



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Ana Carolina Silva Gonçalves

**Materiais compósitos de matriz termofixa e fibras sintéticas
oriundas de cabos de ancoragem**

Rio de Janeiro

2024

Ana Carolina Silva Gonçalves

**Materiais compósitos de matriz termofixa e fibras sintéticas oriundas de cabos
de ancoragem**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Polímeros e Química Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dra. Angela Sanches Rocha

Coorientadores: Prof. Dr. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca
Thomé da Silva

Prof.^a Dra. Célia Regina Sousa da Silva

Rio de Janeiro

2024

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

G635 Gonçalves, Ana Carolina Silva.

Materiais compósitos de matriz termofixa e fibras sintéticas oriundas de cabos de ancoragem. – 2024.
175 f.

Orientador (a): Angela Sanches Rocha

Coorientador (a): Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva
Célia Regina Sousa da Silva

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Fibras sintéticas – Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) - Teses. 2. Polímeros – Teses. 3. Sustentabilidade – Teses. I. Rocha, Angela Sanches. II. Silva, Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da. III. Silva, Célia Regina Sousa da. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 541.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

31/03/2025

Data

Ana Carolina Silva Gonçalves

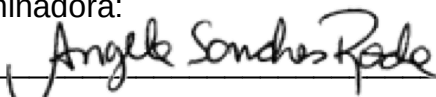
**Materiais compósitos de matriz termofixa e fibras sintéticas oriundas de cabos
de ancoragem**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Polímeros e Química Ambiental

Aprovada em 29 de julho de 2024.

Banca examinadora:



Prof^a. Dr^a. Angela Sanches Rocha (Orientadora)

Instituto de Química – UERJ



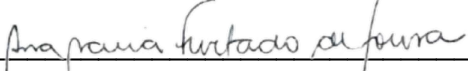
Prof. Dr. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva (Coorientador)

Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello – CENPES



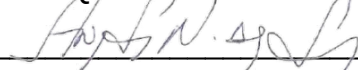
Prof^a. Dr^a. Célia Regina Sousa da Silva (Coorientadora)

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof^a. Dr^a. Ana Maria Furtado de Sousa

Instituto de Química – UERJ



Prof^a. Dr^a. Ana Lúcia Nazareth da Silva

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha família, porto seguro para o meu viver.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho. Todos os profissionais educadores, cientistas, amigos que foram instrumentos de Deus para a minha vida e que tão prontamente auxiliou no processo de desenvolvimento dos materiais deste projeto. Aos amigos, Adriano pelo desenvolvimento dos dispositivos pra acomodação das fibras, Roberto Rangel pelo desenvolvimento dos moldes, a Walter Camillo pelos feedbacks sobre processo de secagem de fibras e processo de cura, Jaqueline pela ajuda na construção e pesquisa sobre compósitos e, Sylvia nas discussões de resultados. Ao corpo técnico do PPGQ pelas análises e pela paciência. A minha orientadora Angela pela paciência e dedicação. Aos meus coorientadores Célia e Antonio pela dedicação e auxílio. A querida Professora Dra Priscila Tamiasso pela orientação, paciência e por me animar nos momentos de dificuldades. Agradeço a Deus por ter me dado força e saúde para lutar pelos meus projetos. A minha família pelo apoio e amor incondicional.

Confia ao Senhor as tuas obras, e teus pensamentos serão estabelecidos.

Provérbios 16.3

RESUMO

GONÇALVES, Ana Carolina Silva. *Materiais compósitos de matriz termofixa e fibras sintéticas oriundas de cabos de ancoragem*. 2024. 173 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A reutilização de resíduos para obtenção de novos materiais está em plena conformidade com os princípios da sustentabilidade. Esta afirmação baseia-se em duas premissas: uma redução na quantidade de resíduos potencialmente poluentes nos locais de depósito, bem como uma redução no recurso a matérias-primas virgens. Nesse sentido, diversos materiais podem ser destacados como potenciais candidatos ao reaproveitamento, principalmente aqueles formados por polímeros sintéticos, que podem ser prejudiciais à natureza se descartados de forma inadequada. Os cabos sintéticos têm sido historicamente utilizados com sucesso para ancoragem de unidades flutuantes, representando, na sua desativação, uma fonte de material que pode ser reincorporado aos processos produtivos como elementos de reforço de materiais compósitos à base de termofixos. Portanto, o objetivo deste trabalho é obter compósitos à base de termofixos reforçados com fibras sintéticas de poliéster a partir de cabos de ancoragem pós-industrial, utilizando matrizes à base de resina epóxi e poliéster isoftálica. Diante do exposto, foram avaliadas as propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas, antes e após 50 dias de exposição à solução de NaCl a 25 °C e 90 °C (degradação acelerada por hidrólise). Os resultados mecânicos, térmicos e de ressonância magnética nuclear indicaram que as fibras apresentaram perda de propriedades, mas não a ponto de serem consideradas inadequadas para reutilização como cargas de reforço. Os resultados da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostraram que a degradação causou um aumento na cristalinidade das fibras. Os testes de índice de acidez (MFI) indicaram que a degradação produziu um material com menor viscosidade. Os corpos de prova compósitos com diferentes matrizes termofixas e quantidades de fibra (até 20%) foram submetidos à avaliação mecânica seguida de Análise de Variância (ANOVA). Os resultados indicam que a presença de fibras aumentou significativamente a resistência à flexão das matrizes termofixas frágeis, dependendo do teor de fibra e resina, demonstrando o potencial de reutilização de fibras provenientes de cabos descomissionados como elementos de reforço de compósitos à base de termofixos.

Palavras-chave: polímeros; fibras sintéticas; compósitos; pós-industrial; cabos de ancoragem.

ABSTRACT

GONÇALVES, Ana Carolina Silva. *Composite materials of thermosetting matrix and synthetic fibers derived from anchoring cables*. 2024. 173 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

The reuse of waste to obtain new materials is in full accordance with the principles of sustainability. This statement is based on two premises: a reduction in the amount of potentially polluting waste at deposit sites as well as a reduction in resourcing to raw pristine material due to the reuse of previous application materials. In this sense, several materials can be highlighted as potential candidates for reuse, especially those formed by synthetic polymers, which can be harmful to nature if improperly discarded. Synthetic ropes have historically been used successfully to anchor floating units, representing, in its decommissioning, a source of material that can be reincorporated into production processes as reinforcing elements of thermoset-based composite materials. Therefore, the objective of this work is to obtain thermoset-based composites reinforced with synthetic polyester fibers from post-consume anchor ropes, using epoxy and isophthalic polyester resins. Given the aforementioned, the mechanical, thermal and physical-chemical properties were evaluated, before and after up to 50 days exposure to NaCl solution at 25 °C and 90 °C (accelerated hydrolysis degradation). The mechanical, thermal and resonance results indicated that the fibers showed loss of properties, but not to an extent that they would be considered unsuitable for reuse as reinforcing loads. DSC results showed that the degradation caused an increase in the crystallinity of the fibers. MFI tests indicated that degradation produced a material with lower viscosity. The composite specimens with different thermoset matrices and amounts of fiber (up to 20%) were subjected to mechanical evaluation followed by Analysis of Variance (ANOVA). The results indicate that the presence of fibers significantly increased the flexural strength of the brittle thermoset matrices, depending on the fiber and resin content, demonstrating the pronounced potential of reuse of fibers coming from decommissioned ropes as reinforcing elements of thermoset-based composites.

Keywords: polymers; synthetic fibers; composites; post-industrial; anchor cables.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação de constituição de compósitos.....	24
Figura 2 –	Cabos de ancoragem formados por diferentes materiais.....	27
Figura 3 –	Constituintes do cabo de ancoragem polimérico básico.....	28
Figura 4 –	Estrutura química de alguns polímeros utilizados em cabos de amarração.....	28
Figura 5 –	Alongamento na ruptura (%) e Tenacidade (N/tex) de fibras utilizadas em cabos de ancoragem.....	30
Figura 6 –	Reação de hidrólise do PET acima da temperatura de transição vítrea.....	33
Figura 7 –	Alterações da massa molar do PET grau fibra em diferentes formas.....	35
Figura 8 –	Padrões de difração de PET parcialmente orientado após degradação térmica e hidrolítica	36
Figura 9 –	Padrões de difração de PET totalmente estirado original e após degradação térmica e hidrolítica.....	37
Figura 10 –	Taxa de hidrólise do PET grau fibras em diferentes condições de degradação	38
Figura 11 –	Correlação da cristalinidade do PET em função da massa molar durante degradação por hidrólise em diferentes condições	38
Figura 12 –	Curva cinética da hidrólise do PET em função do tempo a 70°C e 90% de umidade relativa.....	39
Figura 13 –	Diagrama esquemáticos dos compósitos fabricados.....	44
Figura 14 –	Comparações das propriedades de resistência à flexão de compósitos laminados com diferentes tipos de fibra.....	45
Figura 15 –	Comparação do efeito da hibridização dos compósitos com diferentes configurações em função da resistência à flexão e energia de absorção.....	46

Figura 16 –	Curva de tensão deformação de um compósito de kevlar/linho submetido à flexão de três pontos com uma taxa de deformação de 1 mm/min	47
Figura 17 –	Gráfico de resistência à flexão para compósitos reforçados com kevlar/linho de matriz epóxi da literatura.....	49
Figura 18 –	Processabilidade e desempenho de materiais compósitos em função das diferentes orientações e comprimentos de fibras.....	50
Figura 19 –	Resultados de resistência à flexão de 3 pontos para compósitos produzidos com diferentes matrizes termorrígidas e concentração de fibra de vidro.....	51
Figura 20 –	Curvas de resistência à flexão para compósitos sob condições secas, úmidas e orgânica úmidas.....	53
Figura 21 –	Gráfico com resultados de resistência a tensão, resistência à flexão e módulo de flexão <i>versus</i> percentagem em peso de nanoargila para compósitos da série ACFRE.....	54
Figura 22 –	Fotos do cabo de ancoragem usados durante sua desconstrução para extração das fibras de poliéster.....	61
Figura 23 –	Imagens das fibras durante processo de degradação em meio salino.....	63
Figura 24 –	Máquina de ensaio universal para avaliação de fibras	66
Figura 25 –	Fibras comerciais utilizadas para teste de tração pela norma ASTM E 885	66
Figura 26 –	Fibra de cabos de ancoragem prensada e seca para produção de compósitos.....	69
Figura 27 –	Imagens do processo de construção de compósitos de epóxi e poliéster.....	70
Figura 28 –	Compósitos produzidos com matriz epóxi (esquerda) e matriz poliéster (direita) com diferentes concentrações de fibra oriunda de cabos de ancoragem pós-industrial.....	70
Figura 29 –	Compósitos de matriz epóxi reforçados com 20% de fibras comerciais.....	71
Figura 30 –	Representação do ensaio de resistência a flexão de 3 pontos (esquerda) e de 4 pontos (direita).....	72
Figura 31 –	Fluxograma do processo de caracterização da fibra e dos compósitos produzidos com o PET pós-industrial.....	75

Figura 32 –	Fluxograma do processo de caracterização da fibra e dos compósitos produzidos com as fibras comerciais.....	76
Figura 33 –	Imagens de MEV das fibras de PET pós-industrial antes e após imersão a 90°C em solução salina por 50 dias	78
Figura 34 –	Imagens de MEV das fibras de PET pós-industrial antes e após imersão a 90°C em solução salina por 50 dias	80
Figura 35 –	Curvas de DSC da fibra de PET após degradação a 90°C por 50 dias em solução de cloreto de sódio, segundo aquecimento (esquerda) e área integrada para Tm (direita).....	80
Figura 36 –	Curvas de DSC da fibra de PET após degradação a 25°C por 50 dias em solução de cloreto de sódio, segundo aquecimento (esquerda) e área integrada para Tm (direita)	81
Figura 37 –	Estrutura do poli (tereftalato de etileno) utilizado na determinação de massa molar por RMN de ^1H e espectro obtido na análise para o PET pós-industrial degradado.....	82
Figura 38 –	Resultados de massa molar das fibras pós-industrial antes e após imersão a 90 °C por 50 dias a partir dos dados de RMN ^1H	83
Figura 39 –	Resultados de resistência à tração de fibras pós-industrial antes (PETpc) e após imersão em solução salina a 90 °C (PETdg) e de fibras comerciais	87
Figura 40 –	Resultados de tração da fibra pós-industrial e degradada em meio salina e dados da literatura.....	89
Figura 41 –	Avaliação de fibras pós-industrial e de fibras submetidas à imersão em solução salina e temperatura elevada em função do alongamento por tração.....	89
Figura 42 –	Curvas de ensaio de tração como força máxima x deslocamento para fibras pós-industrial e comerciais	90
Figura 43 –	Propriedades mecânicas de compósitos de matriz epóxi em função da concentração das fibras de poliéster pós-industrial.....	92
Figura 44 –	Curvas de Força x Deslocamento dos compósitos de matriz epóxi com diferentes teores de fibras de poliéster usadas para ensaio de flexão.....	93
Figura 45 –	Corpos de prova de compósitos de matriz epóxi com diferentes teores de fibras de poliéster pós-industrial após teste de resistência à flexão.....	93

Figura 46 –	Propriedades mecânicas dos compósitos de matriz poliéster em função da concentração de fibras de poliéster pós-industrial.....	94
Figura 47 –	Curvas de Força x Deslocamento dos compósitos de matriz Poliéster com diferentes teores de fibras de poliéster pós-industrial.....	95
Figura 48 –	Aspectos dos compósitos de matriz poliéster isoftálico com diferentes teores de fibra de poliéster pós-industrial após ensaio de resistência à flexão.....	96
Figura 49 –	Tensão de flexão dos compósitos de matriz epóxi e matriz poliéster reforçados com fibras PET pós-industrial com diferentes concentrações.....	98
Figura 50 –	Imagens de MEV para compósitos de matriz Poliéster reforçados com diferentes concentrações de fibra de poliéster pós-industrial.....	99
Figura 51 –	Imagens de MEV para compósitos de matriz Epóxi reforçados com diferentes concentrações de fibra de poliéster pós-industrial	100
Figura 52 –	Módulo elástico de flexão dos compósitos de matriz epóxi e matriz poliéster reforçados com fibras PET pós-industrial com diferentes concentrações.....	102
Figura 53 –	Gráfico de tensão e módulo de flexão para compósitos de matriz epóxi reforçados com fibra em diferentes condições.....	103
Figura 54 –	Curvas de resistência à flexão como força x deslocamento para compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras em diferentes condições.....	104
Figura 55 –	Gráfico de tensão e módulo de flexão para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibra em diferentes condições.....	105
Figura 56 –	Curvas de resistência à flexão como força x deslocamento para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras em diferentes condições.....	106
Figura 57 –	Tensão de flexão para compósitos reforçados com fibras pós-industrial em diferentes condições.....	108
Figura 58 –	Módulo de flexão para compósitos reforçados com fibras pós-industrial em diferentes condições.....	109
Figura 59 –	Propriedades mecânicas de flexão para compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras virgem e fibras pós-industrial em diferentes comprimentos.....	110

Figura 60 –	Curvas de força x deslocamento para compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras virgem e fibras pós-industrial em diferentes comprimentos.....	111
Figura 61 –	Gráfico de propriedade mecânica de flexão para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de poliéster virgem e pós-industrial em diferentes comprimentos.....	112
Figura 62 –	Curvas força x deslocamento para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de poliéster virgem e pós-industrial em diferentes comprimentos.....	113
Figura 63 –	Tensão de flexão para compósitos de matriz epóxi e matriz poliéster reforçados com fibras em diferentes comprimentos.....	116
Figura 64 –	Módulo de flexão para compósitos de matriz epóxi e matriz poliéster reforçados com fibras em diferentes comprimentos.....	118
Figura 65 –	Avaliação de propriedade mecânica de resistência à flexão para compósitos reforçados com outras fibras comerciais.....	119
Figura 66 –	Curvas de força x deslocamento dos compósitos de matriz epóxi reforçados com diferentes fibras comerciais no teste de resistência a flexão	120
Figura 67 –	Curvas de força x deslocamento dos compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de aramida no teste de resistência à flexão	121
Figura 68 –	Curvas de força x deslocamento dos compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de poliamida no teste de resistência à flexão....	121
Figura 69 –	Curvas de força x deslocamento dos compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de polietileno no teste de resistência à flexão....	122
Figura 70 –	Curvas força x deslocamento para compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras comerciais no comprimento de 3 cm.....	122
Figura 71 –	Curvas força x deslocamento para compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras comerciais no comprimento de 0,5 cm.....	123
Figura 72 –	Tensão de flexão de compósitos reforçados com fibras comerciais.....	125
Figura 73 –	Módulo elástico de flexão de compósitos reforçados com fibras comerciais.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1–	Propriedades de alguns materiais sintéticos com potencial para cabos de ancoragem.....	29
Tabela 2 –	Propriedades físico-químicas e mecânicas do poli (tereftalato de etileno).....	31
Tabela 3 –	Efeito da temperatura na carga de ruptura das fibras de poliéster....	33
Tabela 4 –	Resultados de FTIR de amostras de PET.....	34
Tabela 5 –	Propriedades do PET na forma de filme após 10 dias em várias temperaturas na água	40
Tabela 6 –	Resultados de caracterizações de filamento de PET em diferentes condições.....	41
Tabela 7 –	Decréscimo da resistência da fibra de PET em função da temperatura.....	42
Tabela 8 –	Composição dos compósitos híbridos em configuração de “estrutura sanduíche”.....	48
Tabela 9 –	Resultados de testes de resistência à flexão para compósitos com orientação diversificada.....	49
Tabela 10 –	Resultado experimental da propriedade de resistência à flexão.....	51
Tabela 11 –	Propriedades de tensão e flexão dos compósitos avaliados.....	54
Tabela 12 –	Propriedades dos compósitos PEAD-Verde/ PEAD-g-MA/ PET/MMT	56
Tabela 13 –	Informações das propriedades de cura da resina epóxi de acordo com os dados do fabricante.....	58

Tabela 14 –	Valores das propriedades mecânicas da resina de epóxi pura de acordo com o fabricante.....	58
Tabela 15 –	Informações das propriedades de cura da resina poliéster isoftálico de acordo com os dados do fabricante	59
Tabela 16 –	Valores das propriedades mecânicas da resina de poliéster isoftálico insaturada pura de acordo com o fabricante	60
Tabela 17 –	Propriedades do cabo de ancoragem de poliéster informado pelo fabricante Lupatech	61
Tabela 18 –	Composição dos compósitos para caracterização mecânica.....	68
Tabela 19 –	Resultados das curvas de DSC para as fibras como recebido e fibras degradadas quimicamente por 50 dias.....	79
Tabela 20 –	Valores de MFI das fibras antes e após imersão em solução salina por 50 dias	84
Tabela 21 –	Valores de viscosidade intrínseca e massa molar média para as fibras	86
Tabela 22 –	Planejamento estatístico das propriedades mecânicas de flexão para compósitos com diferentes teores de fibra	97
Tabela 23 –	Tabela ANOVA para os resultados de Tensão de flexão para compósitos com diferentes teores de fibra	97
Tabela 24 –	Tabela ANOVA para os resultados do Módulo Elástico de flexão para compósitos com diferentes teores de fibra	101
Tabela 25 –	Planejamento estatístico das propriedades mecânicas de flexão para fibras em diferentes condições	106
Tabela 26 –	Tabela ANOVA para os resultados da Tensão de flexão para fibras em diferentes condições	107
Tabela 27 –	Tabela ANOVA para os resultados do Módulo de flexão para compósitos reforçados com fibras em diferentes condições	109

Tabela 28 –	Planejamento estatístico das propriedades mecânicas de flexão para compósitos de matrizes diferentes e reforçados com fibras virgem e pós-industrial de diferentes comprimentos	114
Tabela 29 –	Tabela ANOVA para os resultados da Tensão de flexão para compósitos de matrizes diferentes, reforçados com fibras virgem e pós-industrial de diferentes comprimentos.....	115
Tabela 30 –	Tabela ANOVA para os resultados do Módulo de flexão para compósitos de matrizes diferentes e reforçados com fibras virgem e pós-industrial de diferentes comprimentos.....	117
Tabela 31 –	Planejamento estatístico das propriedades mecânicas de flexão para fibras em diferentes tipos e comprimentos.....	123
Tabela 32 –	Tabela ANOVA para os resultados de Tensão de flexão para compósitos reforçados com fibras comerciais e pós-industrial.....	124
Tabela 33 –	Tabela ANOVA para os resultados do Módulo de flexão para compósitos reforçados com fibras comerciais e pós-industrial	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	American Bureau of Shipping — Empresa de certificação de Sistemas de Gestão
API	American Petroleum Institute — Instituto Americano de Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials — Sociedade Americana de Testes e Materiais
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura ou Calorimetria Exploratória Diferencial
FPSO	Floating Production Storage and Offloading — Armazenamento e descarregamento de produção flutuante
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
HMPE	High Modulus Polyethylene — Polietileno de alto módulo
ISO	International Standards Organization
LCP	Liquid Crystal Polymer — Polímero de Cristal Líquido
MBS	Minimum Breaking Strength — Carga mínima de ruptura
MFI	Melt Flow Index - Índice de Fluidéz
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PA	Poliamida
PEN	Poli (etileno naftalato)
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PET HM	Poli (tereftalato de etileno) alto módulo
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PPTA	Poli (fenileno-tereftalamida) ou aramida
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
T _c	Temperatura de cristalização
T _m	Temperatura de fusão cristalina

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	21
1	OBJETIVOS	23
1.1	Objetivo Geral	23
1.2	Objetivos Específicos	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	Fibras sintéticas e matrizes poliméricas	24
2.2	Fibras poliméricas utilizadas em cabo de ancoragem	27
2.3	Processos de degradação do poli (tereftalato de etileno) e outras fibras empregadas em cabos de ancoragem	32
2.4	Avaliação de compósitos poliméricos reforçados com fibras: avaliação por ensaio mecânico de resistência a flexão	42
3	MATERIAIS E METÓDOS	57
3.1	Materiais	57
3.1.1	<u>Resina Epóxi</u>	57
3.1.2	<u>Resina de poliéster Isoftálica</u>	59
3.1.3	<u>Fibras de Poliéster pós-industrial (PET pós-industrial)</u>	60
3.1.4	<u>Fibras comerciais</u>	61
3.2	Degradação das fibras de poliéster por hidrólise em solução salina	62
3.3	Caracterização térmica, físico-química e mecânica das fibras	63
3.3.1	<u>Calorimetria exploratória por varredura (DSC)</u>	63
3.3.2	<u>Índice de fluidez (MFI)</u>	64
3.3.3	<u>Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H</u>	65
3.3.4	<u>Caracterização mecânica</u>	65
3.4	Produção e caracterização físico-química e mecânica dos compósitos	67
3.5	Caracterização físico-química e mecânica dos compósitos	71
3.5.1	<u>Ensaio mecânico de resistência à flexão a 3 pontos dos compósitos</u>	71
3.5.2	<u>Microscopia eletrônica de varredura</u>	73
3.6	Fluxograma dos experimentos realizados	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77

4.1	Avaliação das fibras de poliéster pós-industrial antes e após imersão em solução salina e das fibras comerciais.....	77
4.1.1	<u>Caracterização por MEV</u>	77
4.1.2	<u>Caracterização por DSC</u>	78
4.1.3	<u>Caracterização por RMN.....</u>	82
4.1.4	<u>Caracterização por índice de fluidez (MFI)</u>	84
4.1.5	<u>Caracterização das fibras sintéticas por resistência à tração</u>	87
4.2	Avaliação dos compósitos produzidos.....	91
4.2.1	<u>Avaliação da concentração das fibras na propriedade mecânica de resistência à flexão.....</u>	91
4.2.2	<u>Avaliação da influência das condições das fibras na propriedade de resistência à flexão dos compósitos produzidos com matrizes epóxi e poliéster</u>	102
4.2.3	<u>Avaliação da influência do comprimento das fibras e natureza do poliéster (virgem e pós-industrial) na resistência à flexão dos compósitos de matriz epóxi e poliéster.....</u>	110
4.2.4	<u>Avaliação dos compósitos reforçados com poliéster pós-industrial (20%<i>m/m</i>) em comparação com compósitos produzidos com outras fibras comerciais em resina epóxi</u>	118
	CONCLUSÕES	128
	REFERÊNCIAS	130
	APÊNDICE A- Estudo do comprimento das fibras.....	135
	APÊNDICE B - Ensaio de tração pela ASTM E 885 para fibras comerciais.....	137
	APÊNDICE C - Avaliação dos compósitos por ensaio de resistência a flexão pela ASTM D 790	139
	APÊNDICE D - Análise estatística do ensaio mecânico dos compósitos.....	157
	APÊNDICE E - Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) dos compósitos.....	170
	APÊNDICE F - Espectro da Ressonância Magnética Nuclear para o PET submetido à degradação.....	173
	APÊNDICE G - Unidade de medidas de fibras e Filamentos.....	175

INTRODUÇÃO

O poli (tereftalato de etileno) é um dos polímeros mais utilizados na indústria de embalagens e têxteis. O fio de poliéster de alta tenacidade é um *commodity* internacional com produção de vários milhões de toneladas por ano e amplamente utilizado na produção de fibras têxteis e indústrias, filmes e garrafas (Haach; Poitevin; Bastos, 2010).

Em 2020, mais de 70 milhões de toneladas de PET foram produzidas. A eficiência da reciclagem de garrafas de PET está acima de 50% de acordo com a União Europeia, sendo o produto mais reciclado. No entanto, outros produtos como filmes e fibras não encontram eficiência na reciclagem como as garrafas (Sang *et al.*, 2020; Kushwaha *et al.*, 2023).

Os cabos de poli (tereftalato de etileno) representam mais de 90% das linhas ancoradas na Bacia de Campos pela Petrobras, chegando a somar mais de 800 km de cabos de poliéster instalados. Embora a indústria de exploração offshore esteja em plena expansão no Brasil, a questão do descomissionamento não é menos relevante. A exploração marítima brasileira atingiu o seu auge em 2009, sendo a Bacia de Campos a principal bacia produtora do país. A estimativa é que o custo global anual com descomissionamento offshore deve ser mais que quadruplicado até 2040 e o valor total destes gastos pode atingir US\$ 210 bilhões nos próximos 25 anos. A partir deste fato, a destinação adequada pós-industrial dos materiais como os cabos de ancoragem pós-industrial é almejada (Silva; Mainier, 2008; Almeida *et al.*, 2017).

Incluso neste cenário, o reuso de materiais, tais como as fibras de poliéster oriundas do descarte de cabos de ancoragem, encontra apoio na Lei nº 12.305/10 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Esta lei possui uma abordagem atual e possui instrumentos a fim de viabilizar o enfrentamento do país de diversos problemas ambientais, sociais e econômicos derivados do manejo inadequado dos resíduos sólidos (Brasil, 2010).

A reutilização de materiais está também contemplada nos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU) baseada no tópico número doze - Consumo e produção responsáveis - que pretende, até 2030, diminuir significativamente a geração de resíduos através da

prevenção, redução, reciclagem e reuso (Sang *et al.*, 2020; ONU, 2021; Kushwaha *et al.*, 2023).

As fibras de poliéster utilizadas na construção de cabos têm cargas de ruptura de até dois mil toneladas e propriedades excelentes, que as torna interessantes para serem reutilizadas como reforço em compósito. Vale citar que, segundo a literatura, as fibras à base de poli (tereftalato de etileno) mantém sua integridade mecânica (elevada tenacidade) mesmo após uso, o que abre a perspectiva para seu reaproveitamento como reforço em materiais compósitos para diferentes usos (Sudaia, 2015; Zorzanelli, 2019).

Além das fibras de poliéster, outras fibras disponíveis no mercado são candidatas a serem reutilizadas como reforço em materiais compósitos, como as de nylon, de polietileno de alta densidade e de aramida (kevlar 29). É possível destacar as fibras de aramida, que são já amplamente empregadas na indústria de compósitos, devido à sua tenacidade e rigidez (Yang; Chalivendra; Kim, 2017; Audibert *et al.*, 2018; Sarwar *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2023).

Estudos sobre a aplicação de compósitos reforçados com fibra em vários setores industriais concentram-se no desenvolvimento de compósitos duráveis e renováveis. As demandas por produtos sustentáveis e avanços em novas tecnologias aumentaram devido ao fato de que a utilização de fibras naturais e sintéticas têm desempenhado um papel vital nas indústrias aeroespacial, automotiva, marítima, etc. (Kumre; Rana; Purohit, 2017; Sreenivas; Krishnamurthy; Arpitha, 2020).

Diante do exposto, no presente trabalho avalia-se a viabilidade de reutilização de fibras de poliéster oriundas de cabos de ancoragem pós-industrial de plataformas *offshore* como reforço em matriz termofixa, para produção de materiais compósitos que possam ser utilizados em diferentes áreas.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é a verificação da viabilidade de reutilização de fibras de poliéster oriundas de cabos de ancoragem descomissionados, para atuarem como reforços em compósitos de matriz termofixa.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o potencial de reuso das fibras de poliéster oriundas de cabos de ancoragem descomissionados, considerando diferentes estados de degradação induzidos em laboratório por ataque químico.
- Avaliar a influência do comprimento e teor de fibra sintética.
- Comparar o efeito da adição das fibras provenientes dos cabos de ancoragem em matrizes termofixas com fibras comerciais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

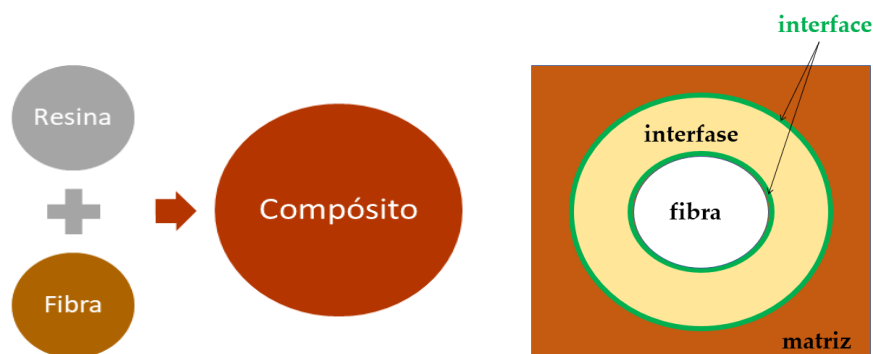
Nesta seção serão discutidos os fundamentos básicos assim como os conceitos essenciais para discussão dos resultados deste trabalho, assim como o levantamento do estado da arte.

2.1 Fibras sintéticas e matrizes poliméricas

Compósitos são materiais multifásicos, cujos desempenhos mecânico e propriedades são projetados para serem superiores aos dos materiais constituintes agindo independentemente, Figura 1. A norma ASTM D3878-20b (2020), o conceitua como um material constituído por dois ou mais materiais, insolúveis um no outro, que, quando são combinados, formam um material de engenharia útil com propriedades não possuídas pelos seus constituintes (ASTM INTERNATIONAL, 2020).

Para um material se enquadrar como um compósito, alguns requisitos devem ser atendidos, por exemplo, os materiais constituintes devem ter proporções acima de 5%; o reforço e a matriz devem ter propriedades diferentes, atuando de forma independente, e; as propriedades do material compósito serão diferentes das propriedades do reforço e da matriz (Daniel; Ishai, 2006).

Figura 1. Representação de constituição de compósitos.



Fonte: Autora, 2024.

Em materiais compósitos, tanto a fibra quanto a matriz desempenham atribuições distintas, mas igualmente importantes. A interação entre fibras e matriz é considerada o terceiro componente dos materiais compósitos, também denominado como interface. A interface é a camada de fronteira entre dois componentes que compõem um sistema. Sendo a interface caracterizada por relações átomo-átomo, molécula-molécula, de modo que não possui espessura, mas cobre toda a superfície da fronteira entre os componentes que formam o compósito. É observado que uma interface/interfase com uma boa adesão entre matriz-fibras é indispensável para a transferência de esforços de cisalhamento. Além de assegurar propriedades positivas fora do plano, também exerce influência na rigidez, tenacidade e comportamento da falha, especialmente em condições extremas (Sampe Brasil, 2024).

Em termos de engenharia da interface, a interação reforço-interface-matriz apresenta diversas questões que devem ser consideradas, dentre elas: compatibilidade, coeficiente de expansão térmica compatível, migração de alguns componentes de processamento para interface, necessidade de tratamento na superfície do reforço, necessidade de modificação da matriz, tipo de ambiente, vida útil da interface, interface forte ou fraca (Sampe Brasil, 2024).

As matrizes em materiais compósitos são classificadas nos tipos: termorrígida, termoplástica e elastomérica. Estas matrizes têm funções muito importantes, como as listadas a seguir:

- ✓ Agrega reforço e dá forma aos componentes;
- ✓ Protege o reforço da abrasão mecânica, ambientes adversos e danos;
- ✓ Atua como meio de transferência de carga ao reforço, com ênfase no caso dos compósitos com fibras contínuas, e;
- ✓ Influenciam nas propriedades de resistência à compressão, ao cisalhamento interlaminar, ao cisalhamento no plano e a temperatura de serviço.

De acordo com Gama (2017) as fibras são utilizadas como reforço por proporcionar força e rigidez à matriz polimérica. As fibras mais empregadas na indústria de compósitos são as fibras de vidro, carbono e aramida. O desempenho da fibra dentro da matriz depende do seu diâmetro, comprimento, orientação e formato, além de sua composição, evidentemente.

A resistência mecânica de materiais é fortemente atrelada a pequenas falhas, sendo que ao remover ou reduzir estas falhas, verifica-se um incremento na sua resistência. As fibras com menor diâmetro e maior comprimento apresentarão menor propensão a falhas, e as fibras orientadas de forma unidirecional possuem maior rigidez e resistência à tração na direção escolhida. No entanto, se a fibra for orientada de forma multidirecional, a rigidez e resistência à tração serão equivalentes ao percentual em volume do número de fibras nessas direções (Gama, 2017).

A seleção de tipos de fibras é baseada principalmente nas propriedades mecânicas necessárias, proteção ambiental, reciclagem e questões de custo desejados. Por exemplo, fibra de aramida ou fibra de vidro dúctil podem ser adotadas para substituir a fibra de carbono rígida, de modo a aumentar a tenacidade do material compósito obtido, além de melhorar o custo-benefício e o alongamento do compósito (Jiang *et al.*, 2023).

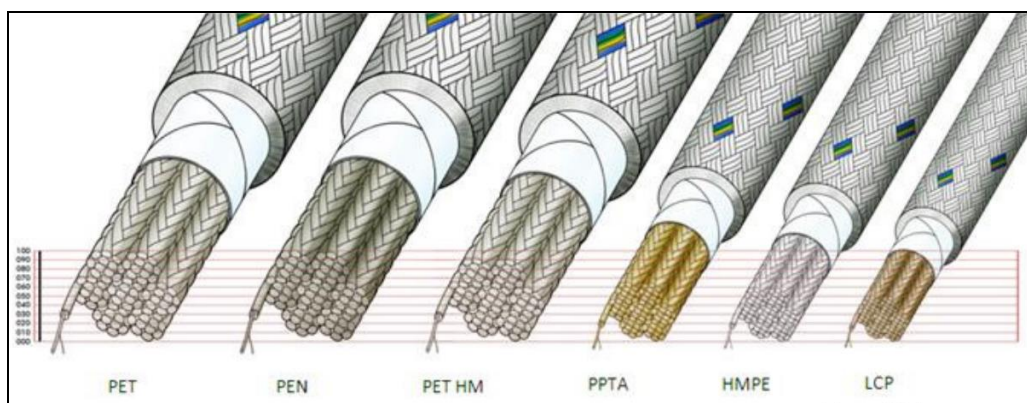
Segundo Gama, 2017, as fibras não apresentam propriedades estruturais para resistir aos esforços impostos. Desta forma, a utilização de uma matriz rígida atua na contenção do colapso das fibras sob carregamento, transmitindo os esforços de fibra para fibra. As matrizes poliméricas termorrígidas mais utilizadas em ordem decrescente são: a resina epóxi, resina poliéster insaturado e resina éster vinílico. Os compósitos produzidos com matriz polimérica apresentam baixo custo, alta resistência mecânica e produção mais simplificada.

As diferenças entre as resinas epóxi, vinil éster e poliéster são amplas, sendo que com relação ao custo, a resina de poliéster é bem mais acessível. Mas se a prioridade forem as propriedades mecânicas, a resina epóxi e a vinil éster são bastante superiores nos requisitos de resistência a impactos de força, desgaste, corrosão e degradação química ou ambiental (Miskolczi, 2013; Bennett-Huntley, 2014; Puttegowda *et al.*, 2018; Devaraju; Alagar, 2019)

2.2 Fibras poliméricas utilizadas em cabo de ancoragem

A fibra sintética mais utilizada para cabos de amarração ou cabos de ancoragem é o poliéster, que permite a produção de cabos fortes e leves, com vida prolongada e custos muito competitivos em comparação com fibras de alto módulo, como por exemplo, PEAD, PPTA, LCP, PEN. Na Figura 2 é possível observar alguns cabos de ancoragem produzidos com diferentes materiais poliméricos formando os cabos internos. As fibras compõem a parte central do cabo, que fica com um diâmetro diferente, dependendo das características desejadas e do tipo de fibra. (Haach; Poitevin; Bastos, 2010; Miranda, 2014).

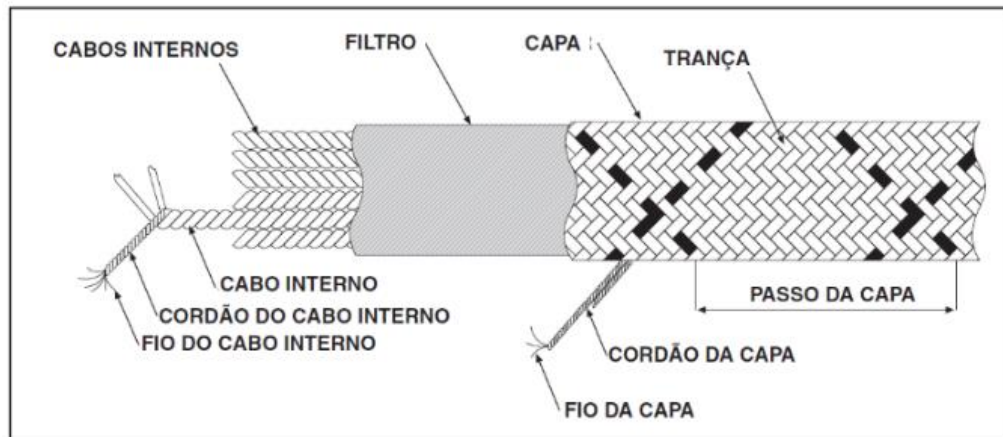
Figura 2 – Cabos de ancoragem formados por diferentes materiais



Fonte: Adaptado de Haach; Poitevin; Bastos, 2010.

As especificações técnicas para construção de cabos de poliéster de alta resistência pode ser verificadas pela norma ISO18692 “Cabos de fibra para manutenção offshore – poliéster”. Os cabos de amarração offshore modernos são construídos a partir de fios de multifilamentos compostos por fibras torcidas que variam em diâmetro de 10 a 50 micrômetros. As propriedades dos materiais sintéticos usados em cabos de fibras incluem uma ampla gama de faixas de tensão-deformação. Estes cabos são construídos em níveis hierárquicos como demonstrado na Figura 3, sendo que o ângulo de torção é utilizado para aplicações de cargas elevada com múltiplos conjuntos trançados e cercados por uma tela de filtragem, finalizando com uma jaqueta trançada de proteção, para evitar abrasão ou danos aos elementos internos do cabo (Weller *et al.*, 2015).

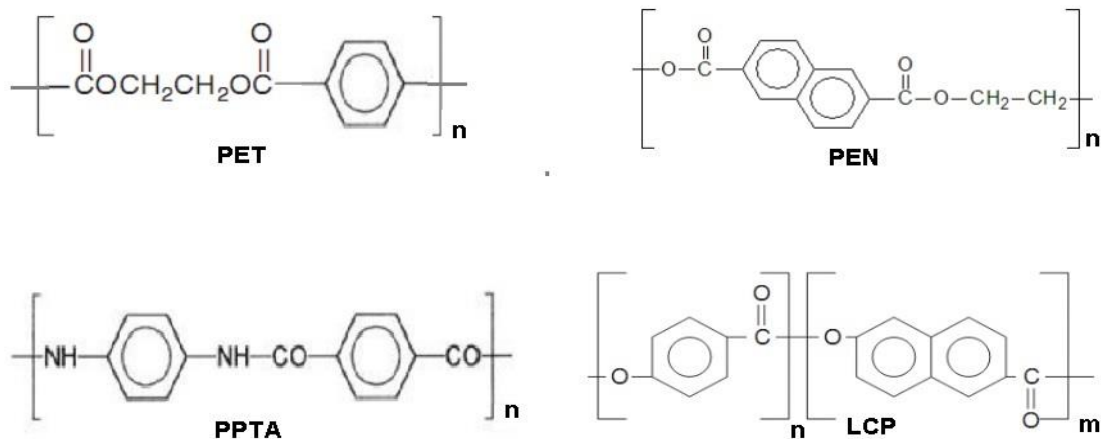
Figura 3 – Constituintes do cabo de ancoragem polimérico básico



Fonte: Adaptado de “Catálogo de Cabos de Fibras” BRIDON, 2011.

As propriedades mecânicas das fibras estão atreladas à sua estrutura química. A estrutura de alguns destes polímeros são representadas na Figura 4, enfatizando-se que o aumento do número de anéis aromáticos confere ao polímero maior rigidez.

Figura 4 – Estrutura química de alguns polímeros utilizados em cabos de amarração.



Fonte: Adaptado de Haach; Poitevin; Bastos, 2010.

Para fornecer um meio qualitativo de comparação das características dos materiais sintéticos, a Tabela 1 foi organizada de modo a apresentar cinco materiais com potencial para aplicações em cabos de amarração. Os requisitos básicos destes materiais são resistência à tração comparável ao aço, mas com peso

submerso significativamente menor e alto módulo e alta tenacidade (HM-HT), como: polietileno de alto módulo (HMPE), polímero de cristal líquido (LCP, por exemplo, Vectran®) e aramida (PPTA). Em comparação com o aço, esses materiais têm relação resistência/peso (ou tenacidade) muito altas e são capazes de flutuar quase de forma neutra na água do mar (Weller *et al.*, 2015).

Embora existam diferenças claras no desempenho dos materiais sintéticos em relação ao tipo da fibra usada, a construção também desempenha um papel fundamental nas características de um cabo montado. Weller e colaboradores (2015) relataram que no teste de carga até a ruptura de duas novas construções de poliamida (construções de trança dupla e trança de 8 fios) foram observadas diferenças entre as características de carga na ruptura, extensão e rigidez das amostras. Eles também investigaram cordas híbridas, que são as construções usando várias combinações ou alternativamente, como fibras de dois materiais ou mais usadas para construir os fios. Construções novas em estágios iniciais de desenvolvimento combinam técnicas de fabricação de cabos com materiais não convencionais (por exemplo, elastômeros) para fornecer características de desempenho favoráveis, como maior conformidade. A empresa de Cabos Lankhourst em parceria com a Universidade de Exeter desenvolveu vários protótipos de cabos com materiais não convencionais (Gordelier *et al.*, 2015; Weller *et al.*, 2015; Zangalli *et al.*, 2024).

Tabela 1 – Propriedades de alguns materiais sintéticos com potencial para cabos de ancoragem

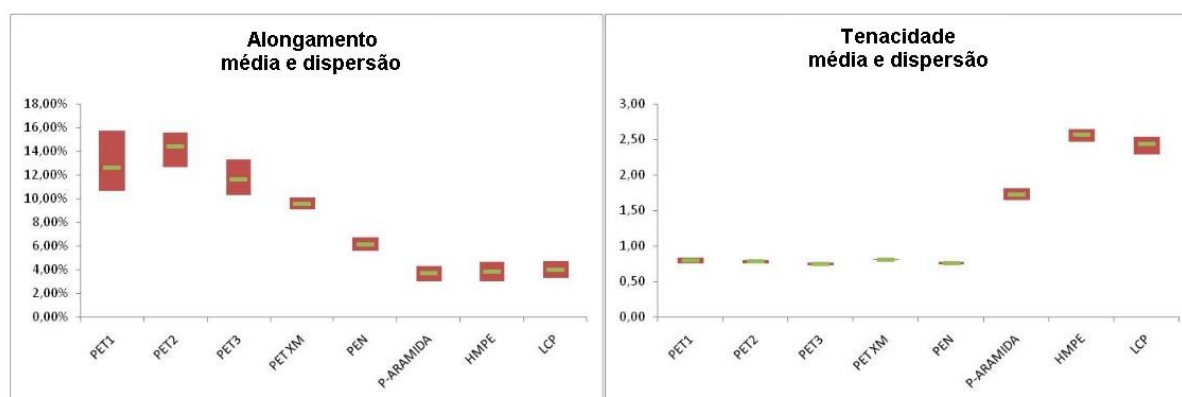
Material	Densidade (g/cm ³)	PF (°C)	Módulo (N/tex)	Densidade Linear (tex)	Tenacidade (mN/tex)	Alongamento na ruptura (%)	Umidade (%)
PA	1,14	218	7	280	840	20	5
PET	1,38	258	11	339	820	12	<1
PPTA	1,45	500*	60	344	2000	3,5	1-7
LCP	1,4	400*	54	178	2286	3,8	<0,1
HMPE	0,97	150	100	185	3500	3,5	0
Aço	7,85	1600	20		30	2	0

* Aramida se decompõe na temperatura de 500 °C. O aço foi incluído como referência. Os níveis de umidade são especificados em 65% de umidade relativa a 20 °C (nota: o módulo e a tenacidade da poliamida 6 são menores quando molhado).

Fonte: Adaptado de Weller *et al.*, 2015; Zangalli *et al.*, 2024.

A Figura 5 apresenta os resultados de alongamento na ruptura e tenacidade dos fios de fibra de vários materiais, sendo eles os de três fornecedores convencionais de fibra de poliéster de alta tenacidade (PET1, PET2 e PET3), o produto que foi denominado PET HM (menor alongamento e maior tenacidade), PEN, PPTA, HMPE e LCP. Haach e colaboradores (2010) apontam que, devido à grande relação entre o comprimento e o diâmetro de um fio testado, os erros devido ao tipo da garra ou à terminação são geralmente não relevantes para a maioria das fibras. Mas se tratando de fibras de alto módulo de elasticidade, o alongamento da amostra é menor e qualquer curso associado à terminação ou à garra resultará em um erro de medição. Para os autores isso explicaria algumas diferenças de tenacidade e alongamento encontrados nos catálogos dos fabricantes das fibras (Haach; Poitevin; Bastos, 2010).

Figura 5 – Alongamento na ruptura (%) e Tenacidade (N/tex) de fibras utilizadas em cabos de ancoragem



Fonte: Haach; Poitevin; Bastos, 2010.

Os resultados obtidos para as fibras testadas por Haach e colaboradores (2010), na Figura 5, foram feitos com cerca de 60 torções por metros, pois se não houver torção ou entrelaçamento, a ruptura das fibras individuais ocorrerá em uma faixa de estiramento, com a resistência à ruptura ocorrendo após algumas fibras já terem rompido. Segundo os autores, quando uma pequena quantidade de torção é inserida, o efeito dela sobre a deformação pode ser desprezível, mas a ruptura ocorre abruptamente como um efeito cooperativo no fio, com a carga de ruptura ligeiramente superior a de um fio sem torção (Haach; Poitevin; Bastos, 2010).

Outra propriedade das fibras de poliéster é que possuem alto ponto de fusão (aproximadamente 265 °C), conservando sua rigidez mesmo acima de 150 °C. Estas fibras possuem boa resistência às soluções salinas, ácidos e solventes orgânicos e oxidantes. Agrega-se ainda boa capacidade de recuperação elástica, resistência contra raios ultravioletas (UV) e resistência à fadiga. Outras propriedades físico-químicas e mecânicas do PET são listadas na Tabela 2.

Os cabos de poliéster são utilizados em lâminas d'água inferior 2000 metros, devido ao elevado diâmetro, necessários para suportar os esforços mecânicos solicitados. A partir de 2000 metros são requeridos polímeros de alto desempenho (HMPE, LCP e aramidas, devido a sua alta rigidez), que permitem a construção de cabos com menor diâmetro, e por consequência menor peso (Davies *et al.*, 2008; Ayers; Renzi; Aksu, 2010).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas e mecânicas do poli (tereftalato de etileno).

Tipo	Físico-Química				Térmica				Mecânica		
Propriedade	Massa Específica (g/cm ³)	Transparência	Permeabilidade 25°C		T _g (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)	T _{molde} (°C)	E (GPa)	σ _{max} (MPa)	ε _b (%)
			O ₂	CO ₂							
PET Amorfo	1,29-1,39	transparente	1,2-2,8	15,7	60-84	-	55-65	20-30	2,8-3,0	55-60	280-320
PET Semi-cristalino	1,37-1,40	opaco	1,2-2,8	14,0	68-80	255-265	115-120	125-145	2,8-3,1	70-75	65-75

Abreviações: T_g: Temperatura Transição vítrea; T_m: Temperatura de fusão cristalina; T_{máx}: Temperatura máxima de serviço; T_{molde}: Temperatura do molde; E: Módulos de Young; σ_{max}: resistência à tração; ε_b: alongação na ruptura.

Nota: A permeabilidade é expressa como (cm³.mm) / (m².day.atm)

Fonte: Adaptado de Nisticò, 2020.

A vida útil dos cabos de ancoragem é da ordem de vinte anos, durante os quais eles são submetidos a altas cargas que variam continuamente devido às condições do mar e do clima. As fibras poliméricas sofrem alterações devido às cargas impostas, de modo que processos de degradação e deformação são investigados (Lechat *et al.*, 2006; Lechat; Bunsell; Davies, 2011; Dubelley *et al.*, 2018; Sang *et al.*, 2020).

2.3 Processos de degradação do poli (tereftalato de etileno) e outras fibras empregadas em cabos de ancoragem

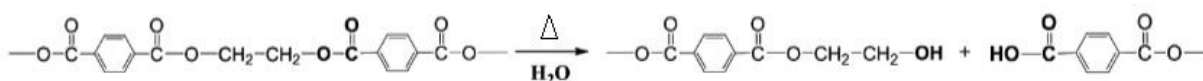
É importante entender e avaliar as diferentes formas pelas quais os cabos de ancoragem podem sofrer alterações de forma a comprometer seu uso. Dentre essas formas, destaca-se as deteriorações ocorridas com as fibras que compõem os cabos.

Neste sentido, dentre as alterações usualmente encontradas em cabos de poliéster pode-se destacar: a hidrólise, a ruptura por fluência, o deslizamento da emenda, a abrasão da terminação, a fadiga por abrasão devido a partículas presentes no interior do corpo do cabo, dano durante a instalação dos cabos, a fadiga por compressão axial, o sobreaquecimento interno e os danos por exposição à radiação UV (EQE International, 1999; Miranda, 2014). No entanto, neste trabalho destacaremos apenas a degradação por meio de hidrólise, degradação química, degradação térmica e degradação mecânica.

Os processos de degradação em polímeros como poliésteres e poliamidas ocorrem por meio de diversos fatores ao longo do tempo de exposição, tais como: umidade (degradação hidrolítica), temperatura (degradação térmica), produtos químicos (degradação química), tensões mecânicas (degradação mecânica), enzimas/organismos vivos (degradação bioquímica) ou a combinação delas. O resultado é a deterioração da estrutura química dos polímeros orgânicos, com perda relativa de suas propriedades, como a estabilidade termomecânica e alteração morfológica a nível macro/microscópio (por exemplo, coloração, fissura, rugosidade superficial, alteração no peso molecular, grau cristalino e reticulação) (Wang; Wang, 2004; Dubelley *et al.*, 2018; Nisticò, 2020; Nguyen; Rangel; Migonney, 2022; Nguyen *et al.*, 2023).

Abordando-se especificamente o poli (tereftalato de etileno) (PET), sabe-se que este é um polímero de característica hidrofóbica, no entanto, há evidências de que o poliéster perde aos poucos sua resistência com o passar do tempo quando imerso em água, devido à hidrólise. Hidrólise é o processo de decomposição na presença de água, conforme mostra a Figura 6 para o PET à elevada temperatura (Sanches; Dias; Pacheco, 2005; Pirzadeh; Zadhoush; Haghighat, Myang, 2007; Dubelley *et al.*, 2018; Nisticò, 2020).

Figura 6 – Reação de hidrólise do PET acima da temperatura de transição vítrea



Fonte: Adaptado de Dubelley *et al.*, 2018.

A degradação hidrolítica do PET consiste na transformação de grupos ésteres nos correspondentes ácidos carboxílicos e álcoois. Essa cisão da cadeia acarreta a diminuição da massa molar do poliéster (Dubelley *et al.*, 2018).

Geralmente os grupos ésteres existentes na cadeia do PET é facilmente hidrolisado pela umidade em elevada temperatura. Este tipo de degradação faz com que as fibras de poliéster se tornem ao longo do tempo quebradiças, e assim causem a redução na resistência do material (Wang; Wang, 2004). A Tabela 3 mostra alguns resultados do efeito da temperatura na deterioração das fibras de poliéster.

Tabela 3 – Efeito da temperatura na carga de ruptura das fibras de poliéster

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

CR = Carga de ruptura

Fonte: Adaptado EQE International, 1999.

O PET é quimicamente inerte em relação a vários solventes e reagentes, no entanto, é sensível a ácidos e bases fortes, bases fracas e hidrocarbonetos, sendo solúvel em orto-clorofenol, ácido trifluoroacético e hexafluoroisopropanol. Além disso, o PET é sensível à hidrólise em temperatura acima da transição vítrea (Tg) (Sanches; Dias; Pacheco, 2005; Dubelley *et al.*, 2018; Nisticò, 2020). As

propriedades do PET são diretamente dependentes do grau e qualidade da cristalinidade. Sua cristalização ocorre em ampla faixa apresentando temperaturas de fusão (T_m) que variam entre 255°C e 265°C (Andrade *et al.*, 2021).

Dentre as técnicas utilizadas, inclui-se a espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), a análise viscosimétrica, a análise de grupos terminais, a difratometria de raios X, a densitometria, a calorimetria diferencial por varredura (DSC), a ressonância magnética nuclear (RMN) e a cromatografia de exclusão por tamanho (GPC) (Wang; Wang, 2004; Sanches; Dias; Pacheco, 2005; Pirzadeh; Zadhoush; Haghighat, Myang, 2007; Dubelley *et al.*, 2018; Arhant *et al.*, 2019; Nisticò, 2020; Sang *et al.*, 2020; Kushwaha *et al.*, 2023; Nguyen *et al.*, 2023).

Sang e colaboradores (2020) avaliaram por análise de FTIR-ATR amostras de poliésteres, a fim de determinar as alterações nos grupos funcionais em ambiente marinho. A análise por FTIR permite avaliar o aumento gradual dos grupos hidroxilas (-OH) e carboxila (-COOH), correspondendo à cisão da cadeia. A técnica também foi utilizada para indicar modificações estruturais, como a cristalização. Os resultados apontaram que, quando comparado com amostras de PET virgens, as amostras de garrafas PET envelhecidas (década de 90) em ambiente marinho apresentaram queda significativa na intensidade das bandas, conforme mostra Tabela 4. A degradação indicada pela análise pode, portanto, ser devida a uma combinação de vários fenômenos, incluindo hidrólise e fotólise. A exposição à luz ultravioleta causa um tipo de degradação que pode ocorrer em todos os cabos sintéticos, mas é apenas significativa quando a corda está acima da superfície da água por um período longo. (Sang *et al.*, 2020).

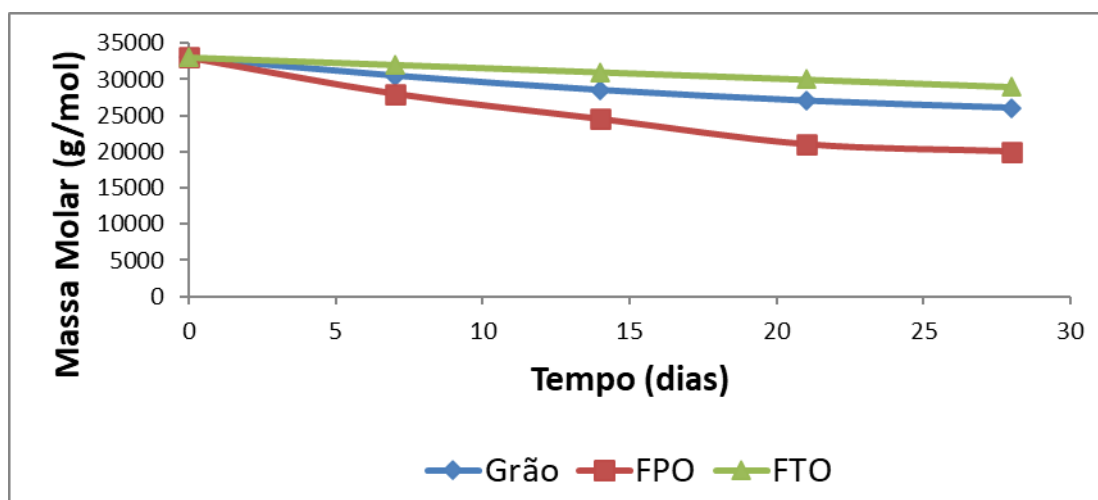
Tabela 4 – Resultados de FTIR de amostras de PET

Comprimento de Onda (cm^{-1})	Atribuição	Intensidade
3391	O–H	aumenta
1715	C=O	diminui
1245	C–O (éter aromático)	diminui
1100	C–O (éter alifático)	diminui
870	C–H (aromático)	desaparece
730	C–H (alifático)	Diminui/desaparece

Fonte: Sang *et al.*, 2020.

Pirzadeh e colaboradores (2007) estudaram a degradação por hidrólise frente a diferentes temperaturas da resina de PET grau fibra na forma de grânulo, parcialmente orientada (FPO) e totalmente orientada (FTO). As temperaturas utilizadas por Pirzadeh para avaliar a degradação hidrolítica foram 60, 70, 80 e 87 °C. Os parâmetros avaliados foram os efeitos da cristalização, temperatura, massa molar e umidade. O resultado obtido para o polietileno tereftalato parcialmente orientado por SEC foi de 33.000 g/mol para a amostra virgem. E após processo de imersão em água, a 87 °C, por 28 dias, a massa molar foi reduzida para menos de 29.000 g.mol⁻¹. Os resultados para todos os PET investigados são apresentados no gráfico de massa molar em função do tempo, Figura 7, em água a 87 °C por 28 dias.

Figura 7 – Alterações da massa molar de PET grau fibra em diferentes formas



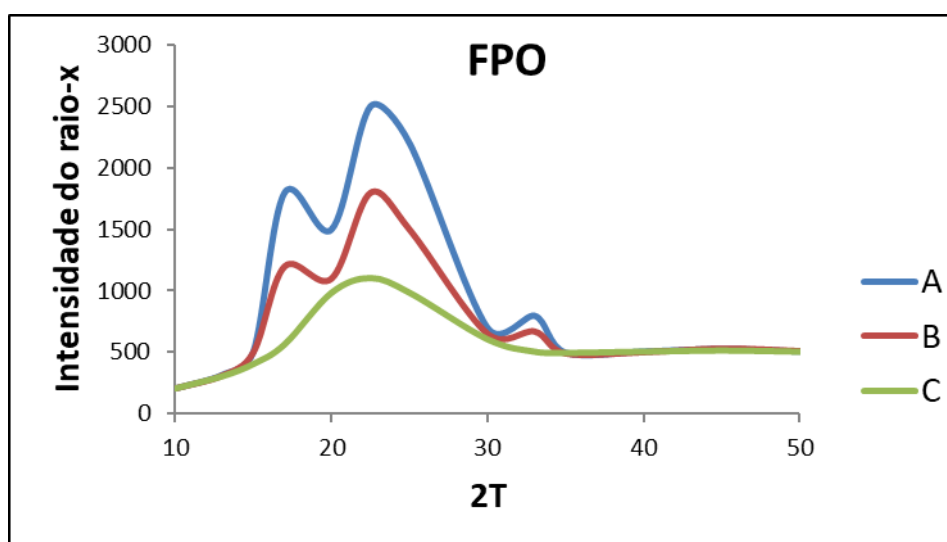
Fonte: Adaptado de Pirzadeh; Zadhoush; Haghighat, Myang, 2007.

Pirzadeh e colaboradores (2007) ainda avaliaram o grau de cristalinidade do poliéster na forma de grão, parcialmente orientado (FPO) e totalmente estirado (FTO), através da análise de difratometria de raios-X, após terem sido envelhecidos em água desmineralizada e em estufa a 87°C por um período de 28 dias. Os padrões de difração para os poliésteres FPO e FDY estão expostos nas Figuras 8 e 9, observando-se que na amostra sujeita apenas a aquecimento em estufa, o processo de recozimento (aquecimento e manutenção em temperatura adequada abaixo do ponto de fusão, seguido de resfriamento lento) proporcionou um aumento significativo na cristalinidade. O aumento da cristalinidade para as amostras imersas

em água foi causado pelo processo de cristalização química ou extração de compostos de baixa massa molar.

Em relação ao tempo de exposição para que ocorra hidrólise, Dubelley e colaboradores (2018) propuseram um método cinético para previsão da durabilidade do poli (tereftalato de etileno) em grandes faixas de temperatura e umidade relativa. Os autores apontam que algumas questões sobre o mecanismo de hidrólise do PET não são bem esclarecidas, mas que duas hipóteses são frequentemente aceitas. A primeira postula que a hidrólise ocorre através do processo de cisão das cadeias e a segunda postula que a difusão da água é muito elevada e por isso não afeta a cinética da reação de hidrólise. Segundo os autores, a difusão preferencial da água através da fase amorfa do polímero leva ao processo de cristalização química ou quimicristalização, tendo como consequência direta a cisão da cadeia. A redução da massa molar da fase amorfa pode aumentar a mobilidade de algumas cadeias de modo que facilite a ocorrência de processo de cristalização. No entanto, os autores indicam que espessura da amostra afeta a cinética de degradação e por isso deve ser sempre considerada.

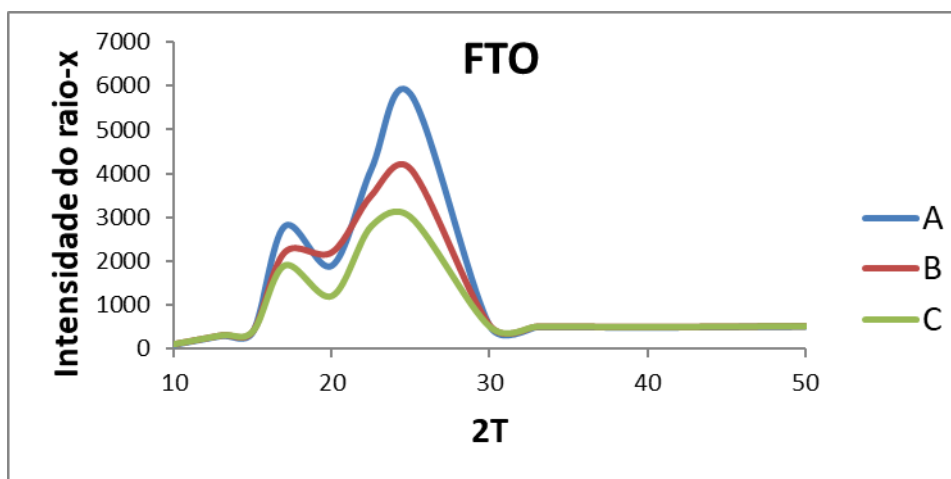
Figura 8 – Padrões de difração de PET parcialmente orientado original e após degradação térmica e hidrolítica



FPO: A= água (87 °C, 28 dias), B= estufa (87 °C, 28 dias) e C=não exposto.

Fonte: Adaptado de Pirzadeh; Zadhoush; Haghighat, Myang, 2007.

Figura 9 – Padrões de difração de PET totalmente estirado original e após degradação térmica e hidrolítica



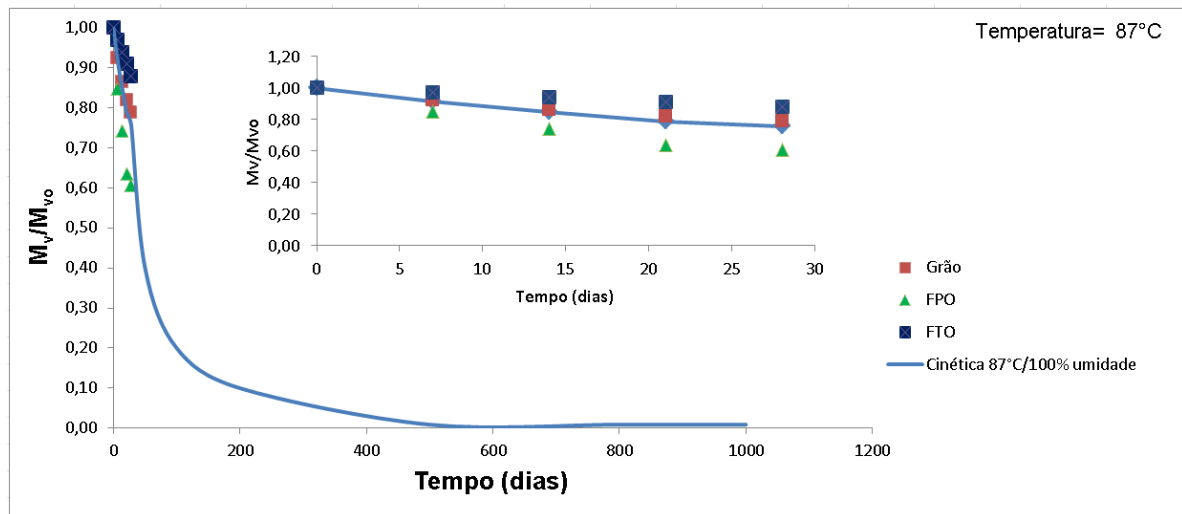
FTO: A=estufa (87 °C, 28 dias), B=não exposto e C=água (87 °C, 28 dias).

Fonte: Adaptado de Pirzadeh; Zadhoush; Haghighat, Myang, 2007.

No trabalho, eles indicam que a cisão da cadeia ocorre essencialmente dentro da fase amorfa, e a quantidade relativa de grupos éster acessíveis às moléculas de água diminuem gradualmente durante a degradação hidrotérmica. Este comportamento é típico de uma reação de segunda ordem e indica que a reação é autoacelerada, não podendo ser atribuída apenas à cristalização química. Deve-se levar em consideração também um possível fenômeno autocatalítico adicional, que poderia originar-se da formação de ácidos e álcoois hidrofílicos que favorecem a difusão da água (Dubelley *et al.*, 2018).

Dubelley e colaboradores (2018) correlacionaram os dados de Pirzadeh (2007) para PET grau fibra com diferentes graus de cristalinidade, para previsão do modelo cinético da hidrólise em elevada temperatura, conforme mostra Figura 10. Os autores usaram os dados dos diferentes tipos de PET para construção do modelo cinético de taxa de hidrólise por diminuição de massa molar.

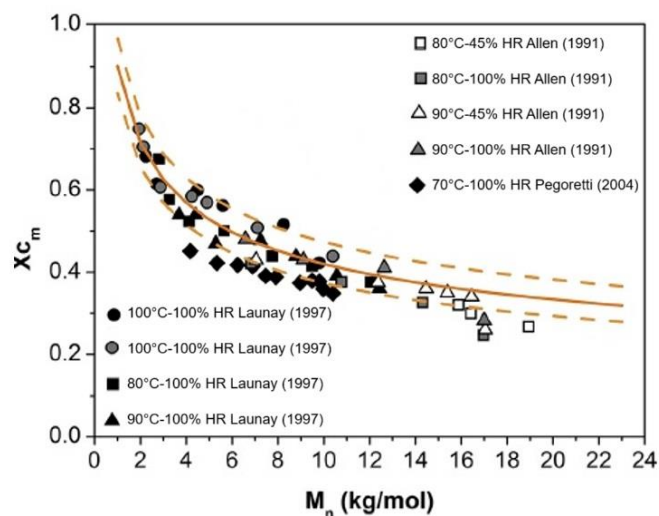
Figura 10 – Taxa de hidrólise do PET grau fibra em diferentes condições de degradação



Fonte: Adaptado de Pirzadeh; Zadhoush; Haghighat, Myang, 2007; Dubelley *et al.*, 2018

Com objetivo de validar o seu modelo cinético, os autores avaliaram a relação entre a massa molar e a cristalinidade do PET usando dados da literatura. A cristalinidade resultante do processo de cristalização química é mostrada em função da massa molar do PET na Figura 11, observando-se que o aumento da cristalinidade é inversamente proporcional à massa molar.

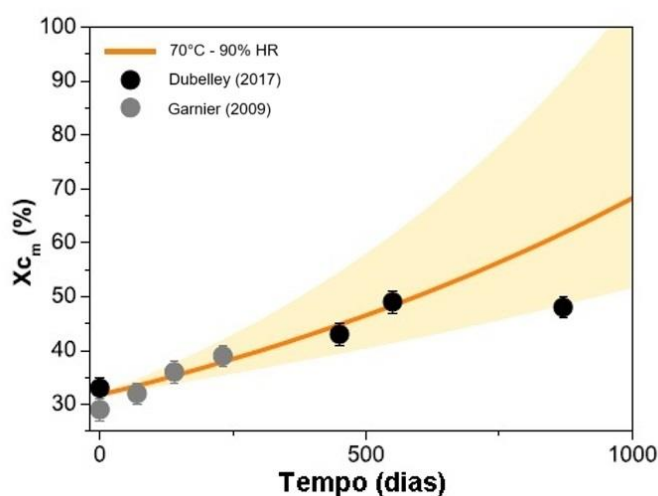
Figura 11 – Correlação da cristalinidade do PET em função da massa molar durante a degradação por hidrólise em diferentes condições



Fonte: Dubelley *et al.*, 2018.

Neste estudo, foram realizadas análises de DSC também para avaliar a cristalinidade do PET na forma de filme envelhecido a 70 °C e 90% de umidade relativa em câmara climática, em três medições distintas de cada amostra. Os resultados foram comparados com dados da literatura e estão apresentados na Figura 12. A quantidade da fase semicristalina foi determinada a partir da integração da área do pico de fusão.

Figura 12 – Curva cinética da hidrólise do PET em função do tempo a 70°C e 90% de umidade relativa



Fonte: Dubelley *et al.*, 2018.

Arhant e colaboradores (2019) avaliaram o impacto da degradação hidrolítica nas propriedades mecânicas do PET, por cromatografia de exclusão por tamanho, calorimetria diferencial por varredura e teste de tração. As amostras de PET foram submetidas a diferentes temperaturas na água, por um período de até 14 dias. Os resultados são apresentados na Tabela 5, e demonstram a influência da temperatura nas propriedades mecânicas nas amostras PET (Dubelley *et al.*, 2018; Arhant *et al.*, 2019; Sang *et al.*, 2020). Fica claro que ocorre diminuição da massa molar (M) e da resistência à tração e aumento da cristalinidade à medida que o PET fica imerso na água à elevada temperatura, o que é compatível com sua degradação.

Tabela 5 – Propriedades do PET na forma de filme após 10 dias em várias temperaturas na água

Temperatura (°C)	Mn (kg/mol)	Cristalinidade (%)	Tensão máx. (MPa)
80	28	34	74
90	22	36	74
100	12	42	50
105	6	47	30
110	≤5	50	≤20

Fonte: Arhant *et al.*, 2019.

Miranda (2014) avaliou fibras de poliéster oriundas de cabos de ancoragem e empregou ensaio mecânicos de tração para avaliação do filamento de PET. Além da caracterização mecânica, a autora caracterizou a fibra por meio de MEV, viscosidade (Mn), densidade, FTIR/ATR, DSC e TGA. Miranda avaliou os cabos de PET com os seguintes tempos de uso em plataforma: fibra virgem (FIV), fibra virgem ensaiado mecanicamente (FEM), fibra com 3,5 anos de uso (F3,5) e fibra com 7 anos de uso (F7,0) (Miranda, 2014). Alguns dados da caracterização do PET obtidos por Miranda foram compilados na Tabela 6, de modo a facilitar a análise dos efeitos do uso do cabo nas propriedades das fibras.

A autora salienta que, dependendo das características de processamento e da matéria-prima, os valores obtidos para alongamento e tenacidade na ruptura das fibras de PET podem sofrer variações, no entanto, os dados obtidos estão compatíveis com os encontrados na literatura.

Segundo Miranda, a degradação conduz a uma diminuição do tamanho das macromoléculas, facilitando o seu empacotamento e, portanto, alterando a cristalinidade. Nos dados de densidade não foi observada uma variação significativa desta propriedade, no entanto, foram detectadas alterações nas propriedades mecânicas, devido à ação mecânica (efeito das marés, estiramento provocado pelos movimentos da plataforma etc.) e o ambiente marinho (temperatura, pH, salinidade).

Tabela 6 – Resultados de caracterizações de filamentos de PET em diferentes condições

Amostras	DSC Xc (%)	Densidade (d _{tex})	Resistência à Tração		
			Força máxima (N)	Alongamento (%)	Tenacidade (cN/tex)
FIV	24,4	10,12±0,32	77,07±1,93	37,67±1,48	76,18±1,90
FEM	26,5	11,03±0,21	74,46±5,65	38,75±1,66	67,52±5,22
F3,5	27,6	10,79±0,58	76,99±2,28	36,24±3,42	71,35±2,12
F7,0	30,0	10,53±0,33	70,82±4,25	34,56±2,02	67,23±4,20

Nota: Tenacidade é a energia requerida para romper a fibra, também é conhecida como energia de ruptura ou trabalho de ruptura.

Fonte: Adaptado de Miranda, 2014.

Sudaia (2015) caracterizou fibras poliméricas empregadas como cabos de ancoragem. As fibras avaliadas foram PET, Kevlar e LCP. As fibras utilizadas como cabo de ancoragem foram submetidas a imersão em diferentes temperaturas, 25°C, 40°C, 60°C, 90°C e 120°C por 365 dias. As fibras foram caracterizadas por TGA, FTIR, DSC e resistência à tração. Sudaia empregou o método de Arrhenius para predição do tempo de vida útil da fibra de PET nas condições empregadas. O autor realizou a predição da vida útil do PET, por meio de ensaios de tração com fibras de PET em diferentes estágios de degradação, os resultados obtidos são expostos na Tabela 7. Assim como outros autores já relataram na literatura, Sudaia também verificou que a hidrólise do PET acima de 100 °C é acelerada (Sudaia, 2015).

A Tabela 7 apresenta alguns resultados obtidos por Sudaia, como a diminuição da resistência da fibra de poliéster por diferentes períodos de imersão em água destilada e temperaturas diferentes. As fibras de poliéster originadas de cabos de ancoragem reduziram a carga de ruptura de 185 N para 161 N e a razão F/F₀ diminuiu para 87%. As fibras de poliéster oriundas de cabos de ancoragem após 99 e 180 dias de imersão, na temperatura de 90 °C, apresentaram desempenho de apenas 25% e 8% de resistência se comparadas à fibra virgem, respectivamente.

A resistência da fibra de poliéster diminuiu significativamente à temperatura de 120 °C, conforme mostra a Tabela 7. A capacidade de carga de ruptura diminuiu de 175 N para 138 N, com F/F₀ de 79% em apenas 4 dias. As fibras de poliéster submetidas à imersão em água, à temperatura de 120 °C, durante 20 dias, apresentaram apenas 10% da capacidade de suportar carga. Sudaia previu, em

seus estudos, o tempo de vida útil da fibra de poliéster sob determinadas condições de uso (Sudaia, 2015).

Tabela 7 – Decréscimo da resistência da fibra de PET em função da temperatura

Decréscimo da resistência da fibra de PET a 90°C					
Dias de Imersão	0	29	99	182	275
Horas	0	696	2376	4368	6600
Carga Ruptura (N)	185,05	161,86	46,81	14,61	-
F/Fo	100%	87%	25%	8%	-
Decréscimo da resistência da fibra de PET a 120°C					
Dias de Imersão	0	4	8,35	14,21	19,27
Horas	0	96	200,4	341,04	462,48
Carga Ruptura (N)	175,46	138,76	79,02	34,89	18,26
F/Fo	100%	79%	45%	20%	10%

Nota: F/Fo= Redução da capacidade de carga.

Fonte: Adaptado de Sudaia, 2015.

Deste modo, fica clara a importância da investigação da resistência das fibras, principalmente à base de PET que compõem os cabos de ancoragem, à exposição de intempéries, principalmente água, calor e esforço mecânico.

2.4 Avaliação de compósitos poliméricos reforçados com fibras: avaliação por ensaio mecânico

De acordo com Zorzanelli, 2017, as propriedades mecânicas são essenciais para avaliar o valor de aplicação prática e as perspectivas de desenvolvimento de materiais. Os ensaios mecânicos aplicados a materiais compósitos são regidos por normas técnicas, tais como a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), ISO (*International Organization for Standardization*) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Estas normas definem as dimensões e a geometria dos corpos de prova, o método de como a carga será aplicada e os critérios de avaliação dos dados obtidos.

Os ensaios mecânicos mais empregados na caracterização dos compósitos são: teste de dureza (ASTM D785 - Rockwell *hardness test*), teste de tração (ASTM D3039 ou ASTM D638), teste de compressão (ASTM D695), teste de flexão de 3 e 4 pontos (ASTM D7264 ou D790), teste de impacto (ASTM D4812- teste Izod) e torção (ASTM E143) (Valença *et al.*, 2015; Meshram *et al.*, 2018; Sarwar *et al.*, 2020).

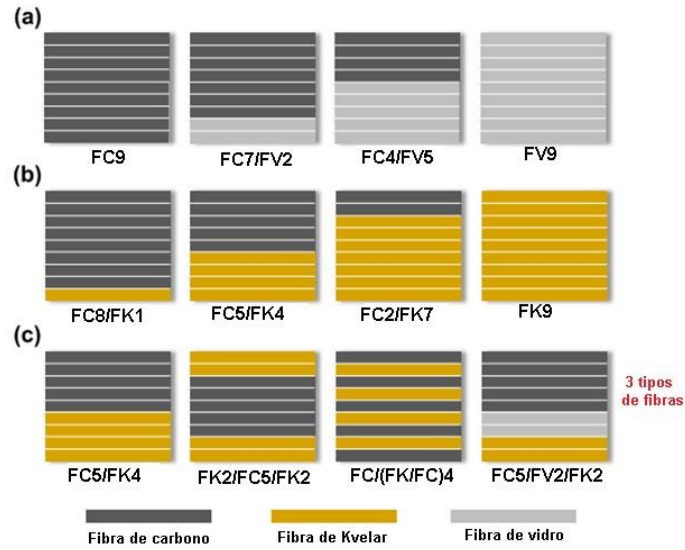
Dentre os ensaios mecânicos mencionados anteriormente, o ensaio de resistência à flexão, é muito empregado na indústria de engenharia e ciência de materiais, devido à sua simplicidade e facilidade de reprodução.

A resistência à flexão é a tensão desenvolvida em um material imediatamente antes do escoamento ou até a ruptura, e podem ser realizados por 3 métodos de acordo com Gama (2017): flexão de 3 pontos, flexão de 4 pontos e o método de engaste.

No presente trabalho a avaliação mecânica para compósitos reforçados por fibras poliméricas pós-industrial se dará pelo método de resistência à flexão de 3 pontos. Por este motivo, serão apresentados apenas resultados da literatura referente ao ensaio de resistência à flexão de 3 pontos.

A incorporação de um tipo fibra ou a combinações delas na matriz polimérica afeta significativamente o seu desempenho mecânico. Jiang e colaboradores (2023) investigaram os efeitos da hibridização e mecanismos interativos de falha de compósitos de polímero reforçado com fibra híbrida carbono-vidro-kevlar sob carga de flexão. As composições dos compósitos fabricados variaram de dupla/multifibra, com diferentes relações híbridas e sequências de empilhamento, conforme esquematizado na Figura 13.

Figura 13 – Diagrama esquemáticos dos compósitos fabricados



Legenda: a) FC/FV PRFH com diferentes relações híbridas. b) FC/FK PRFH com diferentes relações híbridas. c) diferentes sequências de empilhamento e 3 tipos de fibras.

Fonte: Jiang *et al.*, 2023

Os autores aplicaram uma série de ensaios de flexão pela norma ASTM D 7264, avaliando as propriedades de resistência à flexão e o custo-efetividade. Eles ainda avaliaram a propriedade de absorção de energia, um índice de avaliação importante para determinar contribuições da fibra para compósitos obtidos. A energia de absorção na flexão para compósitos é definida como a área da curva carga x deslocamento conforme dado pela equação da Absorção de Energia (AE), equação 1. E a Absorção Específica de Energia (AEE) é descrita como a energia de absorção na flexão por unidade de massa, equação 2 (Jiang *et al.*, 2023).

$$\text{Absorção de energia} = \int_0^s F(x).dx \quad (1)$$

$$\text{Absorção específica de energia} = \int_0^s \frac{F(x).dx}{m} \quad (2)$$

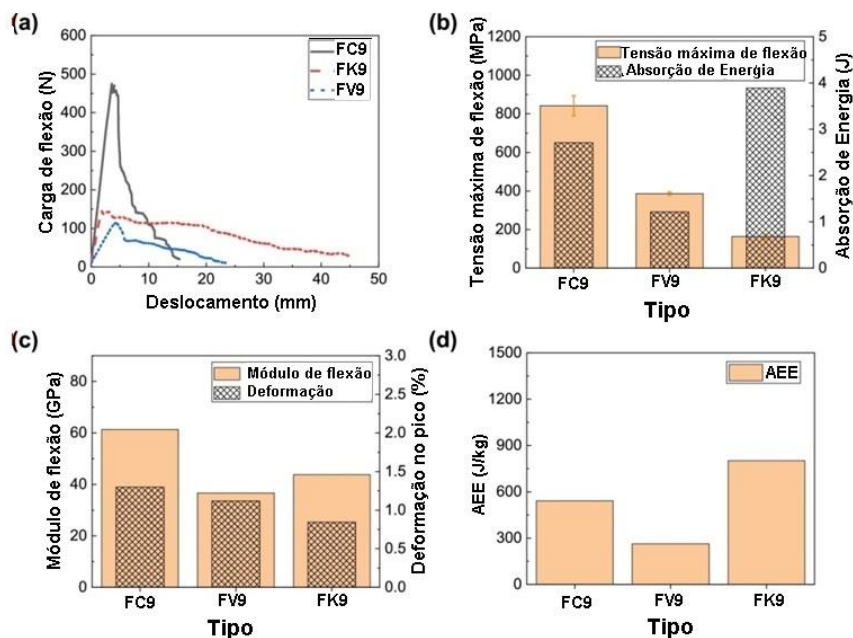
onde $F(x)$ denota a força de flexão e denota o deslocamento à flexão.

Os resultados apresentados pelos autores para compósitos constituídos por apenas um tipo de fibra são comparados na Figura 15. Os compósitos contendo fibra de carbono (FC9) apresentaram a maior resistência à flexão (842,27MPa),

módulo de flexão (61,36MPa) e deformação no pico (1,30%). Em contrapartida, a curva carga x deslocamento da flexão mostra um comportamento frágil de fratura com queda acentuada após o pico de carga, devido à natureza frágil da fibra de carbono. Para os compósitos reforçados com a fibra de kevlar (FK9) com elevada ductilidade e compósitos reforçados com a fibra de vidro (FV9) com baixa ductilidade, a tenacidade à fratura está aparentemente de acordo com o estágio de flexão pós-pico, especialmente para o compósito reforçado com aramida.

Embora a tensão máxima de flexão dos compósitos reforçados com a fibra de kevlar seja menor que a dos compósitos reforçados com fibra de carbono, a alta tenacidade à fratura dos compósitos com fibra de kevlar (FK9) pode contribuir para absorção de energia, que chega a 3,89 J, conforme Figura 14 (b). Os compósitos reforçados com fibras de kevlar podem dissipar mais a energia absorvida do que os compósitos reforçados com fibra de carbono (FC9), devido à falha dúctil da fibra de carbono. Por outro lado, as fibras de kevlar têm maior alongamento, mas menor módulo do que as outras fibras de vidro e carbono (Jiang *et al.*, 2023).

Figura 14 - Comparações das propriedades de resistência à flexão de compósitos laminados com diferentes tipos de fibra



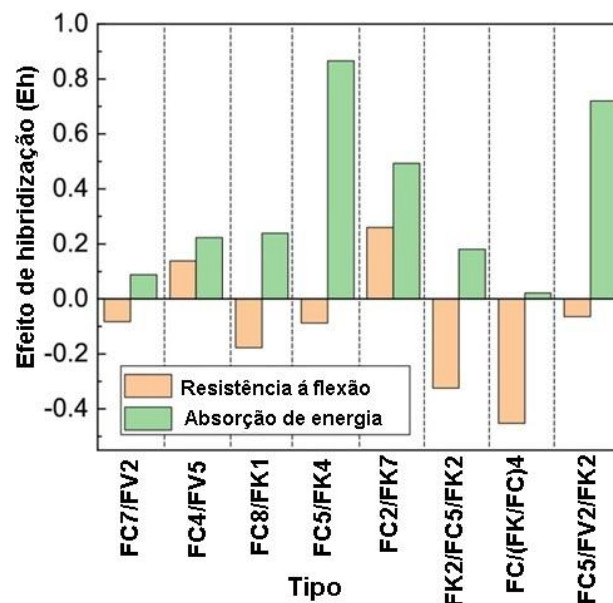
Legenda: (a) Curva de carga-deslocamento na flexão típica. (b) A tensão máxima de flexão e absorção de energia (AE). (c) O módulo de flexão e a deformação no pico. d) Absorção específica de energia (AEE).

Fonte: Jiang *et al.*, 2023.

A tenacidade à fratura dos compósitos reforçados com fibra de vidro (GF9) é relativamente menor que a dos compósitos com fibra de kevlar (KF9), pois a GF9 tem baixa resistência. Devido a isso, tanto a força quanto a energia de absorção dos compósitos GF9 não são superiores às dos outros dois compósitos KF9 e CF9 (Jiang *et al.*, 2023).

Os resultados de Jiang e colaboradores (2023), apresentados para os compósitos reforçados com fibras híbridas, indicaram que, à medida que a razão híbrida de fibra de carbono aumenta, a carga máxima de flexão e o módulo de flexão aumentam. A Figura 15 apresenta o desempenho dos compósitos híbridos com relação às propriedades de resistência à flexão e energia de absorção. Os resultados observados apontam que, para equilibrar as vantagens e desvantagens das fibras FC9, FK9 e FV9, diferentes hibridizações podem ser empregadas para alcançar alta resistência, alta tenacidade e baixo custo com base em diferentes combinações. Vale ressaltar que a presença da fibra polimérica incrementa de forma significativa as propriedades de resistência à flexão.

Figura 15 - Comparação do efeito da hibridização dos compósitos com diferentes configurações em função da resistência à flexão e energia de absorção



Legenda: FC9= compósitos reforçados com fibra de carbono.

FV9= compósitos reforçados com fibra de vidro.

FK9= compósitos reforçados com fibra kevlar.

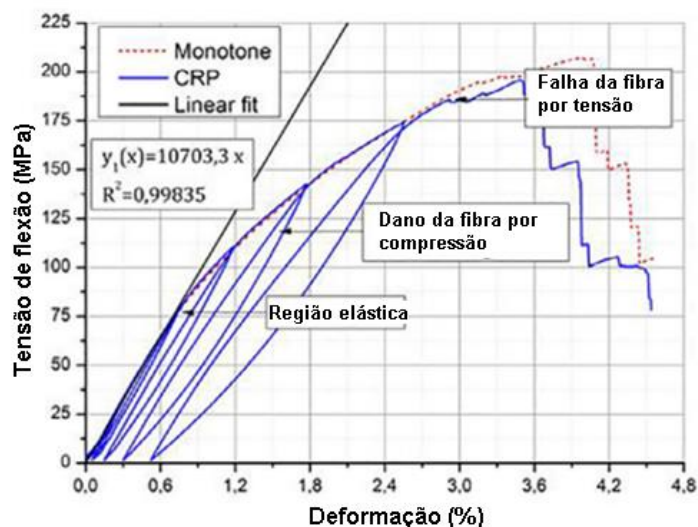
Fonte: Jiang *et al.*, 2023.

Audibert e colaboradores (2018) desenvolveram compósitos laminados híbridos de matriz epóxi reforçados com tecido constituído de fibra de kevlar e fibra de linho. O teste de resistência à flexão dos compósitos laminados, constituído por 8 camadas, foram realizados segundo a norma ISO 14125, com dimensões de corpos de prova 80 mm x 10 mm x 4 mm.

De acordo com o autor, os compósitos produzidos exibiram um comportamento anisotrópico não linear, causado pela não linearidade da deformação plástica das fibras de kevlar e das fibras de linho. Os compósitos híbridos avaliados apresentaram resultados de propriedades mecânicas intermediárias entre as do compósito de linho e do compósito de aramida (Audibert *et al.*, 2018).

A Figura 16 apresenta a curva de tensão versus deformação obtida a partir do ensaio de flexão de 3 pontos. Segundo os autores, três comportamentos cinéticos distintos podem ser observados. Na primeira parte, o compósito apresenta comportamento linear com módulo de flexão de 10 GPa. Surge então uma segunda zona, desde uma deformação de 0,8% até 2,8%, que é caracterizada por deformação irreversível e perda de rigidez. Na etapa final, a curva é caracterizada pela ruptura fina, provocada pela ruptura da fibra tensionada (Audibert *et al.*, 2018).

Figura 16 – Curva de tensão deformação de um compósito de kevlar/linho submetido à flexão de três pontos com uma taxa de deformação de 1 mm/min



Fonte: Adaptado de Audibert *et al.*, 2018.

A orientação da fibra dentro da matriz influencia na resposta mecânica dos materiais compósitos. Sarwar e colaboradores (2020) investigaram as propriedades mecânicas de compósitos híbridos reforçados com fibra de Kevlar/linho em matriz epóxi, utilizando configuração do tipo “estrutura sanduíche” produzida por múltiplas camadas de fibras de kevlar puro e de fibra de linho.

Os compósitos com diferentes orientações de reforços kevlar/linho, cujas características estão apresentadas na Tabela 8, foram produzidos pelo processo *hand layup* (camada por camada manual) e moldagem por compressão. Os compósitos foram avaliados através dos testes mecânicos: dureza (ASTM D785), tensão (ASTM D 3039), compressão (ASTM D 695) e flexão de 3 ponto (ASTM D 7264). O teste de resistência à flexão de 3 pontos de acordo com a norma ASTM D 7264, para compósitos de matriz polimérica foram realizados a temperatura e pressão ambiente. Os corpos de provas produzidos tinham dimensões de 250 mm x 25 mm x 3,5 mm.

Tabela 8 – Composição dos compósitos híbridos em configuração de “estrutura sanduíche”

Identificação	Orientação kevlar	Orientação Flax	Nº de camadas
UD	tecido	0°	16
CP	tecido	0°/90°	16
AP	tecido	+45°/-45°	16
KE	tecido	-	16

Legenda: UD= Unidirecional; CP= cross-ply; AP= angle-ply.

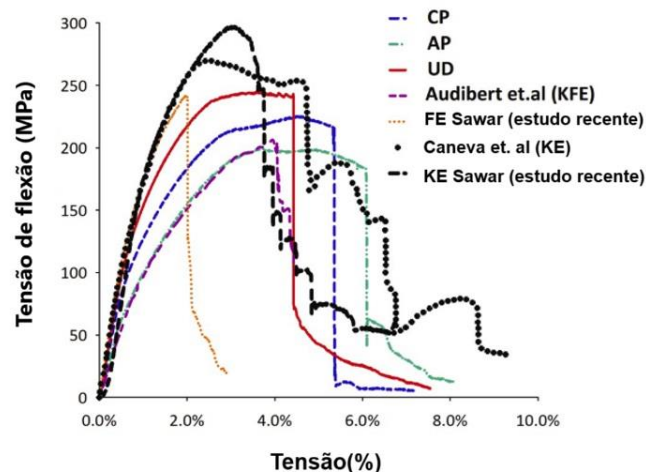
KFE= kevlar/linho/epóxi; FE= linho/epóxi; KE= kevlar/epóxi.

Fonte: Adaptado de (Sarwar *et al.*, 2020).

Os resultados de resistência à flexão dos compósitos produzidos por Sarwar e colaboradores foram comparados com outros materiais compósitos de composição similar encontrados na literatura. O comportamento não linear observado por Audibert e colaboradores (2018) e por outros autores da literatura, foi confirmado por Sarwar e colaboradores (2020), no qual as curvas de tensão x deformação dos compósitos apresentaram comportamentos lineares até cerca de 0,5% de

deformação, após os quais as curvas tinham comportamentos não lineares até a falha, conforme Figura 17.

Figura 17 – Gráfico de resistência à flexão para compósitos reforçados com kevlar/linho de matriz epóxi da literatura



Legenda: KFE= kevlar/linho/epóxi; FE= linho/epóxi; KE= kevlar/epóxi.

Fonte: Sarwar *et al.*, 2020.

Os resultados obtidos por pelos autores indicaram o incremento na performance destes materiais, mediante a hibridização de fibras sintéticas e naturais com diferentes orientações conforme exposto na Tabela 9 (Sarwar *et al.*, 2020).

Tabela 9 – Resultados de testes de resistência à flexão para compósitos com orientação diversificada

Identificação	E_B (GPa)	σ_{UB} (MPa)
UD	19,40 ($\pm$ 0,34)	241,52 ($\pm$ 4,10)
CP	19,15 ($\pm$ 0,47)	220,95 ($\pm$ 3,55)
AP	14,95 ($\pm$ 0,13)	195,46 ($\pm$ 2,81)
KE	21,36 ($\pm$ 1,17)	297,24 ($\pm$ 12,85)
*FE _{Mahboob}	21,93 ($\pm$ 1,82)	236,35 ($\pm$ 14,75)
*KFE _{Audibert}	10	200
*KE _{Caneva}	2,4-4	67-100

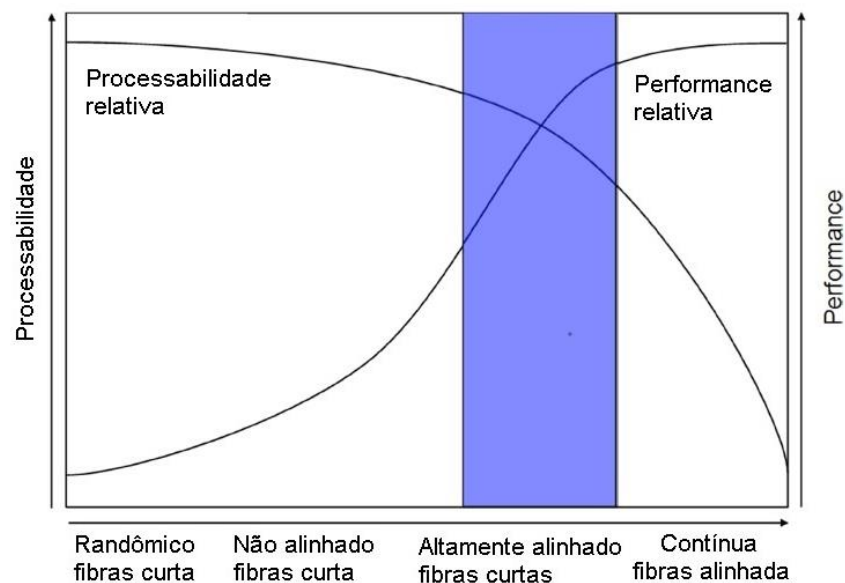
Legenda: E_B = Módulo Elástico de flexão; σ_{UB} =Tensão de flexão.

KFE= kevlar/linho/epóxi; FE= linho/epóxi; KE= kevlar/epóxi. * Outras referências da literatura.

Fonte: Adaptado de Sarwar *et al.*, 2020.

As propriedades mecânicas do material compósito reforçado com fibra dependerão da microestrutura da fibra, como comprimento, orientação e concentração da fibra. A Figura 18 apresenta um “ponto ótimo”, destaque em azul, em que a perda de desempenho é aceitável para ganhos de processabilidade usando fibras altamente alinhadas. As fibras curtas não alinhadas podem oferecer alta processabilidade, no entanto, apresentam desempenho baixo. O trabalho dos autores relata o reforço de fibras de comprimentos variáveis, entre 0,05 -127 mm de comprimento, em materiais compósitos (Such; Ward; Potter, 2014; Gandhi *et al.*, 2020).

Figura 18 – Processabilidade e desempenho de materiais compósitos em função das diferentes orientações e comprimentos de fibras



Fonte: Adaptado de Such; Ward; Potter, 2014.

Swami e Dabade (2021) avaliaram compósitos laminados de matriz epóxi, poliéster isoftálico e estér vinílica reforçados com fibra de vidro nas proporções de resina:fibra de 40:50, 50:50 e 60:40. Os corpos de prova produzidos foram avaliados de acordo com a norma ASTM D790.

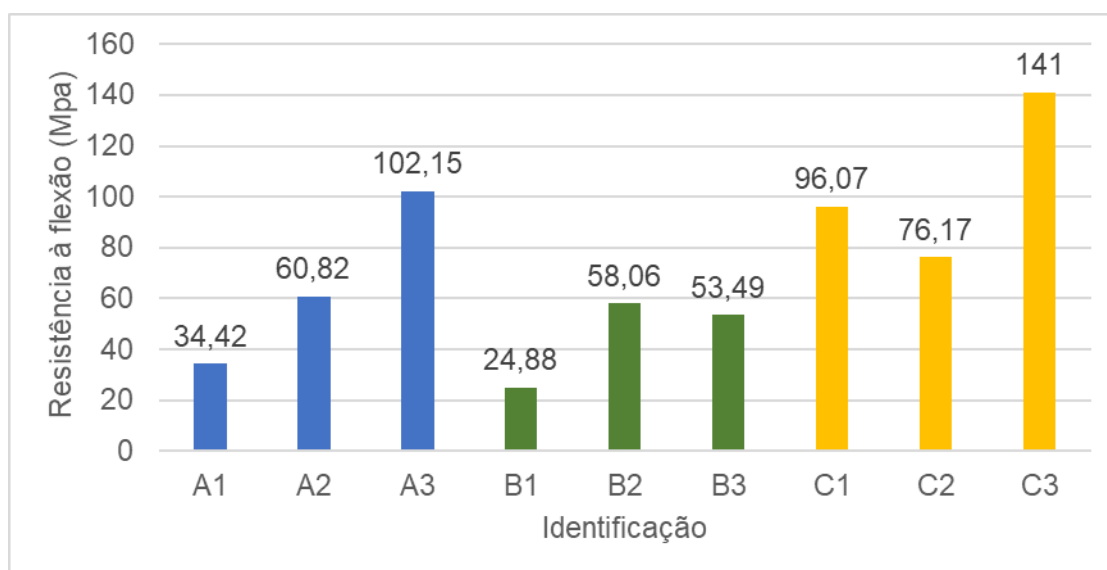
Tabela 10 – Resultado experimental da propriedade de resistência à flexão

Identificação	Resina (%)	Fibra de vidro (%)	Resistencia à flexão (MPa)
A1	Epóxi 60%	40%	34,42
A2	Epóxi 50%	50%	60,82
A3	Epóxi 40%	60%	102,15
B1	Poliéster isoftálica 60%	40%	24,88
B2	Poliéster isoftálica 50%	50%	58,06
B3	Poliéster isoftálica 40%	60%	53,49
C1	éster vinílica 60%	40%	96,07
C2	éster vinílica 50%	50%	76,17
C3	éster vinílica 40%	60%	141

Fonte: Adaptado de Swami; Dabade, 2021.

Os resultados apontaram que, à medida que a concentração da fibra aumenta, a resistência à flexão de todos os compósitos produzidos aumenta também. Sendo, os compósitos constituídos de matriz éster vinílica com 60% de fibra forneceu a maior resistência à flexão, conforme verifica-se na Figura 19 e na Tabela 10 (Swami; Dabade, 2021).

Figura 19 – Resultados de resistência à flexão de 3 pontos para compósitos produzidos com diferentes matrizes termorrígidas e concentração de fibra de vidro



Fonte: Adaptado de Swami; Dabade, 2021.

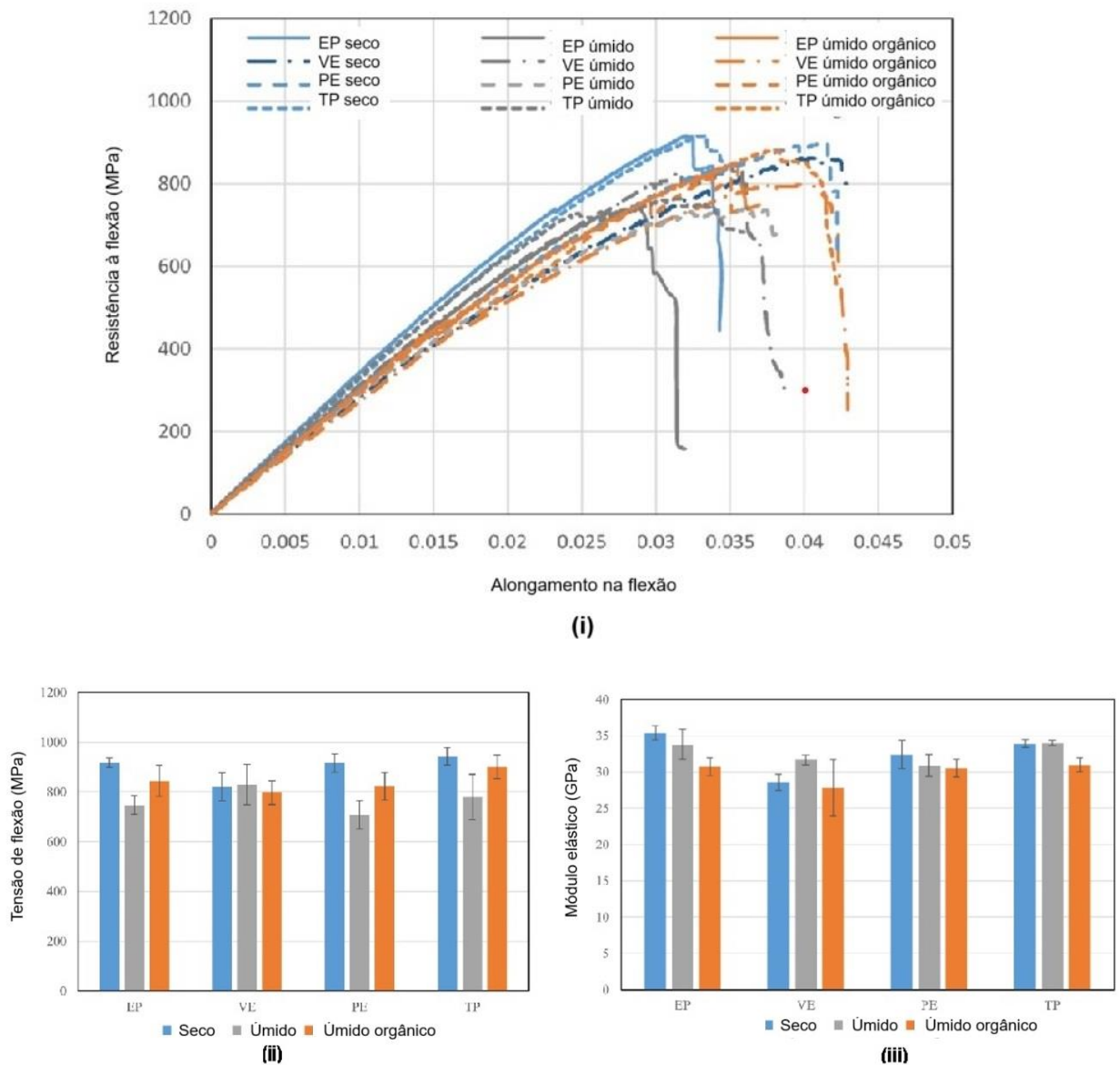
O teste de resistência à flexão é empregado em teste de envelhecimento, para determinação da resistência do material após uso em diferentes ambientes. Gobikannan e colaboradores (2021) avaliaram a resistência flexural de compósitos reforçados com fibra de vidro em ambiente seco e imersos em água por 28 dias a 35°C e em diesel por 7 dias a 23°C, para aplicação de compósitos em ambiente marinho. O estudo se concentrou na avaliação do efeito da água deionizada e do diesel nas propriedades de flexão de sistemas poliméricos reforçados por fibra. As matrizes utilizadas foram a resina termoplástica, a resina epóxi e a resina de poliéster.

Os autores investigaram a influência da resina em diferentes compósitos, produzidos de acordo com a norma ISO 14125, cujos corpos de prova produzidos tinham 100 mm x 15 mm x 3 mm de dimensão. Os resultados para resistência à flexão são apresentados na Figura 22 e indicaram que as resinas utilizadas são comparáveis entre si (na faixa de 916-942 MPa), e os efeitos do condicionamento em ambos os líquidos são semelhantes para cada um dos três materiais.

O estudo dos autores apontou que a água reduz a força flexural em 19%, 23% e 17% para resina epóxi, resina de poliéster e resina termoplástica, respectivamente, enquanto o diesel reduz a força flexural em 8%, 3% e 5% para resina epóxi, poliéster e termoplástico, Figura 20 (Gobikannan *et al.*, 2021). Sendo assim, a água provoca um efeito degradativo maior nos compósitos em relação ao diesel.

Valença e colaboradores (2015) avaliaram compósitos de matriz epóxi reforçados com fibra de kevlar, fibra de vidro e fibra de kevlar/vidro fabricados manualmente com diferentes arranjos. Os compósitos produzidos foram avaliados mecanicamente pelas propriedades de tração, flexão e impacto. Os compósitos com estrutura híbrida de Kevlar/vidro de reforço apresentaram os melhores resultados no que diz respeito à resistência mecânica específica, bem como à tensão de flexão e ao impacto (Valença *et al.*, 2015).

Figura 20 – Curvas de resistência à flexão para compósitos sob condições secas, úmidas e orgânica úmidas



Fonte: Gobikannan *et al.*, 2021.

O estudo de compatibilização de fibras polimérica com cargas minerais foi realizado por Alsaadi e colaboradores (2020) e Zorzanelli (2019). Alsaadi, Erklığ e Abbas (2020) avaliaram o efeito de nanopartículas de argilas nas características mecânicas e vibracionais em compósitos laminados de epóxi reforçados com fibra de aramida e fibra de carbono. Os compósitos foram produzidos de acordo com as normas ASTM D 638 para tensão e ASTM D 790 para flexão. A Tabela 11 apresenta os resultados dos compósitos preparados.

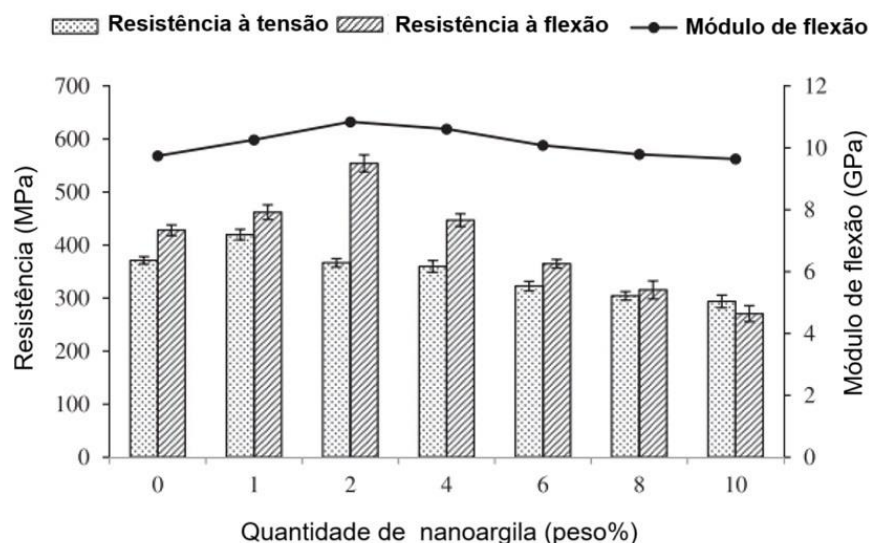
Tabela 11 – Propriedades de tensão e flexão dos compósitos avaliados

Compósito	Nanoargila (%m/m)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência à tensão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de flexão (GPa)
ACFRE	0	3,04 ($\pm$ 0,09)	371 ($\pm$ 7)	442 ($\pm$ 10)	9,74 ($\pm$ 0,41)
ACFRE-NC ₁	1	3,10 ($\pm$ 0,72)	421 ($\pm$ 10)	462 ($\pm$ 14)	10,26 ($\pm$ 0,56)
ACFRE-NC ₂	2	3,22 ($\pm$ 0,75)	366 ($\pm$ 8)	554 ($\pm$ 16)	10,84 ($\pm$ 0,12)
ACFRE-NC ₄	4	3,69 ($\pm$ 0,50)	358 ($\pm$ 11)	447 ($\pm$ 12)	10,61 ($\pm$ 0,62)
ACFRE-NC ₆	6	3,58 ($\pm$ 0,12)	326 ($\pm$ 9)	364 ($\pm$ 8)	10,08 ($\pm$ 0,46)
ACFRE-NC ₈	8	4,15 ($\pm$ 0,43)	319 ($\pm$ 8)	315 ($\pm$ 17)	9,79 ($\pm$ 0,75)
ACFRE-NC ₁₀	10	4,44 ($\pm$ 0,58)	302 ($\pm$ 12)	271 ($\pm$ 15)	9,64 ($\pm$ 0,59)

Fonte: Adaptado de Alsaadi; Erkliğ; Abbas, 2020.

Os resultados apresentados por Alsaadi e colaboradores indicaram o aumento da resistência à tração e flexão para compósitos contendo de 1% a 2% de argila, com incremento de 13,1% e 28,2%, respectivamente, conforme Figura 21 (Alsaadi; Erkliğ; Abbas, 2020).

Figura 21 – Gráfico com resultados de resistência a tensão, resistência à flexão e módulo de flexão *versus* percentagem em peso de nanoargila para compósitos da série ACFRE



Fonte: Alsaadi; Erkliğ; Abbas, 2020.

Em um estudo anterior, Alsaadi e colaboradores (2019) investigaram a influência da hibridização sem a adição de carga mineral, em compósitos reforçados com camadas intercaladas de fibra de carbono/aramida (kevlar) em comparação com compósitos reforçados de fibra de vidro. Avaliando o desempenho dos compósitos nas propriedades de tração, flexão e impacto Charpy. Os compósitos laminados híbridos produzidos apresentaram um aprimoramento nas propriedades mecânicas, ao se substituir algumas camadas de fibra de vidro por camadas de carbono/aramida. Os resultados indicaram que a tensão na ruptura por tração e flexão aumentou cerca de 33,4% e 47,5%, respectivamente, em comparação com o compósito reforçado apenas com fibra de vidro (Alsaadi, 2019).

Zorzanelli, 2019, avaliou compósitos reforçados com fibras de poliéster proveniente do descarte de cabos de ancoragem de plataformas offshore. Além disso, utilizou como matriz polietileno de alta densidade oriundo de fonte renovável (PEAD-Verde). No trabalho da pesquisadora foram analisadas as propriedades mecânicas (tração – tensão no escoamento, deformação no escoamento, tensão na ruptura, deformação na ruptura, módulo de Young), de escoamento (MFI) e térmicas (DSC e TGA). Apesar de não utilizar o ensaio de resistência à flexão, a pesquisa é relevante por utilizar a mesma fibra sintética de cabo de ancoragem pós-industrial utilizada no presente trabalho (Zorzanelli, 2019).

Na produção de materiais compósitos compostos por matriz verde renovável, resíduos de cabos de ancoragem de poliéster e nanoargila, Zorzanelli utilizou três variáveis de processo: teor de fibra de poliéster oriunda de cabo de ancoragem, velocidade de mistura em extrusora e teor de nanoargila.

A tabela 12 apresenta os resultados obtidos em um teste de tração. Zorzanelli demonstrou que a adição de fibras de poliéster aumentou a rigidez do material compósito, conforme demonstrado pelo Módulo de Young. A diminuição da capacidade de alongamento na ruptura está relacionada à diminuição da ductilidade, provavelmente devido à presença das fibras e da nanoargila montmorilonita, o que pode levar à fratura precoce dos materiais.

Tabela 12. Propriedades dos compósitos PEAD-Verde/ PEAD-g-MA/ PET/MMT

	Teor de fibras (%m/m)	Teor de argila (%m/m)	Tensão no escoamento (MPa)	Deformação no escoamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
EXP 1	10	3	18,7 ± 0,4	3,2 ± 0,1	19,23 ± 0,2	22 ± 1	1169 ± 30
EXP 2	0	3	20,9 ± 0,6	4,9 ± 0,3	13,31 ± 0,2	501 ± 0	994 ± 28
EXP 3	10	3	19,0 ± 0,8	3,6 ± 0,4	19,22 ± 0,6	25 ± 2	1139 ± 23
EXP 4	0	3	21,0 ± 0,7	5,0 ± 0,5	13,40 ± 0,4	512 ± 0	1033 ± 29
EXP 5	10	0	19,5 ± 0,5	3,9 ± 0,2	10,87 ± 2,6	37 ± 5	1079 ± 20
EXP 6	0	0	19,0 ± 0,4	4,2 ± 0,2	9,20 ± 0,6	268 ± 84	971 ± 36
EXP 7	10	0	19,8 ± 0,3	4,4 ± 0,2	11,65 ± 0,9	36 ± 6	1080 ± 30
EXP 8	0	0	19,4 ± 0,2	4,3 ± 0,2	12,80 ± 1,2	509 ± 18	899 ± 18
EXP 9	5	1,5	19,8 ± 0,2	4,3 ± 0,1	4,74 ± 0,7	39 ± 2	1113 ± 20
EXP 10	5	1,5	19,7 ± 0,2	4,2 ± 0,2	4,51 ± 0,1	40 ± 6	1102 ± 9

Nota: Neste estudo a velocidade de mistura na extrusora foram avaliadas: Nos experimentos 1, 2, 5 e 6 = 400 rpm; nos experimentos 3, 4, 7 e 8 = 200 rpm, e; nos experimentos 9,10 =300 rpm.

Fonte: Zorzanelli, 2019.

Fica clara a importância dos diferentes parâmetros na obtenção de compósitos reforçados com fibras nas suas propriedades finais, inclusive quanto à resistência à degradação, o que é importante no que concerne ao uso destes materiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para este trabalho, foram selecionadas a resina epóxi e a resina de poliéster isoftálica, tendo em vista os seus amplos espectros de aplicação dentro da indústria de óleo e gás (O&G). Estes materiais foram utilizados para confecção dos corpos de prova compósitos para avaliação de propriedades mecânicas.

3.1.1 Resina Epóxi

O sistema Resina 4008 Epóxi é transparente, tem baixa viscosidade e possui proteção UV, segundo o fabricante. O agente de cura utilizado foi uma amina cicloalifática estabilizada e modificada, que confere à resina estabilidade prolongada de transparência, retardando o aspecto amarelado comum da resina epóxi. As informações relativas às propriedades de cura da resina de acordo com o fabricante são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Informações das propriedades da resina epóxi de acordo com os dados do fabricante Redelease

Descrição	Epóxi
Nome	Epóxi 4008 transparente UV.
Composição resina	Bisfenol A epicloridrina
Agente de cura	Endurecedor epóxi 5000
Composição agente de cura	Amina cicloalifática estabilizada e modificada
Proporção, em peso	100:46 (para 100 g de resina são usados 46 g de endurecedor)
Massa específica, 20 °C, g/cm³	Resina: 1,20 $\pm$ 0,01 agente de cura: 1,005 $\pm$ 0,015
Viscosidade, 20°C, cP	Resina: 500 a 1600 Endurecedor: 60 a 80
Tempo de gel (para 100g a 20°C)	25 a 35 min
Tempo de endurecimento da mistura (100 g em película, 20 °C)	4 a 6 h
Cura total a 20 °C	7 dias

Fonte: Redelease, 2021.

As propriedades mecânicas típicas da resina a partir dos dados do fabricante estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores das propriedades mecânicas da resina de epóxi de acordo com o fabricante Redelease

Teste	Valor	Método de teste
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)(°C)	85-95	ASTM D-648
Força de Compressão, MPa	20,68	ASTM D-6641
Força de Tensão, MPa	21-29	ASTM D-638
Alongamento (%)	3,8	ASTM D-638
Impacto Izod (ft lb/in)	0,2-0,6	ASTM D-256
Dureza Barcol	Mín. 25	ASTM D-2583

Fonte: Redelease, 2021.

3.1.2 Resina de poliéster Isoftálica

A resina de poliéster isoftálica Arazyn 31700 possui média reatividade, baixa viscosidade e resistência química. As informações quanto às propriedades de cura desta resina segundo o fabricante estão mostradas na Tabela 15.

Tabela 15 – Informações das propriedades da resina poliéster isoftálico de acordo com os dados do fabricante

Descrição	Poliéster insaturado
Nome	Resina Arazyn 31700 T-10
Composição resina	Polietileno tereftalato isoftálico insaturado em estireno
Catalisador	Butanox M-50
Composição catalisador	Peróxido metiletilcetona (PMEK)
Proporção, em peso	100:1
Viscosidade, 25 °C, cPS	400
Tempo de manipulação	15 min
Tempo de gel (para 100 g a 25 °C)	10 a 15min
Teor de sólido	56%
Teor de estireno	44%
Tixotropia (25 °C) 2/30 rpm	1,2 min
Pico exotérmico	190°C

Fonte: INEOS, 2020.

As propriedades mecânicas típicas desta resina conforme o fabricante estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 – Valores das propriedades mecânicas da resina de poliéster isoftálica insaturada pura de acordo com o fabricante

Teste	Valor	Método de teste
Resistência à Tração, MPa	46	ASTM D-638
Módulo na Tração, MPa	3200	ASTM D-638
Alongamento, %	1,6	ASTM D-638
Resistência à Flexão, MPa	120	ASTM D-790
Módulo na Flexão, MPa	3700	ASTM D-790
Temperatura de Distorção Térmica, °C	90	ASTM D-648
Dureza Barcol, 2 horas B	35	ASTM D-2583

Fonte: INEOS, 2020.

3.1.3 Fibras de Poliéster pós-industrial (PET pós-industrial)

As fibras de poliéster utilizadas, nomeadas como fibras de poliéster pós-industrial, foram extraídas de um trecho de cabo de ancoragem descomissionado, cedidas pelo Instituto de Macromolécula da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), para serem incorporadas à matriz de resina epóxi e resina de poliéster insaturado. As fibras foram picotadas manualmente em comprimentos em torno de 3 a 0,5 cm.

O cabo apresenta as seguintes especificações: fabricante Lupatech, MBL (Minimum Breaking Load - carga mínima de ruptura) — 1000 toneladas força (tf), composto por 9 subcabos de 12 pernas trançadas, filtro para proteção contra o ingresso de areia e vida marinha e capa trançada para proteção contra a abrasão. Estima-se que o MBL original de cada subcabo seja de aproximadamente 111 tf. As informações sobre o cabo de poliéster de acordo com o fabricante Lupatech são sumarizadas na Tabela 17 e imagens do cabo são apresentadas na Figura 22.

Tabela 17 – Propriedades do cabo de ancoragem de poliéster informado pelo fabricante Lupatech

Propriedades	Valor
Carga na ruptura (N/mm ²)	1050
Módulo de elasticidade (N/mm ²)	9000
Alongamento na ruptura (%)	12,5
Ponto de fusão (°C)	260
Massa específica (g/cm ³)	1,38

Fonte: LUPATECH, 2021.

Figura 22 – Fotos do cabo de ancoragem usados durante sua desconstrução para extração das fibras de poliéster



Fonte: Autora, 2021.

3.1.4 Fibras comerciais

Para fins de comparação (referência) com o desempenho mecânico dos compósitos produzidos com as fibras pós-industrial, foram usadas ainda as fibras comerciais aramida (PPTA) proveniente de bobina, polietileno de alta densidade (PEAD) proveniente de cabo sintético Lankhorst, poliamida (PA 6.6) proveniente de cabo sintético Lankhorst e poliéster (PET) Guaxindao proveniente de bobina.

3.2 Degradação induzida das fibras de poliéster por hidrólise em solução salina

As fibras de poliéster pós-industrial extraídas dos cabos de ancoragem usados aparentavam bom estado de conservação. Sendo assim, essas fibras foram submetidas a um processo degradativo induzido por imersão em solução aquosa salina sob aquecimento. A ideia era provocar a degradação das fibras, produzindo fibras com estado de degradação mais avançado, de forma a comparar as características dos compósitos obtidos com a fibra pós-industrial recém extraída e após degradação, verificando se compósitos com fibras pós consumo seriam viáveis, em termos de desempenho mecânico, mesmo com fibras em estado mais avançado de degradação.

As fibras obtidas por desconstrução do cabo descomissionado foram submetidas ao processo de ataque em meio salino a 25°C e 90°C, por imersão em solução de cloreto de sódio 1 mol. L⁻¹ (pH=6) por até 50 dias. A escolha das temperaturas foi baseada nos estudos realizados por Sudaia (2014), Pirzadeh (2007) e Mohammadi (2020).

A imersão em temperatura ambiente (25°C) foi realizada como referência para se observar apenas a possível degradação das fibras por agentes químicos sem a influência da temperatura. O processo de imersão a temperaturas mais elevadas (90°) para fins de aceleração do processo de degradação desejado foi baseado na norma ISO 11346 (método de Arrhenius). A maior parte dos polímeros são passíveis de degradação em contato com fluidos agressivos como ácidos, bases, solventes orgânicos e hidrocarbonetos, ou quando expostos por longos períodos a elevadas temperaturas a cenários específicos e desafiadores do ponto de vista de compatibilidade; (Mancini; Zanin, 2002; Pirzadeh; Zadhoush; Haghighat, Myang, 2007; Sudaia, 2015; Mohammadi *et al.*, 2020).

As fibras foram inspecionadas visualmente, sendo realizados registros fotográficos. As fibras selecionadas para imersão foram trançadas manualmente e pesadas para facilitar a acomodação nos frascos de 300 mL.

Durante o processo de degradação, a solução salina era renovada a cada 7 dias até completar-se o período total de 50 dias. A Figura 23 mostra os frascos nos quais as fibras pós-industriais foram submetidas ao tratamento químico.

Figura 23 – Imagens das fibras durante processo de degradação em meio salino



Fonte: Autora, 2023.

3.3 Caracterização térmica, físico-química e mecânica das fibras

3.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada para determinação das transições térmicas existentes nos compósitos e nas fibras pós-industrial e degradadas. Deste modo, as aplicações do DSC mais gerais são para determinação de: transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), calor específico e calor de fusão. Neste estudo os materiais serão avaliados pelas temperaturas de fusão cristalina (T_m), de cristalização (T_c) e cristalinidade. A determinação da cristalinidade será utilizada para identificar ocorrência de alteração nas propriedades das fibras de poliéster. Não foi avaliada a transição vítrea (T_g) devido à limitação do equipamento DSC utilizado. O método utilizado foi baseado na norma ASTM D3418-21.

A condição de análise foi:

1º aquecimento: 30°C a 300°C com taxa de 10°C/min, atmosfera N₂;

Resfriamento: 300°C a 30°C com taxa de 10°C/min, atmosfera N₂;

2º aquecimento: 30°C a 300°C com taxa de 10°C/min, atmosfera N₂.

O equipamento utilizado nas análises foi o DSC da marca TA Q2000 V.24.11, build 124.

3.3.2 Índice de fluidez

As fibras pós-industrial e degradada foram analisadas usando o equipamento DYNISCO, modelo LMI 4000, segunda a norma ASTM-D1238-13, utilizando a temperatura de 285 °C e massa de 2,16 Kg. A temperatura do teste foi baseada no trabalho de Sanches (2005), que avaliou as propriedades de vários tipos de poliésteres. A análise consiste em mensurar o índice de fluidez do material, utilizando um barril aquecido com um pistão que é acionado por um peso padrão e com isso faz com que o polímero flua por um capilar padrão.

O Índice de Fluidez (do inglês, Melt Flow Index - MFI) é utilizado para determinar indiretamente a massa molar do polímero, sabendo-se que a massa molar é inversamente proporcional à viscosidade da massa, ou seja, quanto maior a fluidez, mais o polímero flui nas condições de teste e menor é a massa molar.

O valor de índice de fluidez obtido é dado com relação à massa que flui pelo capilar relativa a 10 minutos, sendo a unidade dada em g/10 minutos (Rocha; Coutinho; Balke, 1994; Manrich, 2005).

3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H

A ressonância magnética nuclear (RMN) oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do isótopo estudado. Vários núcleos podem ser estudados pelas técnicas de RMN, mas os mais utilizados são hidrogênio e carbono. A técnica de RMN de ^1H foi utilizada para a determinação de massa molar das fibras antes e após degradação. O RMN é uma técnica absoluta, sendo uma vantagem quando comparados a outros métodos de determinação de massa molar de polímeros, como a cromatografia de permeação em gel (Lima *et al.*, 2010; Izunobi; Higginbotham, 2011; Lende; Bhattacharjee; Tan, 2021; Nelson; Ward, 2023).

As amostras de poliésteres foram analisadas em equipamento de RMN, marca Bruker NEO 500, de campo magnético 11,75 Tesla. O espectro de RMN de ^1H foi adquirido nas seguintes condições experimentais:

Temperatura de 50°C

Intervalo entre pulsos: 5,0 s

Frequência: 500,18 MHz

Número de transientes: 256

Janela espectral: 15,0 kHz

Sequência de pulsos: zg

Tempo de aquisição: 2,6s

Processamento Line broadening: 0,3 Hz

Pulso: 90°

3.3.4 Caracterização mecânica

As fibras conforme recebidas (pós-industrial), degradadas e outras fibras comerciais foram caracterizadas sob tração em uma máquina de ensaios mecânicos Instron, mostrada na Figura 24, de acordo com a norma ASTM D885. O comprimento dos multifilamentos das amostras foram sempre que possível mantido entre 400 e 500 m, com uma velocidade de deslocamento de 250 mm/min e 60 torções por minuto (rpm). Foram adquiridos resultados de resistência à tração e alongamento na ruptura.

Figura 24 – Máquina de ensaio universal para avaliação de fibras



Fonte: Autora.

É importante ressaltar que as fibras expostas à solução aquosa de NaCl tinham comprimento significativamente reduzido em relação às demais e, portanto, para que os resultados fossem comparáveis, um estudo de influência deste parâmetro nas propriedades de resistência e alongamento foi realizado e é apresentado no Apêndice A.

Além das fibras pós-industrial, foram avaliadas por tração as fibras comerciais: aramida (PPTA), polietileno de alta densidade (PEAD), nylon (PA 6.6) e poliéster (PET). Importante ressaltar que a fibra de PEAD foi extraída do trecho de cabo de ancoragem da Lankhorst, porém sua construção tinha como unidade básica o PSA (produto semiacabado) e não multifilamento como as demais fibras analisadas), sendo necessária uma desconstrução manual de PSA para multifilamento. A Figura 25 mostra todas as fibras comerciais utilizadas neste trabalho.

Figura 25 – Fibras comerciais utilizadas para teste de tração pela norma ASTM E 885



Fonte: Autora, 2024.

3.4 Produção e caracterização físico-química e mecânica dos compósitos

Os compósitos avaliados foram produzidos variando-se alguns parâmetros, quais sejam: (i) tipo de resina (epóxi ou poliéster); (ii) tipo de fibra (PET pós-industrial, PET pós-industrial imerso em NaCl, PET GUXIANDAO, Aramida DuPont, poliamida Lankhorst e PEAD Lankhorst); (iii) tamanho da fibra picotada (3 ou 0,5 cm); (iv) %mássica de fibra em relação à resina (0, 20, 30, 40 e 50%), dependendo do planejamento de experimentos adotado em cada etapa, dentro das limitações de materiais disponíveis para a preparação dos corpos de prova.

Na fase inicial, os compósitos com as fibras PET pós-industrial com tamanho de 3 cm foram obtidos com as duas resinas (epóxi ou poliéster) e diferentes teores de fibra (0, 20, 30, 40 e 50%), para investigação da influência do teor de fibra e natureza da resina da matriz no desempenho mecânico dos compósitos.

Na segunda fase, para os compósitos com as fibras PET pós-industrial degradadas em ambiente salino a 90 °C por 50 dias (simulando fibras com estágio de degradação mais avançado) foram produzidos corpos de prova apenas com a percentagem de 20% para ambas as resinas (epóxi e poliéster), com base nos resultados da Fase 1 e dada a limitação de material.

Na terceira fase, o PET virgem e o PET pós-industrial foram comparados considerando-se matrizes de epóxi e poliéster, além de diferentes tamanhos de fibra (0,5 ou 3cm),

Por fim, na quarta fase, para o PET pós consumo e para as fibras comerciais, fixando-se 20% de teor de fibra e matriz epóxi, avaliou-se o efeito do tamanho de fibra incorporado à matriz polimérica epóxi (0,5 ou 3cm), sendo os resultados com as fibras com 3cm de comprimento usadas como referência para fins de comparação com os resultados obtidos nas fases anteriores.

Importante ressaltar que as fases supracitadas foram assim divididas com base na disponibilidade dos materiais (fibra e resina) para confecção dos grupos de interesse. A Tabela 18 mostra as identificações (códigos) destes compósitos, de forma associada com os respectivos níveis dos fatores de entrada adotados para o planejamento experimental. De modo geral os compósitos foram nomeados como: (i) o prefixo CEP é o compósito com epóxi e CPO com poliéster, (ii) seguido da

percentagem mássica da fibra, (iii) seguido do nome da fibra, sendo que o PET pós-industrial é PET0, o PET pós-industrial imerso em solução salina é PET1 e o PET comercial é nomeado apenas PET, (iv) e por último o tamanho da fibra. Por exemplo, o compósito CEP-20PET-0,5 é o compósito produzido com poliéster e 20% de fibra PET GUAXINDAO com 0,5 cm.

Tabela 18 – Composição dos compósitos para caracterização mecânica

Fase	Identificação	resina	Condição das Fibras	% Fibra
	CEP	Epóxi	-	0%
1	CEP-20PET0-3	Epóxi	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	20%
1	CEP-30PET0-3	Epóxi	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	30%
1	CEP-40PET0-3	Epóxi	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	40%
1	CEP-50PET0-3	Epóxi	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	50%
	CPO	Poliéster	-	0%
1	CPO-20PET0-3	Poliéster	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	20%
1	CPO-30PET0-3	Poliéster	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	30%
1	CPO-40PET0-3	Poliéster	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	40%
1	CPO-50PET0-3	Poliéster	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	50%
2	CEP-20PET0-3	Epóxi	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	20%
2	CPO-20PET0-3	Poliéster	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	
2	CEP-20PET1-3	Epóxi	Fibra PET pós-industrial imersa em NaCl a 90 °C por 50 dias com 3 cm	20%
2	CPO-20PET1-3	Poliéster	Fibra PET pós-industrial imersa em NaCl a 90 °C por 50 dias com 3 cm	20%
3	CEP-20PET0-3	Epóxi	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	20%
3	CEP-20PET0-0,5	Epóxi	Fibra PET pós-industrial com 0,5 cm	20%
3	CPO-20PET0-3	Poliéster	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	20%
3	CPO-20PET0-0,5	Poliéster	Fibra PET pós-industrial com 0,5 cm	20%
3	CEP-20PET-3	Epóxi	Fibra de poliéster Guxiandao com 3 cm	20%
3	CEP-20PET-0,5	Epóxi	Fibra de poliéster Guxiandao com 0,5 cm	20%
3	CPO-20PET-3	Poliéster	Fibra de poliéster Guxiandao com 3 cm	20%
3	CPO-20PET-0,5	Poliéster	Fibra de poliéster Guxiandao com 0,5 cm	20%
4	CEP-20PET0-3	Epóxi	Fibra PET pós-industrial com 3 cm	20%
4	CEP-20PET0-0,5	Epóxi	Fibra PET pós-industrial com 0,5 cm	20%
4	CEP-20PET-3	Epóxi	Fibra de poliéster Guxiandao com 3 cm	20%
4	CEP-20PET-0,5	Epóxi	Fibra de poliéster Guxiandao com 0,5 cm	20%
4	CEP-20ARA-3	Epóxi	Fibra de aramida com 3 cm	20%
4	CEP-20ARA-0,5	Epóxi	Fibra de aramida com 0,5 cm	20%
4	CEP-20PA-3	Epóxi	Fibra de poliamida Lankhorst com 3 cm	20%
4	CEP-20PA-0,5	Epóxi	Fibra de poliamida Lankhorst com 0,5 cm	20%
4	CEP-20PE-3	Epóxi	Fibra de PEAD com 3 cm	20%
4	CEP-20PE-0,5	Epóxi	Fibra de PEAD com 0,5 cm	20%

Fonte: Autora, 2023.

Para a produção dos compósitos, as fibras foram picotadas no comprimento de aproximadamente 3 ou 0,5 centímetros e previamente secas em estufa a 80 °C sob vácuo por um dia, para remoção de umidade.

Posteriormente, as fibras foram prensadas a 100 °C, com auxílio de placa de aquecimento e duas placas metálicas revestidas com papel alumínio e uma massa de aproximadamente 5 kg, para acomodação no molde. O aspecto da fibra após processo de prensagem está mostrado na Figura 26.

Figura 26 – Fibra de cabos de ancoragem prensada e seca para produção de compósitos

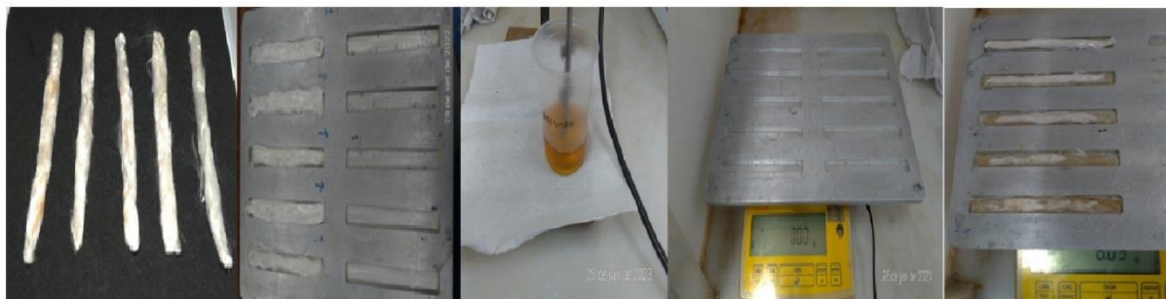


Fonte: Autora, 2023.

Após prensagem, as fibras foram acomodadas no molde que estava tarado sobre uma balança de duas casas decimais, em que já continha uma quantidade calculada de resina. Por estarem bem secas, as fibras absorviam rapidamente a resina. Com auxílio de um rolinho ou espátula as fibras foram levemente pressionadas para absorção do restante da resina e para saída de possíveis bolhas. Em seguida, o molde era coberto por uma placa, mostrado na Figura 27, e pressionado com um peso de 3,7 kg.

O preparo da resina de epóxi foi realizado de acordo com as recomendações do fabricante na proporção resina/endurecedor 100:46, utilizando um agitador mecânico na velocidade de 200 rpm por 10 min. Na preparação do compósito de resina de poliéster isoftálico adicionou-se a 0,7% m/m do catalisador butanox M-50. O fabricante da Redelease indica o teor de 1% m/m do catalisador butanox M-50, permitindo trabalhar com a resina por 12 minutos. Reduzindo a quantidade de catalisador para 0,7% m/m, o tempo de trabalho com a resina aumentou para aproximadamente 20 minutos.

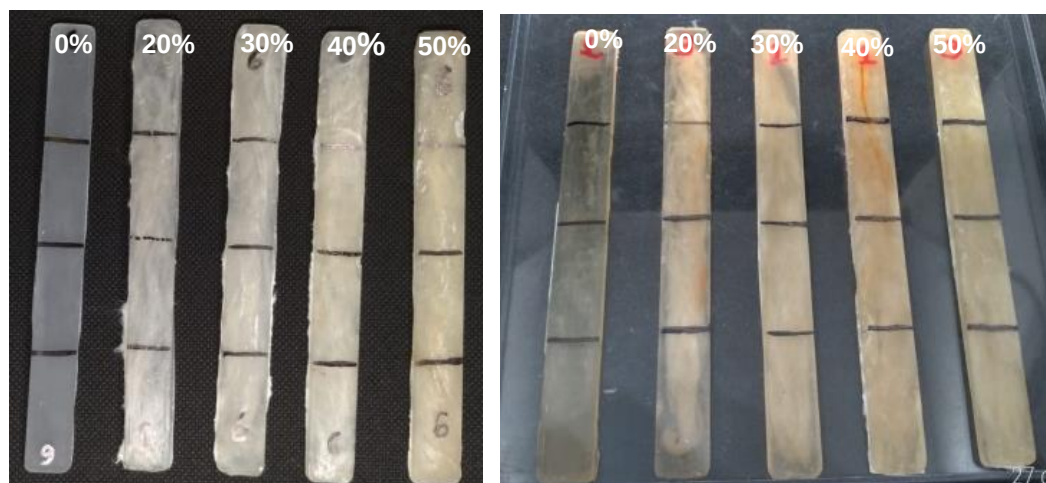
Figura 27– Imagens do processo de construção de compósitos de epóxi e poliéster



Fonte: Autora, 2023

Os compósitos produzidos foram pesados e suas dimensões foram conferidas com o auxílio de paquímetro digital Mitutoyo. O aspecto dos compósitos de matriz epóxi e matriz poliéster insaturados com diferentes teores de fibras pós-industrial 0%, 20%, 30%, 40% e 50% estão mostrados na Figura 28.

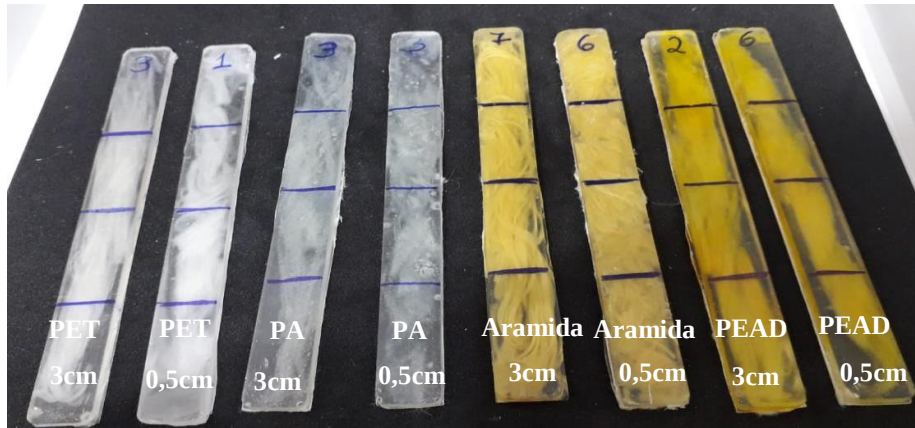
Figura 28 – Compósitos produzidos com matriz epóxi (esquerda) e matriz poliéster (direita) com diferentes concentrações de fibra oriunda de cabos de ancoragem pós-industrial



Fonte: Autora, 2023.

Os compósitos reforçados com 20% de fibras comerciais virgens foram obtidos após corte das mesmas no comprimento de 3 cm e 0,5 cm e estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Compósitos de matriz epóxi reforçados com 20% de fibras comerciais



Fonte: Autora, 2023.

3.5 Caracterização físico-química e mecânica dos compósitos

3.5.1 Ensaio mecânico de resistência à flexão a 3 pontos dos compósitos

O teste de resistência à flexão de acordo com a ASTM D790 mede a força requerida para fletir um material sob a carga de três pontos. As informações mais importantes obtidas neste teste são a resistência e deformação diante de uma carga de flexão, além da rigidez à flexão do compósito. Na ciência dos materiais compósitos, ensaios que induzam cargas de flexão são importantes no sentido que induzem cisalhamento fibra-resina ao longo da espessura, sendo relacionado à qualidade e resistência do compósito produzido, o que é importante para abrir possibilidades de uso dos mesmos.

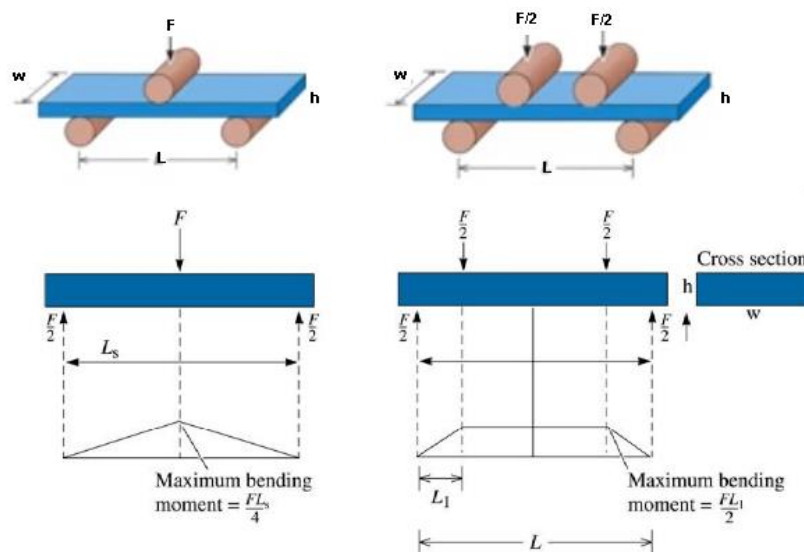
Para realização do teste de resistência à flexão, diferentes parâmetros são necessários, sendo estes: ponto de apoio, velocidade de carregamento e deflexão máxima. As dimensões dos corpos de prova variam de acordo com a norma utilizada. A norma ISO 14125 prevê diferentes dimensões de corpos de prova, para diversas orientação e característica da fibra. No entanto a ASTM D790 e ASTM E 855 determinam as dimensões dos corpos de prova de acordo com o tipo de material produzido.

A Figura 30 ilustra de forma representativa o ensaio de flexão de 3 e 4 pontos. As principais propriedades obtidas do ensaio de flexão de 3 pontos são: tensão na ruptura em flexão (equação 3) e módulo de elasticidade em flexão (equação 4). Os resultados podem oscilar com a temperatura, velocidade de aplicação da carga, defeitos e geometria da seção (Gama, 2017).

$$\text{Resistência à flexão} = \frac{2FL}{2bd^2} \quad (3)$$

$$\text{Módulo de flexão} = \frac{mL^3}{4bd^3} \quad (4)$$

Figura 30 - Representação do ensaio de resistência a flexão de 3 pontos (esquerda) e de 4 pontos (direita)



Fonte: Adaptado de Ruchert, 2024.

No ensaio de flexão de 3 pontos, a carga é aplicada em três pontos de apoio no corpo de prova, gerando um momento fletor, que é o local onde o material apresenta maior curvatura, representado pelo ponto F na Figura 30 à esquerda, localizado no centro do corpo de prova. No ensaio de flexão de 4 pontos, a carga é aplicada em quatro pontos de apoio no corpo de prova, gerando uma distribuição mais uniforme dos esforços, o que permite avaliar a capacidade de suportar carga em diferentes pontos do corpo de prova. O método de flexão de 4 pontos é indicado

para materiais que tenham defeitos e irregularidades nos pontos de apoio, fornecendo desta maneira resultados mais confiáveis. O terceiro e menos conhecido é o método de engaste, que consiste em engastar uma das extremidades do material e aplicar uma tensão na ponta oposta ao engaste (Gama, 2017).

Para este trabalho, serão utilizadas as dimensões 127 mm x 12,7 mm x 3,2mm que está prevista na ASTM D 790 para materiais moldados, tanto para termoplástico quanto para termofixo. A distância de separação dos apoios/profundidade do corpo de prova utilizada foi de 16:1.

3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um tipo de técnica em que um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, interagindo com a matéria, gerando diferentes tipos de sinais que podem oferecer informações sobre a morfologia e composição química do material.

O objetivo desta análise foi verificar a dispersão e adesão das fibras de poliéster oriundas de cabos de ancoragem na matriz epóxi e na matriz poliéster por análise dos compósitos produzidos para ensaio mecânico de resistência à flexão. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, presas em um suporte com auxílio de fita carbono e a superfície da fratura foi submetida ao recobrimento metálico com ouro. As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura, Hitachi TM-3000 sob baixo vácuo. As imagens obtidas foram aumentadas x20 para os materiais compósitos e x1000 para as fibras. Esta análise foi realizada na Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Vale ressaltar que a microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para observar o aspecto das fibras submetidas a processo de degradação induzida em laboratório de forma a verificar se houve alteração no aspecto superficial de fibra que fosse capaz de promover um aumento de rugosidade, potencialmente benéfico para o processo de adesão fibra-matriz.

3.6 Fluxograma dos experimentos realizados

Os fluxogramas indicando de forma esquemática toda metodologia utilizada para caracterização das fibras, produção dos compósitos e caracterização dos compósitos estão apresentadas na Figura 31 e Figura 32, de forma a facilitar a compreensão do trabalho realizado.

Figura 31 – Fluxograma do processo de caracterização da fibra e dos compósitos produzidos com o PET pós-industrial

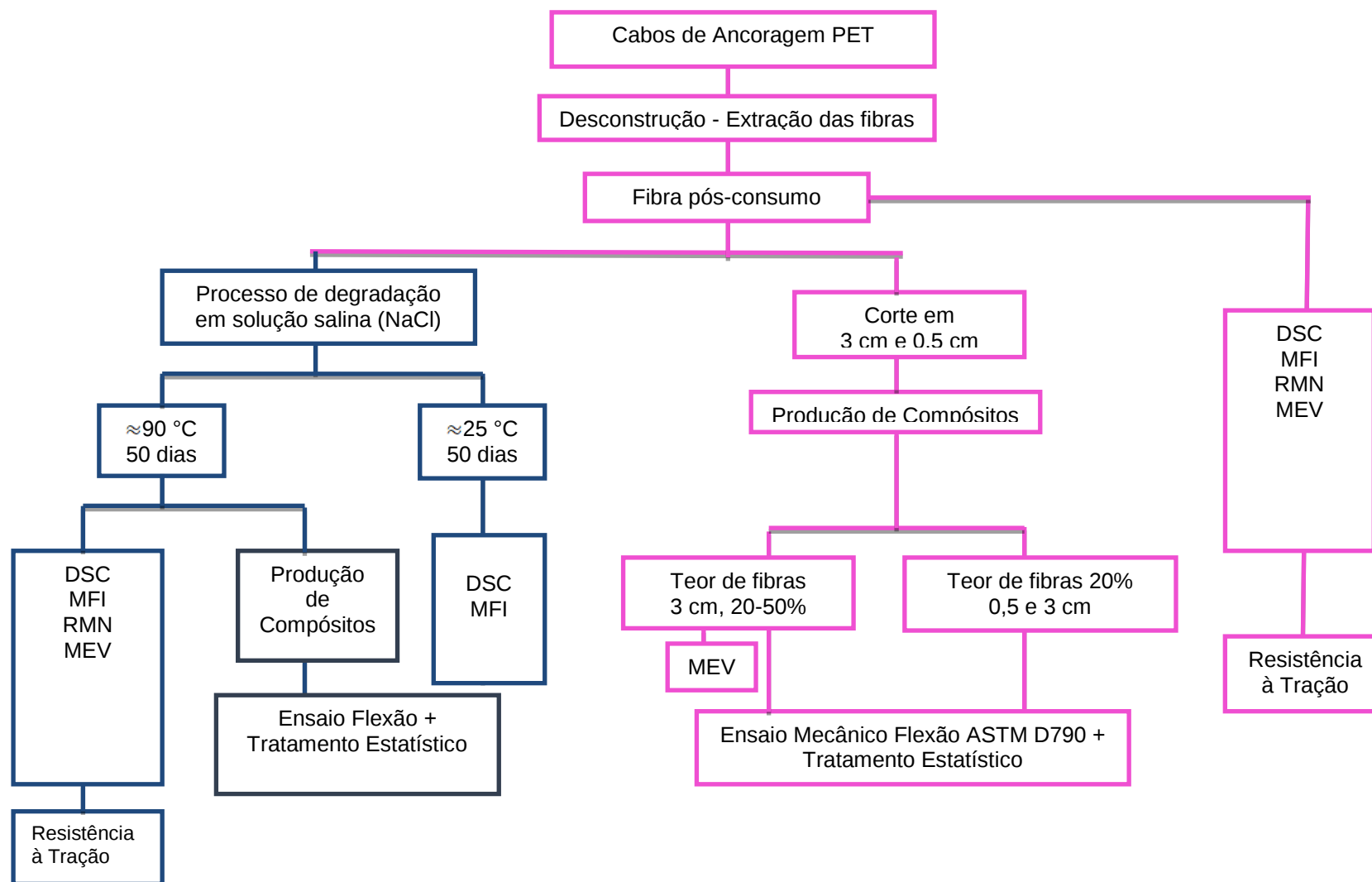
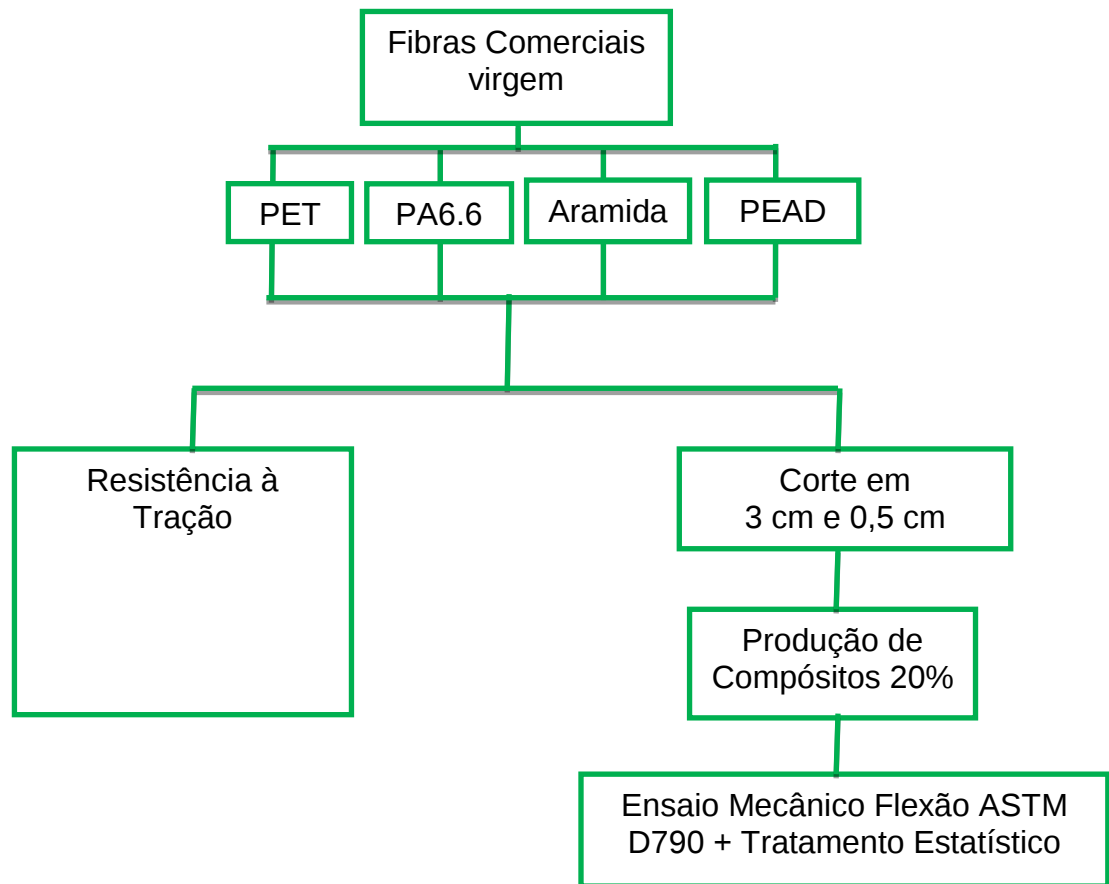


Figura 32 – Fluxograma do processo de caracterização da fibra e dos compósitos produzidos com as fibras comerciais



Fonte: Autora, 2024.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Avaliação das fibras de poliéster pós-industrial antes e após imersão em solução salina e das fibras comerciais

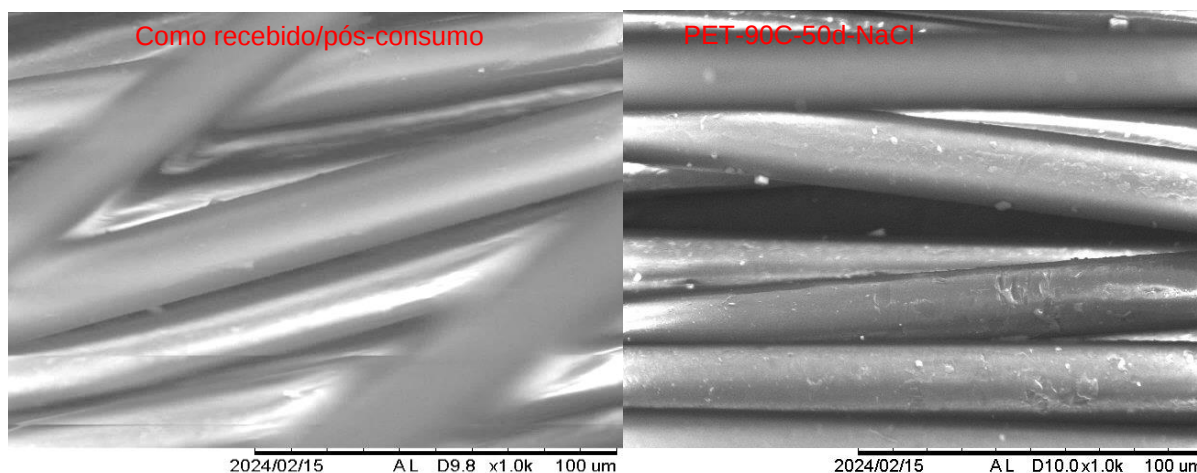
A investigação da degradação das fibras de poliéster pós-industrial após imersão em meio salino de NaCl 1 mol/L a 25 °C e 90 °C foi realizada utilizando-se análises antes e após a imersão por até 50 dias pelas técnicas de DSC, RMN ^1H , MFI e tração. Os resultados são apresentados separadamente por técnica para facilitar a discussão.

4.1.1 Caracterização por MEV

Os aspectos das fibras antes e após imersão por 50 dias em solução salina a 90 °C podem ser verificados por MEV na Figura 33.

A partir do MEV realizado, não foi possível observar qualquer aumento notável de rugosidade na superfície das fibras submetidas a tratamento químico (degradação acelerada - imersão a 90°C em solução salina por 50 dias) em comparação às fibras originais pós-industrial. Apenas podem ser observados pontos brancos na imagem da direita da Figura 33 que possivelmente são cristais de sal decorrentes da solução salina à qual a fibra foi exposta.

Figura 33 – Imagens de MEV das fibras de PET pós-industrial antes e após imersão a 90°C em solução salina por 50 dias



Fonte: Autora, 2023.

4.1.1 Caracterização por DSC

A análise de calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para avaliar a possibilidade de processos de degradação das fibras de poliéster após imersão em meio salino através do aumento da cristalinidade das fibras. A degradação do polímero reduz o tamanho de suas cadeias e, como consequência, observa-se uma tendência à organização, evidenciando maior cristalinidade.

Os resultados numéricos obtidos a partir das curvas de DSC para as fibras de poliéster pós-industrial e submetidas à imersão em solução salina 1 mol. L⁻¹, durante 50 dias tanto a 25 °C quanto a 90 °C estão expostas na Tabela 18.

O grau de cristalinidade dos polímeros foi calculado usando-se a seguinte equação 5:

$$FC = \frac{\Delta H_{f \text{ polímero}}}{\Delta H_{o \text{ polímero}}} \times 100\% \quad (5)$$

Onde

FC = fração cristalina do polímero

ΔH_f = entalpia de fusão cristalina (a partir da área do pico)

ΔH_o = entalpia padrão do polímero 100% cristalino, cujo valor é aproximadamente 140 J.g⁻¹ (Venkatachalam *et al.*, 2012; Miranda, 2014; Sudaia, 2015).

Os resultados indicam a ocorrência de alteração das propriedades térmicas das fibras tanto em temperatura ambiente (25 °C) quanto à temperatura elevada (90 °C), sendo pronunciadamente mais notável na temperatura mais alta, visto que os valores do grau de cristalinidade foram maiores nesta condição, como mostra a Tabela 19.

Sendo assim, o aumento do grau de cristalinidade aponta para a ocorrência de provável processo de degradação da fibra sob ação da solução de NaCl, sendo mais evidente em 90 °C, como esperado. Os resultados obtidos para o ensaio de DSC estão de acordo com os dados da literatura (Arhant *et al.*, 2019; Sang *et al.*, 2020; Sudaia, 2015).

Tabela 19 – Resultados das curvas de DSC para as fibras como recebido e fibras degradadas quimicamente por 50 dias

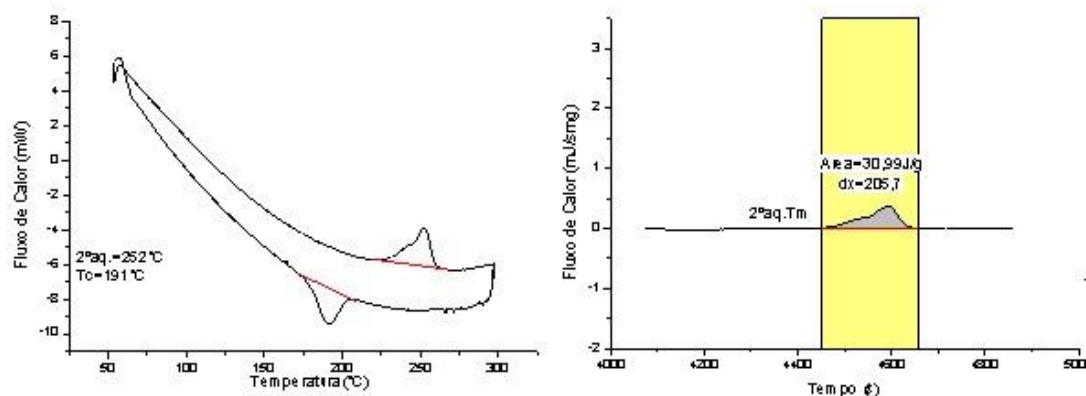
Fibras	2ºaq.Tm (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	FC (%)
PET-pós-industrial	252	30,99	22,14
PET-25C-50D-NaCl	248	40,44	28,88
PET-90C-50D-NaCl	248/255	50,69	36,20

Nota: Os valores de Tm 248°C e 255°C são referentes aos valores de pico duplo apresentado no gráfico da Figura 36.

Fonte: Autora, 2023

A Figura 34 apresenta as curvas de DSC do PET pós-industrial, assim como as regiões usadas nos cálculos de área.

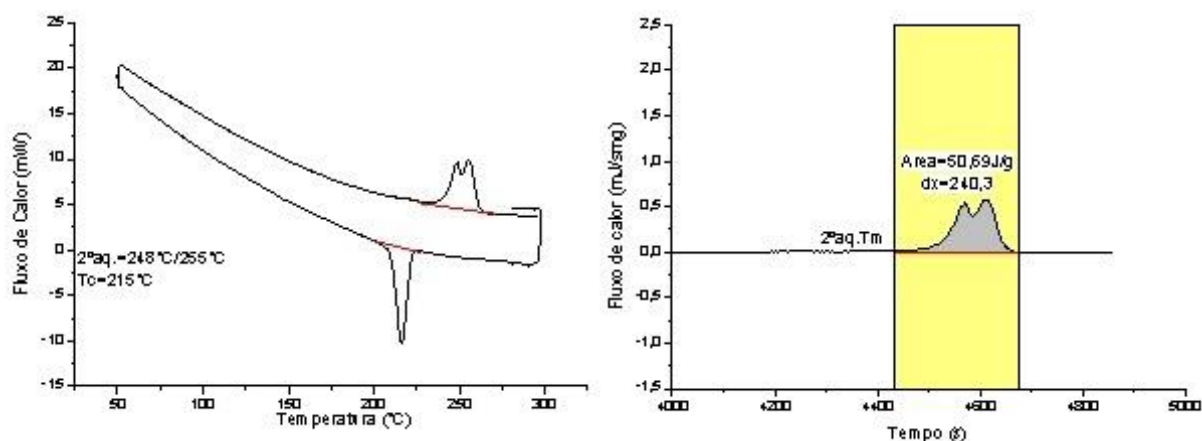
Figura 34 – Curvas de DSC da fibra de PET pós-industrial, segundo aquecimento (esquerda) e área integrada para T_m (direita).



Fonte: Autora, 2023

Nas curvas de DSC das fibras submetidas à degradação em solução salina, Figura 35, é possível identificar um aumento da cristalinidade da fibra de poliéster após degradação térmica por 50 dias a 90°C, em comparação com a fibra pós-industrial que não foi submetida à imersão, Figura 38.

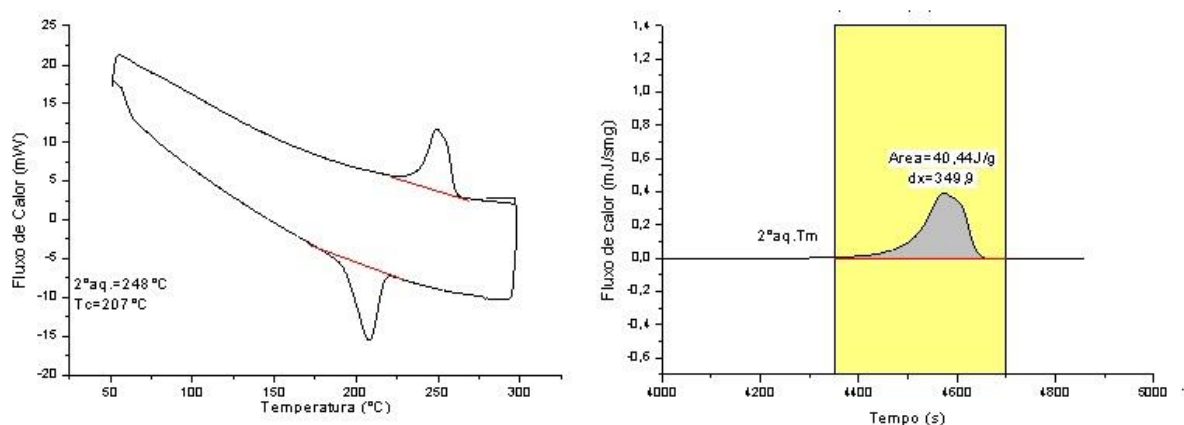
Figura 35 – Curvas de DSC da fibra de PET após degradação a 90°C por 50 dias em solução de cloreto de sódio, segundo aquecimento (esquerda) e área integrada para T_m (direita)



Fonte: Autora, 2023.

A Figura 36 mostra as curvas de DSC para a fibra pós-industrial após imersão em solução salina a 25 °C por 50 dias. É possível observar o aumento da área sob o gráfico na faixa de fusão cristalina do polímero em comparação com a fibra como recebida, o que pode indicar o aumento da cristalinidade devido um aumento heterogêneo de cristais.

Figura 36 – Curvas de DSC da fibra de PET após degradação a 25°C por 50 dias em solução de cloreto de sódio, segundo aquecimento (esquerda) e área integrada para T_m (direita)



Fonte: Autora, 2023.

Avaliando as fibras de poliéster imersas em cloreto de sódio, é possível notar um aumento na cristalinidade. Todavia, é importante ressaltar que as fibras de poliéster são usadas como cabos de ancoragem e permanecem a maior parte de sua vida útil, cerca de 20 anos, submersas ou expostas a ambientes marinhos. Nesse sentido, é importante ponderar até que ponto essa variação observada pode vir ou não, de fato comprometer qualquer desempenho mecânico das fibras enquanto cabos sintéticos de ancoragem.

Observando as curvas de DSC, verifica-se que os resultados estão de acordo com os dados de degradação térmica para as fibras de poliéster encontrados na literatura Sudaia, (2015), Dubelley *et al.* (2018), Arhant *et al.* (2019), Sang *et al.*, (2020), em que o aumento da cristalinidade durante a degradação está relacionado com o processo de cristalização. O processo de cristalização ocorre quando a fase amorfa de um polímero sofre cisão da cadeia, levando ao aumento da mobilidade da

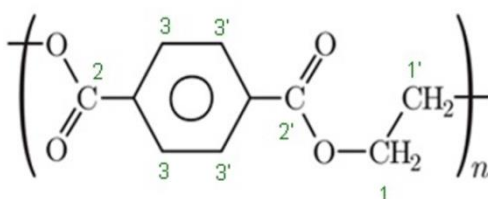
macromolécula gerando possibilidade de formação de cristalitos. Em temperaturas acima de 100 °C, a degradação das fibras de poliésteres é altamente acelerada.

Conclui-se, portanto, que, para longos intervalos de envelhecimento (por exemplo, 50 dias), a análise de DSC podem ser utilizada como um indicativo do processo de degradação por hidrólise. Estes resultados podem ser avaliados em conjunto com dados de viscosidade e a massa molar do polímero. É conhecido da literatura que o processo de hidrólise ocasiona uma queda significativa da massa molar (Sanches; Dias; Pacheco, 2005; Dubelley *et al.*, 2018; Arhant *et al.*, 2019; Nisticò, 2020).

4.1.3 Caracterização por RMN de ^1H

Os resultados de Ressonância Magnética Nuclear ^1H das fibras pós-industrial e degradadas a 90 °C por 50 dias foram avaliados para determinação da massa molar do polímero, considerando-se a unidade repetitiva do PET como sendo: $\text{H}[\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n-\text{H}$, ou seja $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, como mostrado na Figura 37. O espectro do PET pós-industrial obtido da análise de RMN ^1H está disponível no apêndice H. Informações similares sobre a determinação de massa molar por ressonância magnética nuclear podem ser comparadas pela literatura (Izunobi; Higginbotham, 2011; Lende; Bhattacharjee; Tan, 2021; Lima *et al.*, 2010)

Figura 37 – Estrutura do poli (tereftalato de etileno) utilizado na determinação de massa molar por RMN de ^1H e espectro obtido na análise para o PET pós-industrial degradado



Fonte: Autora, 2024.

A massa molar do polímero, a partir do espectro de RMN de ^1H é dada pela seguinte expressão 6 e 7:

$$\text{Massa molar} = 192,2 (N + 2) \quad (6) \quad \text{e} \quad N = \frac{A_{4,74\text{ppm}} / (A_{4,54 \text{ ou } 4,44\text{ppm}}/2)}{4} + 1 \quad (7)$$

Onde:

N = número de unidades repetitivas do monômero do PET

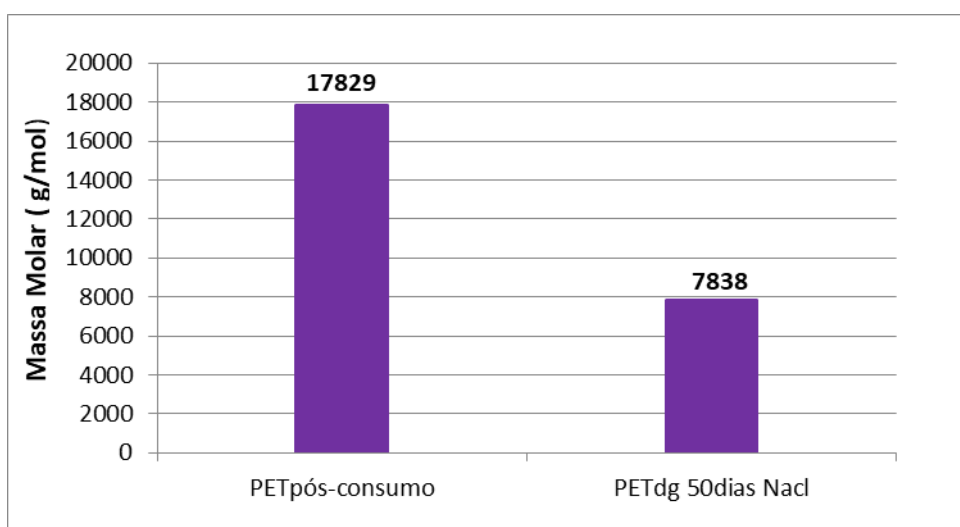
$A_{4,74\text{ppm}}$ = Área do sinal de ressonância centralizado em 4,74ppm (área referente aos átomos de hidrogênio do tipo 1 e 1' em unidades repetitivas centrais).

$A_{4,54 \text{ ou } 4,44\text{ppm}}$ = Área do sinal de ressonância centralizado em 4,54 ou 4,44 ppm (área referente aos átomos de hidrogênio do tipo 2 hidrogênios do tipo 1 em unidades repetitivas de oligômeros ou polímeros, respectivamente).

1 = soma-se este valor relativo à uma unidade terminal

Os resultados de massa molar obtidos para a fibra pós-industrial antes e após a imersão estão apresentados na Figura 38. Verifica-se que a imersão em solução salina por 50 dias a 90 °C provoca uma diminuição significativa da massa molar do PET, que cai a menos da metade, sendo compatível com a ocorrência da hidrólise nesta condição.

Figura 38 – Resultados de massa molar das fibras pós-industrial antes e após imersão a 90 °C por 50 dias a partir dos dados de RMN ^1H



Fonte: Autora, 2024.

Conclui-se, portanto, que, para longos intervalos de envelhecimento (por exemplo, 50 dias), a análise por RMN pode ser utilizada como um indicativo do processo de degradação por hidrólise.

4.1.4 Caracterização por índice de fluidez (MFI)

Os valores de índice de fluidez das fibras de poliéster pós-industrial e imersas por 50 dias em solução salina a 25 e 90 °C estão apresentadas na Tabela 20. A fluidez das fibras submetidas ao envelhecimento é maior do que a das fibras pós-industrial, sendo mais pronunciados para a maior temperatura de envelhecimento. O valor do índice de fluidez para fibra pós-industrial foi 108,9 g / 10 min.

Tabela 20 - Valores de MFI das fibras antes e após imersão em solução salina por 50 dias

Condição	Fluidez (g/10 min)
Pós-industrial	108 $\pm$ 1
25 °C	128 $\pm$ 3,0
90 °C	626 $\pm$ 4,7

Fonte: Autora, 2024.

Os resultados de índice de fluidez estão em acordo com os dados de DSC e de RMN de ^1H , indicando que, a longo prazo, um processo de degradação das fibras se estabelece em meio salino, promovendo quebra das cadeias poliméricas, com consequente redução de massa molar (RMN de ^1H) e de viscosidade (aumento de MFI) e aumento da cristalinidade (DSC). O aumento do índice de fluidez para as fibras que foram submetidas à imersão em temperatura elevada é, portanto, um indicativo de que as fibras sofreram redução de massa molar.

Com intuito de avaliar os resultados de MFI obtidos para as fibras de poliéster pós-industrial e as fibras atacadas quimicamente à luz da literatura, realizou-se uma comparação dos resultados experimentais com aqueles encontrados na literatura para resina de poliéster grau fibra, utilizando-se dados de MFI, viscosidade

intrínseca e massa molar (Sanches; Dias; Pacheco, 2005; Pirzadeh; Zadhoush; Haghighat, Myang, 2007; Miranda, 2014).

Os dados de índice de fluidez estão aparentemente comparáveis com os resultados previstos no trabalho de Sanches e colaboradores (2005), que estudaram diversas técnicas de determinação de massa molar, incluindo o índice de fluidez, para vários polímeros virgens, sendo um deles o poli (tereftalato de etileno). O valor de viscosidade intrínseca encontrado pelos autores para o poli (tereftalato de etileno) grau fibra no MFI foi de 0,66 dL/g (120 segundos e temperatura de 285 °C). Os dados de MFI obtidos por Sanches foram correlacionados com a curva de calibração do equipamento, que faz uso da norma ASTM D3835, usada para avaliar o volume específico de uma cadeia polimérica isolada, quando dissolvida em um bom solvente Dynisco (2024). O valor de massa molar média para o PET grau fibra foi de 17.600 g/mol, avaliado por cromatografia de exclusão por tamanho.

A caracterização de filamentos de PET provindos de cabos de ancoragem produzida por Miranda (2014) se baseou na análise de viscosidade intrínseca para determinação da massa molar numérica média. Para o cabo de ancoragem de poli (tereftalato de etileno) virgem, produzido pela Lupatech, foi encontrado o valor de viscosidade intrínseca de 0,79 dL g⁻¹. O valor de viscosidade intrínseca obtido para o poli (tereftalato de etileno) virgem foi convertido em massa molar numérica média, utilizando a equação de Berkowitz, descrita abaixo como Equações 8 e 9, encontrando o valor de 22.885 g mol⁻¹.

$$(\overline{M}_n) = 3,29 \times 10^4 [VI]^{1,54} \quad (8)$$

$$[VI] = \sqrt[1,54]{\frac{\overline{M}_n}{3,29 \times 10^4}} \quad (9)$$

Os resultados de massa molar numérica média encontrados por RMN para o PET pós-industrial e degradado quimicamente foram convertidos em dados de viscosidade intrínseca utilizando a equação de Berkowitz.

Os valores encontrados por Miranda (2014) e Sanches (2005) foram usados como referência, principalmente os de Miranda, por utilizar o mesmo tipo de fibra de poliéster. A Tabela 21 traz os valores de viscosidade intrínseca e massa molar numérica média correspondente aos valores de MFI apresentados na Tabela 20, para as fibras pós-industrial e imersa em solução salina a 90°C. Para a fibra virgem,

os valores de referência são viscosidade intrínseca de $0,79 \text{ dL g}^{-1}$ e massa molar de 22.885 g/mol , segundo trabalho de Miranda (2014), por conta da similaridade com as fibras deste trabalho. Verificando-se uma viscosidade um pouco superior às encontradas neste trabalho, com uma massa molar maior.

Tabela 21 – Valores de viscosidade intrínseca e massa molar média para as fibras

Fibra	VI (dL g^{-1})	Mn (g mol^{-1})	Técnica
Pós-industrial	0,67	17.829	RMN ^1H
90 °C / 50 dias	0,39	7.838	RMN ^1H
PET _{virgem} (Miranda, 2014)	0,79	22.885	Viscosímetro
PET _{grau fibra MFI} (Sanches, 2005)	0,66	17.600	SEC
PET _{grau fibra Viscosímetro} (Sanches, 2005)	0,66	17.600	SEC

Fonte: Autora, 2024.

Os resultados apresentam, como esperado, a redução considerável da massa molar ao se realizar a degradação à temperatura elevada, 90 °C. É importante ressaltar, contudo, que fibras sintéticas de poliéster são historicamente utilizadas por mais de 20 anos com sucesso em sistemas de ancoragem de unidades flutuantes *offshore*.

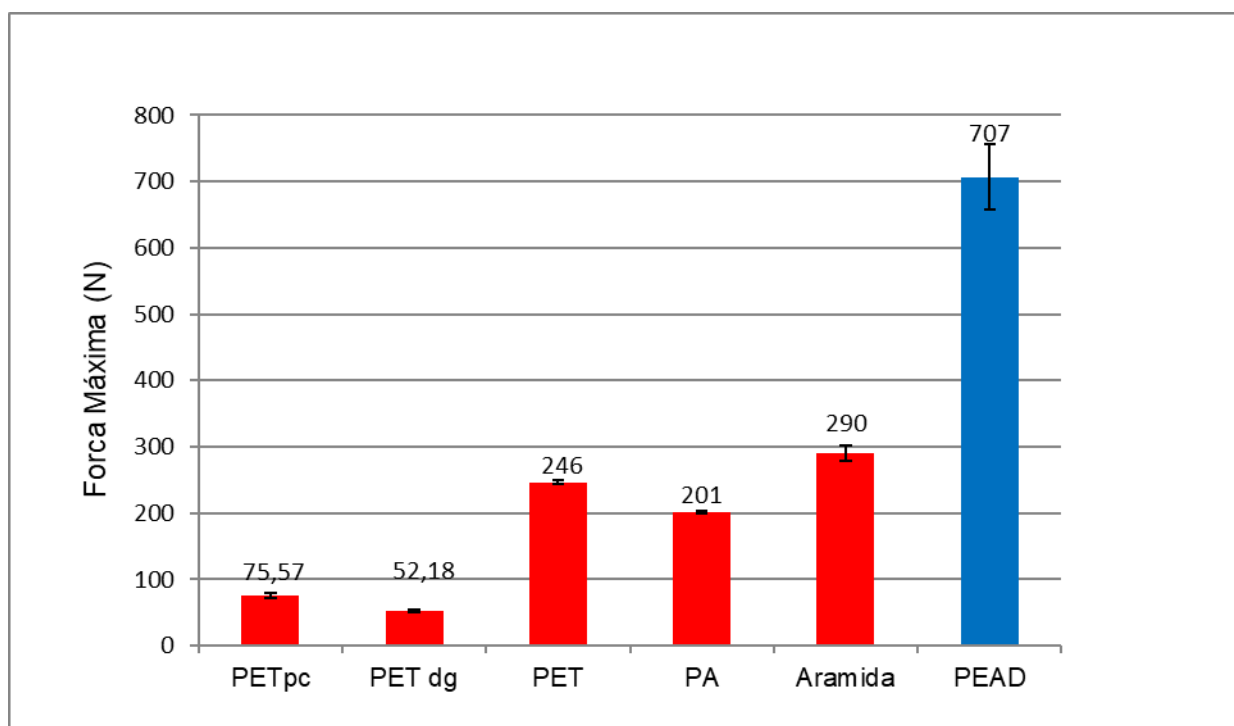
Neste sentido, uma hipótese é que, mesmo com variação de massa molar observada decorrente do processo de hidrólise, as propriedades mecânicas não sofrem alterações significativas. Possivelmente, há um limite inferior de viscosidade abaixo do qual o desempenho mecânico da fibra é negativo.

Sendo assim, para polímeros semicristalinos como a poliamida e o poli (tereftalato de etileno), pode existir uma faixa crítica de massa molar média, na qual há uma transição mais brusca das propriedades, com perda de propriedades mecânicas, como a ductilidade.

4.1.5 Caracterização das fibras sintéticas por resistência à tração

A fibra PET pós-industrial antes e após exposição em ambiente salino a 90 °C por 50 dias foram caracterizadas quanto à resistência à tração, assim como as fibras comerciais utilizadas. A Figura 39 apresenta os resultados obtidos para os ensaios dos multifilamentos.

Figura 39 – Resultados de resistência à tração de fibras pós-industrial antes (PETpc) e após imersão em solução salina a 90 °C (PETdg) e de fibras comerciais



* PEAD originalmente como PSA e desmembrado manualmente para multifilamento, não permitindo uma comparação direta com as demais fibras que originalmente já se encontravam na forma de multifilamentos.

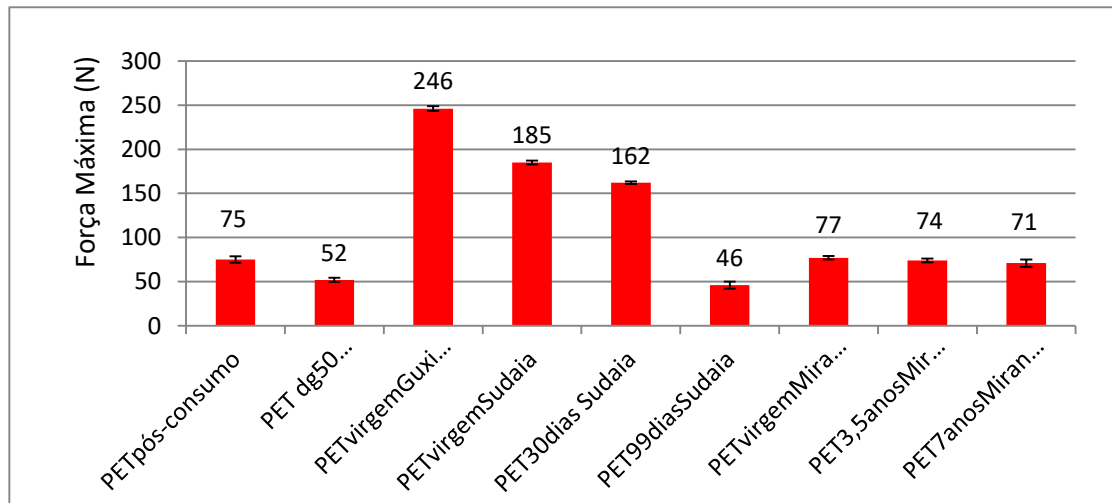
Fonte: Autora, 2024.

No caso específico dos dados deste trabalho, é possível observar uma redução da resistência à ruptura para as fibras atacadas pela solução salina, mas não a valores inferiores a 50% do valor da fibra pós-industrial, o que pode ser indicativo de que as fibras ainda podem ser adequadas para fins de uso como elementos de reforço em resinas termofixas. É importante ressaltar que a variação limite de 50% em propriedades mecânicas é, em geral, utilizada como referência em normas de reconhecido uso internacional como a ISO 23936-1 e ISO 11346.

Quando comparadas às fibras comerciais, as fibras pós-industrial têm desempenho inferior, indicando que houve aparente degradação das propriedades mecânicas da fibra oriunda de cabos de ancoragem, mesmo antes de se efetuar a degradação em meio salino. Contudo, é importante destacar que a fibra de poliéster virgem (Guxiandao) utilizada neste trabalho não possui o mesmo grau da fibra pós-industrial (Diolen). Outro ponto que vale ressaltar, é que as fibras, quando produzidas, são submetidas a diferentes esforços e, quando em uso enquanto parte da construção de um cabo sintético de ancoragem, sofrem diferentes esforços mecânicos devido ao deslocamento da plataforma, o que pode ser uma hipótese para explicar a redução de suas propriedades mecânica com o decorrer do uso como cabo de ancoragem. No entanto, isso não inviabiliza o seu uso como reforço em materiais compósitos.

Quando as fibras pós-industrial deste trabalho são comparadas com as fibras virgens e envelhecidas dos trabalhos de Sudaia (2015) e Miranda (2014), que também estudaram propriedades das fibras de cabos de ancoragem semelhantes, verifica-se que as fibras, ao longo de processo de exposição a diferentes meios aquosos, mantêm em parte sua integridade mecânica. Os resultados estão apresentados na Figura 40, sendo que os detalhes dos estudos de Miranda e Sudaia já foram discutidos brevemente na revisão da literatura deste trabalho. É possível observar, de uma forma geral, uma concordância de que, pelo menos 50N de resistência são garantidos quando se utilizam tais fibras de PET considerando seus diferentes estados de degradação.

Figura 40 – Resultados de tração da fibra pós-industrial e degradada em meio salino e dados da literatura



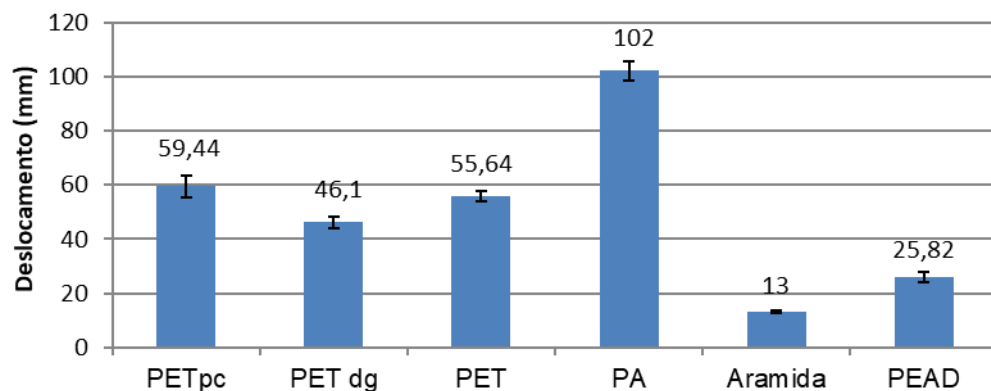
Nota: Sudaia= fibras imersas em água a 90 °C por diferentes períodos, incluindo a fibra virgem (fabricante do cabo de ancoragem Lupatech).

Miranda= fibras com diferentes tempos de uso em plataforma por períodos de anos, incluindo a fibra virgem (fabricante do cabo de ancoragem Lupatech).

Fonte: Autora, 2024.

Observa-se ainda que não houve prejuízo pronunciado do alongamento da ruptura das fibras, comparando-se o material pós-industrial antes e depois do processo induzido de degradação por hidrólise, mantendo-se alongamentos na faixa de fibras comerciais, Figura 41.

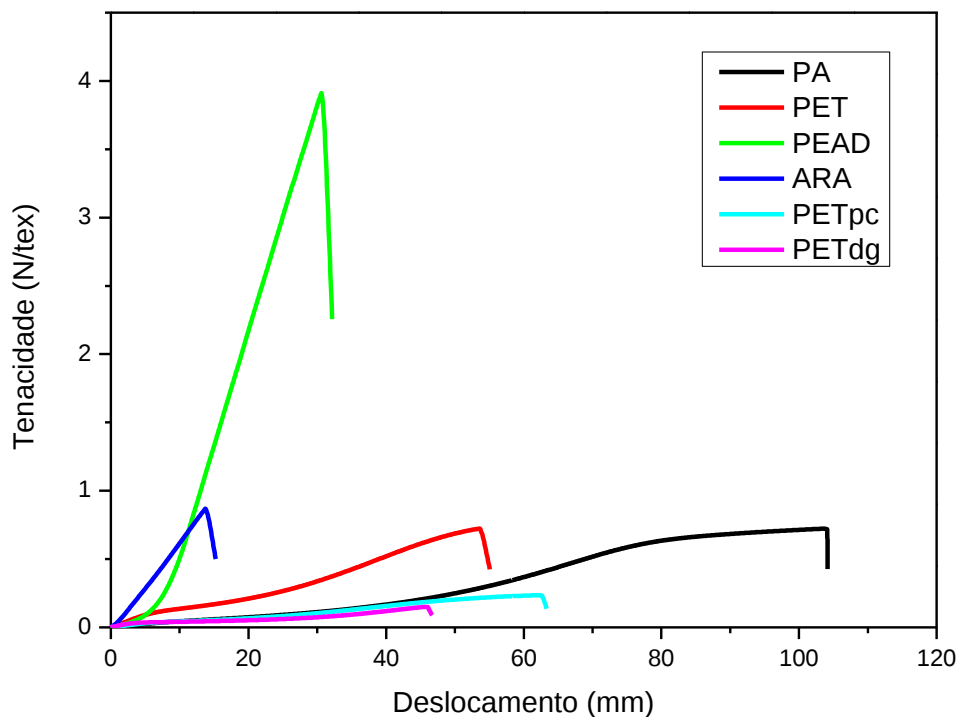
Figura 41 - Avaliação de fibras pós-industrial e de fibras submetidas à imersão em solução salina e temperatura elevada em função do alongamento por tração



Fonte: Autora, 2024.

Os resultados de tração de todas as fibras na forma de curvas de força máxima em função do deslocamento estão apresentados na Figura 42.

Figura 42 – Curvas de ensaio de tração como força máxima x deslocamento para fibras pós-industrial e comerciais



Fonte: Autora, 2024

Destaca-se que as fibras de PET pós-industrial e mesmo aquela submetida a processo de degradação acelerado possuem propriedades inferiores ao PET de referência, mas ainda na faixa de outros materiais comerciais, como o PA (ainda que com menor alongamento), denotando a potencialidade de uso como materiais de reforço para compósitos poliméricos. Lembrando que o maior valor de força máxima para as fibras de PEAD se deve ao fato desta possuir um volume de fibra maior. Como já abordado na metodologia, o multifilamento de PEAD foi extraído de um cabo, o subcabo no formato PSA, ao invés de multifilamento, sendo necessária a

adaptação manual da PSA para multifilamento, o que levou a um maior volume de fibra.

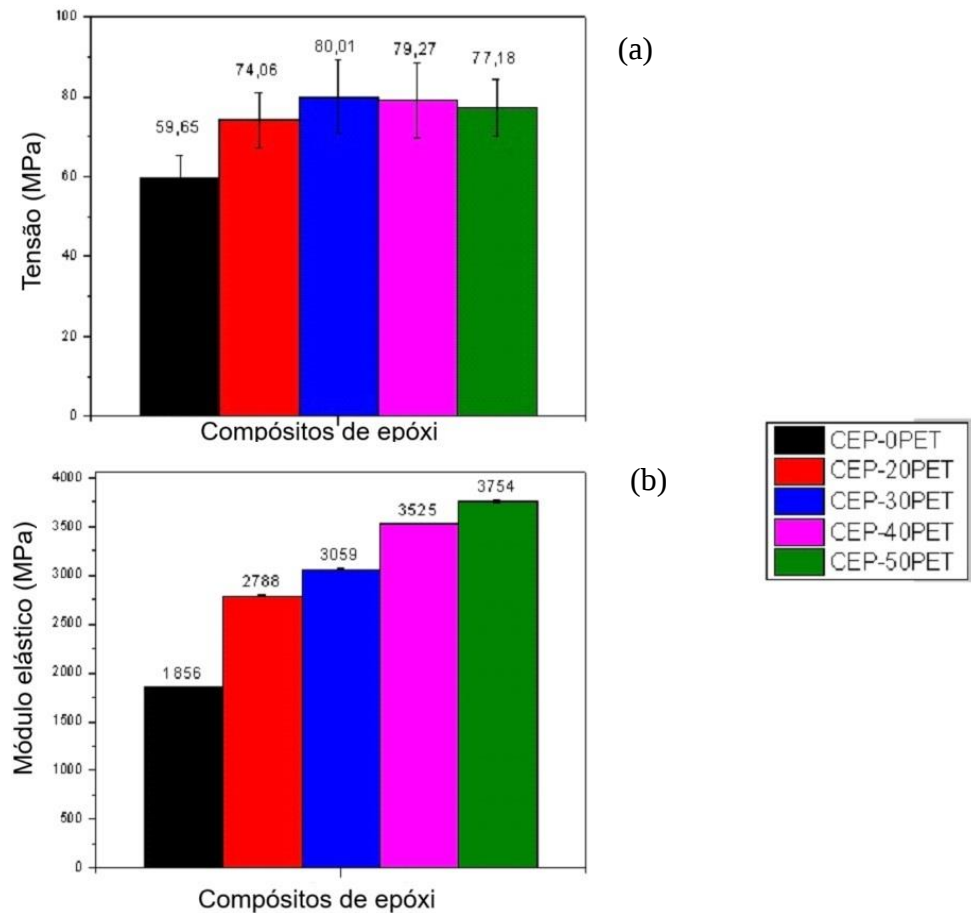
Com base nos resultados anteriores, confirma-se, para as fibras comerciais que a poliamida (PA) é aparentemente menos resistente, se destacando, contudo, pelo seu pronunciado alongamento. Esta é a razão pela qual esse material é amplamente utilizado em cabos de atracação em águas rasas. Por outro lado, temos o Kevlar, mais resistente porque sendo um cabo de alto módulo, mais rígido, ao qual pode-se recorrer sempre que um processo de ancoragem de unidade flutuante exigir menor passeio da unidade. Os cabos de poliéster, contudo, historicamente são aqueles utilizados como cabos de ancoragem de plataformas offshore exatamente pelo equilíbrio entre resistência e rigidez, garantindo passeio adequado das unidades, mesmo em águas ultraprofundas, além de ser pronunciadamente competitivo em termos de custo se comparado a outras fibras como Kevlar.

4.2 Avaliação dos compósitos produzidos

4.2.1 Avaliação do efeito do teor das fibras de PET pós-industrial na propriedade mecânica de resistência à flexão de compósitos à base de resina epóxi e poliéster

Os resultados obtidos para a resistência à flexão em função da concentração das fibras nos compósitos estão apresentados na Figura 43. Os resultados da análise de resistência à flexão evidenciaram que as fibras pós-industrial efetivamente atuaram como reforço na matriz termorrígida já em 20% de fibra adicionada, promovendo um aumento de resistência e rigidez à flexão em torno de 30%. Observa-se que níveis maiores de fibra entre 30 e 50% não promoveram mudanças pronunciadas em resistência, mas aumentaram progressivamente a rigidez do material (inicialmente 55% e, posteriormente, 83% de aumento para os maiores teores de fibra).

Figura 43 – Propriedades mecânicas de compósitos de matriz epóxi em função da concentração das fibras de poliéster pós-industrial

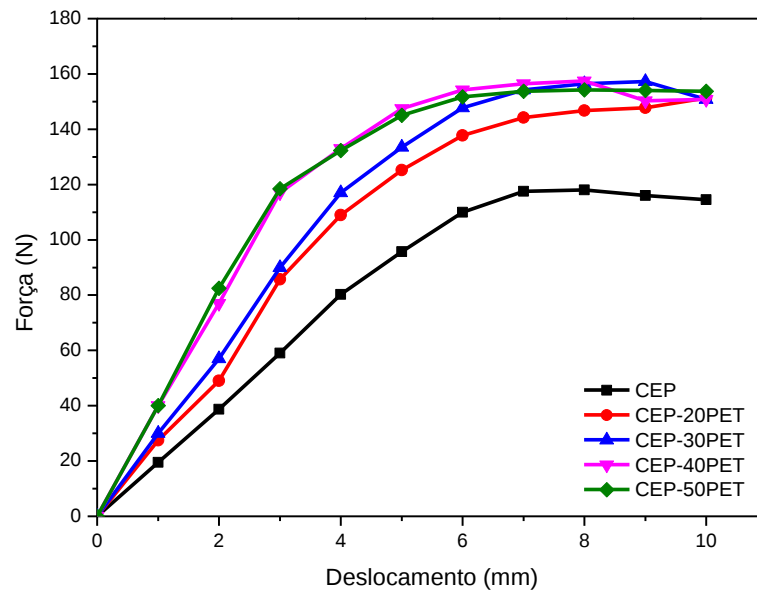


Nota: Compósitos reforçados com fibras pós-industrial picotadas em 3 cm.

Fonte: Autora, 2024.

As curvas de Força x Deslocamento dos compósitos de matriz epóxi com diferentes teores de fibra usada são apresentadas na Figura 44, sinalizando o aumento de resistência e rigidez da matriz ao se adicionarem as fibras em diferentes teores.

Figura 44 – Curvas de Força x Deslocamento dos compósitos de matriz epóxi com diferentes teores de fibras de poliéster usadas para ensaio de flexão

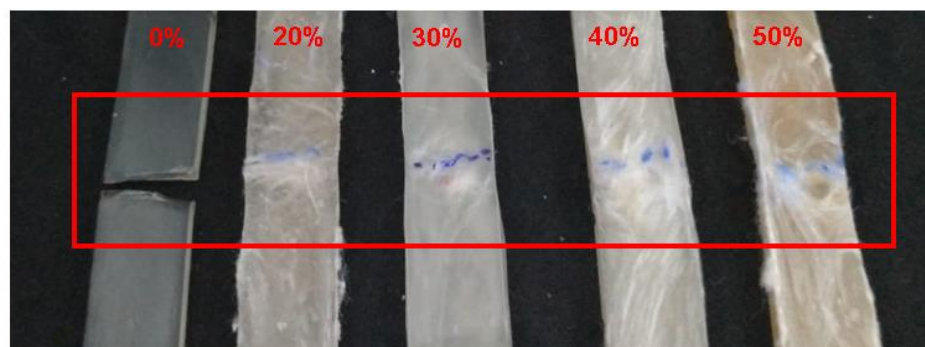


Nota: Compósitos reforçados com fibras pós-industrial picotadas em 3 cm.

Fonte: Autora, 2024.

Os corpos de prova dos compósitos reforçados com fibras não fraturaram completamente, fato ocorrido apenas para os corpos de prova de matriz epóxi e matriz poliéster sem fibras. A Figura 45 mostra as regiões de fratura após ensaio de flexão dos corpos de prova.

Figura 45 – Corpos de prova de compósitos de matriz epóxi com diferentes teores de fibras de poliéster pós-industrial após teste de resistência à flexão



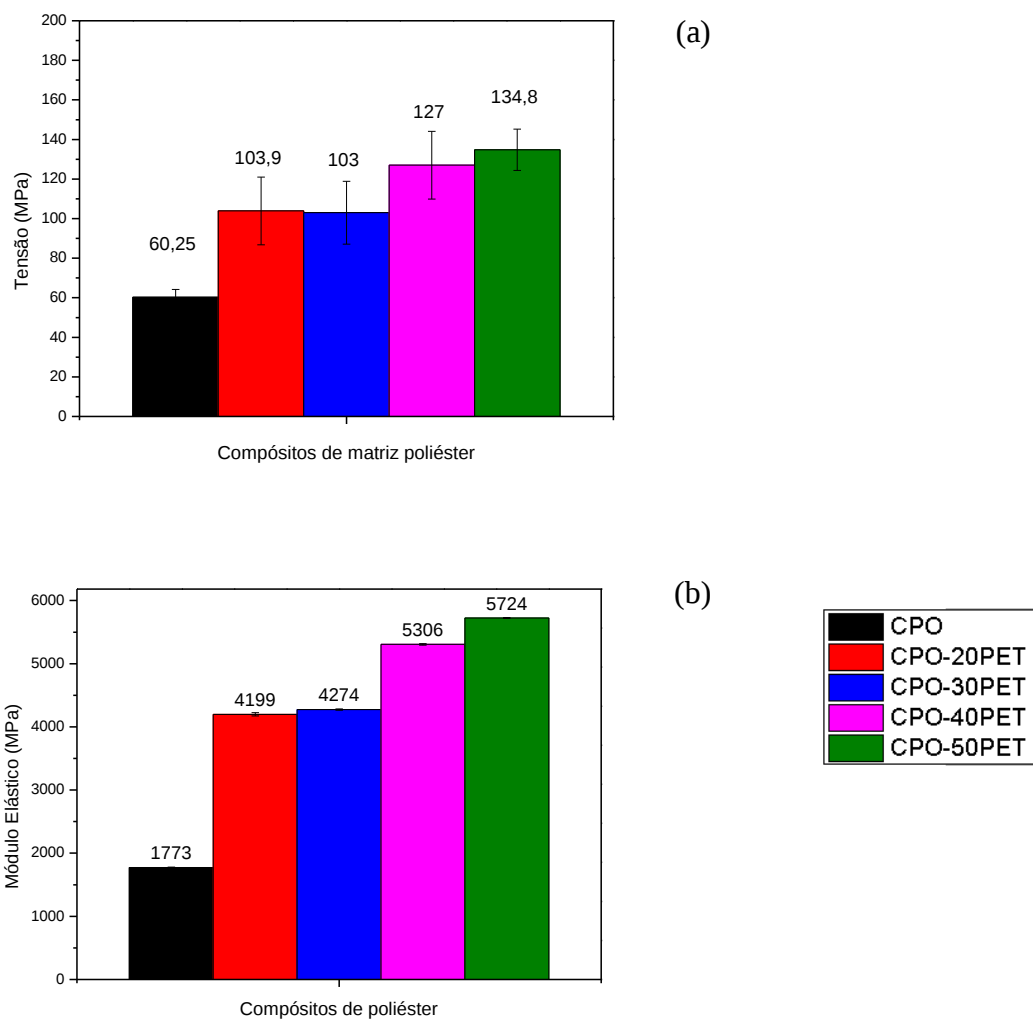
Nota: A região de aplicação da tensão está realçada pelo retângulo em vermelho.

Fonte: Autora, 2024.

Observa-se, no corpo de prova de matriz epóxi com 50% de fibras de poliéster pós-industrial, que há exposição indesejada de fibras, decorrente do processo de fabricação do compósito, mas que, contudo, não parece ter contribuído negativamente para o desempenho mecânico dos corpos produzidos, dado o perfil obtido da curva de força x deslocamento para este corpo de prova.

Para os compósitos de matriz poliéster, os resultados obtidos para resistência à flexão em função da concentração das fibras são apresentados na Figura 46. A análise de resistência à flexão evidenciou que as fibras de poliéster pós-industrial também atuaram na matriz poliéster insaturado, a partir do teor de fibra de 20%.

Figura 46 – Propriedades mecânicas dos compósitos de matriz poliéster em função da concentração de fibras de poliéster pós-industrial

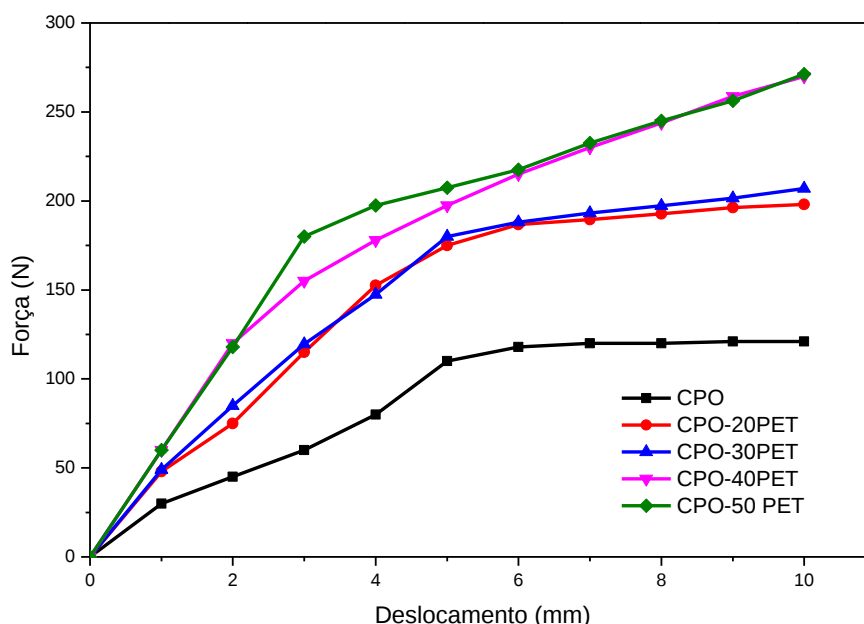


Nota: Compósitos reforçados com fibras pós-industrial picotadas em 3 cm. Fonte: Autora, 2024.

A incorporação de maiores teores de fibras levou a um incremento gradativo nas propriedades de tensão e módulo elástico, conforme mostra a Figura 46, sendo superior a 100% (mais que dobrou) de aumento no caso dos maiores teores adicionados.

As curvas de força x deslocamento dos compósitos de matriz poliéster com diferentes teores de fibras usadas são apresentadas na Figura 47, indicando que a inclusão de fibras na matriz aumentou a resistência da matriz pura. Diferentemente dos comportamentos observados até então, os compósitos com teores de 40% e 50% de fibra após fratura parecem continuar resistindo ao carregamento, mas com um valor de rigidez diferenciado após o ponto de escoamento, promovendo uma curva força x deslocamento progressivamente crescente até a fratura. Possivelmente, o que pode ter ocorrido nesse caso é que a compactação das fibras foi tal que, mesmo após o início do comprometimento da integridade do compósito no ponto de escoamento, ainda houve estrutura de fibras unidas por resina capazes de resistir a carregamentos cada vez maiores.

Figura 47 – Curvas de Força x Deslocamento dos compósitos de matriz Poliéster com diferentes teores de fibras de poliéster pós-industrial



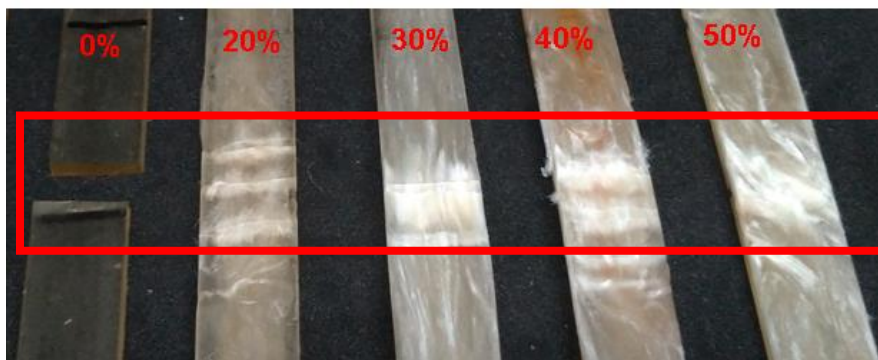
CPO= resina de poliéster insaturado com 0,7% de catalisador.

Os outros corpos de prova dos compósitos com 20%, 30%, 40% e 50% correspondem à resina de poliéster com 0,7% de catalisador. Compósitos reforçados com fibras pós-industrial picotadas em 3 cm.

Fonte: Autora, 2024

A região de fratura dos corpos de prova dos compósitos de matriz poliéster isoftálico pode ser vista na Figura 48.

Figura 48 – Aspectos dos compósitos de matriz poliéster isoftálico com diferentes teores de fibra de poliéster pós-industrial após ensaio de resistência à flexão



Fonte: Autora, 2024.

Para a realização das análises anteriores, dentro do contexto da estatística paramétrica, foram verificadas as hipóteses nulas de homocedasticidade (homogeneidade das variâncias) a partir dos testes de Cochran-Bartlett e Levene's e de Normalidade dos Resíduos a partir dos testes de Shapiro-Wilks e Lilliefors. De forma geral, as hipóteses nulas não foram rejeitadas ($p > \alpha$) a um nível de significância de $\alpha = 0,05$. Os gráficos de valores preditos versus variação de resíduos para a análise de Homoscedasticidade e os histogramas, com os testes de Shapiro-Wilks e Lilliefors para análise de normalidade de resíduos, estão disponíveis no APÊNDICE G. De acordo com as variáveis de respostas analisadas, os requisitos foram atendidos, possibilitando a continuidade da análise estatística.

A análise de Variância (ANOVA) foi realizada a partir de um planejamento fatorial completo, sendo os fatores de entrada o tipo de resina, o teor de fibras e as variáveis de resposta a tensão máxima e o módulo. A estrutura do planejamento experimental adotado nessa seção é apresentada na Tabela 22. Todas as análises foram realizadas para um nível de significância de $\alpha = 0,05$.

Tabela 22 – Planejamento estatístico das propriedades mecânicas de flexão para compósitos com diferentes teores de fibra em diferentes matrizes termofixas

Fatores de Entrada
Para resina foi considerado: a matriz epóxi e a matriz poliéster isoftálico.
Teor de fibra de poliéster pós-industrial com 5 níveis: 0%, 20%, 30%,40% e 50%.
Variáveis de Respostas
Tensão Máxima (MPa)
Módulo (MPa)
Fonte: Autora, 2024.

Para a tensão máxima, todos os fatores de entrada e sua interação foram considerados estatisticamente significativos ($p < \alpha$) ao nível de significância de $\alpha = 0,05$. Ou seja, o tipo de resina e o teor de fibra de poliéster pós-consumo adicionado à matriz polimérica impactam de forma significativa a tensão de flexão dos compósitos, conforme resultados apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Tabela ANOVA para os resultados de tensão de flexão para compósitos com diferentes teores de fibra

<i>Fator</i>	<i>Grau de liberdade</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>p</i>
Intercepto	1	493476,7	493476,7	0,00000
Resina	1	15380,7	15380,7	0,00000
Teor de fibra de poliéster (%)	4	17207,0	4301,8	0,00000
Resina* teor de fibra de poliéster (%)	4	6122,8	1530,7	0,00001
Erro	52	6761,8	130	
Total	61	42381,7		

Fonte: Autora, 2024.

Observa-se ainda, que a média quadrática (MS) da resina é maior do que a do teor de fibra, indicando que o tipo de resina impacta na propriedade mecânica de tensão máxima dos compósitos produzidos de forma mais pronunciada.

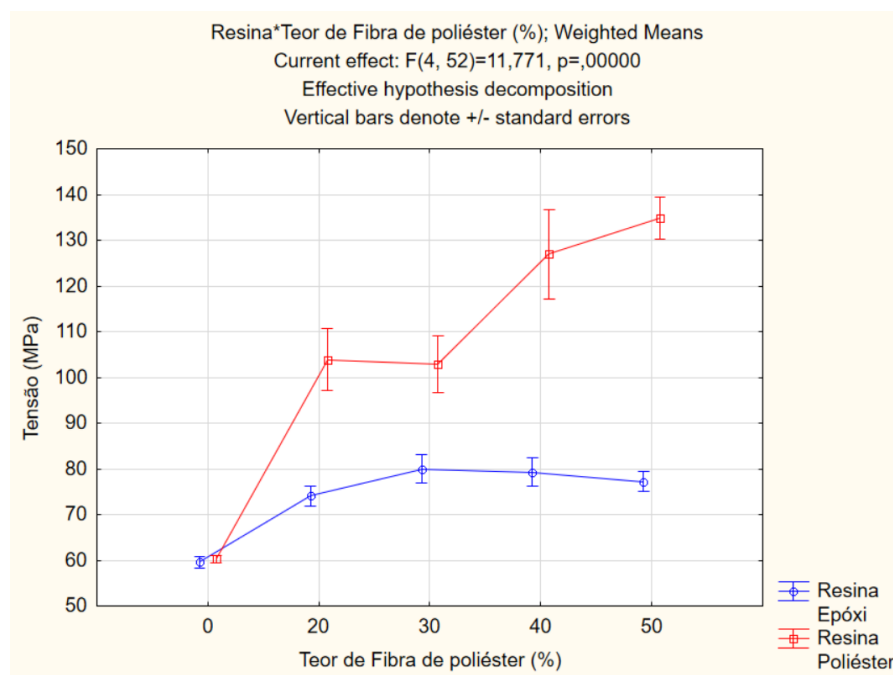
O teste de Fisher LSD foi utilizado para comparar os pares de intervalos de dados que representam a combinação dos fatores de entrada em seus diferentes níveis, cujo gráfico está apresentado na Figura 49.

Para a resina epóxi, não foi verificada diferença estatística ($p > \alpha$) entre os compósitos de 20 a 50% de fibra poliéster adicionada. Ou seja, a adição de 20% de fibra à matriz já conduz a um patamar que se mantém quando teores maiores de fibra são adicionados.

Para a resina poliéster, não foi verificada diferença estatística ($p > \alpha$):

- a) Entre os compósitos de 20 e 30% de fibra poliéster adicionada.
- b) Entre os compósitos com 40 e 50% de fibra;

Figura 49 – Tensão de flexão dos compósitos de matriz epóxi e matriz poliéster reforçados com fibras PET pós-industrial com diferentes concentrações

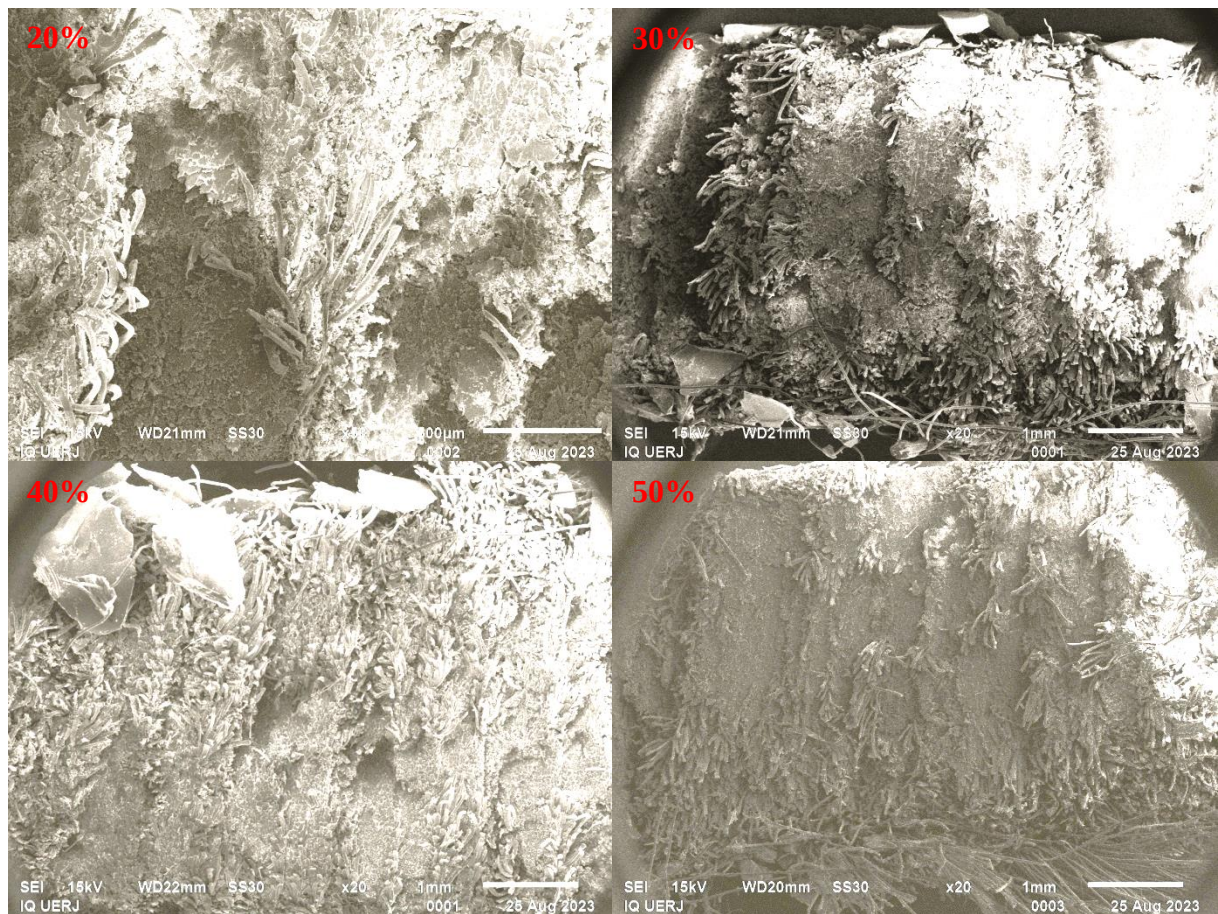


Fonte: Autora, 2024.

Importante notar que, embora ambas as resinas apresentem valores de resistência similares (0% de fibra adicionado), os compósitos de matriz poliéster apresentaram desempenho superior na propriedade avaliada.

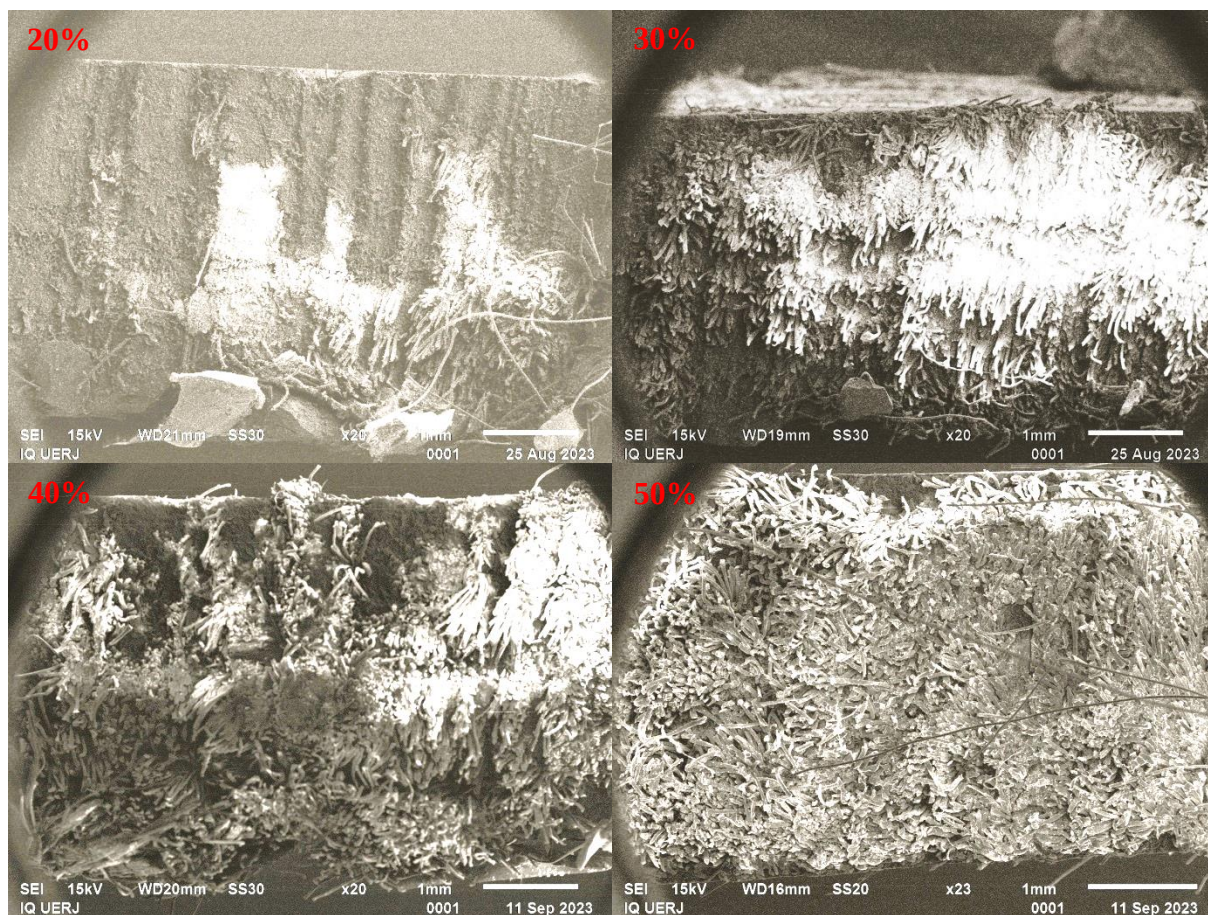
Os resultados de MEV apresentados nas Figuras 50 e 51 destacam o efeito da compactação das fibras decorrente do processo de produção dos compósitos adotada neste trabalho. De uma forma geral, toda a seção transversal dos corpos de prova parece ser homogeneamente preenchida com fibras.

Figura 50 – Imagens de MEV para compósitos de matriz Poliéster reforçados com diferentes concentrações de fibra de poliéster pós-industrial



Fonte: Autora, 2024.

Figura 51 – Imagens de MEV para compósitos de matriz Epóxi reforçados com diferentes concentrações de fibra de poliéster pós-industrial



Fonte: Autora, 2024.

Para o módulo elástico, todos os fatores de entrada foram, da mesma forma que para a tensão, considerados estatisticamente significativos ($p < \alpha$) ao nível de significância de $\alpha = 0,05$, conforme dados da Tabela 24. Ou seja, o tipo de resina, teor de fibra de poliéster e sua interação impactam de forma significativa o módulo de flexão dos compósitos.

Tabela 24 – Tabela ANOVA para os resultados do Módulo Elástico de flexão para compósitos com diferentes teores de fibra

<i>Fator</i>	<i>Grau de liberdade</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>p</i>
Intercepto	1	813824905	813824905	0,00000
Resina	1	26182929	26182929	0,00000
Teor de fibra de poliéster (%)	4	66929149	16732287	0,00000
Resina *teor de fibra de poliéster (%)	4	8718900	2179725	0,000164
Erro	52	16530751	317899	
Total	61	1113085229		

Fonte: Autora, 2024.

Assim como nos resultados de tensão, a média quadrática do módulo para os compósitos reforçados com fibra pós-industrial com diferentes teores indicou que o tipo da resina impactou mais a propriedade de rigidez à flexão do que o teor de fibra, Figura 52.

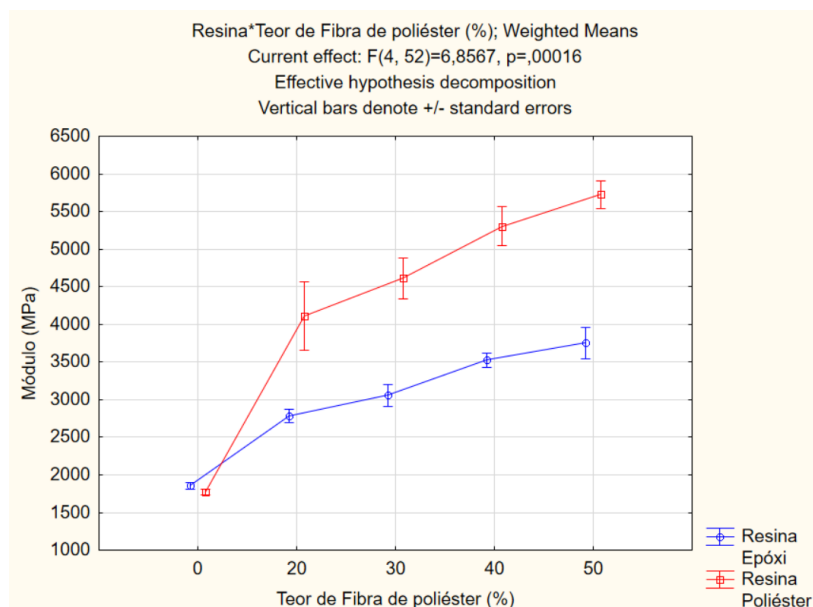
O teste de Fisher LSD foi utilizado para comparar os pares de intervalos de dados que representam a combinação dos fatores de entrada em seus diferentes níveis. Para a resina epóxi, não foi verificada diferença estatística ($p > \alpha$):

- a) Entre os compósitos com 20 e 30% de fibra poliéster adicionada.
- b) Entre os compósitos com 40 e 50% de fibra de poliéster adicionada.

Para a resina poliéster, não foi verificada diferença estatística ($p > \alpha$):

- a) Entre os compósitos com 20 e 30% de fibra;
- b) Entre os compósitos com 40% e 50% de fibra.

Figura 52 – Módulo elástico de flexão dos compósitos de matriz epóxi e matriz poliéster reforçados com fibras PET pós-industrial com diferentes concentrações



Fonte: Autora, 2024.

Importante notar que, embora ambas as resinas apresentem valores de resistência similares (0% de fibra adicionado), os compósitos de matriz poliéster apresentaram desempenho superior na propriedade avaliada.

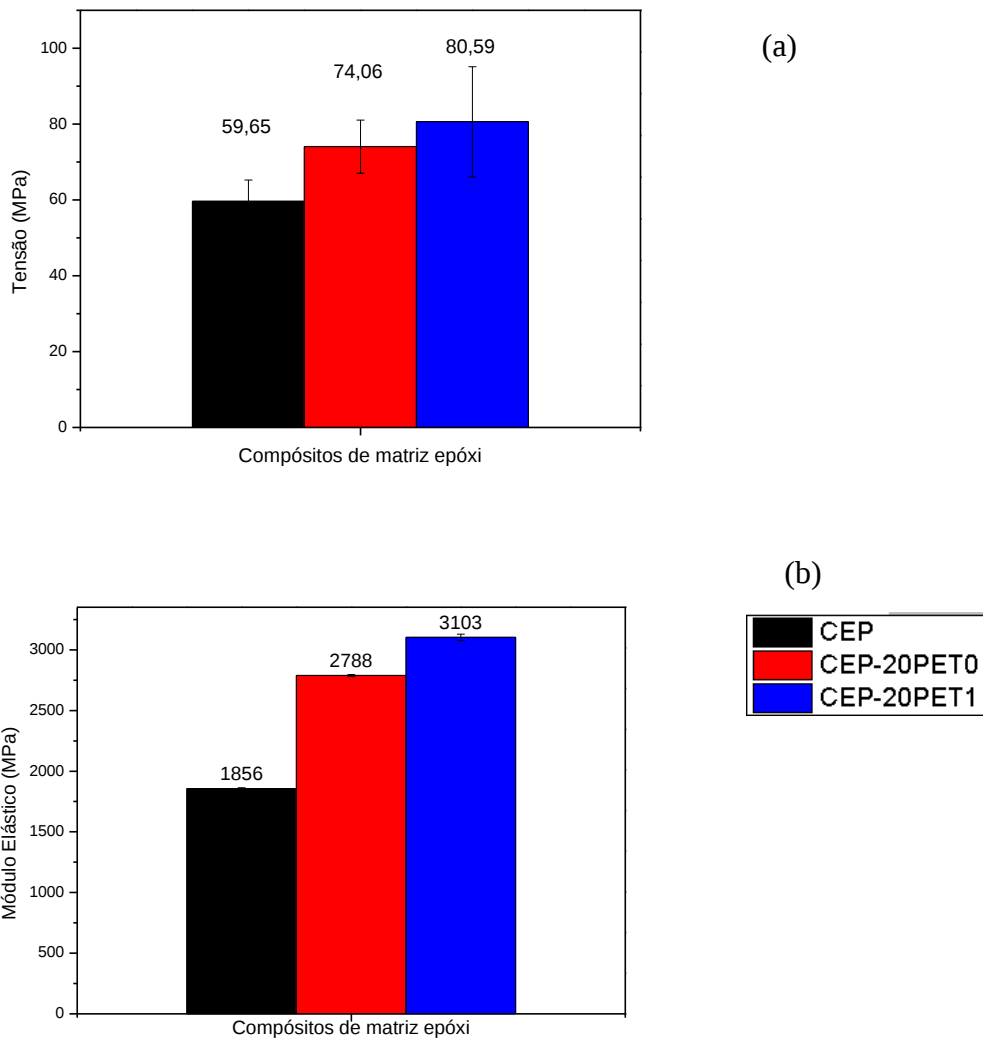
4.2.2 Avaliação da influência do estado de degradação das fibras na propriedade de resistência à flexão dos compósitos produzidos com matrizes epóxi e poliéster

Os compósitos de matriz epóxi e poliéster produzidos com fibras que foram submetidas a imersão em solução salina em temperatura de 90°C por 50 dias foram comparados com os compósitos produzidos com a fibra pós-industrial. Neste caso, vale lembrar que o teor de fibra foi mantido fixo em 20%. A avaliação da influência das fibras na resistência à flexão para os compósitos de matriz epóxi produzidos com fibras PET pós-industrial (0) e as fibras PET submetidas à imersão em solução de salina (1) é suportada pelo gráfico de barras na Figura 53, na qual são apresentados os gráficos de tensão e módulo de flexão.

De uma forma geral, a incorporação de 20% de fibras, seja ela pós-industrial ou em um estado superior de degradação, promoveu um aumento da resistência na

faixa entre 15-20MPa (25 a 33% de aumento) e um material em torno de 11000 MPa (61% de aumento) mais rígido em relação à resina pura. Isso sinaliza que, mesmo para fibras que possam apresentar maiores estados de degradação decorrente, por exemplo, de uma exposição prolongada a fatores que promovam efeitos deletérios, o potencial de utilização como cargas para produção de compósitos ainda é relevante.

Figura 53 – Gráfico de tensão e módulo de flexão para compósitos de matriz epóxi reforçados com fibra em diferentes condições

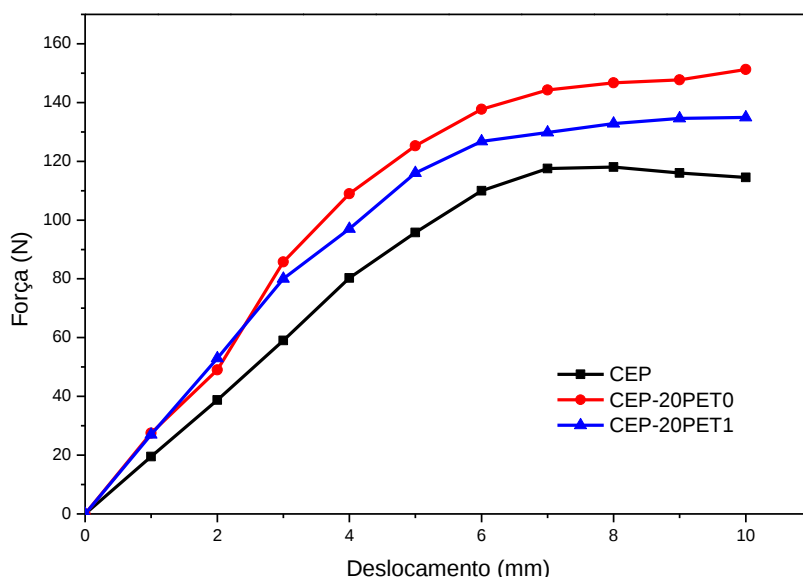


Nota: Compósitos reforçados com fibras picotadas em 3cm.

Fonte: Autora, 2024.

Observando-se a Figura 54, é possível constatar que ambos os tipos de fibra (pós-industrial e com maiores níveis de degradação) promoveram um material mais rígido e resistente, sendo que, especialmente na região elástica da curva (região em que se espera a utilização de produtos em projetos de engenharia), não há qualquer diferença em relação à natureza das fibras adicionadas, mostrando que, mesmo com maiores níveis de degradação, as fibras sintéticas ainda apresentam potencial de produção de compósitos com propriedades mecânicas de interesse.

Figura 54 – Curvas de resistência à flexão como força x deslocamento para compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras em diferentes condições



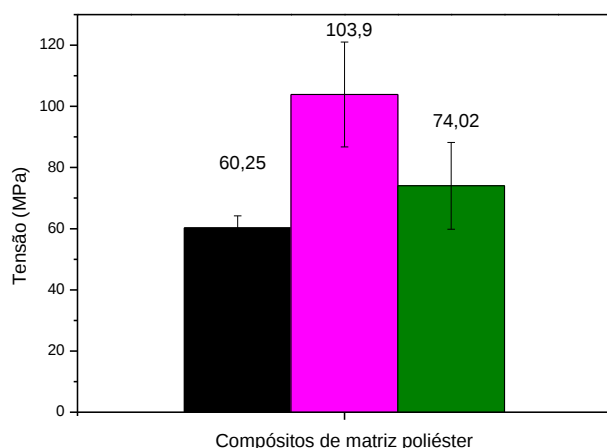
Legenda: (0) fibra PET pós-industrial; (1) fibra PET degradada em solução de cloreto de sódio 1mol/L, 90°C por 50 dias. Compósitos reforçados com fibras picotadas em 3cm.

Fonte: Autora, 2024.

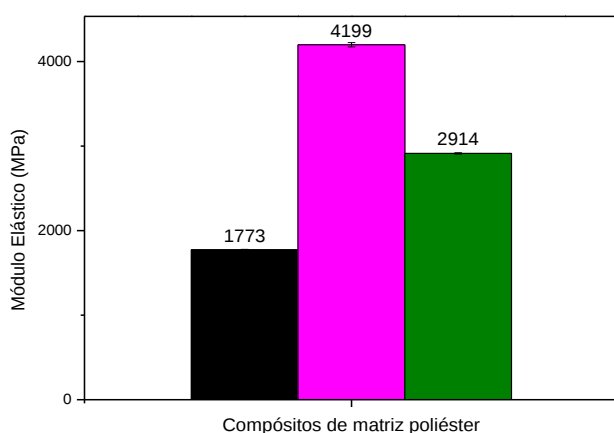
Para os compósitos de matriz poliéster reforçados com a fibra pós-industrial (0) e as fibras degradadas em solução salina (1) tem-se na Figura 55 os resultados de tensão e módulo de flexão. É possível constatar que, para uma premissa de uma distribuição de fibras igualmente homogênea, aparentemente, a matriz poliéster parece mais sensível ao tipo de fibra adicionado. Em termos de resistência à flexão, as fibras pós-industrial promoveram um aumento aparente de aproximadamente 65% enquanto as fibras com maior nível de degradação promoveram um aumento de aproximadamente 25% em relação à resina pura. Em termos de rigidez à flexão, as fibras pós-industrial promoveram um aumento aparente de em torno 100%

enquanto as fibras com maior nível de degradação promoveram um aumento de aproximadamente 50% em relação à resina pura. Ou seja, de uma forma geral, as fibras pós-industrial, para a matriz poliéster, promoveram um compósito com o dobro da resistência e rigidez em relação aos compósitos compostos por fibras mais degradadas, porém, mesmo as fibras mais degradadas ainda apresentaram aumento de propriedades em relação à resina pura, mostrando que, mesmo com maiores níveis de degradação, as fibras sintéticas ainda apresentam potencial de produção de compósitos com propriedades mecânicas de interesse.

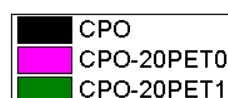
Figura 55 – Gráfico de tensão e módulo de flexão para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibra em diferentes condições



(a)



(b)

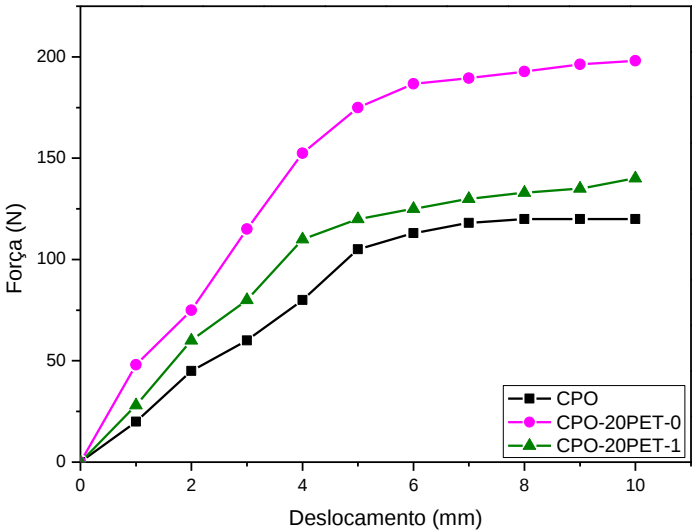


Legenda: (0) fibra PET pós-industrial; (1) fibra PET degradada em solução de cloreto de sódio 1mol/L, 90°C por 50 dias. Compósitos reforçados com fibra picotadas em 3cm.

Fonte: Autora, 2024.

Para os compósitos de matriz poliéster, as curvas de força em função do deslocamento, Figura 56, verificou-se que o uso de fibra degradada em solução salina em temperatura elevada como reforço gerou um desempenho similar ao da resina de poliéster sem o reforço da fibra.

Figura 56 - Curvas de resistência à flexão como força x deslocamento para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras em diferentes condições



Legenda: (0) fibra PET pós-industrial; (1) fibra PET degradada em solução de cloreto de sódio 1mol/L, 90°C por 50 dias. Compósitos reforçados com fibras picotadas em 3 cm. Fonte: Autora, 2024.

A Tabela 25 apresenta os fatores de entrada e as variáveis de respostas para compósitos reforçados com fibras em diferentes condições.

Tabela 25 – Planejamento estatístico das propriedades mecânicas de flexão para fibras em diferentes condições

Fatores de Entrada
Para resina foi considerado: a matriz epóxi e a matriz poliéster isoftálico
Tipo de fibras de poliéster: pós-industrial e imersas em solução salina 90°C por 50 dias
Variáveis de Respostas
Tensão Máxima (MPa)
Módulo (MPa)

Fonte: Autora, 2024.

Para a realização das análises anteriores, dentro do contexto da estatística paramétrica, foram verificadas as hipóteses nulas de homocedasticidade (homogeneidade das variâncias) a partir dos testes de Cochran-Bartlett e Levene's e de Normalidade dos Resíduos a partir dos testes de Shapiro-Wilks e Lilliefors. De forma geral, as hipóteses nulas não foram rejeitadas ($p > \alpha$) a um nível de significância de $\alpha = 0,05$. Os gráficos de valores preditos versus variação de resíduos para a análise de Homoscedasticidade e os histogramas, com os testes de Shapiro-Wilks e Lilliefors para análise de normalidade de resíduos, estão disponíveis no APÊNDICE G. De acordo com as variáveis de respostas analisadas, os requisitos foram atendidos, possibilitando a continuidade da análise estatística.

Os resultados da avaliação dos compósitos reforçados com as fibras em diferentes níveis de degradação inseridas nas diferentes matrizes estão apresentados, na Tabela 26 para a propriedade de tensão de flexão. Todos os fatores de entrada e interação foram considerados estatisticamente significativos ($p < \alpha$) ao nível de significância de $\alpha = 0,05$, indicando que o tipo de resina e as fibras de poliéster em diferentes níveis de degradação adicionadas a matriz polimérica afetam de forma significativa a tensão de flexão dos compósitos. A média quadrática (MS) apontou que, tanto a resina quanto as condições da fibra impactam de modo similar a propriedade de tensão de flexão nos compósitos produzidos.

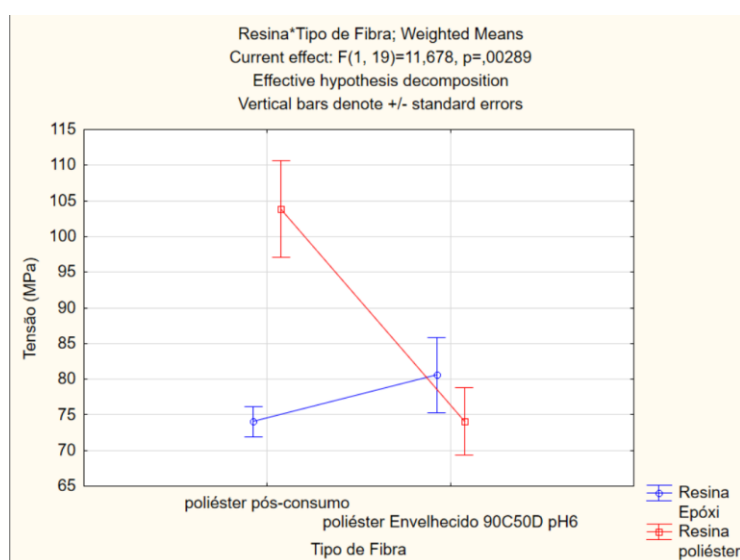
Tabela 26 - Tabela ANOVA para os resultados da Tensão de flexão para fibras em diferentes condições

<i>Fator</i>	<i>Grau de liberdade</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>p</i>
Intercepto	1	155924,7	155924,7	0,00000
Resina	1	765,8	765,8	0,041028
Tipo de fibra	1	763,5	763,5	0,041028
Resina*tipo de fibra	1	1861,1	1861,1	0,002889
Erro	19	3028,0	159,4	
Total	22	6931,6		

Fonte: Autora, 2024.

O teste de Fisher LSD foi utilizado para comparar os pares de intervalos de dados que representam a combinação dos fatores de entrada em seus diferentes níveis, conforme Figura 57. Para a resina epóxi não foi verificada diferença estatística ($p > \alpha$) entre os compósitos reforçados com fibra pós-industrial ($M_w 17.829 \text{ g.mol}^{-1}$) e fibra em estágio de degradação avançado ($M_w 7.938 \text{ g.mol}^{-1}$). Já para a resina de poliéster, foram verificadas diferenças estatísticas ($p < \alpha$) entre a fibra de poliéster pós-industrial ($M_w 17.829 \text{ g.mol}^{-1}$) e a fibra de poliéster degradada ($M_w 7.938 \text{ g.mol}^{-1}$), com maiores valores de tensão na ruptura para as fibras de poliéster pós-industrial. Para as fibras com maior nível de degradação, o tipo de matriz foi indiferente ($p > \alpha$) na promoção da tensão dos compósitos resultantes.

Figura 57 – Tensão de flexão para compósitos reforçados com fibras pós-industrial em diferentes condições



Fonte: Autora, 2024.

Para o módulo elástico, os fatores de entrada não foram considerados estatisticamente significativos ($p > \alpha$) ao nível de significância de $\alpha=0,05$, conforme dados da Tabela 27. O tipo da resina, no entanto, tem um valor de p de $p=0,058$, levemente acima do nível de significância, denotando que, para uma amostragem maior, possivelmente esse fator poderia se mostrar significativo.

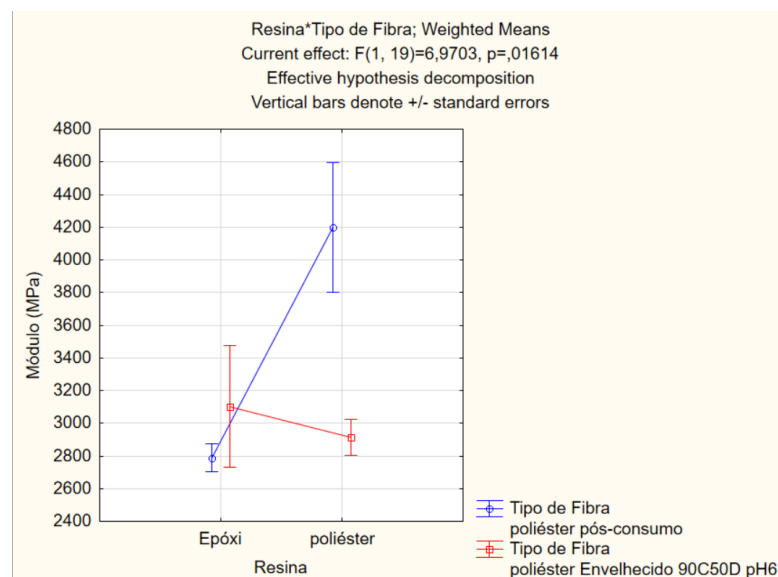
Tabela 27 - Tabela ANOVA para os resultados do Módulo de flexão para compósitos reforçados com fibras em diferentes condições

<i>Fator</i>	<i>Grau de liberdade</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>p</i>
Intercepto	1	238343343	238343343	0,00000
Resina	1	2106057	2106057	0,058172
Tipo de fibra	1	1323698	1323698	0,126494
Resina*Tipo de fibra	1	36122334	36122334	0,016139
Erro	19	9846348	518229	
Total	22	18015410		

Fonte: Autora, 2024.

Para o módulo de flexão, o teste de Fisher LSD que compara os pares de intervalos de dados que representam a combinação dos fatores de entrada em seus diferentes níveis, Figura 58, aponta que para a resina epóxi não foi verificada diferença estatística entre o reforço, a mesmo teor, com a fibra pós-industrial ou fibra degradada ($p > \alpha$). Para as fibras com maior nível de degradação, o tipo de matriz foi indiferente ($p > \alpha$) na promoção da rigidez dos compósitos resultantes.

Figura 58 – Módulo de flexão para compósitos reforçados com fibras pós-industrial em diferentes condições

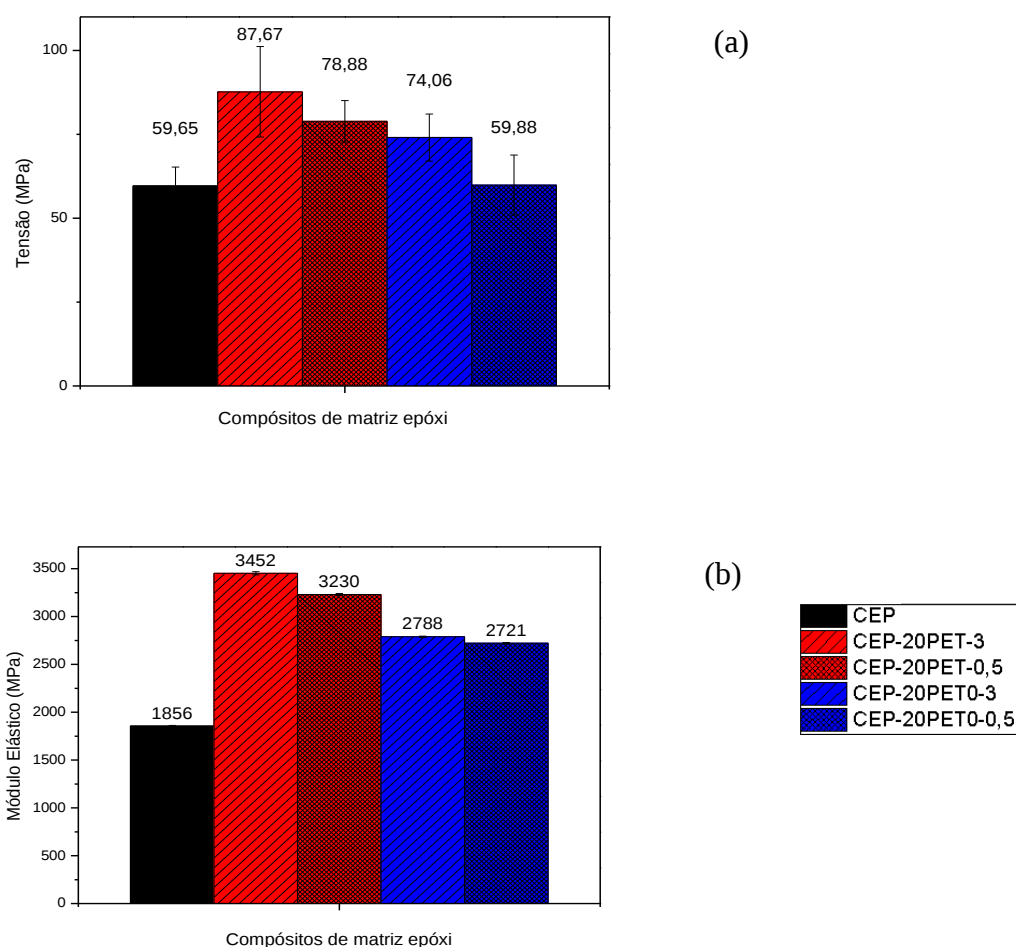


Fonte: Autora, 2024.

4.2.3 Avaliação da influência do comprimento das fibras e natureza do poliéster (virgem e pós-industrial) na resistência à flexão dos compósitos de matriz epóxi e poliéster

A influência do comprimento das fibras no desempenho dos materiais compósitos foi investigada através da propriedade mecânica de flexão. As fibras foram picotadas nos comprimentos de 0,5 e 3 cm. Para avaliação da matriz epóxi foram produzidos compósitos com as fibras PET virgem da Guaxindao (CEP-20PET) e compósitos com as fibras PET pós-industrial (CEP-20PET0). Vale lembrar que o teor de fibra foi fixado em 20% nessa seção. Os resultados obtidos para a propriedade de resistência à flexão são apresentados na Figura 59.

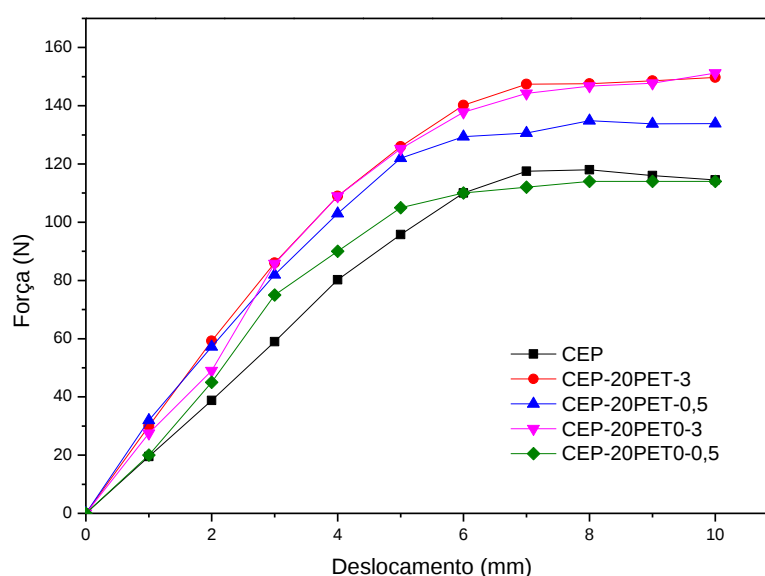
Figura 59 – Propriedades mecânicas de flexão para compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras virgem e fibras pós-industrial em diferentes comprimentos



É possível observar que, para todos os tamanhos e tipos de fibra adicionados à matriz de epóxi, são obtidos compósitos mais rígidos que a resina pura e com resistência similar ou melhor. Aparentemente (a ser confirmado pela análise estatística posterior), poder-se-ia sugerir pelos gráficos acima que a fibra virgem (já observada pelas seções anteriores – PET Guxiandao – como sendo mais rígida e resistente que a fibra pós-industrial), produziu compósitos igualmente mais resistentes e mais rígidos. Aparentemente, para ambos os tipos de fibra adicionados, as fibras de maior tamanho tenderam a produzir compósitos mais resistentes, com menor impacto na rigidez.

Comparando-se as curvas de força por deslocamento dos compósitos à base de matriz epóxi, Figura 60, é notável que as curvas para os compósitos reforçados com a fibra virgem e com a fibra pós-industrial apresentaram comportamentos similares para o comprimento de 3 cm. Outro ponto observado é que a redução no comprimento da fibra teve influência na resistência à flexão dos compósitos. O desempenho do compósito reforçado com fibra pós-industrial de 0,5 cm praticamente teve o comportamento similar ao da resina epóxi pura para a propriedade de tensão. Essas percepções gerais serão confirmadas ou não em termos de significância à luz da análise estatística apresentada nos próximos parágrafos.

Figura 60 - Curvas de força x deslocamento para compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras virgem e fibras pós-industrial em diferentes comprimentos

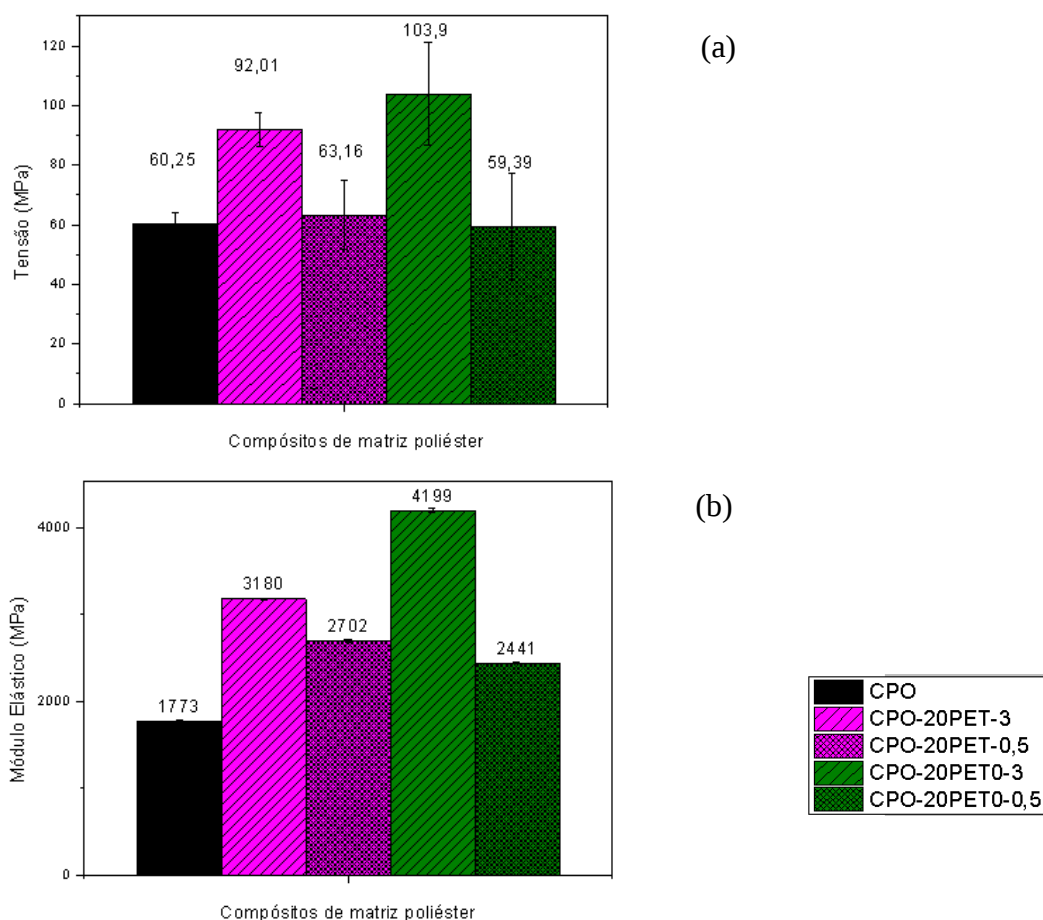


Fonte: Autora, 2024.

Importante observar que, na região elástica da curva tensão/deformação, onde muitos projetos de engenharia costumam trabalhar para fins de projetos de produtos reais, todas as fibras utilizadas e em qualquer comprimento produziram compósitos aparentemente mais rígidos e resistentes que a resina pura, novamente sinalizando o potencial do uso do poliéster pós-industrial e como esse pode promover ganhos competitivos com aqueles promovidos por fibras virgens.

Para avaliação da resina poliéster foram produzidos compósitos reforçados com as fibras de PET virgem (CPO-20PET) e compósitos reforçados com a fibra de PET pós-industrial (CPO-20PET-0). As fibras foram picotadas nos comprimentos de 3 cm (a) e 0,5 cm (b). Os resultados obtidos para a propriedade de resistência à flexão são expostos no gráfico da Figura 61.

Figura 61 – Gráfico de propriedade mecânica de flexão para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de poliéster virgem e pós-industrial em diferentes comprimentos



Legenda: (a) fibras picotadas no comprimento de 3 cm. (b) fibras picotadas no comprimento de 0,5 cm.

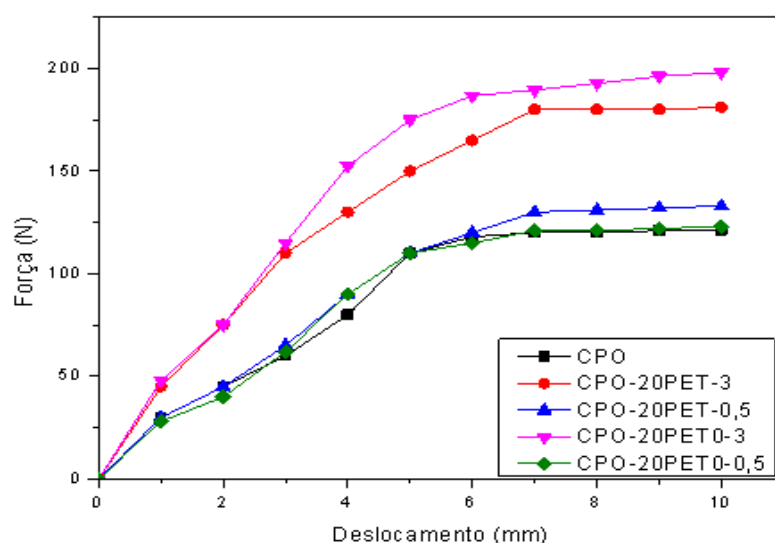
Fonte: Autora, 2024.

Novamente, a resina poliéster parece mais sensível aos fatores de entrada avaliados. Observa-se que a adição de 20% m/m de fibra com 3 cm de comprimento induz a um incremento da tensão, em média, de 38 MPa e para o módulo elástico um aumento de aproximadamente 2000 MPa em média. Em contrapartida, a redução do comprimento do reforço para 0,5 cm mantendo o teor de 20% m/m, parece ter pouco ou nenhum efeito no desempenho mecânico dos compósitos produzidos.

Contudo, novamente é importante ressaltar que, em nenhum dos casos, produziram-se compósitos com pior desempenho mecânico em relação à resina pura. Neste sentido, em qualquer condição de tamanho de fibra, são pelo menos mantidas as propriedades da resina mesmo incorporando-se 20% m/m de fibras que podem ter natureza pós-industrial, denotando o potencial de produção de produtos mais sustentáveis que, ao mesmo tempo, consumam menos resina e ainda incorporem resíduos da indústria.

A sobreposição das curvas dos compósitos reforçados com fibras em diferentes comprimentos foi apresentada no gráfico de força em função do deslocamento, na Figura 62.

Figura 62 - Curvas força x deslocamento para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de poliéster virgem e pós-industrial em diferentes comprimentos



Legenda: (a) fibras picotadas no comprimento de 3 cm. (b) fibras picotadas no comprimento de 0,5 cm.

Fonte: Autora, 2024.

Observa-se que, de fato, nesse caso, as fibras de maior tamanho parecem produzir compósitos mais rígidos e resistentes, contudo, sem aparente diferença em termos de resistência entre a fibra virgem e a fibra pós-industrial. Para os compósitos com fibras de menor tamanho, não parece haver ganho ou perda em relação à propriedade da resina poliéster pura.

A Tabela 28 apresenta os fatores de entrada e as variáveis de respostas para compósitos reforçados com fibras em diferentes condições.

Tabela 28 – Planejamento estatístico das propriedades mecânicas de flexão para compósitos de matrizes diferentes e reforçados com fibra virgem e pós-industrial de diferentes comprimentos

Fatores de Entrada	
Para resina foi considerado: a matriz epóxi e a matriz poliéster isoftálico	
Tipo de fibras de poliéster: virgem e pós consumo	
Tamanho da fibra: 3 cm e 0,5 cm	
Variáveis de Respostas	
Tensão Máxima (MPa)	
Módulo (MPa)	
Fonte: Autora, 2024.	

Para a realização das análises anteriores, dentro do contexto da estatística paramétrica, foram verificadas as hipóteses nulas de homocedasticidade (homogeneidade das variâncias) a partir dos testes de Cochran-Bartlett e Levene's e de Normalidade dos Resíduos a partir dos testes de Shapiro-Wilks e Lilliefors. De forma geral, as hipóteses nulas não foram rejeitadas ($p > \alpha$) a um nível de significância de $\alpha = 0,05$. Os gráficos de valores preditos versus variação de resíduos para a análise de Homocedasticidade e os histogramas, com os testes de Shapiro-Wilks e Lilliefors para análise de normalidade de resíduos, estão disponíveis no APÊNDICE G. De acordo com as variáveis de respostas analisadas, os requisitos foram atendidos, possibilitando a continuidade da análise estatística.

Para a tensão de flexão, todos os fatores de entrada e a maioria das interações foram considerados estatisticamente significativos ($p < \alpha$) ao nível de significância de $\alpha = 0,05$, Tabela 29. No caso da influência da resina, observa-se um valor muito próximo ao nível de significância adotado, razão pela qual o fator de

entrada possivelmente seria considerado significativo para maiores amostragens, sendo-o assim também considerado para esta análise.

Tabela 29 – Tabela ANOVA para os resultados da Tensão de flexão para compósitos de matrizes diferentes, reforçados com fibras virgem e pós-industrial de diferentes comprimentos

<i>Fator</i>	<i>Grau de liberdade</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>p</i>
Intercepto	1	327242,4	327242,4	0,000000
Resina	1	261,6	261,6	0,098593
Tipo de fibra	1	476,4	476,4	0,027567
Tamanho da fibra*10(cm)	1	7795,9	7795,9	0,000000
Resina*Tipo de fibra	1	1447,1	1447,1	0,000250
Resina*tamanho da fibra*10(cm)	1	2143,6	2143,6	0,000015
Tipo de Fibra*Tamanho da fibra*10(cm)	1	418,5	418,5	0,038295
Resina*Tipo de fibra* Tamanho*10(cm)	1	98,7	98,7	0,305862
Erro	47	4329,1	92,1	
Total	54	17223,9		

Fonte: Autora, 2024.

As médias quadráticas sinalizam um impacto muito maior para o tamanho da fibra, seguido do tipo de fibra e, por fim, o tipo de resina. Vários efeitos de interação estatísticos entre os fatores de entrada tomados dois e dois foram considerados significativos $p < 0,05$, sinalizando que os fatores de entrada devem ser avaliados em conjunto.

O teste de Fisher LSD foi utilizado para comparar os pares de intervalos de dados que representam a combinação dos fatores de entrada em seus diferentes níveis, Figura 63.

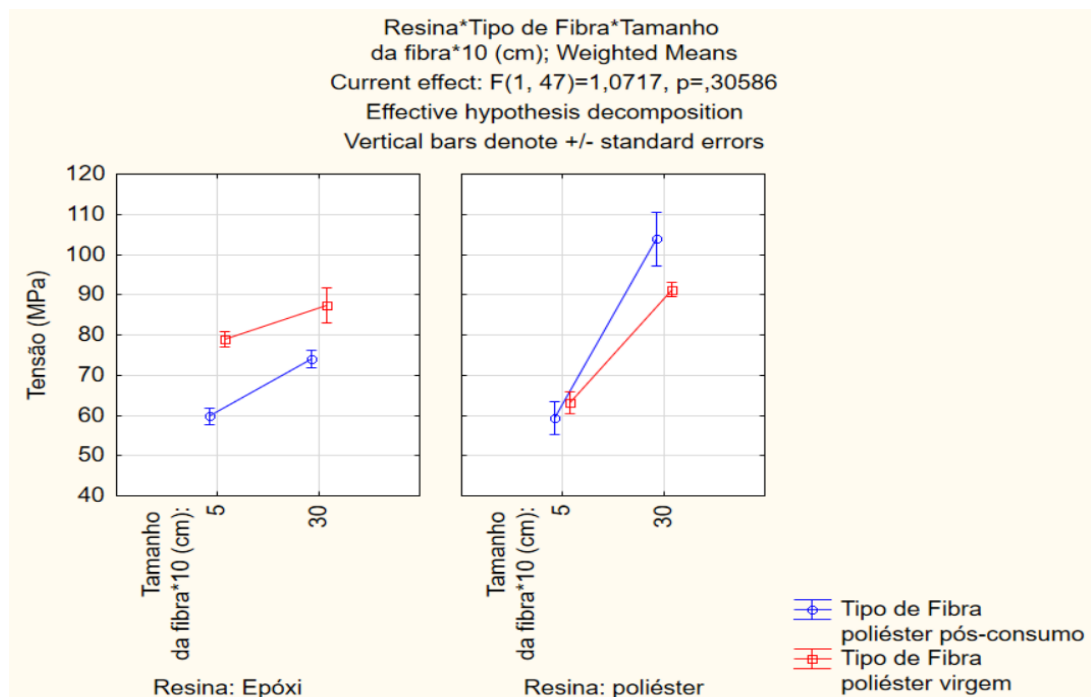
Para resina epóxi não foi verificada diferença estatística ($p > \alpha$):

a) Entre os compósitos reforçados com fibra de poliéster virgem nos tamanhos de 0,5 e 3 cm.

Para a resina poliéster, não foi verificada diferença estatística ($p > \alpha$):

a) Entre os compósitos reforçados com fibra de poliéster virgem e pós-industrial no tamanho de 0,5 cm.

Figura 63 – Tensão de flexão para compósitos de matriz epóxi e matriz poliéster reforçados com fibras em diferentes comprimentos



Fonte: Autora, 2024.

Para o módulo, o fator de entrada tamanho da fibra e todas as interações foram considerados estatisticamente significativo ($p < \alpha$) ao nível de significância de $\alpha=0,05$, indicando que o comprimento da fibra impacta de forma significativa o módulo de flexão dos compósitos, estes dados foram descritos na Tabela 30. Todos os efeitos de interação estatísticos entre os fatores de entrada foram considerados significativos $p < 0,05$, sinalizando que os fatores de entrada devem ser avaliados em conjunto e que resina e tipo de fibra não devem ser descartados da análise como um todo, mesmo seus efeitos principais tendo sido considerados não significativos estatisticamente.

Tabela 30 - Tabela ANOVA para os resultados do Módulo de flexão para compósitos de matrizes diferentes e reforçados com fibras virgem e pós-industrial de diferentes comprimentos

<i>Fator</i>	<i>Grau de liberdade</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>p</i>
Intercepto	1	523486310	523486310	0,000000
Resina	1	94301	94301	0,529916
Tipo de fibra	1	148041	148041	0,431824
Tamanho da fibra*10(cm)	1	5459118	5459118	0,000016
Resina*Tipo de fibra	1	3192500	3192500	0,000596
Resina*tamanho da fibra	1	3255259	3255259	0,000534
Tipo de Fibra*Tamanho da fibra	1	1085972	1085972	0,036941
Resina*Tipo de fibra* Tamanho	1	1768202	1768202	0,008651
Erro	47	11067483	235478	
Total	54	26290815		

Fonte: Autora, 2024.

O teste de Fisher LSD foi utilizado para comparar os pares de intervalos de dados que representam a combinação dos fatores de entrada em seus diferentes níveis, Figura 64.

Para a resina epóxi, não foi verificada diferença estatística ($p > \alpha$):

a) Entre os compósitos reforçados com fibra pós-industrial no comprimento de 0,5 cm e 3 cm.

b) Entre os compósitos reforçados com fibra virgem no comprimento de 0,5 cm e 3 cm.

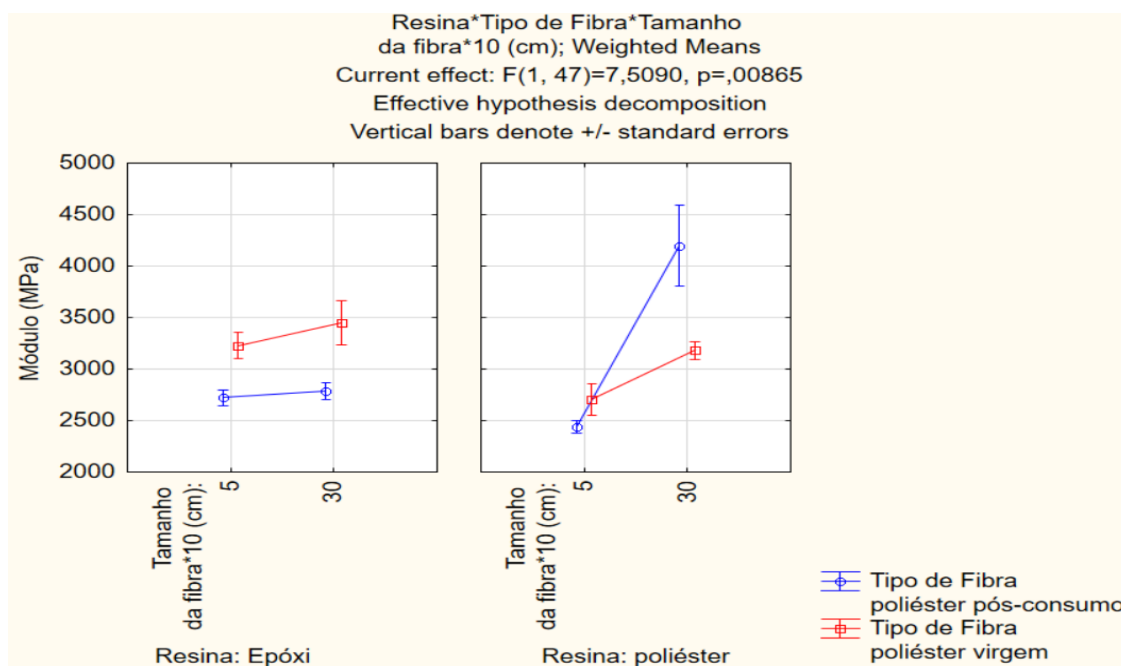
Para resina poliéster, não foi verificada diferença estatística ($p > \alpha$):

a) Entre compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras virgem e pós-industrial no comprimento de 0,5 cm

Os resultados anteriores novamente mostram que a resina poliéster parece ser mais sensível à variação dos fatores de entrada e que, para fibras de maior comprimento, as fibras pós-industrial chegaram a produzir valores de resistência e

rigidez maiores que as fibras virgens, denotando o imenso potencial de uso das fibras pós consumo como cargas para compósitos poliméricos de matriz termofixa.

Figura 64 – Módulo de flexão para compósitos de matriz epóxi e matriz poliéster reforçados com fibras em diferentes comprimentos

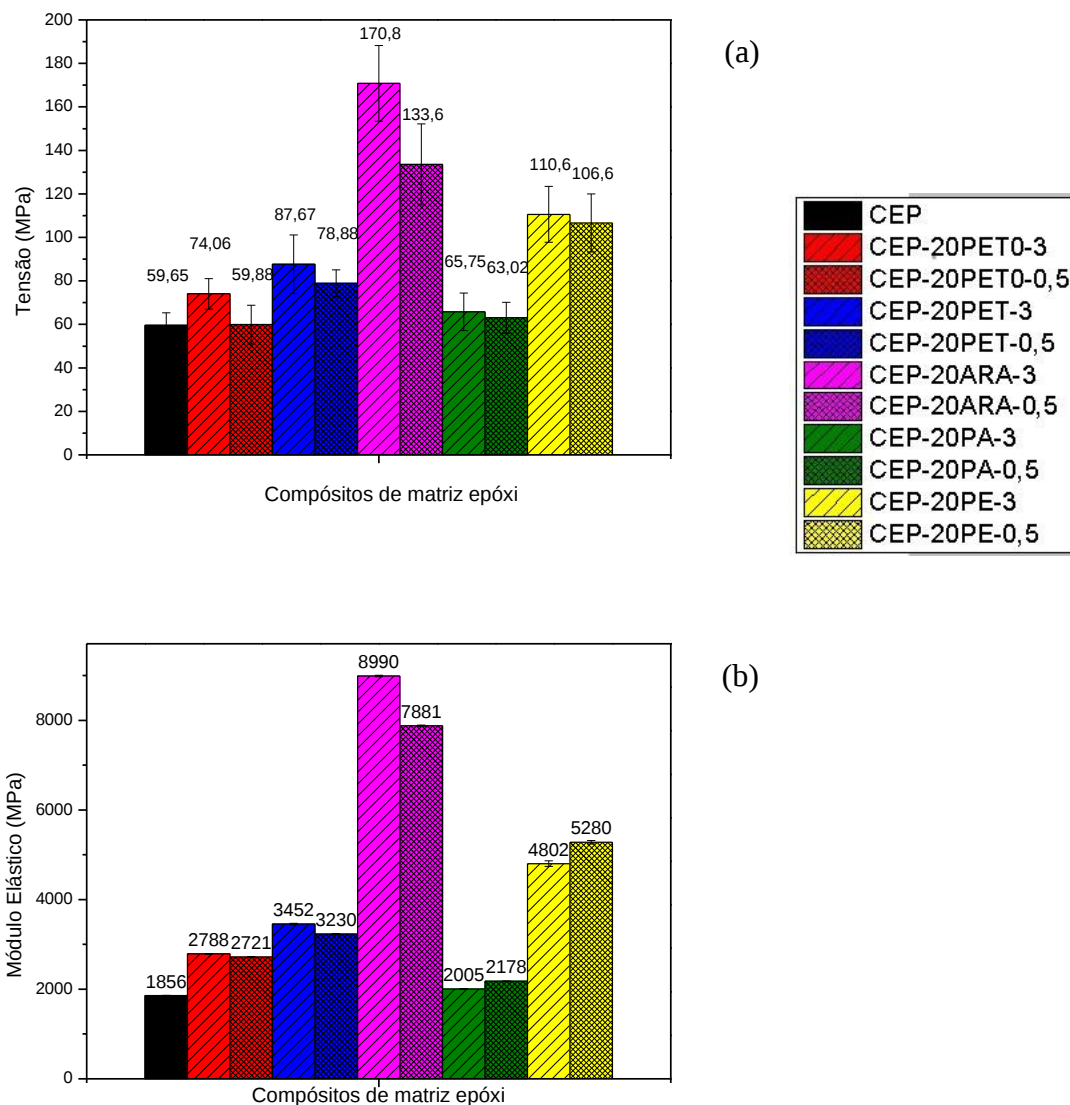


Fonte: Autora, 2024

4.2.4 Avaliação dos compósitos reforçados com poliéster pós-industrial (20% m/m) em comparação com compósitos produzidos com outras fibras comerciais em resina epóxi

Neste trabalho, ainda se realizou, por fim, a avaliação de compósitos produzidos com outras fibras comerciais de interesse em termos de usos como cabos e outros produtos (ex. redes de pesca), a saber: Aramida (ARA), poliamida 6.6 (PA) e polietileno alta densidade (PEAD). Tais compósitos foram comparados com aqueles produzidos a partir de fibras de Poliéster virgem Guxiandao (PET0) e fibras pós-industrial (PET). Os compósitos foram reforçados com 20% m/m de fibras picotadas nos tamanhos de 3 cm (a) e 0,5 cm (b). Os resultados de tensão e módulo elástico de flexão são apresentados nos gráficos da Figura 65.

Figura 65 – Avaliação de propriedade mecânica de resistência a flexão para compósitos reforçados com outras fibras comerciais



Legenda: (a) fibras picotadas no comprimento de 3 cm. (b) fibras picotadas no comprimento de 0,5 cm.

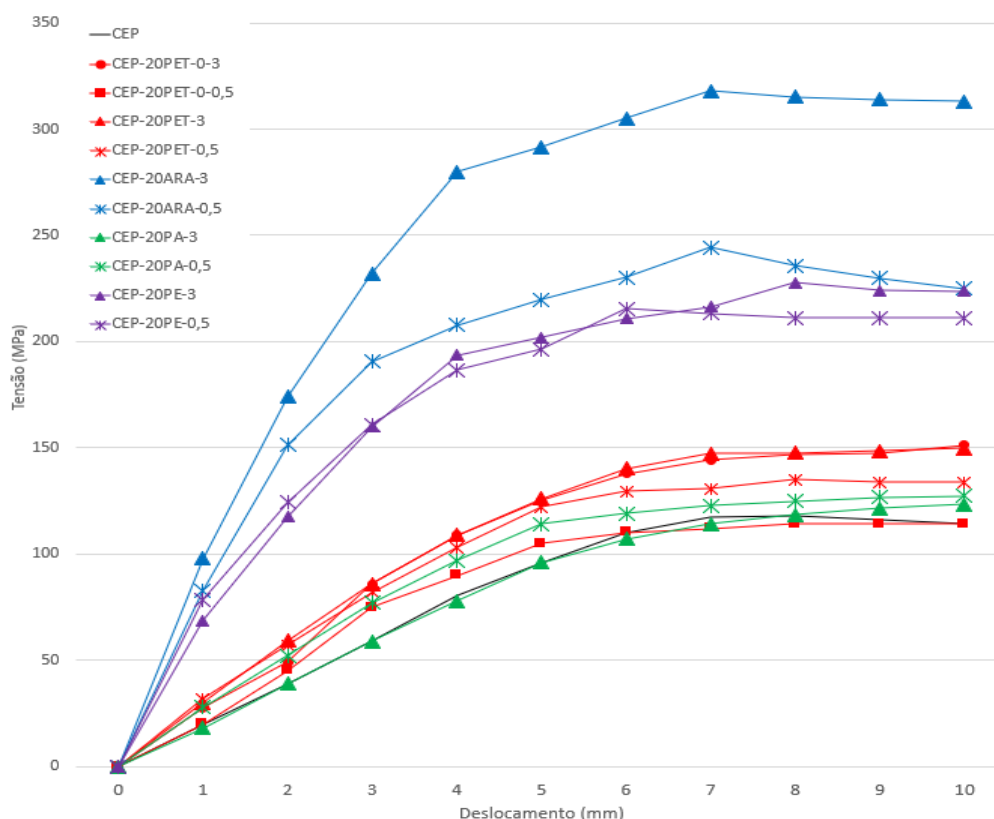
Fonte: Autora, 2024.

Os resultados de resistência à flexão para compósitos com diferentes fibras disponíveis no mercado indicam que os compósitos reforçados com as fibras de Aramida e PEAD apresentam os melhores desempenhos para tensão e módulo de flexão, contudo, é importante lembrar que, no caso do PEAD, possivelmente tal resultado se deve a um maior teor de fibras por multifilamentos no desmembramento do PSA. No mais, todas as demais composições, com poliéster virgem ou pós-

industrial e PA 6.6 apresentaram pouco ou nenhum aumento (ou perda) em relação à resina pura. Analisando a influência do comprimento da fibra na matriz epóxi, constata-se novamente que há uma tendência de aumento das propriedades mecânicas quando fibras mais longas são utilizadas.

As curvas de força por deslocamento dos compósitos produzidos com diferentes fibras comerciais são mostradas na Figura 66. Como esperado, os compósitos de aramida são aqueles de propriedades mais pronunciadas dada a propriedade mecânica da fibra. Porém, este desempenho fica menos evidente com fibras de menor comprimento, produzindo comportamento mecânico comparável nesse caso às fibras de PEAD (com multifilamentos mais robustos advindos do desmembramento de PSAs). Por fim, as fibras de poliéster e poliamida em seus diferentes comprimentos não alteraram aparentemente as propriedades da resina epóxi.

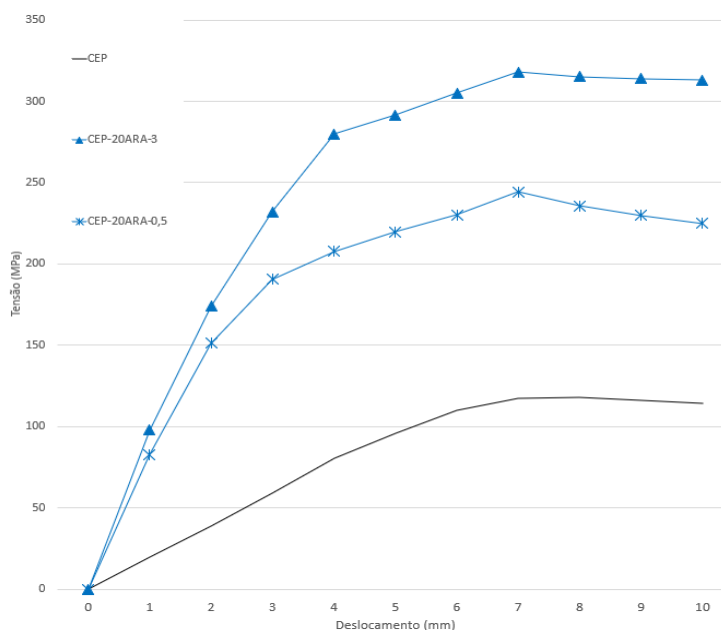
Figura 66 – Curvas de força x deslocamento dos compósitos de matriz epóxi reforçados com diferentes fibras comerciais no teste de resistência a flexão



Fonte: Autora, 2024.

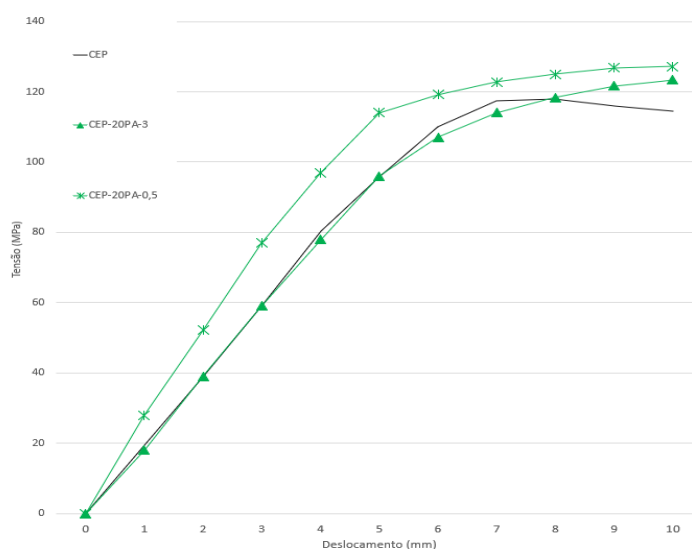
Os gráficos a seguir trazem a informação da figura 66, dividida em diferentes sistemas de coordenadas, agrupando-se os dados de diferentes formas, com o objetivo de facilitar a compreensão do leitor, Figuras 67, 68, 69, 70 e 71.

Figura 67– Curvas de força x deslocamento dos compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de aramida no teste de resistência à flexão



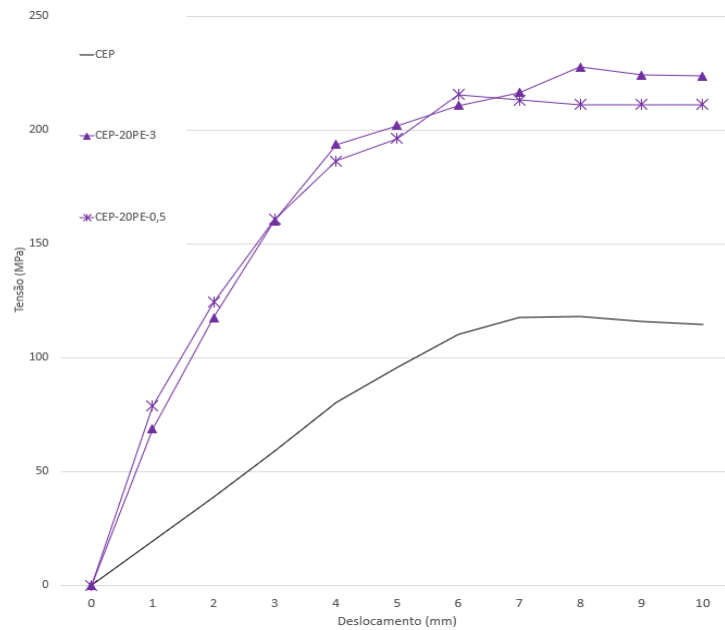
Fonte: Autora, 2024.

Figura 68– Curvas de força x deslocamento dos compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de poliamida no teste de resistência à flexão



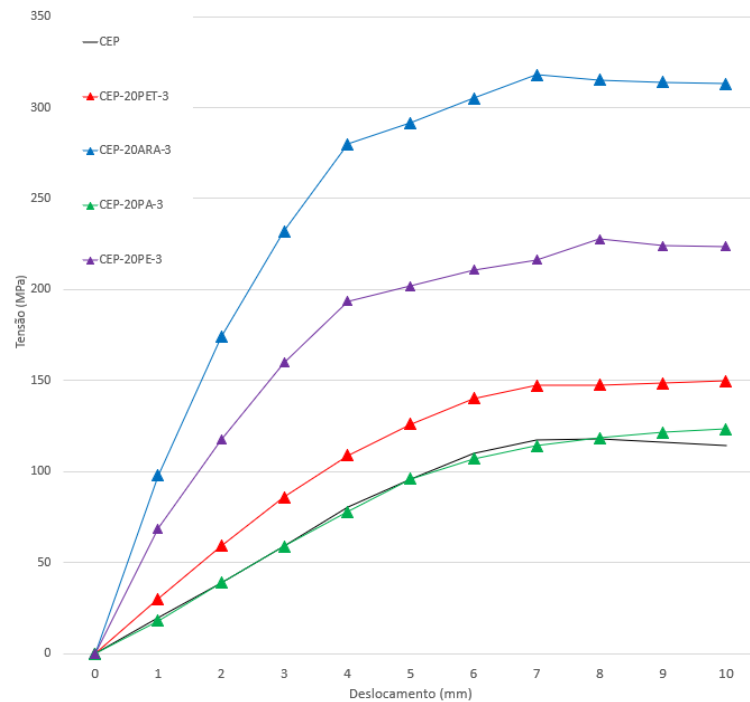
Fonte: Autora, 2024.

Figura 69 – Curvas de força x deslocamento dos compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de polietileno no teste de resistência à flexão



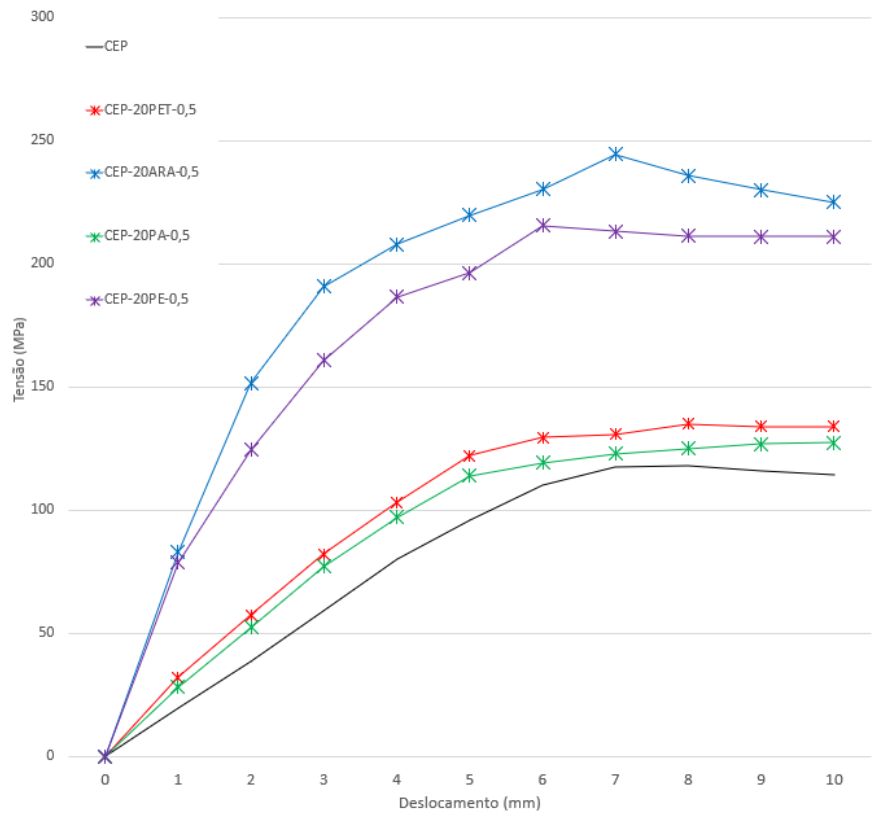
Fonte: Autora, 2024.

Figura 70 — Curvas força x deslocamento para compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras comerciais no comprimento de 3 cm



Fonte: Autora, 2024.

Figura 71 — Curvas força x deslocamento para compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras comerciais no comprimento de 0,5 cm



Fonte: Autora, 2024.

A Tabela 31 apresenta os fatores de entrada e as variáveis de respostas para compósitos reforçados com fibras de diferentes tipos e comprimentos.

Tabela 31 – Planejamento estatístico das propriedades mecânicas de flexão para fibras em diferentes tipos e comprimentos

Fatores de Entrada
Tipo de fibras de poliéster: PET, PA6.6, aramida, PEAD
Tamanho da fibra: 3 cm e 0,5 cm
Variáveis de Respostas
Tensão Máxima (MPa)
Módulo (MPa)

Fonte: Autora, 2024.

Para a realização das análises anteriores, dentro do contexto da estatística paramétrica, foram verificadas as hipóteses nulas de homocedasticidade (homogeneidade das variâncias) a partir dos testes de Cochran-Bartlett e Levene's e de Normalidade dos Resíduos a partir dos testes de Shapiro-Wilks e Lilliefors. De forma geral, as hipóteses nulas não foram rejeitadas ($p > \alpha$) a um nível de significância de $\alpha = 0,05$. Os gráficos de valores preditos versus variação de resíduos para a análise de Homoscedasticidade e os histogramas, com os testes de Shapiro-Wilks e Lilliefors para análise de normalidade de resíduos, estão disponíveis no APÊNDICE G. De acordo com as variáveis de respostas analisadas, os requisitos foram atendidos, possibilitando a continuidade da análise estatística.

Na análise de variância (ANOVA) foram avaliados os fatores de entrada tipo da fibra, tamanho da fibra e o efeito de interação estatístico tipo e tamanho das fibras, para nível de significância de $\alpha = 0,05$ (95%), sendo todos os fatores de entrada e sua interação considerado estatisticamente significativo ($p < \alpha$), para a propriedade de tensão de flexão. Os dados para tensão de flexão para os compósitos reforçados com fibras comerciais são apresentados na Tabela 32. A média quadrática aponta que o tipo de fibra impacta mais do que o tamanho de fibra incorporado à matriz de epóxi nesse caso.

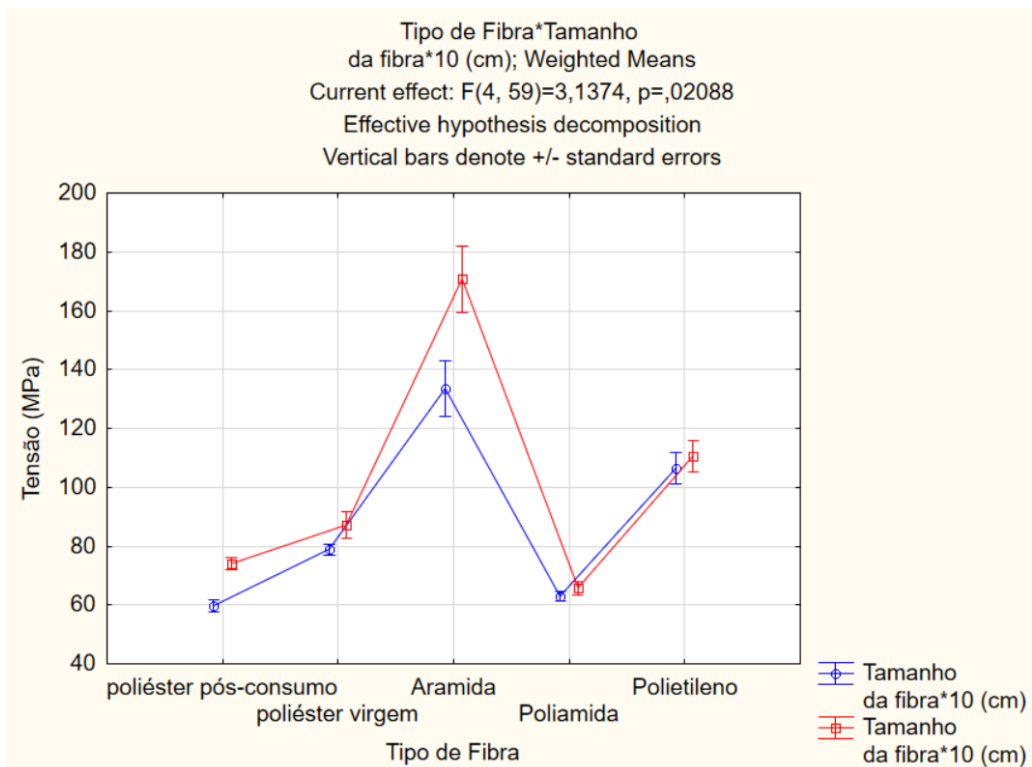
Tabela 32 – Tabela ANOVA para os resultados de Tensão de flexão para compósitos reforçados com fibras comerciais e pós-industrial

<i>Fator</i>	<i>Grau de liberdade</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>p</i>
Intercepto	1	622292,7	622292,7	0,000000
Tipo de fibra	4	73685,0	18421,2	0,000000
Tamanho da fibra	1	3052,6	3052,6	0,000455
Tipo de fibra*Tamanho da fibra	4	2777,7	694,4	0,020882
Erro	59	13058,0	221	
Total	68	93040,0		

Fonte: Autora, 2024.

O teste de Fisher LSD foi utilizado para comparar os pares de intervalos de dados que representam a combinação dos fatores de entrada em diferentes níveis, cujos gráficos estão mostrados nas Figuras 72.

Figura 72 – Tensão de flexão de compósitos reforçados com fibras comerciais



Linha azul = Fibras com 0,5cm de comprimento
 Linha vermelha = fibras com 3cm de comprimento
 Fonte: Autora, 2024.

A tensão de flexão para compósitos reforçados com o mesmo tipo de fibra, mas com comprimentos de reforço diferentes, não foi verificada diferença estatística ($p>\alpha$):

- Entre compósitos reforçados com fibra PET pós-industrial nos tamanhos de 0,5 e 3 cm.
- Entre compósitos reforçados com fibra PET virgem nos tamanhos de 0,5 e 3 cm.
- Entre compósitos reforçados com fibra poliamida nos tamanhos de 0,5 e 3 cm.
- Entre compósitos reforçados com fibra PEAD nos tamanhos de 0,5 e 3 cm.

Ou seja, apenas para as fibras de aramida foi possível identificar o efeito do tamanho de fibra na resistência do compósito, com fibras mais longas produzindo compósitos mais resistentes.

Para compósitos reforçados com fibras diferentes, mas com comprimentos de reforços iguais, para a tensão de flexão, não foi verificada diferença estatística ($p > \alpha$):

- a) Entre os compósitos de poliéster pós-industrial e poliamida no tamanho de 0,5 cm.
- b) Entre os compósitos de poliéster pós-industrial, virgem e poliamida no tamanho de 3 cm.

Para o módulo de flexão foram avaliados os fatores de entrada tipo da fibra, tamanho da fibra e o efeito de interação estatístico tipo e tamanho das fibras, para nível de significância de $\alpha = 0,05$ (95%), sendo apenas o fator de entrada tipo de fibra considerado estatisticamente significativo ($p < \alpha$). Os dados para tensão de flexão são apresentados na Tabela 33.

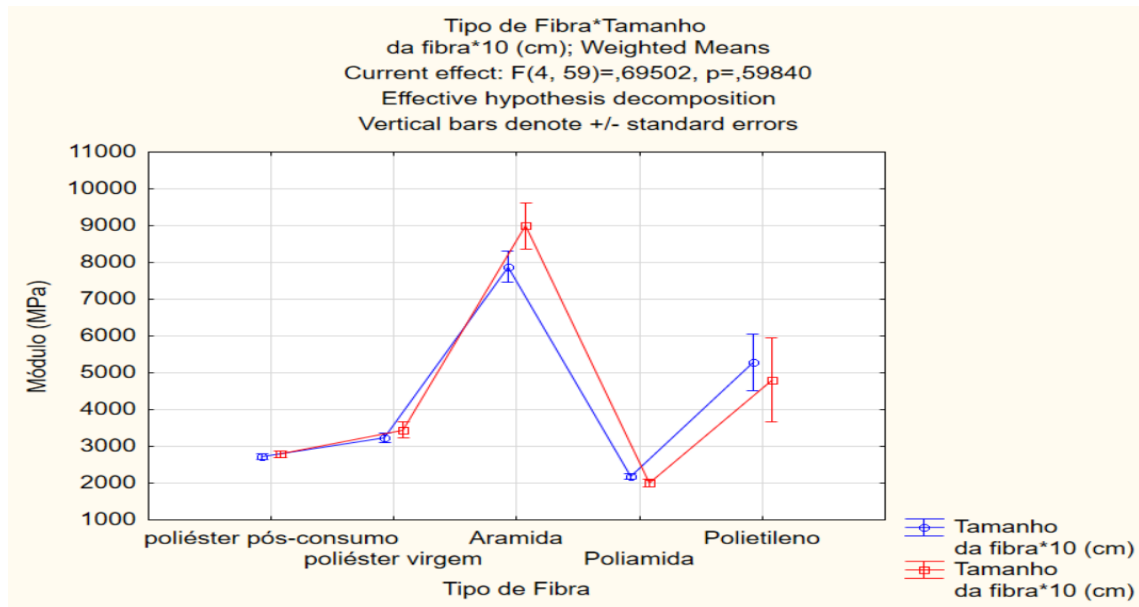
Tabela 33 – Tabela ANOVA para os resultados do Módulo de flexão para compósitos reforçados com fibras comerciais e pós-industrial

<i>Fator</i>	<i>Grau de liberdade</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>p</i>
Intercepto	1	1,292511E+09	1,292511E+09	0,000000
Tipo de fibra	4	3,589377E+08	8,973442E+07	0,000000
Tamanho da fibra	1	3,820553E+05	3,820553E+05	0,646556
Tipo de fibra*Tamanho da fibra	4	4,999708E+06	1,249927E+06	0,598403
Erro	59	1,061064E+08	1,798413E+06	
Total	68	4,707361E+08		

Fonte: Autora, 2024.

O teste de Fisher LSD foi utilizado para comparar os pares de intervalos de dados que representam a combinação dos fatores de entrada em diferentes níveis, cujos gráficos estão mostrados nas Figuras 73.

Figura 73 – Módulo elástico de flexão de compósitos reforçados com fibras comerciais



Linha azul = Fibras com 0,5cm de comprimento
Linha vermelha = fibras com 3 cm de comprimento
Fonte: Autora, 2024.

Para nenhuma fibra foi verificada diferença estatística ($p > \alpha$), considerando-se os dois tamanhos de fibra utilizados.

Para compósitos reforçados com fibras diferentes, mas com comprimentos de reforços iguais, para o módulo de flexão, não foi verificada diferença estatística ($p > \alpha$):

- Entre os compósitos de poliéster pós-industrial, virgem e poliamida no tamanho de 0,5 cm.
- Entre os compósitos de poliéster pós-industrial, virgem e poliamida no tamanho de 3 cm.

CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos verificou-se que as fibras de poliéster oriundas de cabos de ancoragem descomissionados sofreram alterações após serem submetidas à imersão em solução salina a 90°C por 50 dias, produzindo-se, dessa forma, um grupo representativo de fibras pós-industrial com maior nível de degradação. Para a verificação da degradação, foram utilizadas várias técnicas de caracterização, a saber: DSC, RMN e MFI, tendo todas elas mostrado potencial para identificação e quantificação da degradação das fibras, resguardadas as dispersões intrínsecas de cada tipo de análise e considerando-se nesse caso apenas fibras que foram expostas a processos de degradação de longa duração. De forma geral, a fibra de poliéster proveniente de cabos de ancoragem após hidrólise acelerada em solução salina em elevada temperatura apresentou um aumento no índice de fluidez, redução da massa molar e aumento da cristalinidade, o que seria um indicativo de degradação em relação aos cabos pós-industrial conforme recebido. No entanto, tais alterações na estrutura do material aparentemente não comprometeram as propriedades mecânicas da fibra, comprovando que, mesmo fibras em estado de degradação mais pronunciado ainda apresentam potencial para produção de compósitos de matriz polimérica termofixa.

Em termos do uso das fibras de poliéster pós-industrial como elementos de reforço de matriz termofixa, observou-se que a resina poliéster é mais sensível à natureza dos elementos de reforço a ela adicionados produzindo, para um mesmo teor de fibras, compósitos mais resistentes que aqueles de matriz epóxi. Em termos de teor de fibra de reforço, de uma forma geral, com 20% m/m de fibra adicionado à matriz polimérica já se obtém compósitos mais resistentes à flexão, sem ganhos proporcionais para maiores teores de fibra adicionados.

Em termos das fibras com nível mais avançado de degradação, foi possível observar que, especialmente para a resina epóxi, as fibras com maior nível de degradação promoveram ganhos em desempenho mecânico similares àqueles produzidos pelas fibras pós-industrial conforme recebido. A resina poliéster foi mais sensível ao uso da fibra com maiores níveis de degradação, mas em nenhum caso foi observada perda de propriedades mecânicas em relação ao desempenho da resina pura.

Para o conjunto de fibras de PET (pós-industrial e virgem) para todos os tamanhos (0,5 e 3cm) e tipos de fibra adicionados à matriz de epóxi, são obtidos compósitos mais rígidos que a resina pura e com resistência similar ou melhor, em especial na região elástica da curva tensão/deformação, onde muitos projetos de engenharia costumam trabalhar para fins de desenvolvimento de produtos reais, novamente sinalizando o potencial do uso do poliéster pós consumo e como esse pode promover ganhos competitivos com aqueles promovidos por fibras virgens. Novamente, a resina poliéster parece mais sensível aos fatores de entrada avaliados e ganhos expressivos em propriedades mecânicas só foram observados para as fibras mais longas. Contudo, novamente é importante ressaltar que, em nenhum dos casos, produziram-se compósitos que pioraram o desempenho da resina. Neste sentido, em qualquer condição de tamanho de fibra, são pelo menos mantidas as propriedades da resina mesmo incorporando-se 20% m/m de fibras que podem ter natureza pós-industrial, denotando o potencial de produção de produtos mais sustentáveis que, ao mesmo tempo, consumam menos resina e ainda incorporem resíduos da indústria.

Por fim, na comparação do desempenho mecânico de fibras pós-industrial com fibras comerciais como aramida, poliamida e polietileno, como esperado, destacam-se as propriedades dos compósitos à base de aramida. No mais, todas as demais composições, com poliéster virgem ou pós-industrial e poliamida apresentaram pouco ou nenhum aumento (ou perda) em relação à resina pura. Analisando a influência do comprimento da fibra na matriz epóxi, constata-se novamente que há uma tendência de aumento das propriedades mecânicas quando fibras mais longas são utilizadas.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E. de *et al.* **Regulação do Descomissionamento e seus Impactos para a Competitividade do Upstream no Brasil.** Disponível em: <https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/10/TD-Regulação-do-Descomissionamento-site2.pdf>. . Acessado em 15 abr. 2022.

ALSAADI, M. Hybridization Effects of S-glass fiber on Charpy impact resistance of carbon/aramid fiber reinforced epoxy composite laminates. **Materials Research Express**, v. 6, n. 12, p. 2019, 2019.

ALSAADI, M.; ERKLIĞ, A.; ABBAS, M. Effect of clay nanoparticles on the mechanical and vibration characteristics of intraply aramid/carbon fiber reinforced epoxy composite. **Polymer Composites**, v. 41, n. 7, p. 2704–2712, 1 jul. 2020.

ANDRADE, D. S. C. *et al.* Characterization of poly(ethylene terephthalate) by torque rheometry. **Materials Research**, v. 24, n. 2, p. 1–7, 2021.

ARHANT, M. *et al.* Impact of hydrolytic degradation on mechanical properties of PET - Towards an understanding of microplastics formation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 161, p. 175–182, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2019.01.021>.

AUDIBERT, C. *et al.* Mechanical characterization and damage mechanism of a new flax-Kevlar hybrid/epoxy composite. **Composite Structures**, v. 195, p. 126–135, 1 jul. 2018.

AYERS, R. R.; RENZI, D. T.; AKSU, S. B. Evaluate New Materials for Deepwater Synthetic Mooring Systems. p. 92, 2010.

BENNETT-HUNTLEY, E. Epoxy Resin vs Vinylester vs Polyester: Use and Application Overview. **Composite Resin Developments**, v. 90, n. July, p. 104–119, 2014. Disponível em: www.compresdev.co.uk.. Acessado em 09 nov. 2021

BRASIL. Lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2 ago. 2010. Seção 1, p. 1

BRIDON. **Catálogo de Cabos de Fibras**. Doncaster, Reino Unido: 2011.

DANIEL, I. M.; ISHAI, O. **Engineering Mechanics of Composite Materials**. 2. ed. New York: Elsevier, 2006. v. 1

DAVIES, P. *et al.* Deepwater Mooring With High Stiffness Polyester and PEN Fiber Ropes. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, 81., Houston, Texas, Estados Unidos. **Anais**. Houston, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.4043/19315-MS>. Acessado em 05 abr. 2023

DEVARAJU, S.; ALAGAR, M. Unsaturated Polyester—Macrocomposites. In: THOMAS, S.; HOSUR, M.; CHIRAYIL, C. J. (Ed.). **Unsaturated Polyester Resins**. Vadlamudi, India: Elsevier, 2019. p. 43–66.

DUBELLEY, F. *et al.* Predictive durability of polyethylene terephthalate toward hydrolysis over large temperature and relative humidity ranges. *Polymer*, v. 142, p. 285–292, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.043>. Acessado em 19 nov. 2023

DYNISCO. **Dynisco Polymer Test Systems LMI 4000 Series Melt Indexer Manual**. Massachusetts, 2024. Disponível em: https://www.dynisco.com/userfiles/files/lmi_4000_series_instruction_manual.pdf. Acessado em 03 ago. 2022.

GAMA, D. P. N. **Análise das Propriedades de Tensão e Flexão de Compósitos Sanduíche**. 2017. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) –Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense, 2017.

GANDHI, U. N. *et al.* Case Studies to Demonstrate Application fo Multiscale Modeling for Fiber -Reinforced Polymers. In: GANDHI, U. N. *et al.* (Ed.). **Discontinuous Fiber -Reinforced Composite: Fundamentals and Applications**. Hanser, 2020. p. 316–370.

GOBIKANNAN, T. *et al.* Flexural properties and failure mechanisms of infusible thermoplastic- and thermosetting based composite materials for marine applications. **Composite Structures**, 2021.

GORDELIER, T. *et al.* A Novel Mooring Tether for Highly-Dynamic Offshore Applications ; Mitigating Peak and Fatigue Loads via Selectable. **Journal of Marine Science and Engineering**. v.3,n 4, 2015, p.1287-1310.

HAACH, L. F.; POITEVIN, D. T.; BASTOS, M. B. Prospects of synthetic fibers for deepwater mooring. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference 2010. **Anais...**2010.

INEOS. Technical Datasheet ARAZYN TM 31700 Serie, 2020.

IZUNOBI, J. U.; HIGGINBOTHAM, C. L. Polymer molecular weight analysis by ¹H NMR spectroscopy. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 8, p. 1098–1104, 2011.

JIANG, H. *et al.* Hybrid effects and interactive failure mechanisms of hybrid fiber composites under flexural loading: Carbon/Kevlar, carbon/glass, carbon/glass/Kevlar. **Aerospace Science and Technology**, v. 133, p. 108105, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ast.2023.108105>.

KUSHWAHA, A. *et al.* Biodegradation of poly(ethylene terephthalate): Mechanistic insights, advances, and future innovative strategies. **Chemical Engineering Journal**, v. 457, n. October 2022, p. 141230, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141230>.

LECHAT, C. *et al.* Mechanical behaviour of polyethylene terephthalate & polyethylene naphthalate fibres under cyclic loading. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 6, p. 1745–1756, 2006.

LECHAT, C.; BUNSELL, A. R.; DAVIES, P. Tensile and creep behaviour of polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate fibres. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 2, p. 528–533, 2011.

LENDE, A. B.; BHATTACHARJEE, S.; TAN, C. S. On-Water Hydrogenation of Polyethylene Terephthalate to Environmentally Friendly Polyester by the Catalyst Rh_{2.5}Pt_{2.5}/SBA-15. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, n. 21, p. 7224–7234, 2021.

LIMA, E. C. D. O. *et al.* Fracionamento de polifosfato de sódio e caracterização por RMN de ³¹P: Um experimento para aulas de físico- química. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1991–1995, 2010.

LUPATECH. **Ropes for deep and ultra-deepwater mooring**. Disponível em: <https://www.offspringinternational.com/wp-content/uploads/2014/05/Deepwater-Morring-Brochure-April-2013.pdf>. Acessado em : 06 out 202.

MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo. **Polímeros**, v. 12, n. 1, p. 34–40, 2002.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e molde**. São Paulo: Artliber, 2005. p. 429.

MESHRAM, P. *et al.* Study on mechanical properties of epoxy and nylon/epoxy composite. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 2, p. 5925–5932, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.192>.

MIRANDA, K. L. de ; **Caracterização de filamentos de PET, provindos de cabos de ancoragem, submersos na costa brasileira**. 2014. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

MISKOLCZI, N. Polyester resins as a matrix material in advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites. In: **Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2013. p. 44–68.

MOHAMMADI, H. *et al.* Understanding decay functions and their contribution in modeling of thermal-induced aging of cross-linked polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 175, p.109108, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109108>.

NELSON, T. F.; WARD, C. P. Diffusion-Ordered Spectroscopy for Rapid and Facile Determination of Consumer Plastic Molecular Weight. **Analytical Chemistry**, v. 95, n. 22, p. 8560–8568, 2023.

NGUYEN, H. L. *et al.* Investigation of the influence of the draw ratio on the enzyme catalysed degradation of poly(ethylene terephthalate) fibres using nanoscale surface thermal analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 218, n. November, p. 110593, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110593>.

NGUYEN, T. N.; RANGEL, A.; MIGONNEY, V. Correlating degradation of functionalized polycaprolactone fibers and fibronectin adsorption using atomic force microscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 195, p. 109788, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109788>.

NISTICÒ, R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. **Polymer Testing**, v. 90, n. June, 2020.

ONU. *Objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) Organização das Nações Unidas: Relatório Anual*, 2021. Disponível em: https://abpa-br.org/noticias/%0Ahttp://abpa-br.org/wp-content/uploads/2021/04/ABPA_Relatorio_Anual_2021_web.pdf. Acesso: 01 out. 2021.

PIRZADEH, E.; ZADHOUSH, A.; HAGHIGHAT, MYANG, Z. Hydrolytic and Thermal Degradation of PET Fibers and PET Granule: The Effects of Crystallization, Temperature, and Humidity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2007.

PUTTEGOWDA, M. *et al.* Potential of natural/synthetic hybrid composites for aerospace applications. **Sustainable Composites for Aerospace Applications**, p. 315–351, 1 jan. 2018.

REDELEASE. Resina epoxi 4008 / endurecedor epoxi 5000. Disponível em: <https://www.redelease.ind.br/resinas/>. Acesso: 10 mai. 2020

ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. Índice de Fluidez : Uma Variável de Controle de Processos de Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 4, n. Jul/Set, p. 33–37, 1994.

SANCHES, N. B.; DIAS, M. L.; PACHECO, E. B. A. V. Comparative techniques for molecular weight evaluation of poly (ethylene terephthalate) (PET). **Polymer Testing**, v. 24, n. 6, p. 688–693, 2005.

SANG, T. *et al.* Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions. **European Polymer Journal**, v. 136, n. June, p. 109873, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109873>.

SARWAR, A. *et al.* Mechanical characterization of a new Kevlar/Flax/epoxy hybrid composite in a sandwich structure. **Polymer Testing**, v. 90, n. March, p. 106680, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106680>.

SILVA, R. S. L. da; MAINIER, F. B. Descomissionamento De Sistemas De Produção Offshore De Petróleo. In: IV CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, Niterói, RJ, Brasil. **Anais...** Niterói, RJ, Brasil: IV CNEG, 2008.

SUCH, M.; WARD, C.; POTTER, K. Aligned Discontinuous Fibre Composites : A Short History. **Journal of Multifunctional Composites**, n. January, p. 155–168, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/275247309> Aligned.Acesso: 18 fev. 2022

SUDAIA, D. P. **Avaliação do efeito do processo de envelhecimento de diferentes tipos de fibras sintéticas com aplicação em cabos de ancoragem permanente**. 2015. 321f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

SWAMI, M. C.; DABADE, B. M. Flexural and Inter-laminar shear stress properties of glass fiber reinforced Iso-polyester, Epoxy & vinyl ester composites. **Materials Today: Proceedings**, jun. 2021.

VALENÇA, S. L. *et al.* Evaluation of the mechanical behavior of epoxy composite reinforced with Kevlar plain fabric and glass/Kevlar hybrid fabric. **Composites Part B: Engineering**, v. 70, p. 1–8, 2015.

VENKATACHALAM, S. *et al.* Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate). In: VENKATACHALAM, S. (Ed.). **IN TECH**. Maharashtra State, India: [s.n.], 2012. p. 75–98.

WANG, Y.; WANG, Y. Study on the Hydrolysis-resistant Polyethylene Terephthalate (PET) Fibers. **Woodhead Publishing Limited**, 2004.

WELLER, S. D. *et al.* Synthetic mooring ropes for marine renewable energy applications. **Renewable Energy**, v. 83, p. 1268–1278, 2015.

YANG, S.; CHALIVENDRA, V. B.; KIM, Y. K. Fracture and impact characterization of novel auxetic Kevlar®/Epoxy laminated composites. **Composite Structures**, v. 168, p. 120–129, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.02.034>.

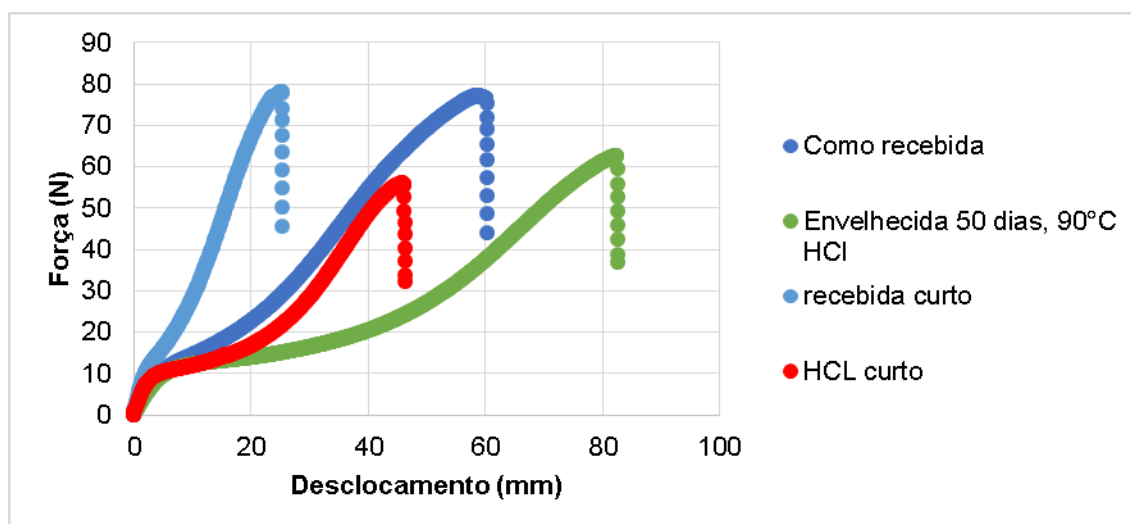
ZANGALLI, L. B. *et al.* Offshore mooring challenges for FOWT systems and MRE devices : Synthetic fiber solutions for mooring ropes Offshore mooring challenges for FOWT systems and MRE devices : Synthetic fiber solutions for mooring ropes. In: ROG.E CONFERENCE, September, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2024.

ZORZANELLI, L. C. (Instituto de M. P. E. M. U. F. do rio de J. **Avaliação do efeito co-compatibilizante de nanoargila em sistemas imiscíveis à base de polietileno e de fibras de poliéster provenientes de cabos de ancoragem pós-consumo de plataformas offshore**. 2019. 128f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

RUCHERT, Cassius O. F. Terra. **Ensaio mecânico dos Materiais: Flexão, fluência e fadiga**. Universidade de São Paulo (USP). Disciplina de Introdução aos Ensaio de Materiais. https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/241289/mod_resource/content/1/Aula%20%20Ensaio%20Flexao_Fluencia_Fadiga.pdf. Acesso: 27 jan.2024.

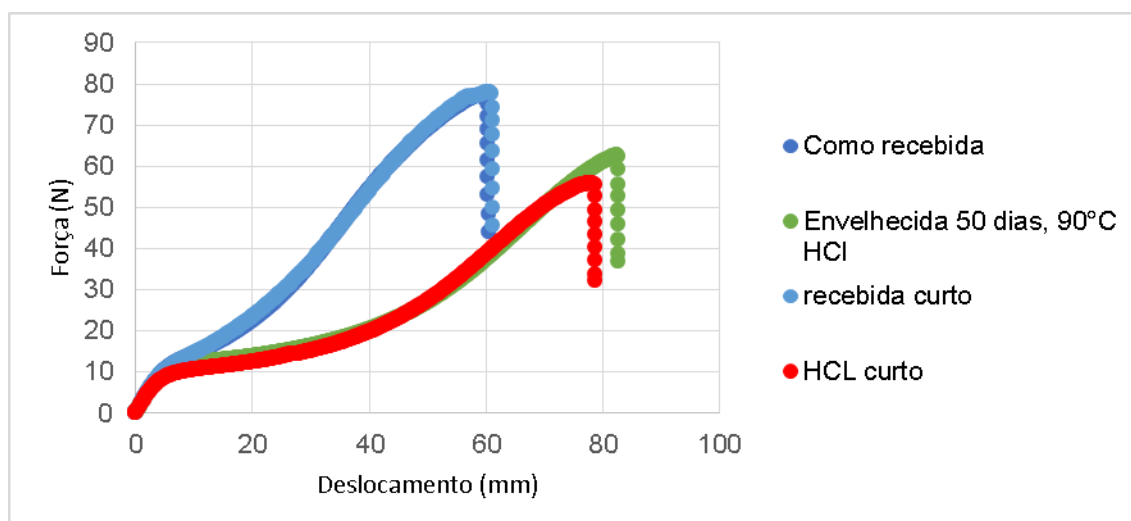
APÊNDICE A: Estudo do comprimento das fibras

O comprimento útil dos multifilamentos como recebido e fibras de PET submetidas a imersão em solução ácida (produzida em estudo paralelo a esta dissertação) apresentavam valores em torno de 400-500 mm, como desejado por norma. Contudo, por uma oportunidade de melhoria no momento de exposição das amostras, os multifilamentos expostos por 50 dias a 90°C em NaCl apresentavam um comprimento útil de 165mm. De forma a avaliar a influência deste parâmetro nos testes (permitindo posterior comparação entre os resultados), os multifilamentos como recebido e expostos por 50 dias a 90°C em HCl foram ensaiados em 2 condições de comprimento útil: entre 400-500mm e a 165mm. Os corpos de prova ensaiados com menor comprimento útil foram identificados como “curtos” na figura a seguir.



Fonte: Autora, 2024.

É possível observar que a tensão máxima não é influenciada pelos diferentes comprimentos utilizados, mas o alongamento na ruptura sim. Observa-se que, para o filamento como recebido, a amostra mais curta leva a um alongamento 2.4x menor. Por outro lado, observa-se, para o filamento atacado por solução ácida de HCl, que a amostra mais curta leva a um alongamento 1.7x menor. Se corrigirmos, portanto, o alongamento dessas amostras curtas, multiplicando-o pelas respectivas proporções acima, observa-se que as curvas se sobrepõem de forma satisfatória

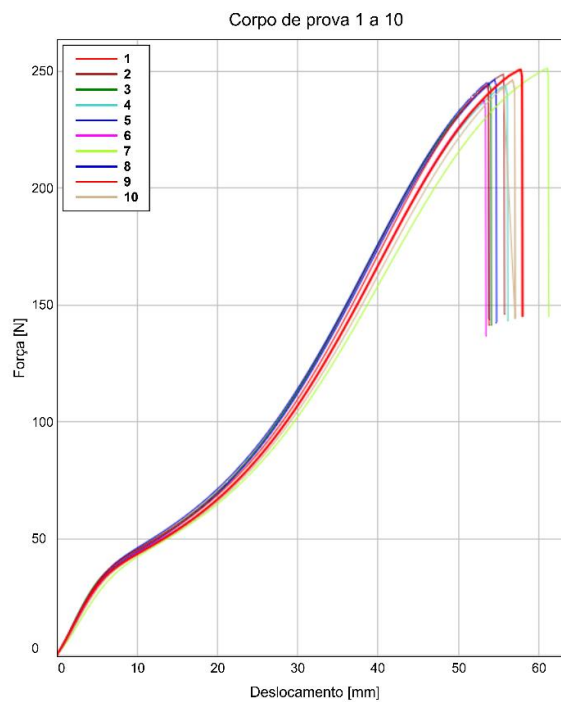


Fonte: Autora, 2024.

Assim, conclui-se que, os valores de alongamento dos multifilamentos expostos por 50 dias a 90°C em NaCl devem ser corrigidos por uma proporção de 2 (média entre 2.4 e 1.7), mantendo-se os valores da tensão na ruptura inalterados, para que possam ser comparados com os demais grupos avaliados.

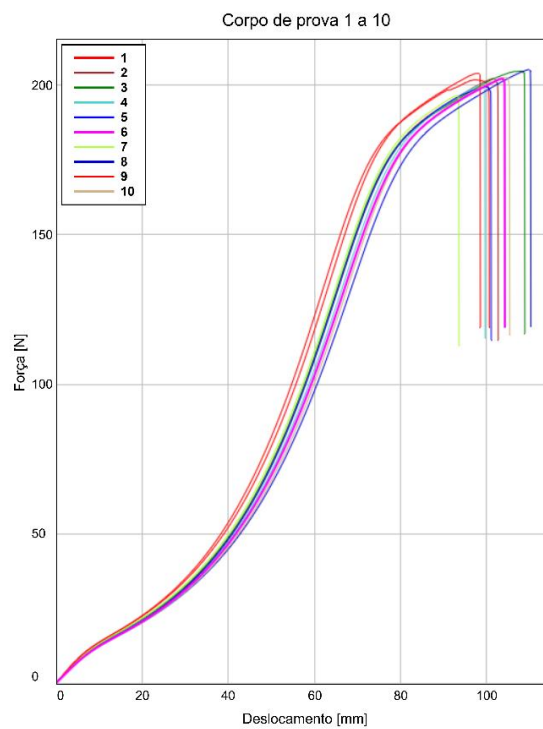
APÊNDICE B: Ensaio de tração pela ASTM E 885 para fibras comerciais

B.1 Fibra de PET Guaxindao virgem multifilamento



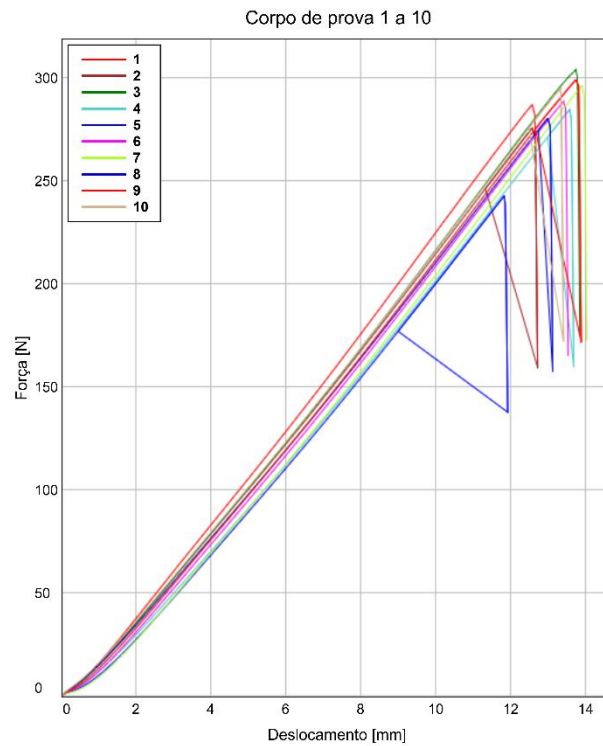
Fonte: Autora, 2024.

B.2 Fibra de Nylon virgem Lankhorst multifilamento



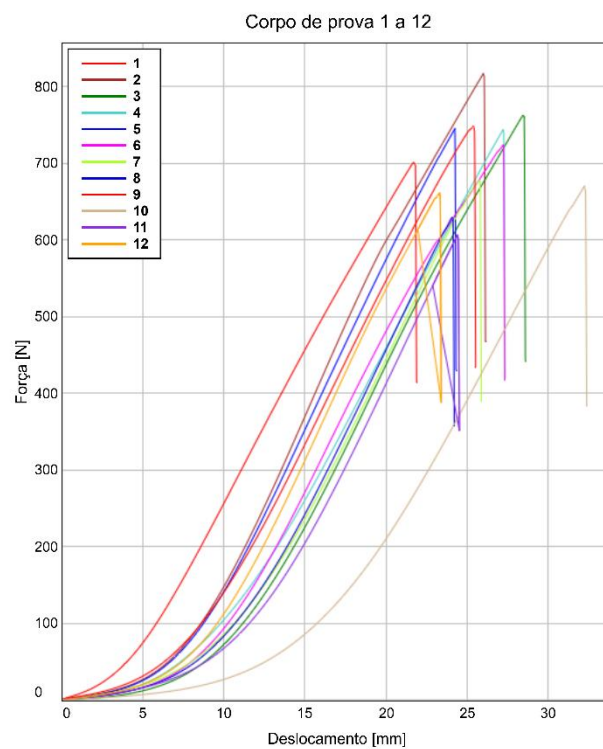
Fonte: Autora, 2024.

B.3 Fibra de Kevlar virgem multifilamento



Fonte: Autora, 2024.

B.4 Fibra de PEAD oriunda de cabo de ancoragem virgem multifilamento



Fonte: Autora, 2024.

APÊNDICE D: Análise estatística do ensaio mecânico dos compósitos reforçados com fibras pós-industrial e fibras comerciais

D.1 Avaliação estatística para diferentes concentrações de fibras pós-industrial para reforço em compósitos de matrizes epóxi e poliéster

Tensão

Univariate Results for Each DV (FlexãoCompletoJan24_1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	Degr. of Freedom	Tensão (MPa) SS	Tensão (MPa) MS	Tensão (MPa) F	Tensão (MPa) p
Intercept	1	493476,7	493476,7	3794,949	0,000000
Resina	1	15380,7	15380,7	118,281	0,000000
Teor de Fibra de poliéster (%)	4	17207,0	4301,8	33,082	0,000000
Resina*Teor de Fibra de poliéster (%)	4	6122,8	1530,7	11,771	0,000001
Error	52	6761,8	130,0		
Total	61	42381,7			

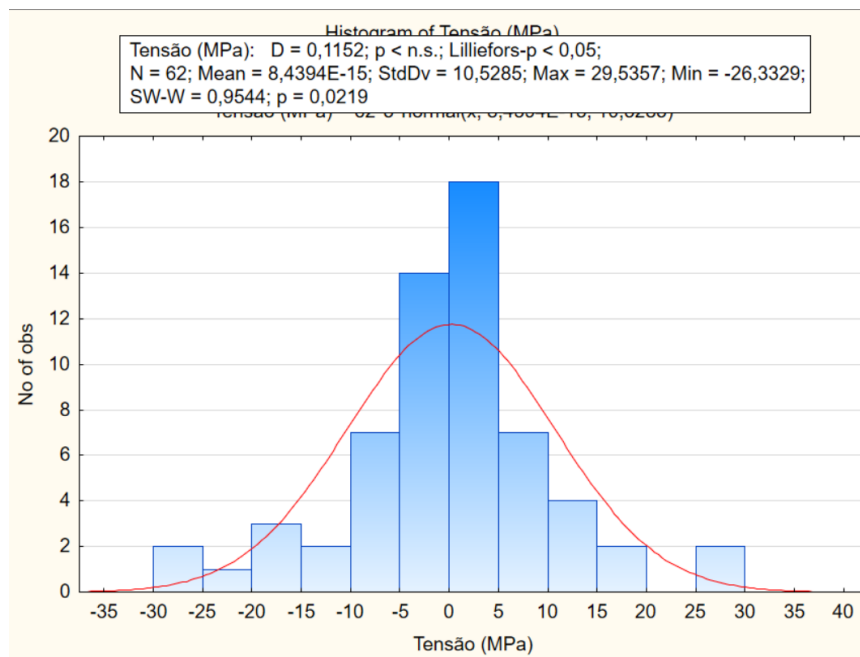
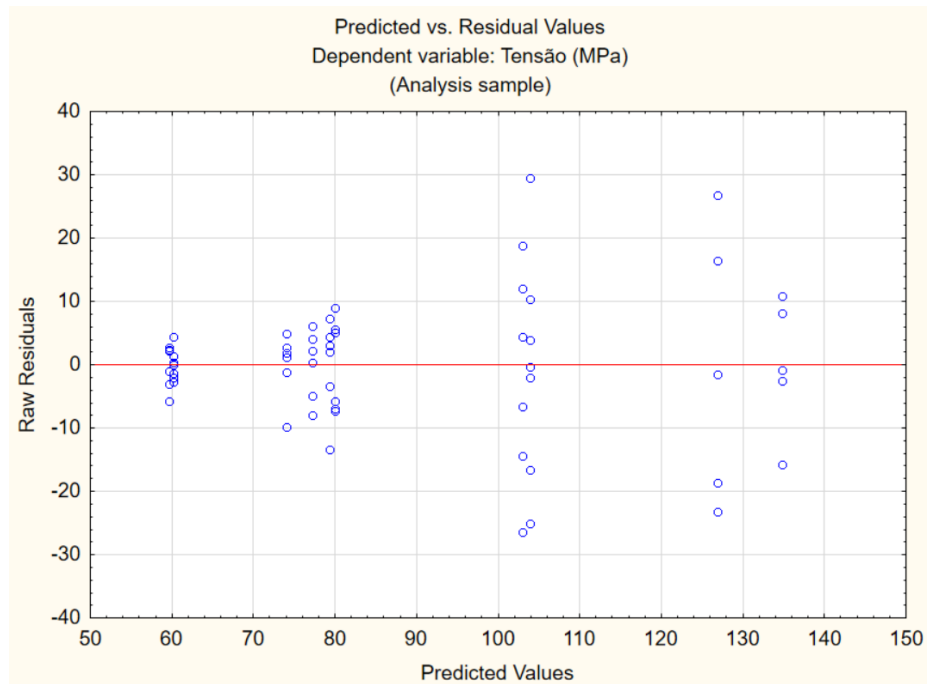
Fonte: Autora, 2024.

LSD test; variable Tensão (MPa) (FlexãoCompletoJan24_1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 130,04, df = 52,000												
Cell No.	Resina	Teor de Fibra de poliéster (%)	{1} 59,650	{2} 74,060	{3} 80,012	{4} 79,273	{5} 77,185	{6} 60,244	{7} 103,88	{8} 102,99	{9} 126,95	{10} 134,83
1	Epóxi	0		0,027292	0,002280	0,003183	0,007881	0,922705	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	Epóxi	20	0,027292		0,370164	0,432043	0,637019	0,033988	0,000019	0,000031	0,000000	0,000000
3	Epóxi	30	0,002280	0,370164		0,911140	0,669447	0,002984	0,000428	0,000663	0,000000	0,000000
4	Epóxi	40	0,003183	0,432043	0,911140		0,752364	0,004144	0,000296	0,000462	0,000000	0,000000
5	Epóxi	50	0,007881	0,637019	0,669447	0,752364		0,010091	0,000102	0,000162	0,000000	0,000000
6	Poliéster	0	0,922705	0,033988	0,002984	0,004144	0,010091		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
7	Poliéster	20	0,000000	0,000019	0,000428	0,000296	0,000102	0,000000		0,884291	0,001103	0,000024
8	Poliéster	30	0,000000	0,000031	0,000663	0,000462	0,000162	0,000000	0,884291		0,000735	0,000015
9	Poliéster	40	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,001103	0,000735		0,279600
10	Poliéster	50	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000024	0,000015	0,279600	

Tests of Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1) Effect: "Resina"*"Teor de Fibra de poliéster (%)"						
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p	
Tensão (MPa)	82,24342	0,349442	40,32936	9	0,000007	

Levene's Test for Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1) Effect: "Resina"*"Teor de Fibra de poliéster (%)" Degrees of freedom for all F's: 9, 52				
	MS Effect	MS Error	F	p
Tensão (MPa)	164,5376	36,06246	4,562572	0,000186

Fonte: Autora, 2024.



Fonte: Autora, 2024.

Módulo

Univariate Results for Each DV (FlexãoCompletoJan24_1)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	Degr. of Freedom	Módulo (MPa) SS	Módulo (MPa) MS	Módulo (MPa) F	Módulo (MPa) p
Intercept	1	813824905	813824905	2560,010	0,000000
Resina	1	26182929	26182929	82,362	0,000000
Teor de Fibra de poliéster (%)	4	66929149	16732287	52,634	0,000000
Resina*Teor de Fibra de poliéster (%)	4	8718900	2179725	6,857	0,000164
Error	52	16530751	317899		
Total	61	113085229			

Fonte: Autora, 2024.

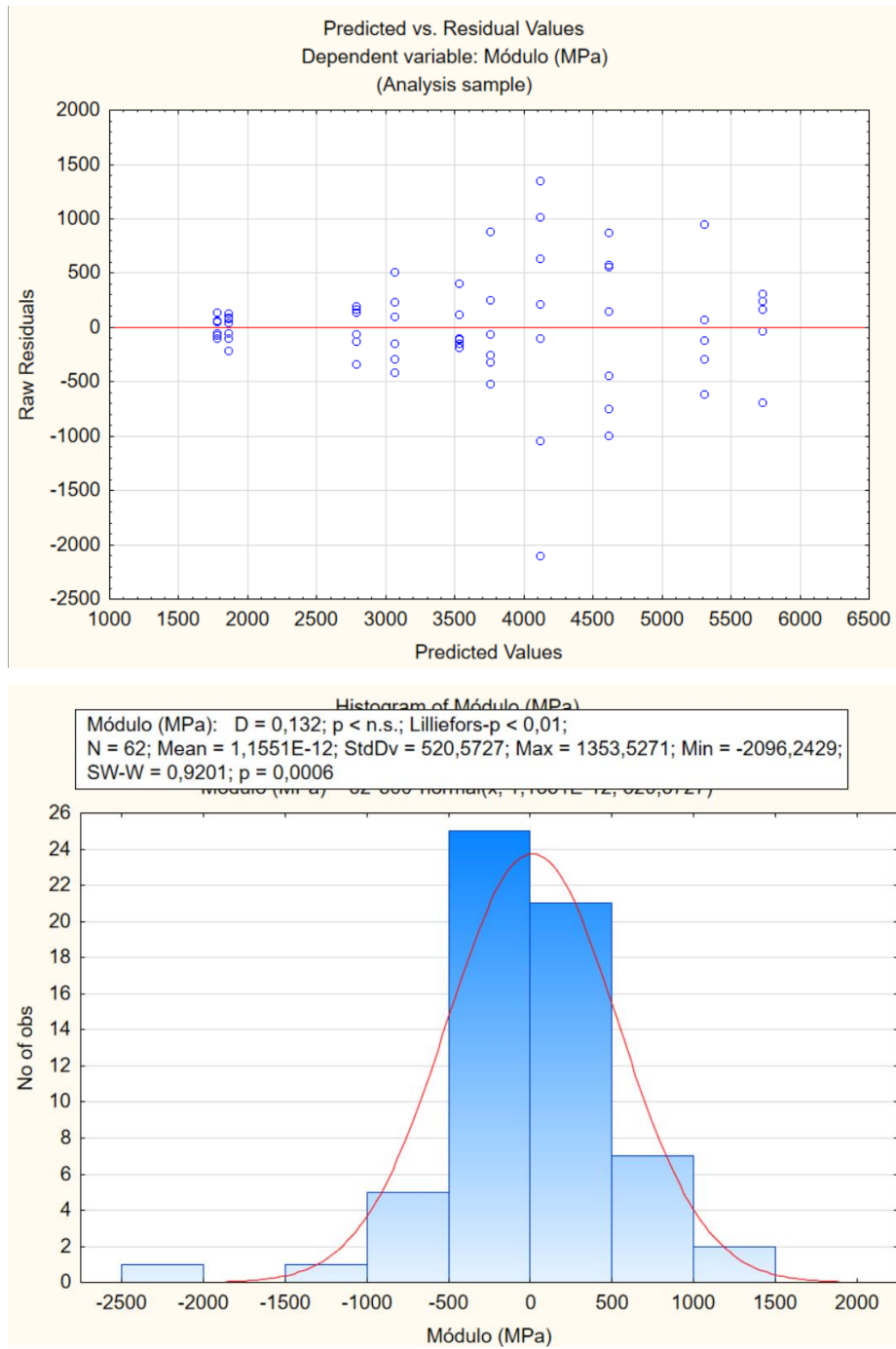
LSD test; variable Módulo (MPa) (FlexãoCompletoJan24_1)												
Probabilities for Post Hoc Tests												
Error: Between MS = 3179E2, df = 52,000												
Cell No.	Resina	Teor de Fibra de poliéster (%)	{1} 1856,1	{2} 2787,5	{3} 3059,2	{4} 3524,8	{5} 3753,8	{6} 1773,5	{7} 4113,5	{8} 4613,2	{9} 5305,8	{10} 5724,4
1	Epóxi	0		0,004509	0,000341	0,000002	0,000000	0,784895	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
2	Epóxi	20	0,004509		0,407740	0,027710	0,004518	0,002131	0,000096	0,000000	0,000000	0,000000
3	Epóxi	30	0,000341	0,407740		0,158606	0,037597	0,000146	0,001461	0,000008	0,000000	0,000000
4	Epóxi	40	0,000002	0,027710	0,158606		0,484905	0,000001	0,066163	0,001055	0,000003	0,000000
5	Epóxi	50	0,000000	0,004518	0,037597	0,484905		0,000000	0,256726	0,008402	0,000033	0,000000
6	Poliéster	0	0,784895	0,002131	0,000146	0,000001	0,000000		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
7	Poliéster	20	0,000000	0,000096	0,001461	0,066163	0,256726	0,000000		0,103311	0,000685	0,000010
8	Poliéster	30	0,000000	0,000000	0,000008	0,001055	0,008402	0,000000	0,103311		0,040794	0,001441
9	Poliéster	40	0,000000	0,000000	0,000000	0,000003	0,000033	0,000000	0,000685	0,040794		0,245800
10	Poliéster	50	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000010	0,001441	0,245800	

Fonte: Autora, 2024.

Tests of Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1)						
Effect: "Resina"*"Teor de Fibra de poliéster (%)"						
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p	
Módulo (MPa)	192,4153	0,488832	51,51336	9	0,000000	

Levene's Test for Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1)						
Effect: "Resina"*"Teor de Fibra de poliéster (%)"						
Degrees of freedom for all F's: 9, 52						
	MS Effect	MS Error	F	p		
Módulo (MPa)	466475,9	92360,54	5,050598	0,000067		

Fonte: Autora, 2024.



Fonte: Autora, 2024.

D.2 Avaliação estatística de compósitos de matrizes epóxi e poliéster com fibras pós-industrial e fibras degradadas em condição acelerada

Tensão

Univariate Results for Each DV (FlexãoCompletoJan24_1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	Degr. of Freedom	Tensão (MPa) SS	Tensão (MPa) MS	Tensão (MPa) F	Tensão (MPa) p
Intercept	1	155924,7	155924,7	978,3869	0,000000
Resina	1	765,8	765,8	4,8053	0,041028
Tipo de Fibra	1	763,5	763,5	4,7905	0,041309
Resina*Tipo de Fibra	1	1861,1	1861,1	11,6777	0,002889
Error	19	3028,0	159,4		
Total	22	6931,6			

Fonte: Autora, 2024.

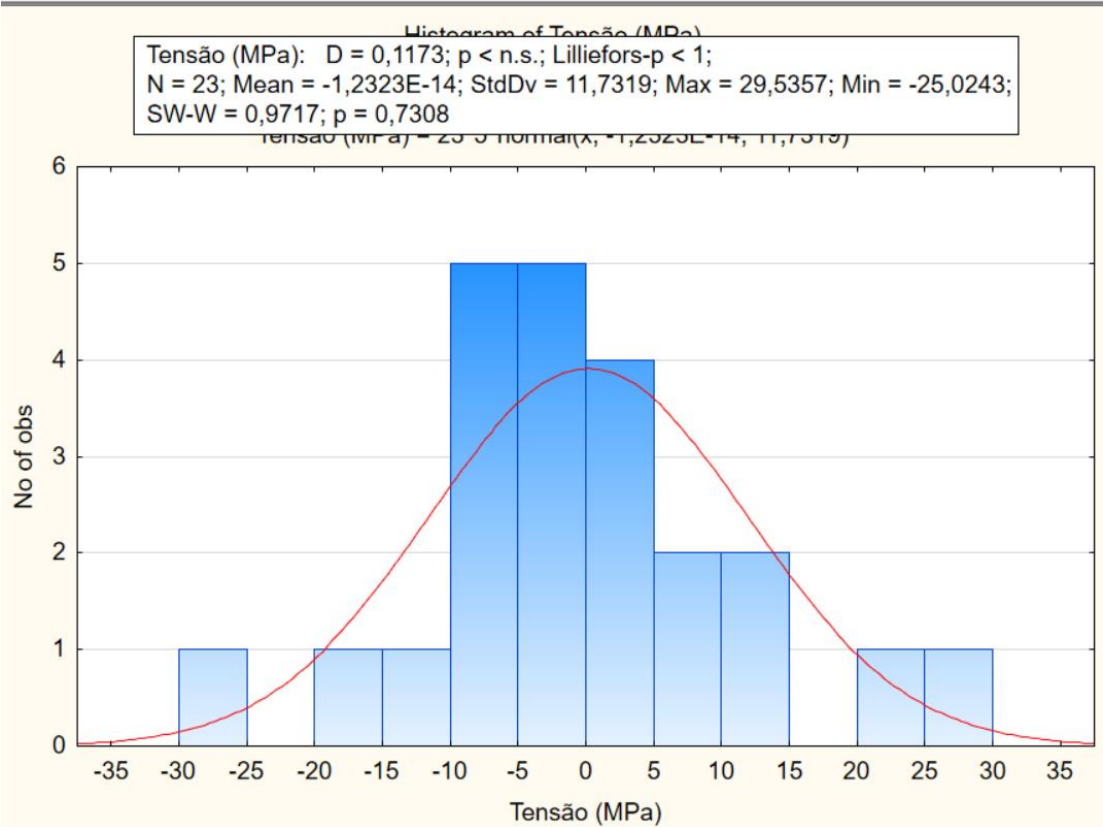
LSD test; variable Tensão (MPa) (FlexãoCompletoJan24_1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 159,37, df = 19,000						
Cell No.	Resina	Tipo de Fibra	{1} 74,060	{2} 80,592	{3} 103,88	{4} 74,078
1	Epóxi	poliéster pós-consumo		0,403478	0,000437	0,998146
2	Epóxi	poliéster Envelhecido 90C50D pH6	0,403478		0,005260	0,424691
3	poliéster	poliéster pós-consumo	0,000437	0,005260		0,000712
4	poliéster	poliéster Envelhecido 90C50D pH6	0,998146	0,424691	0,000712	

Fonte: Autora, 2024.

Tests of Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1) Effect: Resina*Tipo de Fibra					
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p
Tensão (MPa)	11,72371	0,534706	6,236541	3	0,100652

Levene's Test for Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1) Effect: Resina**Tipo de Fibra Degrees of freedom for all F's: 3, 19				
	MS Effect	MS Error	F	p
Tensão (MPa)	85,42239	59,08323	1,445798	0,260861

Fonte: Autora, 2024.



Fonte: Autora, 2024.

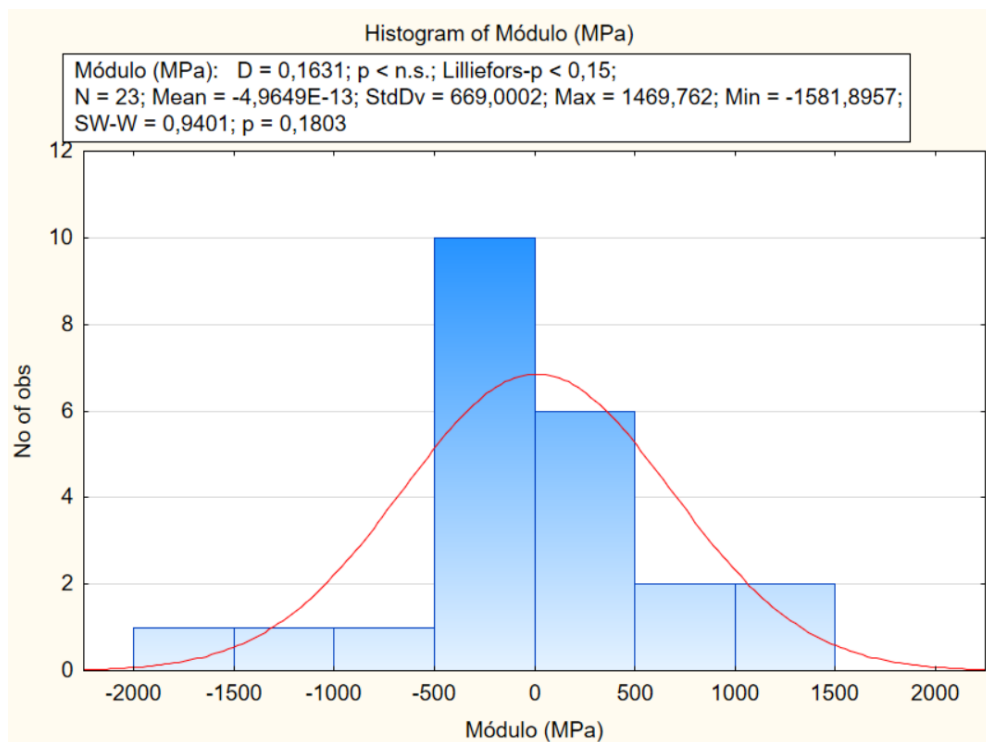
Módulo

Univariate Results for Each DV (FlexãoCompletoJan24_1)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	Degr. of Freedom	Módulo (MPa) SS	Módulo (MPa) MS	Módulo (MPa) F	Módulo (MPa) p
Intercept	1	238343343	238343343	459,9191	0,000000
Resina	1	2106057	2106057	4,0640	0,058172
Tipo de Fibra	1	1323698	1323698	2,5543	0,126494
Resina*Tipo de Fibra	1	3612234	3612234	6,9703	0,016139
Error	19	9846348	518229		
Total	22	18015410			

Tests of Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1)					
Effect: Resina**Tipo de Fibra					
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p
Módulo (MPa)	24,84550	0,579424	13,95610	3	0,002966

Levene's Test for Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1)					
Effect: Resina**Tipo de Fibra					
Degrees of freedom for all F's: 3, 19					
	MS Effect	MS Error	F	p	
Módulo (MPa)	624774,0	157775,5	3,959892	0,023811	

Fonte: Autora, 2024.



Fonte: Autora, 2024.

D.3 Avaliação estatística de compósitos de matrizes epóxi e poliéster reforçados com fibras pós-industrial e fibras poliéster virgem

Tensão

Univariate Results for Each DV (FlexãoCompletoJan24_1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	Degr. of Freedom	Tensão (MPa) SS	Tensão (MPa) MS	Tensão (MPa) F	Tensão (MPa) p
Intercept	1	327242,4	327242,4	3552,784	0,000000
Resina	1	261,6	261,6	2,840	0,098593
Tipo de Fibra	1	476,4	476,4	5,172	0,027567
Tamanho da fibra*10 (cm)	1	7795,9	7795,9	84,638	0,000000
Resina*Tipo de Fibra	1	1447,1	1447,1	15,711	0,000250
Resina*Tamanho da fibra*10 (cm)	1	2143,6	2143,6	23,272	0,000015
Tipo de Fibra*Tamanho da fibra*10 (cm)	1	418,5	418,5	4,544	0,038295
Resina*Tipo de Fibra*Tamanho da fibra*10 (cm)	1	98,7	98,7	1,072	0,305862
Error	47	4329,1	92,1		
Total	54	17223,9			

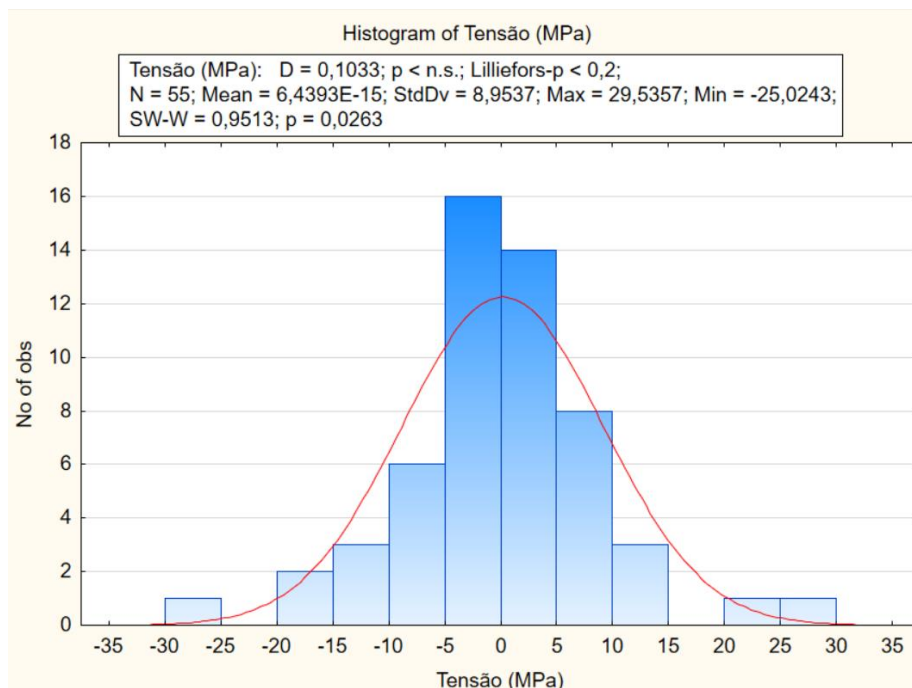
Fonte: Autora, 2024.

LSD test; variable Tensão (MPa) (FlexãoCompletoJan24_1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 92,109, df = 47,000											
Cell No.	Resina	Tipo de Fibra	Tamanho da fibra*10 (cm)	{1} 59,879	{2} 74,060	{3} 78,886	{4} 87,384	{5} 59,333	{6} 103,88	{7} 63,161	{8} 91,299
1	Epóxi	poliéster pós-consumo	5		0,010765	0,000556	0,000002	0,915736	0,000000	0,525322	0,000000
2	Epóxi	poliéster pós-consumo	30	0,010765		0,370720	0,016149	0,008254	0,000001	0,046875	0,002271
3	Epóxi	poliéster virgem	5	0,000556	0,370720		0,104253	0,000401	0,000013	0,003599	0,019456
4	Epóxi	poliéster virgem	30	0,000002	0,016149	0,104253		0,000002	0,002351	0,000021	0,449264
5	poliéster	poliéster pós-consumo	5	0,915736	0,008254	0,000401	0,000002		0,000000	0,459196	0,000000
6	poliéster	poliéster pós-consumo	30	0,000000	0,000001	0,000013	0,002351	0,000000		0,000000	0,017917
7	poliéster	poliéster virgem	5	0,525322	0,046875	0,003599	0,000021	0,459196	0,000000		0,000002
8	poliéster	poliéster virgem	30	0,000000	0,002271	0,019456	0,449264	0,000000	0,017917	0,000002	

Tests of Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1) Effect: Resina**Tipo de Fibra**Tamanho da fibra*10 (cm)"					
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p
Tensão (MPa)	14,90260	0,435992	20,76950	7	0,004127

Levene's Test for Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1) Effect: Resina**Tipo de Fibra**Tamanho da fibra*10 (cm)" Degrees of freedom for all F's: 7, 47				
	MS Effect	MS Error	F	p
Tensão (MPa)	76,48434	35,92946	2,128736	0,058657

Fonte: Autora, 2024.



Fonte: Autora, 2024.

Módulo

Univariate Results for Each DV (FlexãoCompletoJan24_1)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	Degr. of Freedom	Módulo (MPa) SS	Módulo (MPa) MS	Módulo (MPa) F	Módulo (MPa) p
Intercept	1	523486310	523486310	2223,076	0,000000
Resina	1	94301	94301	0,400	0,529916
Tipo de Fibra	1	148041	148041	0,629	0,431824
Tamanho da fibra*10 (cm)	1	5459118	5459118	23,183	0,000016
Resina*Tipo de Fibra	1	3192500	3192500	13,558	0,000596
Resina*Tamanho da fibra*10 (cm)	1	3255259	3255259	13,824	0,000534
Tipo de Fibra*Tamanho da fibra*10 (cm)	1	1085972	1085972	4,612	0,036941
Resina*Tipo de Fibra*Tamanho da fibra*10 (cm)	1	1768202	1768202	7,509	0,008651
Error	47	11067483	235478		
Total	54	26290815			

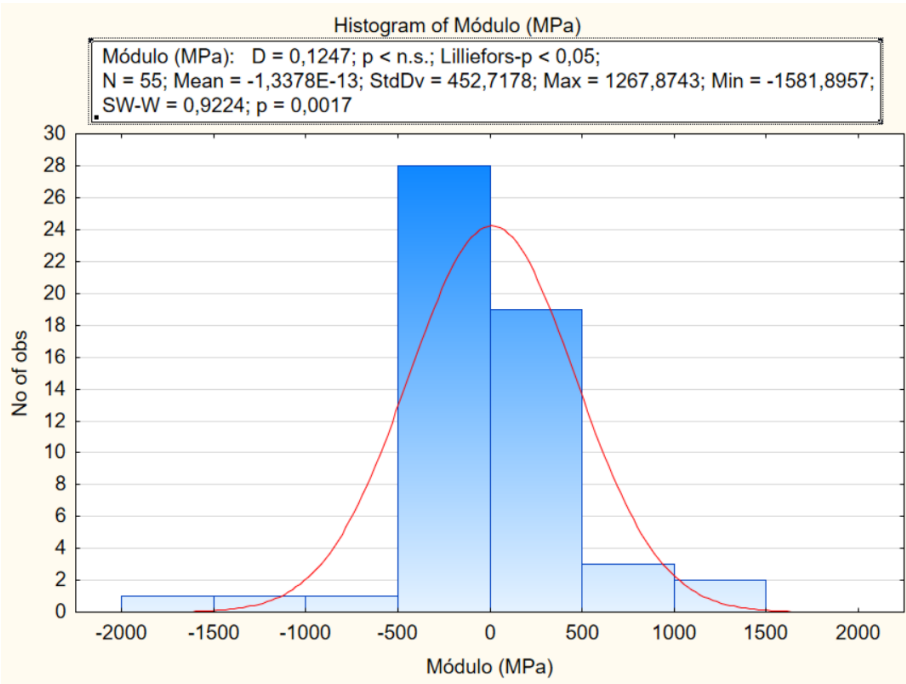
Fonte: Autora, 2024.

LSD test; variable Módulo (MPa) (FlexãoCompletoJan24_1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 2355E2, df = 47,000											
Cell No.	Resina	Tipo de Fibra	Tamanho da fibra*10 (cm)	{1} 2721,5	{2} 2787,5	{3} 3230,2	{4} 3451,6	{5} 2440,6	{6} 4199,2	{7} 2702,5	{8} 3180,1
1	Epóxi	poliéster pós-consumo	5		0,807788	0,055794	0,007109	0,284409	0,000001	0,941978	0,083499
2	Epóxi	poliéster pós-consumo	30	0,807788		0,107762	0,017641	0,205088	0,000004	0,754187	0,152514
3	Epóxi	poliéster virgem	5	0,055794	0,107762		0,397691	0,003816	0,000506	0,047577	0,847866
4	Epóxi	poliéster virgem	30	0,007109	0,017641	0,397691		0,000307	0,005934	0,005845	0,300710
5	poliéster	poliéster pós-consumo	5	0,284409	0,205088	0,003816	0,000307		0,000000	0,317831	0,006452
6	poliéster	poliéster pós-consumo	30	0,000001	0,000004	0,000506	0,005934	0,000000		0,000001	0,000279
7	poliéster	poliéster virgem	5	0,941978	0,754187	0,047577	0,005845	0,317831	0,000001		0,071866
8	poliéster	poliéster virgem	30	0,083499	0,152514	0,847866	0,300710	0,006452	0,000279	0,071866	

Tests of Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1) Effect: Resina**Tipo de Fibra**Tamanho da fibra*10 (cm)						
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p	
Módulo (MPa)	46,06425	0,594466	34,74034	7	0,000013	

Levene's Test for Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1) Effect: Resina**Tipo de Fibra**Tamanho da fibra*10 (cm) Degrees of freedom for all F's: 7, 47					
	MS Effect	MS Error	F	p	
Módulo (MPa)	355403,7	72217,76	4,921278	0,000315	

Fonte: Autora, 2024.



Fonte: Autora, 2024.

D.4 Avaliação estatística de compósitos de matrizes epóxi e poliéster reforçados com fibras pós-industrial e fibras comerciais

Tensão

Univariate Results for Each DV (FlexãoCompletoJan24_1)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	Degr. of Freedom	Tensão (MPa) SS	Tensão (MPa) MS	Tensão (MPa) F	Tensão (MPa) p
Intercept	1	622292,7	622292,7	2811,706	0,000000
Tipo de Fibra	4	73685,0	18421,2	83,233	0,000000
Tamanho da fibra*10 (cm)	1	3052,6	3052,6	13,792	0,000455
Tipo de Fibra*Tamanho da fibra*10 (cm)	4	2777,5	694,4	3,137	0,020882
Error	59	13058,0	221,3		
Total	68	93040,0			

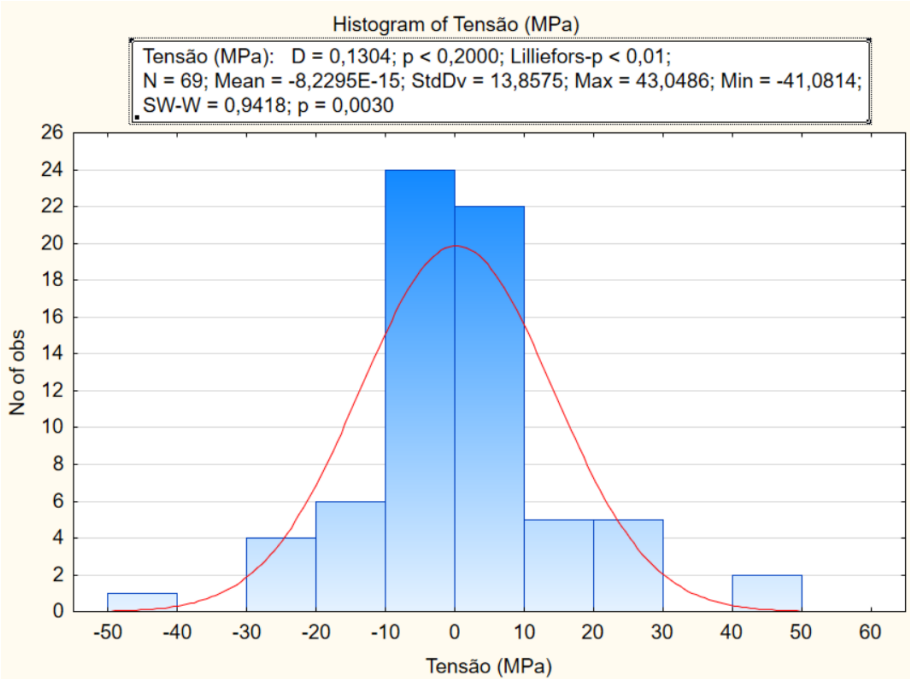
Fonte: Autora, 2024.

LSD test; variable Tensão (MPa) (FlexãoCompletoJan24_1)												
Probabilities for Post Hoc Tests												
Error: Between MS = 221,32, df = 59,000												
Cell No.	Tipo de Fibra	Tamanho da fibra*10 (cm)	{1} 59,879	{2} 74,060	{3} 78,886	{4} 87,384	{5} 133,63	{6} 170,83	{7} 63,020	{8} 65,749	{9} 106,63	{10} 110,61
1	poliéster pós-consumo	5		0,091888	0,020050	0,001013	0,000000	0,000000	0,694233	0,463334	0,000000	0,000000
2	poliéster pós-consumo	30	0,091888		0,562085	0,112769	0,000000	0,000000	0,187377	0,319387	0,000221	0,000044
3	poliéster virgem	5	0,020050	0,562085		0,289545	0,000000	0,000000	0,050648	0,103838	0,000922	0,000185
4	poliéster virgem	30	0,001013	0,112769	0,289545		0,000000	0,000000	0,003291	0,008545	0,018584	0,004938
5	Aramida	5	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000		0,000017	0,000000	0,000000	0,001232	0,005308
6	Aramida	30	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000017		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
7	Poliamida	5	0,694233	0,187377	0,050648	0,003291	0,000000	0,000000		0,732721	0,000001	0,000000
8	Poliamida	30	0,463334	0,319387	0,103838	0,008545	0,000000	0,000000	0,732721		0,000003	0,000001
9	Polietileno	5	0,000000	0,000221	0,000922	0,018584	0,001232	0,000000	0,000001	0,000003		0,618836
10	Polietileno	30	0,000000	0,000044	0,000185	0,004938	0,005308	0,000000	0,000000	0,000001	0,618836	

Tests of Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1)					
Effect: "Tipo de Fibra"*"Tamanho da fibra*10 (cm)"					
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p
Tensão (MPa)	43,86035	0,405287	48,38891	9	0,000000

Levene's Test for Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1)					
Effect: "Tipo de Fibra"*"Tamanho da fibra*10 (cm)"					
Degrees of freedom for all F's: 9, 59					
	MS Effect	MS Error	F	p	
Tensão (MPa)	376,9064	60,64366	6,215100	0,000004	

Fonte: Autora, 2024.



Fonte: Autora, 2024.

Módulo

		Univariate Results for Each DV (FlexãoCompletoJan24_1)				
		Sigma-restricted parameterization				
		Effective hypothesis decomposition				
Effect	Degr. of Freedom	Módulo (MPa) SS	Módulo (MPa) MS	Módulo (MPa) F	Módulo (MPa) p	
Intercept	1	1,292511E+09	1,292511E+09	718,6952	0,000000	
Tipo de Fibra	4	3,589377E+08	8,973442E+07	49,8964	0,000000	
Tamanho da fibra*10 (cm)	1	3,820553E+05	3,820553E+05	0,2124	0,646556	
Tipo de Fibra*Tamanho da fibra*10 (cm)	4	4,999708E+06	1,249927E+06	0,6950	0,598403	
Error	59	1,061064E+08	1,798413E+06			
Total	68	4,707361E+08				

LSD test; variable Módulo (MPa) (FlexãoCompletoJan24_1)
Probabilities for Post Hoc Tests
Error: Between MS = 1798E3, df = 59,000

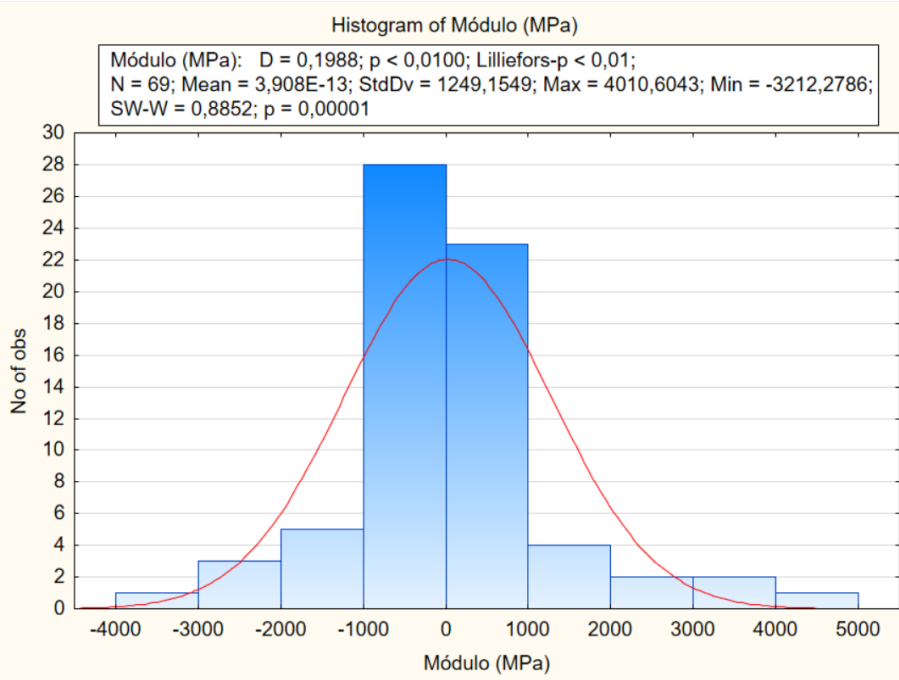
Cell No.	Tipo de Fibra	Tamanho da fibra*10 (cm)	{1} 2721,5	{2} 2787,5	{3} 3230,2	{4} 3451,6	{5} 7881,4	{6} 8989,6	{7} 2177,7	{8} 2005,2	{9} 5280,3	{10} 4802,0
1	poliéster pós-consumo	5		0,929756	0,480705	0,312588	0,000000	0,000000	0,451094	0,321747	0,000718	0,005198
2	poliéster pós-consumo	30	0,929756		0,555249	0,377061	0,000000	0,000000	0,416991	0,298642	0,001452	0,009031
3	poliéster virgem	5	0,480705	0,555249		0,758521	0,000000	0,000000	0,147335	0,092719	0,005848	0,032272
4	poliéster virgem	30	0,312588	0,377061	0,758521		0,000000	0,000000	0,080698	0,048169	0,013348	0,064494
5	Aramida	5	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000		0,127449	0,000000	0,000000	0,000597	0,000066
6	Aramida	30	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,127449		0,000000	0,000000	0,000003	0,000000
7	Poliamida	5	0,451094	0,416991	0,147335	0,080698	0,000000	0,000000		0,810672	0,000059	0,000538
8	Poliamida	30	0,321747	0,298642	0,092719	0,048169	0,000000	0,000000	0,810672		0,000026	0,000247
9	Polietileno	5	0,000718	0,001452	0,005848	0,013348	0,000597	0,000003	0,000059	0,000026		0,507251
10	Polietileno	30	0,005198	0,009031	0,032272	0,064494	0,000066	0,000000	0,000538	0,000247	0,507251	

Fonte: Autora, 2024.

	Tests of Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1)					
	Effect: "Tipo de Fibra"*"Tamanho da fibra*10 (cm)"					
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p	
Módulo (MPa)	259,0179	0,511741	92,12489	9	0,000000	

	Levene's Test for Homogeneity of Variances (FlexãoCompletoJan24_1)					
	Effect: "Tipo de Fibra"*"Tamanho da fibra*10 (cm)"					
	Degrees of freedom for all F's: 9, 59					
	MS Effect	MS Error	F	p		
Módulo (MPa)	4675249	376988,8	12,40156	0,000000		

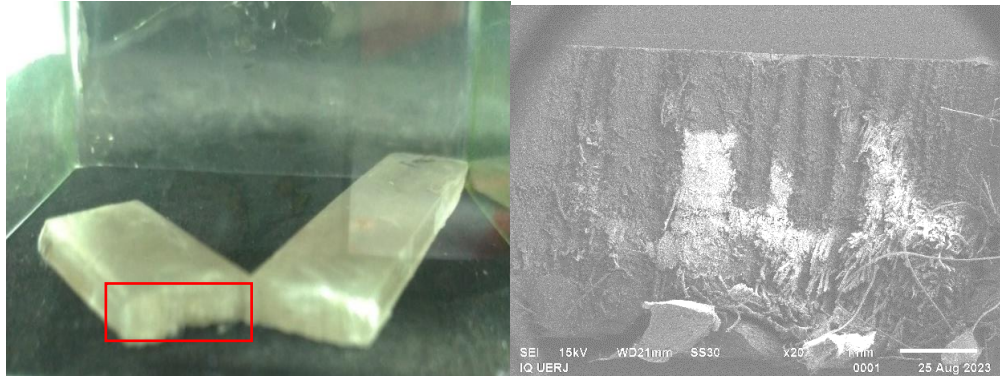
Fonte: Autora, 2024.



Fonte: Autora, 2024.

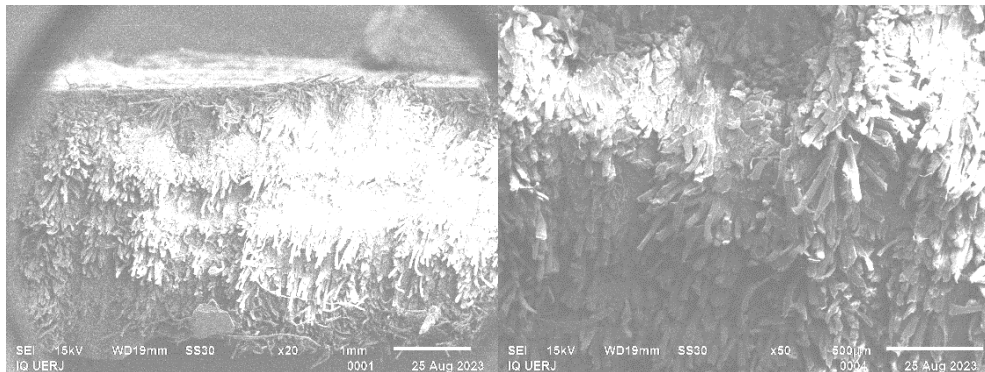
APÊNDICE E: Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) dos compósitos

E.1 Microscopia eletrônica por varredura de compósitos de resina matriz epóxi reforçados com 20% de fibras de ancoragem



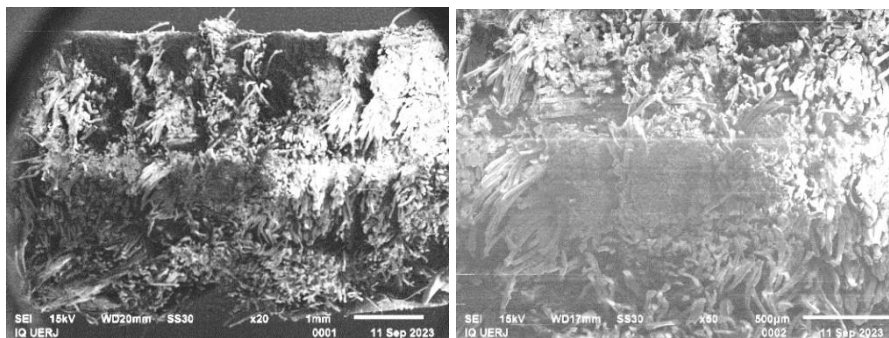
Fonte: Autora, 2024.

E.2 Microscopia eletrônica por varredura de compósitos de resina matriz epóxi reforçados com 30% de fibras de ancoragem



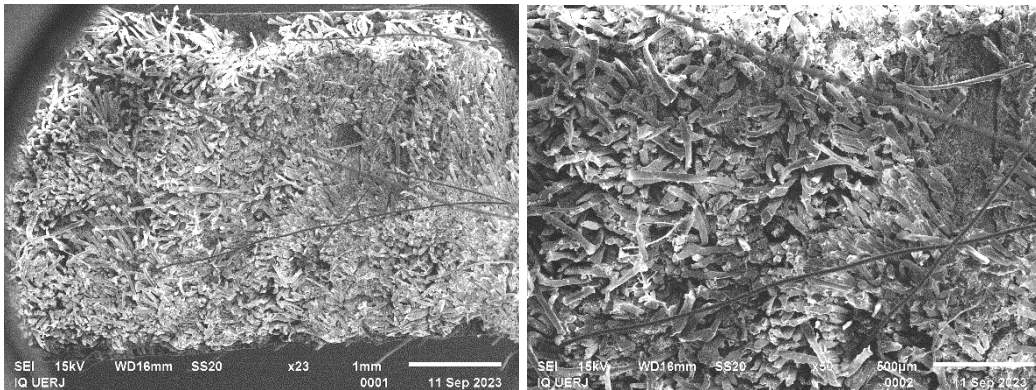
Fonte: Autora, 2024

E.3. Microscopia eletrônica por varredura de compósitos de resina matriz epóxi reforçados com 40% de fibras de ancoragem



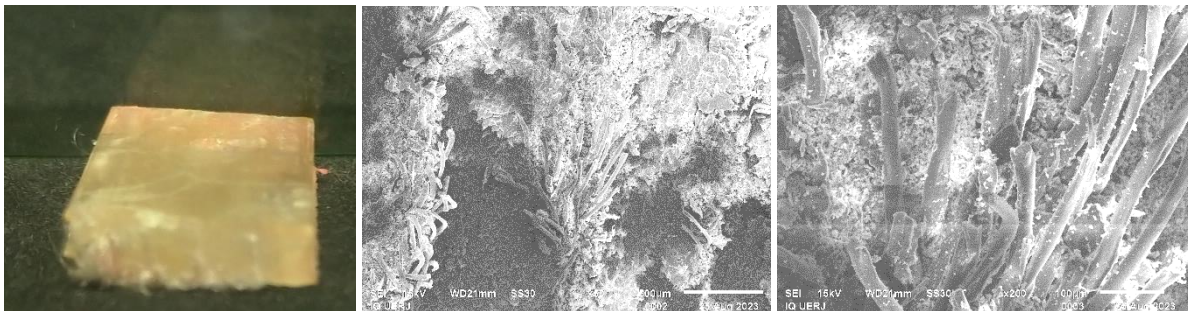
Fonte: Autora, 2024.

E.4 Microscopia eletrônica por varredura de compósitos de resina matriz epóxi reforçados com 50% de fibras de ancoragem



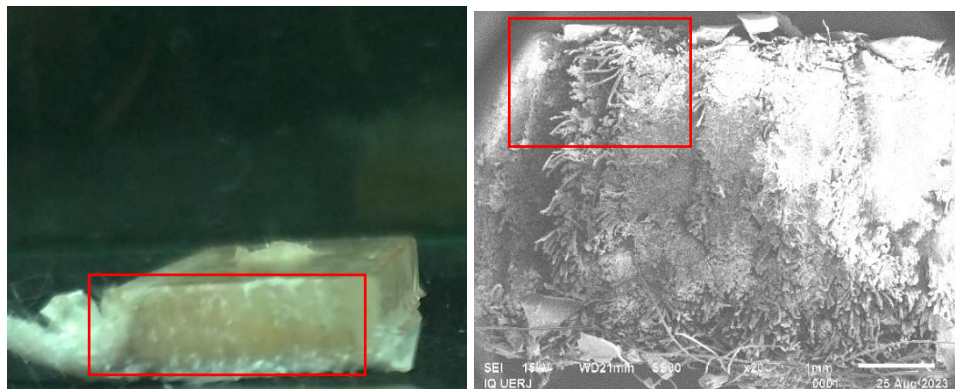
Fonte: Autora, 2024.

E.5 Microscopia eletrônica por varredura de compósitos de resina matriz poliéster reforçados com 20% de fibras de ancoragem.



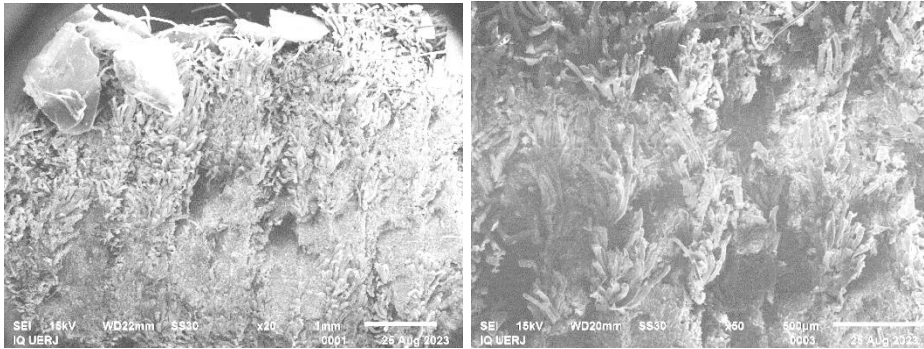
Fonte: Autora, 2024.

E.6 Microscopia eletrônica por varredura de compósitos de resina matriz poliéster reforçados com 30% de fibras de ancoragem



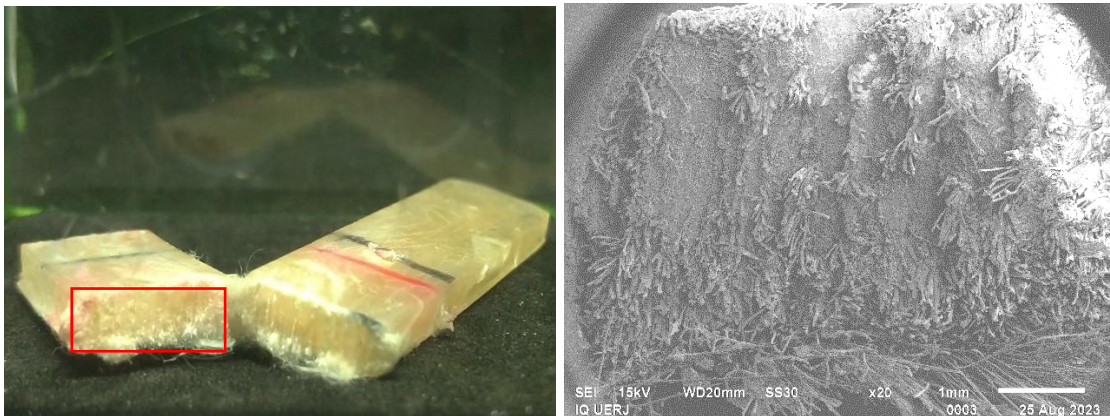
Fonte: Autora, 2024.

E.7 Microscopia eletrônica por varredura de compósitos de resina matriz poliéster reforçados com 40% de fibras de ancoragem



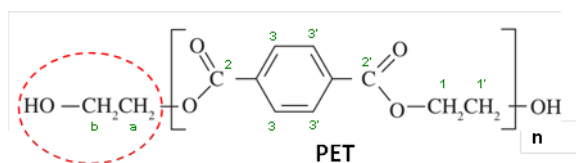
Fonte: Autora, 2024.

E.8. Microscopia eletrônica por varredura de compósitos de resina matriz poliéster reforçados com 50% de fibras de ancoragem.

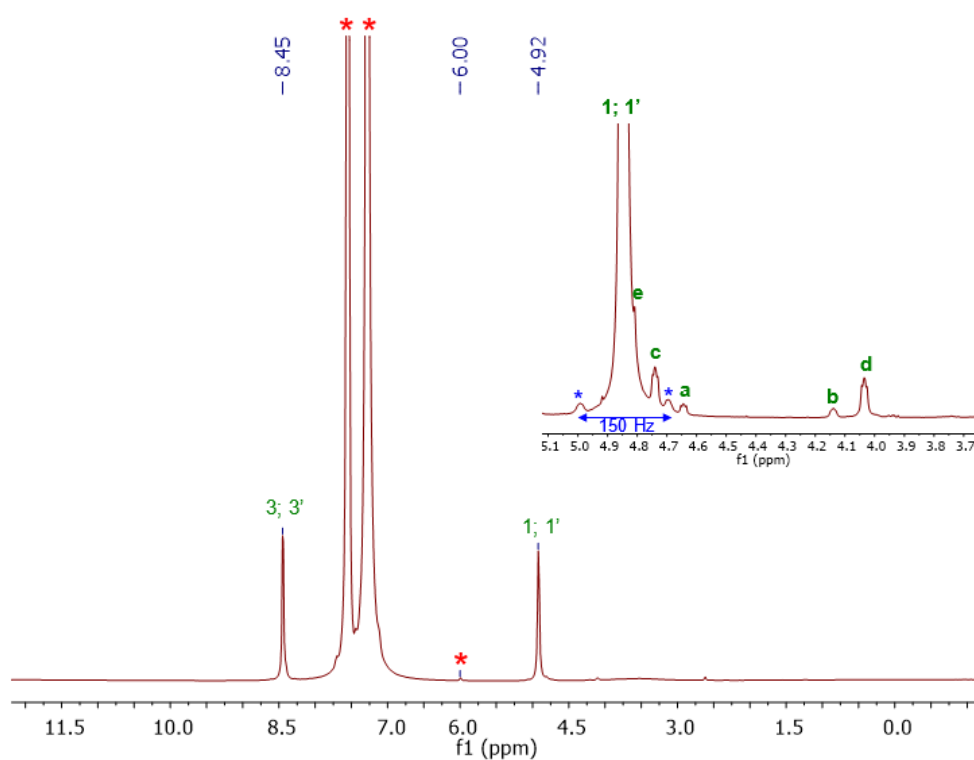


Fonte: Autora, 2024.

APÊNDICE F: Estrutura do PET submetido a degradação a 90°C em solução salina de cloreto de sódio por 50 dias



Espectro da Ressonância Magnética Nuclear para o PET submetido a degradação a 90°C em solução salina de cloreto de sódio por 50 dias



Espectro de RMN de ^1H experimental de PET. Em detalhe, ampliação da região de $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$. *Sinais satélites. *Sinais de ressonância dos solventes usados na análise. Fonte: Autora, 2024.

Cálculos:

$$n = [A_{4,50 \text{ a } 5,25\text{ppm}} / (A_{4,06 \text{ a } 4,12\text{ppm}}/2)] / 4 + 1$$

$$MM = (192,2)n + 2$$

n = unidades repetitivas de PET; A = área do espectro de RMN de ^1H

Em $A_{4,50 \text{ a } 5,25\text{ppm}}$ (1, 1') deve-se descontar as áreas a + c, ou seja, 1000,0000 - (área a + área c). Note que: área a = área b; e área c = área d.

Pelas magnitudes das áreas "c" e "d" e pela resolução destes sinais "c" e "d" nas 8 amostras analisadas, tais amostras devem ser provenientes de um oligômero em baixa concentração e não de um polímero. Comparar as áreas de "c" e "d" (valores da ordem de 10 a 20 nas oito amostras analisadas) com a área de $A_{4,50 \text{ a } 5,25\text{ppm}}$ "1000,0000".

APÊNDICE G: Unidade de medidas de fibras e filamentos

A complexidade em determinar a seção transversal dos filamentos, cordões e feixes associados na fabricação de cabos e tecidos, convencionou-se a utilização de unidades de medidas específicas. Para isso, ao invés de área, utilizam como unidades de medidas a densidade linear, denominada também como título, e em vez de tensão de ruptura, a tenacidade.

A densidade linear é a quantidade de massa por unidade de comprimento, isto é definido do sistema direto de titulação. Sendo a variável expressa em denier ou tex, a unidade mais usada é o decitex que é o submúltiplo da escala tex. Denier é uma unidade de medida da massa de densidade linear dos fios utilizados nos tecidos ou cabos e é definida em gramas por 9.000 metros. Este padrão é aceito para filamentos contínuos, como por exemplo, poliéster, náilon, viscose, entre outros comercialmente disponíveis.

A tenacidade é obtida dividindo a força de ruptura pelo título, não se considera a área do material avaliado. A força de ruptura é determinada através de ensaios mecânico. Geralmente as unidades de medidas utilizadas são o Denier (gf/den) ou o Tex (mN/tex).