem. Além disso, nota-se que não há uma linearidade na resposta do material, uma vez que a carga média de ruptura diminui nas amostras que sofreram entre 10% e 50% dos ciclos de impacto e torna a aumentar no grupo que sofreu 70% dos ciclos. Tal fato vai ao encontro do que Xu (2021) afirma ao ressaltar que a mecânica estática dos fios de nylon demonstra fortes não linearidades.

Figura 23 Comparativo entre as perdas para cada % de ciclos (3% YBL)



Fonte: o autor

#### 4.2.2) 4% YBL

Para esta faixa de carga, o peso foi ajustado em 0,858 kg e foram encontrados os seguintes números de ciclos. A tabela a seguir apresenta os ciclos de impacto que cada grupo de amostras foi submetido antes do ensaio de tração.

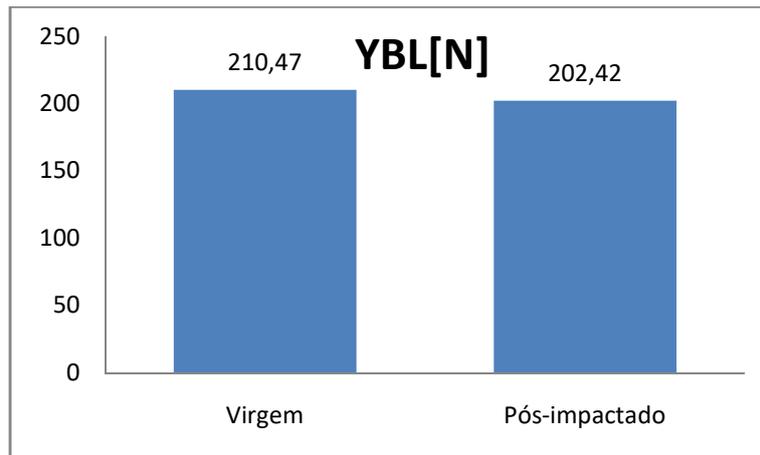
Tabela 25 Número de ciclos para poliamida 4% YBL

4% YBL	
%ciclos	Ciclos
10%	5
30%	15
50%	24
70%	34

Fonte: O autor

Para 10% dos ciclos, foram aplicados 5 ciclos de impacto nos 10 corpos de prova. Apenas um espécime ficou visivelmente danificado. A média da carga máxima de ruptura encontrada foi 202,42 N com desvio padrão de 16,42 N. O que representa um decréscimo de 3,82% na média. A figura 24 apresenta o gráfico comparativo entre a carga média de ruptura do material virgem e do material que sofreu impacto.

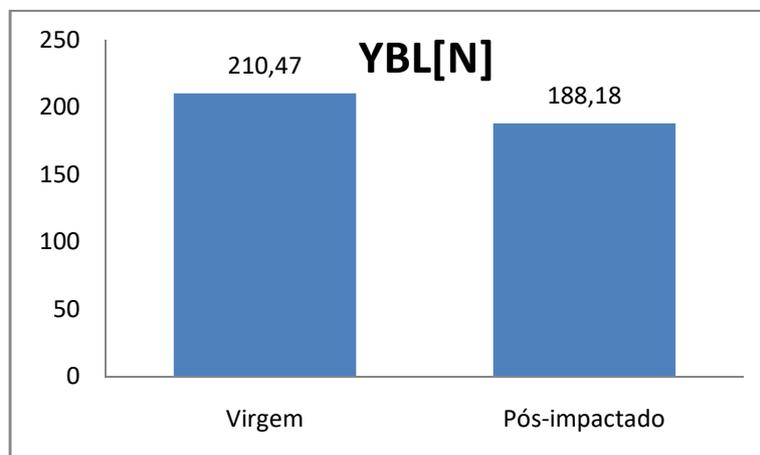
Figura 24 Gráfico comparativo para 10% dos ciclos (4% YBL)



Fonte: O autor

Para 30% dos ciclos, foram aplicados 15 ciclos de impacto nos 10 corpos de prova. Houve apenas um espécime que ficou bastante danificado ao final do teste de impacto. A média da carga máxima de ruptura encontrada foi de 188,18 N com desvio padrão de 24,75 N. Representando, assim, um decréscimo de 10,59% na média. A figura 25 apresenta um gráfico comparativo entre o material virgem e o pós-impactado

Figura 25 Gráfico comparativo para 30% dos ciclos (4% YBL)

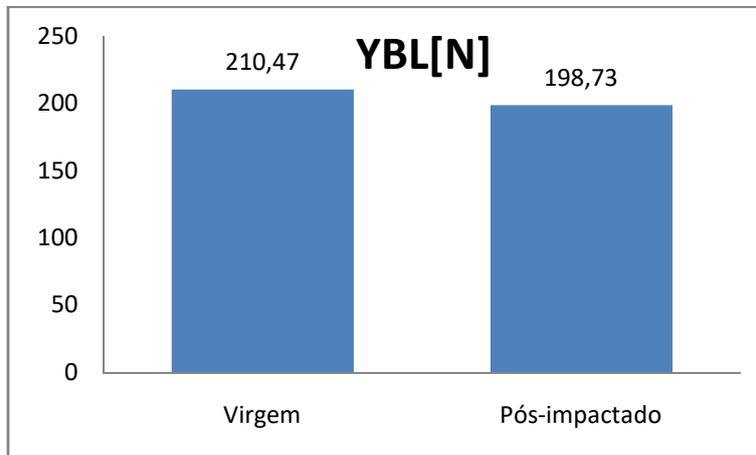


Fonte: o autor

Para 50% dos ciclos, os 10 corpos de prova foram submetidos a 24 ciclos de impacto. Apenas dois espécimes tiveram alguns fios rompidos após o ensaio. A média da carga média de ruptura encontrada foi de 198,73 N com desvio padrão de 11,73 N. Um decréscimo de 5,58% na média. O gráfico

apresentado na figura 26 expõe a comparação entre os valores de desempenho para o material virgem e pós-impactado.

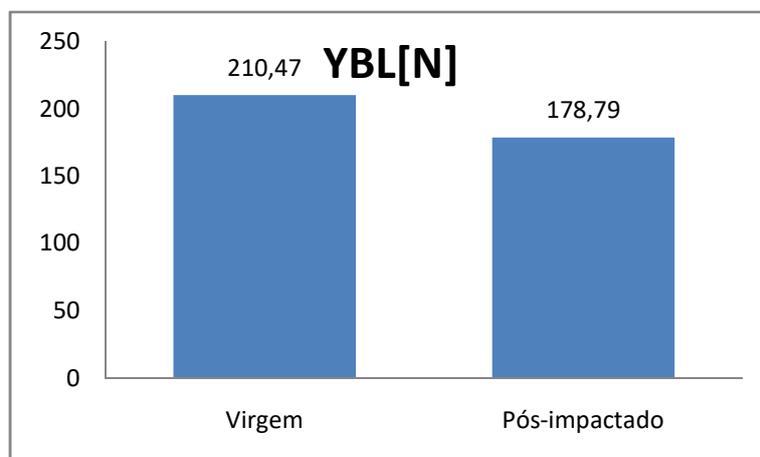
Figura 26 Gráfico comparativo para 50% dos ciclos (4% YBL)



Fonte: o autor

Para 70% dos ciclos, foram aplicados 34 ciclos de impacto nos 10 espécimes. Ao final do ensaio, cinco espécimes apresentavam rompimento visível de alguns filamentos. A média da carga máxima de ruptura encontrada no ensaio de tração foi 178,79 N com desvio padrão de 19,91 N. Um decréscimo de 15% em comparação com a média obtida para as amostras virgens. A figura 27 apresenta um gráfico comparativo dos valores de desempenho das amostras virgens e das pós-impactadas.

Figura 27 Gráfico comparativo para 70% dos ciclos (4% YBL)



Fonte: o autor

A figura 28 apresenta um gráfico de dispersão que busca comparar a perda de propriedades para cada grupo de amostras que sofreram impacto. É possível analisar que, assim como para 3% do YBL, o material apresentou um decréscimo na sua carga média de ruptura, mas não foi gradativa conforme o aumento do número de ciclos aos quais foi submetido. Outro ponto é que amostras que apresentavam fios visivelmente rompidos tiveram piores desempenho no ensaio de tração, em contraponto com algumas amostras que não apresentaram fios rompidos que tiveram desempenhos individuais até melhores que os valores de referência. Esse fato vai ao encontro com o que da Silva Belloni et al (2021) encontraram para o HMPE pós impactado.

Figura 28 Comparativo entre as perdas para cada % de ciclos (4% YBL)



Fonte: o autor

#### 4.2.3) 5% YBL

Para esta faixa de carga, o peso foi ajustado em 1,073 kg e foram encontrados os seguintes números de ciclos, tabela 23.

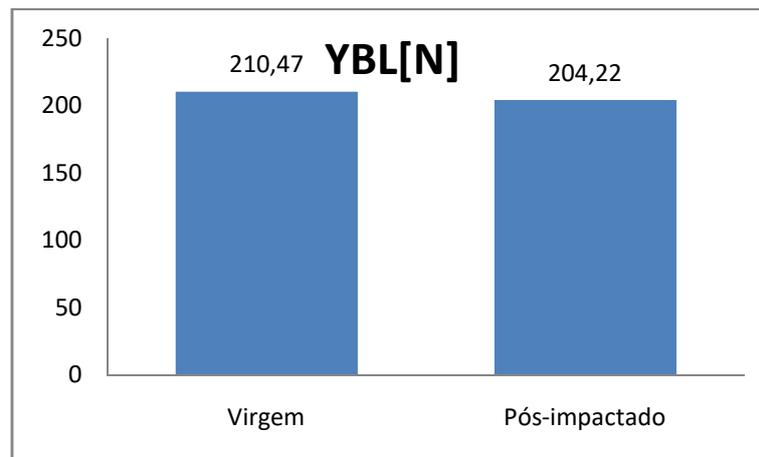
Tabela 26 Número de ciclos para poliamida 5% YBL

5% YBL	
% ciclos	Ciclos
10%	3
30%	9
50%	15
70%	21

Fonte: o autor

Para 10% dos ciclos, foram aplicados 3 ciclos de impacto nos 10 corpos de prova. Apenas um corpo de prova apresentou rompimento de poucos fios ao final do teste de impacto. A média da carga máxima de ruptura encontrada no ensaio de tração foi de 204,22 N com desvio padrão de 7,03 N, um decréscimo de 2,96% na média. O gráfico que traça um comparativo entre as duas cargas médias de ruptura para esse número de ciclos é apresentado na figura 29 a seguir.

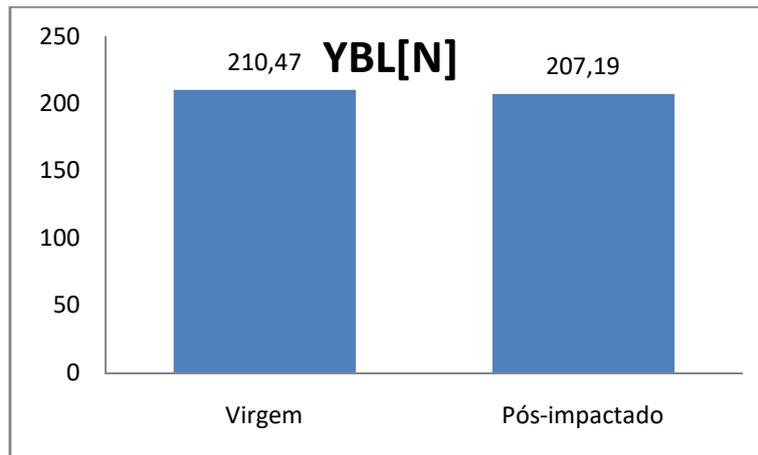
Figura 29 Gráfico comparativo para 10% dos ciclos (5% YBL)



Fonte: o autor

Para 30% dos ciclos, foram aplicados 9 ciclos de impacto nos 10 corpos de prova. Foi observado que nenhum corpo de prova apresentava fios rompidos ao final dos testes de impacto. A média para a carga máxima de ruptura encontrada no ensaio de tração foi de 207,19 N com desvio padrão de 3,40 N. Um decréscimo de 1,55%. O gráfico expondo a discrepância entre os valores para o material virgem e pós-impactado é apresentado na figura 30.

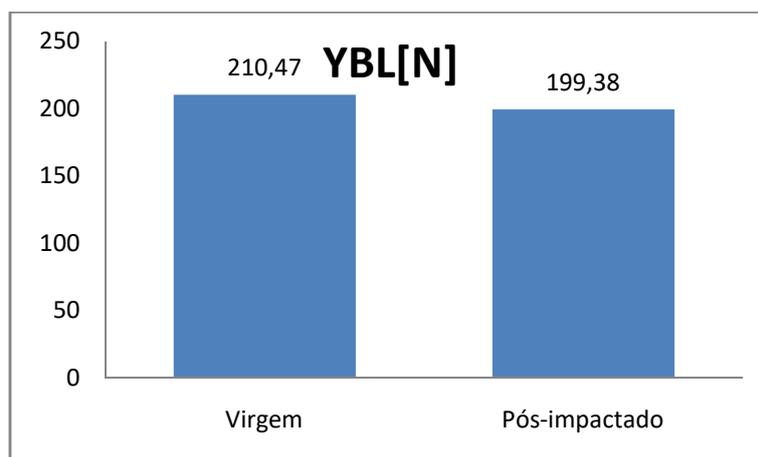
Figura 30 Gráfico comparativo para 30% dos ciclos (5% YBL)



Fonte: o autor

Para 50% dos ciclos, foram aplicados 15 ciclos de impacto nos 10 corpos de prova. Ao final do ensaio de impacto um corpo de prova ficou bastante avariado e outro espécime teve apenas poucos fios rompidos. A média da carga máxima de ruptura encontrada no ensaio de tração foi de 199,38 N com desvio padrão de 23,11 N, um decréscimo de 5,27%. O comparativo visual entre os valores encontrados para o material virgem e pós-impactado são apresentados na figura 31.

Figura 31 Gráfico comparativo para 50% dos ciclos (5% YBL)

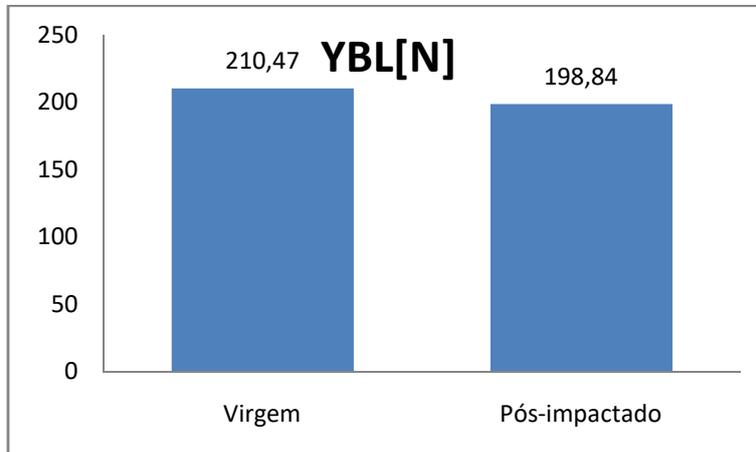


Fonte: o autor

Para 70% dos ciclos, foram aplicados 21 ciclos de impacto nos 10 espécimes. Ao final do ensaio, apenas um corpo de prova apresentava fios rompidos. A média da carga máxima de ruptura encontrada no ensaio de tração foi de 198,84 N com desvio padrão de 9,17 N. Um decréscimo de

5,52%. O gráfico apresentado na figura 32 apresenta um comparativo entre os valores encontrados para o material pós-impactado em relação ao valor da carga média de ruptura tomada como referência nesse estudo.

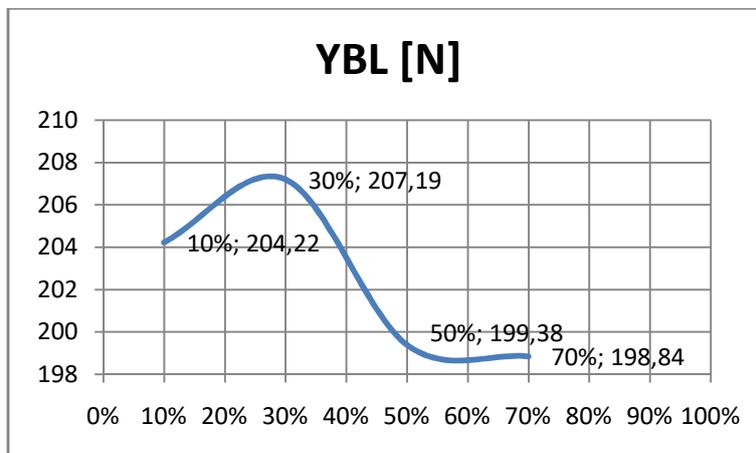
Figura 32 Gráfico comparativo para 70% dos ciclos (5% YBL)



Fonte: o autor

O gráfico de dispersão apresentado na figura 33 busca facilitar a análise dos valores coletados no ensaio de tração para o impacto com 5% do YBL. Foi observada mais uma vez a não linearidade do comportamento mecânico do material (XU, 2021), uma vez que o decréscimo na carga média de ruptura não acompanha na totalidade o aumento dos ciclos de impacto ao qual o material é submetido. Outro ponto foi a diminuição dos valores de desempenho na presença de filamentos rompidos.

Figura 33 Comparativo entre as perdas para cada % de ciclos (5% YBL)



Fonte: o autor

#### 5.2.4) 6% YBL

Para esta faixa de carga, a massa foi ajustada em 1,287 kg, e foram encontrados os seguintes números de ciclos que estão dispostos na tabela 24.

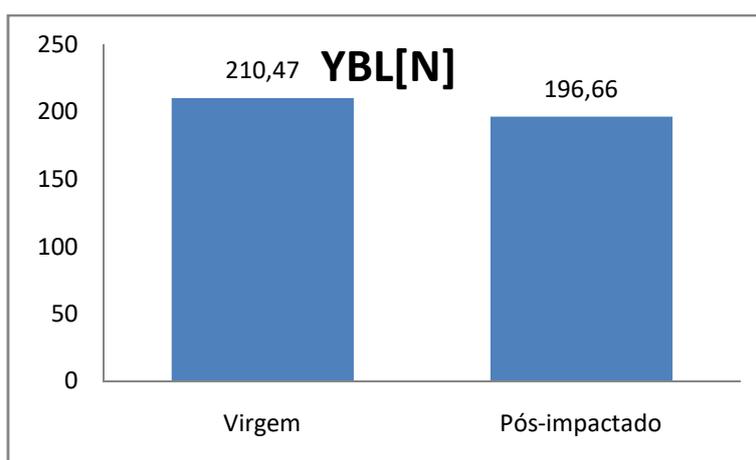
Tabela 27 Número de ciclos para poliamida 6% YBL

6% YBL	
% ciclos	Ciclos
10%	2
30%	7
50%	11
70%	16

Fonte: o autor

Para 10% dos ciclos, dois ciclos de impacto foram aplicados nos 10 espécimes, ao final do ensaio dois corpos de prova apresentavam diversos fios visivelmente rompidos e outros dois corpos de prova apresentavam um número discreto de fios rompidos. A média da carga máxima de ruptura encontrada no ensaio de tração foi de 196,66 N com desvio padrão de 14,39 N. Um decréscimo de 6,56% em relação com os valores de desempenho mostrados pelo material virgem. A figura 34 apresenta o gráfico que compara o valor da carga encontrado para os corpos de prova que sofreram 2 ciclos no teste de impacto com o valor de referência para o material virgem.

Figura 34 Gráfico comparativo para 10% dos ciclos (6% YBL)

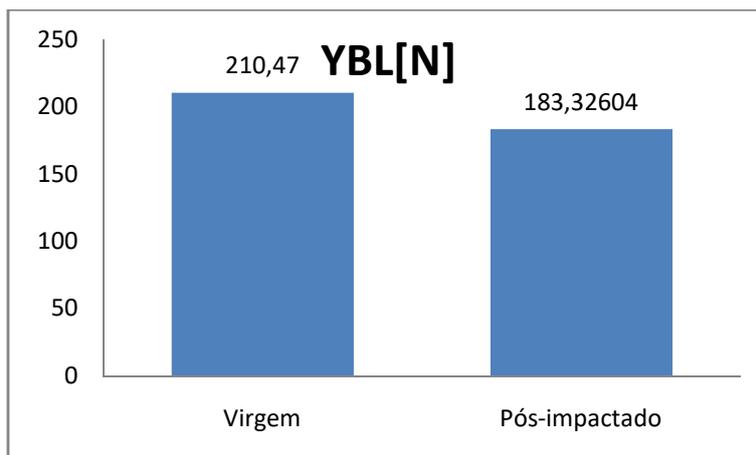


Fonte: o autor

Para 30% dos ciclos, foram aplicados sete ciclos de impacto nos 10 corpos de prova, ao final do ensaio de impacto um total de três espécimes se

apresentavam bem avariados com muitos fios rompidos e um corpo de prova com poucos fios rompidos. A média da carga máxima de ruptura encontrada foi de 183,33 N com desvio padrão de 28,94 N, o equivalente a um decréscimo de 12,89% em relação ao material virgem. O comparativo entre o valor de desempenho encontrado para o material pós-impactado e o material virgem é apresentado na figura 35.

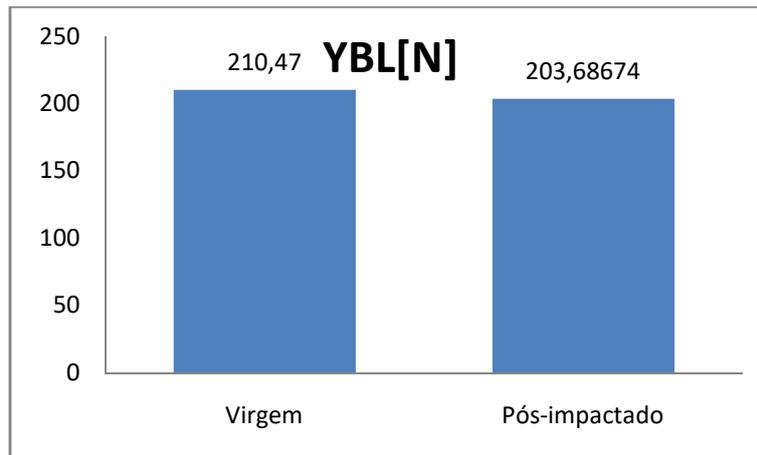
Figura 35 Gráfico comparativo para 30% dos ciclos (6% YBL)



Fonte: o autor

Para 50% dos ciclos, foram aplicados 11 ciclos de impacto nos 10 corpos de prova, ao final do ensaio de impacto apenas um espécime apresentava poucos fios visivelmente rompidos. A média da carga máxima de ruptura encontrada no ensaio de tração foi de 203,69 N com desvio padrão de 3,84 N. O que representa um decréscimo de 3,22% na média em relação as amostras virgens e o gráfico comparativo entre os dois valores está apresentado na figura 36.

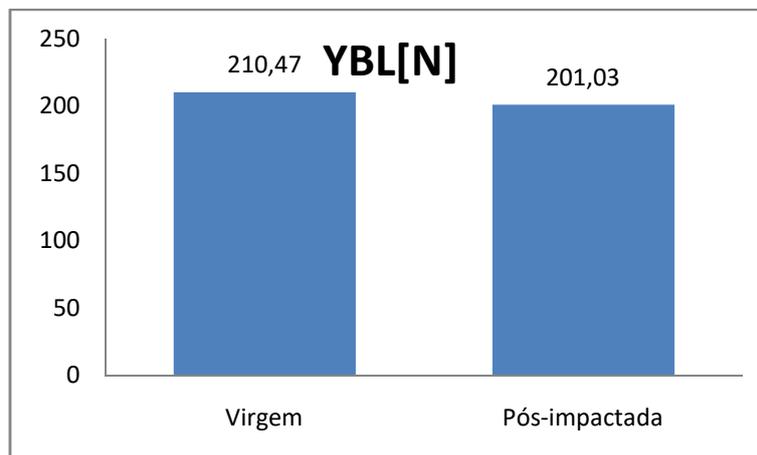
Figura 36 Gráfico comparativo para 50% dos ciclos (6% YBL)



Fonte: o autor

Para 70% dos ciclos, foram aplicados 16 ciclos de impacto nos 10 corpos de prova. Ao final do ensaio de impacto, todos os espécimes apresentavam rupturas discretas nos fios. A média da carga máxima de ruptura encontrada no ensaio de tração foi de 201,03 N com desvio padrão de 2,06 N. O que representa um decréscimo de 4,48% em relação as amostras virgens. O gráfico que compara os valores de desempenho encontrados para o material virgem e pós-impactado é mostrado na figura 37.

Figura 37 Gráfico comparativo para 70% dos ciclos (6% YBL)

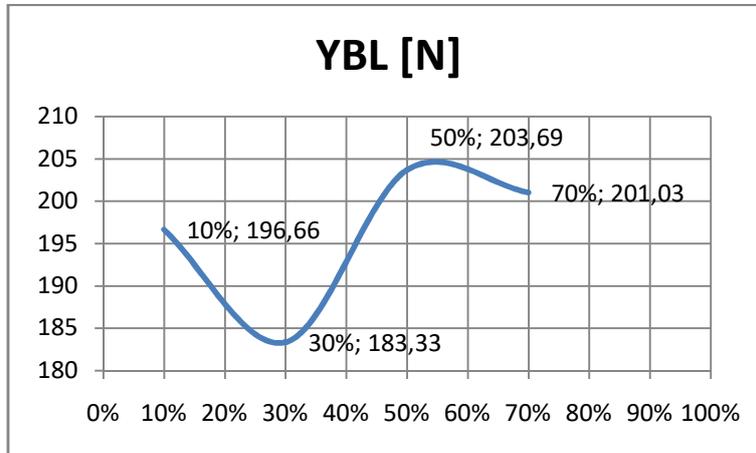


Fonte: o autor

O gráfico de dispersão apresentado na figura 38 permite a análise dos dados obtidos nos ensaios de tração para a carga de impacto de 6% do YBL. Mais uma vez foi evidenciado o comportamento não linear do material citado por Xu (2021) e a presença de fios rompidos afetando a resistência do

material à tração como elucidado por da Silva Belloni em seu estudo com polietileno de alto módulo pós-impactado.

Figura 38 Comparativo entre as perdas para cada % de ciclos (6% YBL)



Fonte: o autor

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a degradação de fibras de poliamida. Tanto a causada pela absorção de moléculas de água, hidrólise, quanto a causada pela exposição do material a carregamentos súbitos. Para quantificar a degradação causada pela hidrólise, foram levantados dados a respeito do número de ciclos suportados pelo material após permanecer 180 dias em um reator de água doce a 65°C a fim de acelerar o processo de degradação nas fibras. A outra análise foi a avaliação da resistência à tração das fibras virgens após diferentes ciclos de impacto para cada fração da carga de ruptura do material (YBL).

Quanto ao número de ciclos suportados pelas amostras após a hidrólise do material, nota-se uma queda significativa de desempenho comparado aos valores obtidos das amostras virgens. Foi visto que para as menores cargas (3% YBL e 4% YBL) houve uma queda maior no desempenho do material tendendo a diminuir a diferença de ciclos suportados ao passo que a carga aumentava. Isso evidencia por si só os efeitos da hidrólise na diminuição das propriedades mecânicas do material.

Com relação à degradação mecânica sofrida a partir de cargas de impacto, os resultados obtidos evidenciam a diminuição na carga de ruptura dos multifilamentos do material, ainda assim não é possível afirmar que a carga média de ruptura do fio diminua com o aumento dos ciclos de impacto. O que ressalta a forte não linearidade apresentada pela mecânica estática dos cabos de nylon.

Outro ponto a ser ressaltado, é que nos grupos onde existiam espécimes com filamentos visivelmente rompidos, os valores médios de carga de ruptura encontrados são notoriamente mais baixos que quando não há rompimentos visíveis das amostras. Ao analisar as amostras individualmente se observa que as raras exceções que não tiveram fios rompidos, apresentaram um acréscimo discreto nos valores de carga de ruptura, esse resultado pode ser atribuído ao alinhamento das cadeias da poliamida elevando nessa amostra a resistência mecânica.

Assim sendo, este estudo conclui que condições ambientais de umidade afetam significativamente a resistência ao impacto da poliamida, e que cargas de impacto geram uma degradação mecânica de resposta não linear no material. Entretanto, existe a possibilidade que uma determinada carga baixa e um determinado baixo número de ciclos produzam um efeito benéfico de alinhamento da cadeia polimérica do material suficiente para que exista uma melhora no valor da sua carga de ruptura.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões podem ser retiradas deste trabalho para trabalhos futuros, são elas

- A determinação da carga e do número de ciclos que seriam suficientes para gerar o alinhamento necessário na cadeia que melhorasse o desempenho à tração do material;
- Os efeitos que 20%, 40% e 60% dos ciclos teria na resistência à tração do material;
- Os efeitos da hidrólise no material após 365 dias imerso no reator de água doce a 65°C;

## 7. REFERÊNCIAS

### 7.1 Referências Nominais

American Society for Testing and Materials, ASTM D885: **Standard Test Methods for Tire Cords, Tire Cord Fabrics, and Industrial Filament Yarns Made from Manufactured Organic-Base Fibers.** West Conshohocken, 2014.

ARRIETA, Carlos et al. Outdoor weathering of polyamide and polyester ropes used in fall arrest equipment. **Journal of Applied Polymer Science.** Percentil Scopus: 77%. v. 130, n. 5, p. 3058-3065, 2013.

BANFIELD, Stephen; RIDGE, Isabel ML. Fatigue durability of nylon rope for permanent mooring design. In: **OCEANS 2017-Aberdeen.** IEEE, 2017. p. 1-9.

BARBETTA, P.A.; REIS, M.M.; BORNIA, A.C. **Estatística: para cursos de engenharia e informática.** São Paulo: Atlas, 2010.

BASZCZYŃSKI, Krzysztof. Influence of weather conditions on the performance of energy absorbers and guided type fall arresters on a flexible anchorage line during fall arresting. **Safety science.** Percentil Scopus: 96%. v. 42, n. 6, p. 519-536, 2004.

BUSSAB, Wilton de O.; MORETTIN, Pedro A. Estatística básica. In: **Estatística básica.** 2010. p. xvi, 540-xvi, 540.

CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo,** 2002.

CALLISTER, William D. et al. **Fundamentals of materials science and engineering.** London: Wiley, 2000.

CELESTINE, Asha-Dee N.; ZHU, S. Sherry. Effect of Temperature and Moisture on the Mechanical Properties of Fiber Reinforced Nylon 6 Composites. In: **Challenges in Mechanics of Time Dependent Materials, Volume 2.** Springer, Cham, 2017. p. 109-118.

CHEVILLOTTE, Yoan et al. Fatigue of improved polyamide mooring ropes for floating wind turbines. **Ocean Engineering**. Percentil Scopus: 91%. v. 199, p. 107011, 2020.

COULIER, L.; KAAL, E. R.; HANKEMEIER, Th. Towards early detection of the hydrolytic degradation of poly (bisphenol A) carbonate by hyphenated liquid chromatography and comprehensive two-dimensional liquid chromatography. **Polymer degradation and stability**. Percentil Scopus: 90%. v. 91, n. 2, p. 271-279, 2006.

DA CRUZ, Daniel Magalhães et al. Analysis of impact cycles applied to dry polyamide multifilaments and immersed in water. 2020.

DA SILVA BELLONI, Eduarda et al. Fatigue and impact load: Experimental investigation on mechanical behavior of high modulus polyethylene yarns. **Polymers and Polymer Composites**. Percentil Scopus: 45%. v. 30, p. 09673911221103934, 2022.

DA SILVA BELLONI, Eduarda; CLAIN, Fernanda Mazuco; GUILHERME, Carlos Eduardo Marcos. Post-impact mechanical characterization of HMPE yarns. **Acta Polytechnica**. Percentil Scopus: 47%. v. 61, n. 3, p. 406-414, 2021.

DESHOULLES, Quentin et al. Modelling pure polyamide 6 hydrolysis: Influence of water content in the amorphous phase. **Polymer Degradation and Stability**. Percentil Scopus: 92%. v. 183, p. 109435, 2021.

DUARTE, Juliano Picanço. **Avaliação do efeito da hidrólise no comportamento mecânico de fios sintéticos aplicados à ancoragem offshore**. 2017. (Tese de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande. Retrieved from <https://sistemas.furg.br/sistemas/sab/arquivos/bdtd/0000011494.pdf>

DUARTE, Juliano Picanço et al. Lifetime prediction of aramid yarns applied to offshore mooring due to purely hydrolytic degradation. **Polymers and Polymer Composites**. Percentil Scopus: 45%. v. 27, n. 8, p. 518-524, 2019.

EMRI, Igor et al. Time-dependent behavior of ropes under impact loading: A dynamic analysis. **Sports Technology**, v. 1, n. 4-5, p. 208-219, 2008.

EN 892:2012 (E). Mountaineering equipment. Dynamic mountaineering ropes. Safety requirements and test methods.

FAYOLLE, Bruno et al. Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. **Journal of materials science**. Percentil Scopus: 89%. v. 43, n. 22, p. 6999-7012, 2008.

GARCIA, E. E. et al. Zirconium phosphate changing hygroscopicity of polyamide-6 in nanocomposites PA-6/ZrP. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. Percentil Scopus: 87%. v. 139, n. 1, p. 293-303, 2020.

GREENWOOD, J.H. Creep, Stress Rupture, and Hydrolysis of Polyester Geogrid. Hong Kong : Geotechnical Engineering Office, 1993.

HAGE JR., E. Resistência ao Impacto. In: CANEVAROLO JR., S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

Hanh, G. **Avaliação da resistência à ruptura na tração em fibras sintéticas submetidas ao carregamento de impacto** (Tese de mestrado). 2019. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande. Retrieved from <https://sistemas.furg.br/sistemas/sab/arquivos/bdtd/0000012922.pdf>

INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION, **ISO 139**: Textiles - Standard atmospheres for conditioning and testing. Geneva, 2005.

JACQUES, B. et al. Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. **Polymer**. Percentil Scopus: 92%. v. 43, n. 24, p. 6439-6447, 2002.

JUVINALL, Robert C.; MARSHEK, Kurt M. **Fundamentals of machine component design**. John Wiley & Sons, 2020.

KENNEY, M. C.; MANDELL, J. F.; MCGARRY, F. J. Fatigue behaviour of synthetic fibres, yarns, and ropes. **Journal of materials science**. Percentil Scopus: 89%. v. 20, n. 6, p. 2045-2059, 1985.

LIN, Yangju; KOUZNETSOVA, Tatiana B.; CRAIG, Stephen L. Mechanically Gated Degradable Polymers. **Journal of the American Chemical Society**. Percentil Scopus: 98%. v. 142, n. 5, p. 2105-2109, 2020.

LOUZADA, EMILIO LUIZ VIEIRA. **Estudo experimental sobre o comportamento mecânico dos multifilamentos de poliéster submetidos aos carregamentos dinâmicos**. 2018. Tese de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande. Retrieved from <https://sistemas.furg.br/sistemas/sab/arquivos/bdtd/0000012167.pdf>.

LOUZADA, Emilio Luiz Vieira; GUILHERME, Carlos Eduardo Marcos; STUMPF, Felipe Tempel. EVALUATION OF THE FATIGUE RESPONSE OF POLYESTER YARNS AFTER THE APPLICATION OF ABRUPT TENSION LOADS. **Acta Polytechnica CTU Proceedings**. Percentil Scopus: 47%. v. 7, p. 76-78, 2017.

MANDELL, John Forbes. Modeling of marine rope fatigue behavior. **Textile Research Journal**. Percentil Scopus: 60%. v. 57, n. 6, p. 318-330, 1987.

MATTOS, V.L.D., et al. **Introdução à Estatística: Aplicações em Ciências Exatas**. 1ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

MCKENNA, Henry A.; HEARLE, John WS; O'HEAR, Nick. **Handbook of fibre rope technology**. Woodhead publishing, 2004.

MCLAREN, A. J. Design and performance of ropes for climbing and sailing. **Proceedings of the institution of mechanical engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**. Percentil Scopus: 70%. v. 220, n. 1, p. 1-12, 2006.

MERDAS, I.; THOMINETTE, F.; VERDU, J. Hydrolytic ageing of polyamide 11—effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis. **Polymer Degradation and Stability**. Percentil Scopus: 92%. v. 79, n. 3, p. 419-425, 2003.

NIKONOV, Anatolij; BURNIK, Stojan; EMRI, Igor. EXAMINATION OF THE TIME-DEPENDENT BEHAVIOUR OF CLIMBING ROPES UNDER IMPACT LOADING. **Kinesiologia Slovenica**, v. 16, n. 3, 2010.

OLIVEIRA, C.E. **Comparação das Diferentes Técnicas para a Exclusão de "Outliers"**. In: CONGRESSO DA QUALIDADE EM METROLOGIA, 2008, São Paulo.

PAOLI, M.A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Editora Chemkeys, 2008.

PAUL, Walter et al. The use of snubbers as strain limiters in ocean moorings. In: **Proceedings of OCEANS 2005 MTS/IEEE**. IEEE, 2005. p. 2722-2729.

PHAM, Hong-Duc et al. Dynamic modeling of nylon mooring lines for a floating wind turbine. **Applied Ocean Research**. Percentil Scopus: 82%. v. 87, p. 1-8, 2019.

R Core Team (2021). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Versão 4.1.2, 1 nov. 2021. Disponível em: <https://www.R-project.org/>. Acesso em: 17 jan. 2022.

RIDGE, I. M. L.; BANFIELD, S. J.; MACKAY, J. Nylon fibre rope moorings for wave energy converters. In: **OCEANS 2010 MTS/IEEE SEATTLE**. IEEE, 2010. p. 1-10.

RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, Miguel et al. Degradation and stabilisation of poly (ethylene-stat-vinyl acetate): 1—Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms. **Polymer Degradation and stability**. Percentil Scopus: 90%. v. 91, n. 1, p. 154-164, 2006.

SANTOS, Luis Alberto dos et al. Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica. 2002.

SERPE, G.; CHAUPART, N.; VERDU, J. Ageing of polyamide 11 in acid solutions. **Polymer**. Percentil Scopus: 92%. v. 38, n. 8, p. 1911-1917, 1997.

SHAKIBA, Mohamadreza et al. Nylon—A material introduction and overview for biomedical applications. **Polymers for Advanced Technologies**. Percentil Scopus: 76%. v. 32, n. 9, p. 3368-3383, 2021.

SÖVER, A.; FRORMANN, L.; KIPSCHOLL, R. High impact-testing machine for elastomers investigation under impact loads. **Polymer testing**. Percentil Scopus: 87%. v. 28, n. 8, p. 871-874, 2009.

SRY, Vannei et al. Consecutive impact loading and preloading effect on stiffness of woven synthetic-fiber rope. **Journal of Textile Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 1-16, 2017.

TIWARI, Ramji; BABU, N. Ramesh. Recent developments of control strategies for wind energy conversion system. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Percentil Scopus: 97%. v. 66, p. 268-285, 2016.

VENOOR, Varun et al. Understanding the effect of water in polyamides: a review. **Polymer Reviews**. Percentil Scopus: 99%. v. 61, n. 3, p. 598-645, 2021.

WELLER, S. D. et al. Synthetic mooring ropes for marine renewable energy applications. **Renewable energy**. Percentil Scopus: 90%. v. 83, p. 1268-1278, 2015.

WICHERS, Johan. **Guide to single point moorings**. WMooring, 2013.

XU, Sheng et al. Experimental evaluation of the dynamic stiffness of synthetic fibre mooring ropes. **Applied Ocean Research**. Percentil Scopus: 82%. v. 112, p. 102709, 2021.

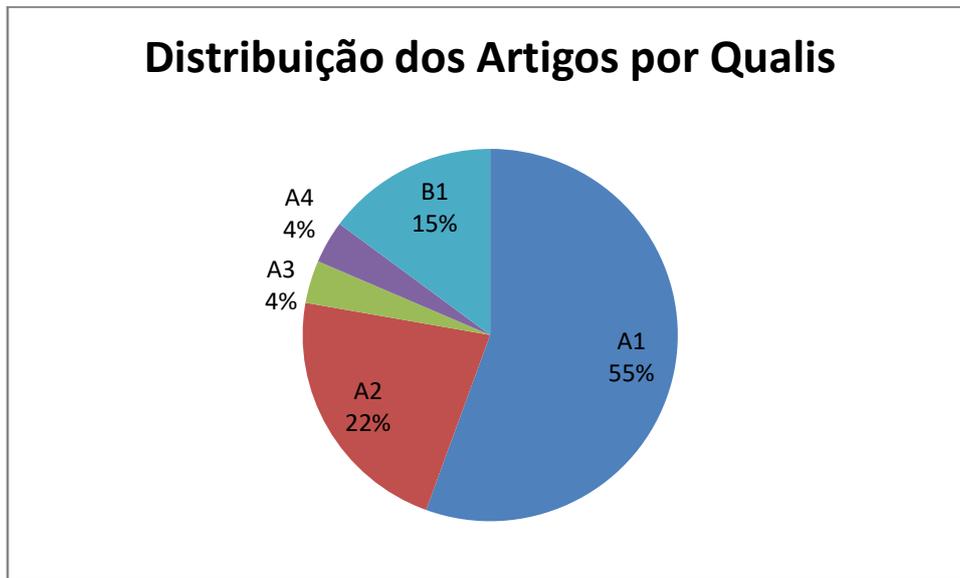
ZHANG, Chunwei; GHOLIPOUR, Gholamreza; MOUSAVI, Asma Alsadat. State-of-the-art review on responses of RC structures subjected to lateral impact loads. **Archives of Computational Methods in Engineering**. Percentil Scopus: 98%. v. 28, n. 4, p. 2477-2507, 2021.

ZHANG, Cheng. **A contribution to nonlinear control of floating wind turbines**. 2021. Tese de Doutorado. École centrale de Nantes.

## 7.2 Referências por Estrato



### 7.3 Referências por Qualis



### 7.4 Referências por data dos Artigos

