

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**FELIPE MORETON CHOHI**

**DESENVOLVIMENTO DE RECIPIENTE INTERNO PARA GÁS LIQUEFEITO DE  
PETRÓLEO**

Itajubá  
2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**FELIPE MORETON CHOHI**

**DESENVOLVIMENTO DE RECIPIENTE INTERNO PARA GÁS LIQUEFEITO DE  
PETRÓLEO**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de *Doutor em Ciências em Materiais para Engenharia*.

Área de Concentração: Não metais

Orientador:  
Prof. Dr. Filiberto González Garcia

Itajubá

2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**FELIPE MORETON CHOHI**

**DESENVOLVIMENTO DE RECIPIENTE INTERNO PARA GÁS LIQUEFEITO DE  
PETRÓLEO**

Tese de Doutorado aprovada por banca examinadora em 30 de janeiro de 2020, conferindo ao autor o título de *Doutor em Ciências em Materiais para Engenharia*.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Filiberto González Garcia  
Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões  
Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Júnior  
Prof. Dr. Ricardo Mello Di Benedetto  
Prof. Dr. Danilo Roque Huanca

Itajubá

2020

Dedico este trabalho ao William Chohfi. Sem  
você meu pai esta tese não existiria. Te amo.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado força para continuar.

Aos meus pais William Chohfi e Amanda Chohfi.

Agradecimento a minha esposa Evana por tudo e inclusive correção do português.

Agradecimento ao meu orientador Prof. Dr. Filiberto González Garcia pela paciência nas correções da tese.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de Doutorado.

Agradeço ao colega Anderson da unifei pela ajuda em escrever esta tese.

Agradeço aos professores da banca pela participação e interesse.

Aos meus filhos, Mateus Chohfi e Maria Amanda Rosa Chohfi que me dão motivação e alegria para sempre evoluir.

Agradeço ao engenheiro Carlos Ornelas por contribuir com as visitas e o acompanhamento dos ensaios realizados na empresa parceira.

*“Este é o dia que o Senhor fez; regozijemo-nos e alegremo-nos nele”*

Livro de Salmos, capítulo 118, versículo 24, Bíblia sagrada

## RESUMO

Um recipiente interno para GLP sob pressão do tipo IV foi desenvolvido a partir de materiais poliméricos reforçado com material compósito utilizando diferentes processos tecnológicos tais como: moldagem por injeção, soldagem por placas quentes, enrolamento filamentar e moldagem por co-injeção a vácuo. O recipiente além de ser mais leve, resulta ecológico e com melhor resistência à corrosão. Os problemas deste recipiente que impedem a substituição do botijão metálico são a elevada permeação do gás e, o acúmulo de cargas eletrostáticas, estes são o objetivo principal deste trabalho.

Inicialmente foram estudados: o poli(etileno) de alta densidade, PEAD; o poli(propileno), PP, o poli(etileno tereftalato), (PET) e uma poli(amida), PA para serem avaliadas suas propriedades mecânicas sob tração, transições térmicas, resistência ao n-pentano, permeabilidade ao gás oxigênio e seus custos e possibilidades de recuperação pós-consumo. Os resultados mecânicos demonstraram que os dois PEADs se deformam a baixa tensão. Entretanto, o PET resultou ser um material rígido. Além disso, um dos PEAD manteve suas propriedades térmicas após ser submetido aos diferentes processamentos tecnológicos. O PP apresentou um aumento de massa após sua imersão ao n-pentano (12,48%), ou seja, um valor superior do permitido pela norma. Os cálculos de permeabilidade mostram que o PEAD selecionado para a fabricação do recipiente é permeável, pois apresenta um valor superior ao permitido. Desta maneira surgiu a ideia de utilizar um filme interno no recipiente que seja impermeável e desta maneira este atua como filme barreira.

Ensaio funcionais foram realizados para avaliar a pressão na ruptura e cíclica, suporte à queda, incêndio e o ensaio eletrostático. O recipiente interno com filme barreira suportou os ensaios de pressão, queda e incêndio considerando os critérios das normas. Entretanto, após o ensaio de carregamento eletrostático foi evidente que existe uma transferência de carga reduzida localizada em toda a parte interna do recipiente onde se encontra o filme. Este comportamento foi eliminado pela inserção de uma válvula de escape diferente à tradicional e outras precauções de segurança.

Palavras-chave: materiais compósitos, materiais poliméricos, tecnologias de polímeros, permeabilidade ao GLP, descargas eletrostáticas, atmosferas inflamáveis.

## ABSTRACT

A pressure container for the storage of LPG of type IV was developed with polymeric reinforced with composite materials using different technological processes such as injection molding, hot plate welding, filament winding and vacuum co-injection molding. In addition to being light, the container is ecological and has better resistance to corrosion. A problem of this container is that it permits high levels of gas permeation and accumulation of electrostatic charge, problems that prevent the substitution of the metallic container. This is the main objective of this work.

Initially different materials were studied: high density poly(ethylene), HDPE, poly(propylene), PP, poly(ethylene terephthalate), PET and poly(amide), PA to assess their mechanical properties in stress versus strain, thermal transitions, resistance to n-pentane, permeability to oxygen. The mechanical results showed that HDPEs deform at low stress, however PET is more rigid. In addition, the HDPEs maintained their thermal properties after being submitted to technological processes. In particular PP presented an increase in mass (13%) after immersion in n-pentane to a level above that permitted. The permeability calculations show that the HDPE that was selected to produce the container is permeable to gas, in a value above that allowed. In this way the idea of using an internal barrier film that is impermeable was proposed.

Functional tests were performed with the container to assess the pressure in rupture and after pressure cycles, impact, fire and electrostatic discharge. The container with barrier film has taken the pressure cycles, impact and fire considering the criteria found in the norms. However, after the electrostatic discharge tests, a reduced charge transfer was found in the internal part of the container where the barrier film was placed. This behavior has been eliminated by inserting a pressure valve that fills the container differently from the traditional way.

Key words: composite materials, polymeric materials, polymer technology, permeability to LPG, electrostatic discharges, flammable atmospheres.

## PUBLICAÇÕES

- Artigo científico publicado na revista “Journal of Electrostatics” do Elsevier:
  - **CHOHFI, F *et al***; “Study of a composite container with integrated barrier film considering electrostatic hazards in a propane and air flammable atmosphere”. *Journal of Electrostatics*. 103, 2020, 103374.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Recipiente interno mostrando o interior impermeável ao gás
- Figura 2- Estrutura química do etileno e cadeias do poli(etileno)
- Figura 3- Estrutura química do propileno e reação de polimerização para o PP
- Figura 4- Estrutura química do poli(etileno) tereftalato, PET
- Figura 5- Fórmula química do poli(amida) PA 6' e do PA 6,6'.
- Figura 6- Efeito do aumento da temperatura na deformação dos polímeros termoplásticos <sup>13</sup>.
- Figura 7- Curvas de tensão vs. deformação para alguns materiais<sup>16</sup>
- Figura 8- Etapas do processo de soldagem de termoplástico por placas quentes<sup>89</sup>
- Figura 9- Enrolamento filamentar do tipo circunferencial (acima e a esquerda), helicoidal (abaixo) e polar<sup>52</sup>.
- Figura 10- Fluxograma de atividades para desenvolvimento de recipiente interno (*Fonte: autor*)
- Figura 11- Mostra o flange em aço co-injetada no polímero
- Figura 12- Máquina de soldagem plástica com as duas partes do recipiente interno
- Figura 13- Máquina de enrolamento filamentar com quatro eixos de enrolamento
- Figura 14- Amostra montada em célula de difusão e detector coulométrico para medição da permeação
- Figuras 15- Recipientes internos submetidos ao teste de pressão cíclica em temperaturas extremas
- Figura 16- Posições para queda no teste de impacto sobre um piso de concreto<sup>80</sup>.
- Figura 17- Partes inferiores dos recipientes internos usados no ensaio de descarga eletrostática
- Figura 18- Carregamento manual e método de descarga utilizado nos ensaios de eletrostática
- Figura 19- Gráfico de tensão/deformação dos materiais sob tração
- Figura 20- Análise dos eventos térmicos o PEAD 6020L
- Figura 21- Análise dos eventos térmicos após processamento para o PEAD 45060
- Figura 22- Tempo para o alcance do estado constante de permeação para o PEAD 6020L, PEAD 6020 e PP PR 210 em diferentes espessuras dos materiais
- Figura 23- Filme barreira multicamadas com 55 $\mu$ m PEAD, 10 $\mu$ m PA e 55 $\mu$ m EVOH
- Figura 24- Gráfico mostra uma curva típica do ensaio de pressão hidrostática em ruptura
- Figura 25- a) Decaimento do potencial elétrico (-kV) em função do tempo na parte interna e externa do recipiente feito de PEAD sem filme barreira, após uma fricção com algodão. b) Regressão linear utilizando o logaritmo neperiano para determinar as constantes  $E_0$  e  $T$ .

Figura 26- a) Decaimento do potencial elétrico (-kV) em função do tempo nas partes interna e externa do recipiente interno feito de PEAD com filme barreira, após uma fricção com algodão.  
b) Regressão linear da curva referente a parte interna do recipiente utilizando o logaritmo neperiano para determinar as constantes  $E_0$  e  $T$ . Decaimento do potencial elétrico (kV) nas partes interna e externa do recipiente interno feito de PEAD com filme barreira após fricção com algodão.

Figura 27- Decaimento do potencial elétrico (kV) na parte interna do recipiente a base de PEAD sem filme barreira e com filme barreira após fricção com algodão.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Restrições no tamanho e largura de materiais sólidos isolantes e áreas perigosas<sup>10</sup>

Tabela 2- Os materiais com os fornecedores, características e processamentos mais utilizados.

Tabela 3- Valores retirados dos requerimentos para selantes (Tabela A1 EN 549, 1994).

Tabela 4. Mostra as posições de queda para os recipientes em duplicata para os testes de impacto.

Tabela 5- Resultados mecânicos em tração.

Tabela 6- Dados obtidos a partir da análise de DSC para o PEAD 6020L.

Tabela 7- Dados obtidos a partir da análise de DSC para o PEAD 45060.

Tabela 8- Resultados obtidos seguindo o protocolo da Tabela de compatibilidade<sup>58</sup>

Tabela 9- Resultados dos testes no ensaio de resistência química ao n-pentano e limites admissíveis<sup>71</sup>

Tabela 10- Resultados da taxa de transmissão do gás O<sub>2</sub> e efeitos da pressão e espessura.

Tabela 11. Tempo para alcance do estado constante de permeação e taxa de transmissão do gás oxigênio.

Tabela 12- Dados de permeabilidade dos materiais a cinco diferentes gases<sup>19</sup>

Tabela 13- Resultados do ensaio de pressão cíclica a temperatura ambiente com o PEAD com filme barreira.

Tabela 14- Resultados do ensaio de pressão cíclica a temperaturas extremas para o PEAD com filme barreira.

Tabela 15- Potencial elétrico de superfície (kV) após fricção com náilon e algodão externa e internamente

Tabela 16- Potenciais elétricos de superfície com o tempo após fricção com algodão na parte inferior do recipiente

Tabela 17- Perfis de descarga médios representativos de acordo com a distância do eletrodo esférico metálico Q (nC) para as partes inferiores dos recipientes internos testados.

Tabela 18- Voltagem tribo elétrica obtida após o enchimento do recipiente interno com as diferentes válvulas. Valores estão em kV. Letras maiúsculas são os pontos do recipiente e letras minúsculas as válvulas

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GLP– Gás Liquefeito de Petróleo

Unifei– Universidade Federal de Itajubá

PEAD– Poli(etileno) de alta densidade

PE– Poli(etileno)

PP– Poli(propileno)

PET– Poli(etileno) tereftalato

PA– Poli(amida)

PA6'– Poli(amida) 6'

PA6,6'– Poli(amida) 6,6'

EVOH– Etileno álcool vinílico

$\sigma$ , Tensão

$\epsilon$ , Deformação

$T_g$ – Temperatura de transição vítrea

$T_m$ – Temperatura de fusão

$T_c$ - Temperatura de cristalização

P, Permeabilidade

F, Filme polimerico

J, Taxa de permeação

D, Difusão

C, Concentração de gás

$\delta$ , espessura da membrana

$P_h$ , Pressão parcial do gás na interface h

$P_i$ , Pressão parcial do gás na interface i

$P_b$ , pressão de ruptura

$P_h$ , pressão de teste

D, Coeficiente de difusão

S, Coeficiente de solubilidade

J, Coeficiente de permeabilidade

R, Constante dos gases= 8,314

C- Capacitância (Faraday)

Q- Carga

V- Voltagem, potencial elétrico (Volts)  
E- Módulo de elasticidade  
DSC- Calorimetria exploratória diferencial  
TG- Análise Termogravimétrica  
Prepregs- Compósitos pré-impregnados  
ASTM - American Society for Testing and Materials  
*t*- Tempo  
T- Temperatura  
*E<sub>a</sub>*- Energia de ativação (kJ/mol)  
*R*- Constante dos gases  
*A*- Fator pré-exponencial  
 $\Delta H_f$  - Entalpia endotérmica de fusão  
 $\Delta H_c^\infty$  - Entalpia teórica  
*T<sub>onset</sub>*- Temperatura de início de transição térmica  
*T<sub>middle</sub>*- Temperatura média de transição térmica  
 $\sigma$ - Condutividade (pS/m)  
 $\rho$ - Resistividade ( $\Omega\text{m}$ )  
R- Resistência ( $\Omega$ )  
d- Comprimento (m)

# SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>viii</b>
<b>PUBLICAÇÕES .....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>1.1. Considerações iniciais.....</b>	<b>23</b>
<b>1.2. Objetivos.....</b>	<b>23</b>
1.2.1. Objetivo geral .....	23
1.2.2. Objetivos específicos .....	23
<b>1.3. Justificativas.....</b>	<b>24</b>
<b>1.4. Limitações da pesquisa.....</b>	<b>24</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1. Materiais poliméricos e compósitos termoplásticos para uso como recipiente interno</b>	<b>26</b>
2.1.1. Poli(Etileno) de Alta Densidade, PEAD .....	27
2.1.2. Poli(Propileno), PP .....	28
2.1.3. Poli(Etileno) Tereftalato (PET) .....	30
2.1.4. Poli(Amida) (PA) .....	31
2.1.5. Material compósito de Fibra de Vidro e Poli(Propileno).....	32
<b>2.2. Aspectos tecnológicos dos materiais.....</b>	<b>33</b>
2.2.1. Ensaio mecânico e comportamento térmico .....	33
2.2.2. Compatibilidade dos materiais com o GLP .....	36
2.2.3. Permeabilidade ao gás .....	38
2.2.4. Níveis de acúmulo de cargas eletrostáticas.....	40
<b>2.3. Tecnologias para produção de recipientes internos.....</b>	<b>42</b>
2.3.1. Moldagem por injeção .....	42
2.3.2. Co-injeção a vácuo do filme barreira EVOH.....	43
2.3.3. Soldagem de termoplástico por placas quentes .....	44
2.3.4. Enrolamento filamental com material compósito.....	45

<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
<b>3.1. Fluxograma de atividades .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2. Materiais e tecnologias de confecção.....</b>	<b>48</b>
3.2.1. Materiais .....	48
3.2.2. Moldagem por injeção com co-injeção de flange .....	49
3.2.3. Co-injeção a vácuo para aplicação do filme barreira .....	50
3.2.4. Soldagem por placas quentes .....	50
3.2.5. Enrolamento filamental do compósito.....	51
<b>3.3. Metodologia de ensaios experimentais .....</b>	<b>52</b>
3.3.1. Ensaio mecânico em tração .....	52
3.3.2. Ensaio térmico por DSC .....	53
3.3.3. Compatibilidade e resistência química dos materiais ao n-pentano.....	53
3.3.4. Ensaio de permeabilidade ao oxigênio .....	56
3.3.5. Ensaio de pressão hidrostática .....	57
3.3.6. Ensaio de impacto por queda.....	58
3.3.7. Teste de permeabilidade ao GLP .....	59
3.3.8. Ensaio de fogo .....	60
3.3.9. Ensaio de carregamento e descarga eletrostática .....	60
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>64</b>
<b>4.1. Ensaio de tração e térmicos .....</b>	<b>64</b>
<b>4.2. Compatibilidade e resistência química .....</b>	<b>69</b>
<b>4.3. Custo do material e recuperação pós-consumo.....</b>	<b>71</b>
<b>4.4. Permeabilidade ao GLP .....</b>	<b>72</b>
<b>4.5. Ensaio de aprovação do protótipo .....</b>	<b>78</b>
<b>4.6. Descargas eletrostáticas e riscos de ignição .....</b>	<b>80</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>89</b>
<b>5.1. Trabalhos futuros .....</b>	<b>89</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>91</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Os recipientes sob pressão manufacturados com materiais alternativos foram desenvolvidos originalmente para aplicações aeroespaciais<sup>1</sup>. Tais recipientes podem substituir o atual reservatório de aço para Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) residencial, comumente conhecido como botijão. De acordo com alguns pesquisadores<sup>2,3</sup>, a utilização de materiais compósitos poliméricos apresenta consideráveis vantagens em relação ao botijão, tais como, a melhora de seu aspecto estético e o favorecimento de um manuseio mais ergonômico tendo em vista a redução do peso e o *design* os quais facilitam o seu carregamento e, por fim, o aumento da resistência à corrosão, que ocorre com frequência no botijão comum. Dentre as implicações do peso do botijão comum, destacam-se os problemas na coluna cervical dos que realizam o seu manejo, o que leva ao afastamento destes trabalhadores e as elevadas cargas suportadas nos caminhões transportadores de botijões com elevados gastos em combustível.

Uma combinação entre dois ou mais materiais diferentes define um material compósito. Uma vez agrupados, o compósito fornece propriedades ou características superiores àquelas que os materiais apresentam de forma individual. Materiais compósitos são combinações macroscópicas de dois ou mais materiais distintos contendo uma interface tênue, porém reconhecível que os separa. Normalmente, o material fibroso é conhecido por reforço e o material de matriz é responsável por dar forma ao compósito. Neste caso, quando fibra e matriz são unidas para formar o compósito, cada material mantém suas individualidades e ambos influenciam diretamente nas propriedades finais do material compósito<sup>5</sup>.

Vasos de armazenamento industrial tais como tubos, reatores e bombas vêm sendo feitos a muitos anos de materiais compósitos. Estes materiais oferecem resistência química a ácidos, bases, óleos, gases e outras soluções de sais, apresentando adequada resistência mecânica<sup>6</sup>. Os recipientes de pressão à base de materiais compósitos para GLP já estão em circulação no mundo há muitos anos. A Empresa Noroeguesa, Composite Scandinavia vem produzindo e entregando estes recipientes do tipo IV (descritos a seguir) desde 1994, sendo que o seu uso comercial vem ocorrendo na Noruega desde 1996, na Suécia desde 1994, e na Dinamarca desde 1999<sup>7,8</sup>.

Atualmente existem cinco diferentes tipos de recipientes para gases em pressão (ISO 11119-3):

Tipo I- recipiente exclusivamente construído com materiais metálicos (aço ou alumínio);

Tipo II- recipiente em materiais metálicos reforçado com materiais compósitos apenas nas

partes cilíndricas;

Tipo III- recipiente em materiais metálicos completamente reforçados com materiais compósitos em ambas as partes cilíndricas e calotas terminais;

Tipo IV- recipiente em materiais não-compartilhadores de carga mecânica completamente reforçados com materiais compósitos em ambas as partes cilíndricas e calotas terminais e;

Tipo V- recipiente ou tubo composto por reforços de materiais compósitos sem revestimento interno (incluindo recipiente sem revestimento interno manufaturado com duas partes unidas) e com pressão de teste inferior a 60 bar<sup>9</sup>.

Os recipientes para gases pressurizados podem ser fixos ou transportáveis. Comumente, os recipientes fixos são aqueles usados para armazenamento de combustível em veículos automotores ou em tanques de grande capacidade que são abastecidos no local onde permanecem. Por outro lado, os recipientes transportáveis são abastecidos com gás em linhas de enchimento para envio ao consumidor. Dentre os recipientes transportáveis se encontram os de transporte e armazenamento do GLP conforme estudado neste trabalho.

As normas técnicas que regem os recipientes para GLP são a Norma ISO 11119-3, 2013<sup>9</sup> “Cilindros de Gás- Cilindros de Gás Compósitos Recarregáveis e Tubos. Parte 3: Cilindros de Gás Compósitos Reforçados com Fibras em toda sua Superfície e Tubos até 450L com revestimento interno não-metálico ou metálico não-compartilhador de cargas mecânicas”, a Norma EN 12245, 2009<sup>60</sup> “Cilindros de Gás Transportáveis- Cilindros Compósitos Reforçados em toda sua Superfície”, a Norma EN 14427, 2009 “Cilindros Compósitos Transportáveis e Recarregáveis reforçados em toda sua superfície de Gás Liquefeito de Petróleo-Projeto e Construção”, a Norma NBR 15057, 2015<sup>63</sup> “Recipientes em Plástico para o Transporte e/ou Armazenamento de Gás Liquefeito de Petróleo- Projeto, Fabricação e Inspeção” e a Norma NBR 8460, 2015 “Recipientes Transportáveis de Aço para Gás Liquefeito de Petróleo, requisitos e métodos de ensaio”.

O reservatório à base de materiais compósitos consiste em um recipiente interno que contém e suporta a pressão do gás. Este recipiente interno é envolvido por uma estrutura externa (*jacket*) que possui um *design* que favorece o manuseio e um transporte mais facilitado. Este estudo é dirigido apenas ao desenvolvimento do recipiente interno (ver Figura 1). Este consiste em um interior polimérico (*liner*) envolvido e reforçado com material compósito. O interior polimérico é responsável por conter o gás, deve evitar o vazamento, mas não tem função estrutural. Para isso, o material compósito é que oferece resistência à pressão do gás.

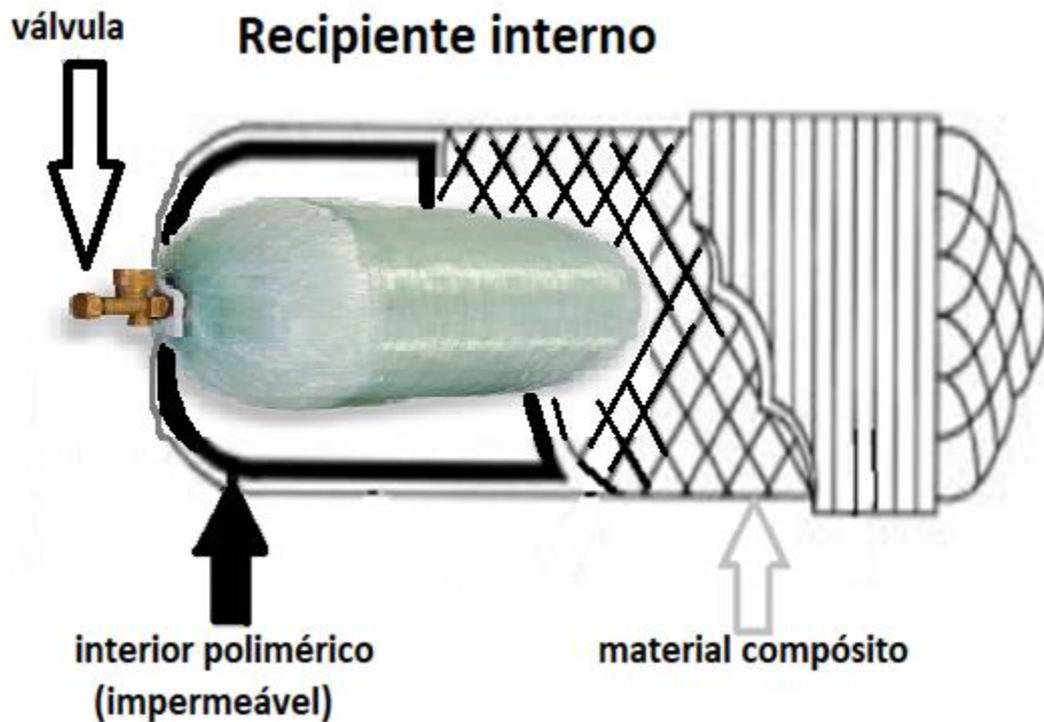


Figura 1- Recipiente interno mostrando o interior impermeável ao gás

Neste trabalho serão avaliados os polímeros poli(etileno) de alta densidade, PEAD, poli(propileno), PP, poli(etileno tereftalato), PET e a poli(amida), PA como materiais para a construção do recipiente interno. Serão também avaliados custos, propriedades mecânicas sob tração, transições térmicas, resistência a solventes orgânicos tais como: o n-pentano e a permeabilidade ao oxigênio. As tecnologias de produção para confecção do protótipo do recipiente interno utilizadas foram: moldagem por injeção com co-injeção a vácuo, soldagem por placas quentes e enrolamento filamentar. Também foram realizados ensaios para a aprovação do protótipo tais como: resistência à pressão estática e cíclica até a ruptura, resistência à queda, resistência ao incêndio e carregamento eletrostático durante o enchimento do recipiente com gás.

Alguns pesquisadores afirmam<sup>5</sup> que a maioria dos materiais compósitos não podem suportar a pressão interna do gás sem que aconteça vazamento. Por outro lado, a eletricidade estática, em materiais sólidos isolantes que são utilizados, por exemplo: em tubulações, contentores e revestimentos plásticos podem propiciar ignição eletroestática no momento do enchimento e do transporte dos tanques<sup>10</sup>. O estudo destes comportamentos foi avaliado neste trabalho.

## **1.1. Considerações iniciais**

Devido à complexidade envolvida no desenvolvimento de um recipiente para GLP, este trabalho contou com a parceria de uma empresa fabricante de botijões para GLP. A referida companhia solicitou a manutenção de seu nome em sigilo, o que foi respeitado nesta investigação.

Os aspectos tecnológicos utilizados para a construção do recipiente interno, assim como, todos os ensaios de aprovação do protótipo (testes funcionais), foram acompanhados pelo autor nas instalações da empresa parceira, sendo que os materiais utilizados foram os disponíveis no Brasil.

É de salutar que a ideia inicial da presente pesquisa partiu do propósito de produzir um recipiente interno para gás GLP, a partir de matérias-primas tais como: polímeros termoplásticos, e materiais compósitos, todos disponíveis no mercado brasileiro. A aplicação deste recipiente interno pode ser dirigida, em grande escala, ao mercado nacional e internacional que já existe de botijões metálicos, substituindo-os e garantindo a utilização de novos materiais e tecnologias, além da geração de novos mercados para estes recipientes numa nova embalagem mais atraente e econômica.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo geral**

Desenvolver um recipiente interno para GLP sob pressão do Tipo IV com materiais poliméricos e material compósito, que seja impermeável ao gás e ainda garanta um enchimento seguro a fim de evitar acúmulo de eletricidade estática na linha de enchimento.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

Os objetivos específicos da pesquisa compreendem:

- i. A escolha dos materiais poliméricos a serem usados na confecção do protótipo de recipiente interno;
- ii. Escolha do polímero para ser utilizado como filme barreira, a fim de que seja garantida a menor permeabilidade ao gás;
- iii. Confecção do recipiente interno e aprovação do protótipo por normas técnicas específicas;

- iv. Ensaios de permeabilidade e cálculos para assegurar o cumprimento dos critérios normativos para recipientes de GLP com e sem o uso do filme barreira;
- v. Ensaios de descarga eletrostática para garantir a observância dos critérios normativos para os recipientes de GLP usados em locais com atmosferas explosivas.

### **1.3. Justificativas**

- i. Este trabalho se insere na cadeia de fornecimento de reservatórios para armazenamento de GLP, chamados botijões. O GLP é um gás utilizado no setor residencial para cozimento de alimentos. A proposta de desenvolver um recipiente interno e sua confecção com materiais poliméricos e compósitos visa substituir o mercado de botijões metálicos, pois estes são mais leves e econômicos;
- ii. Os recipientes para GLP no Brasil consistem em botijões metálicos de sobremaneira pesados, podendo chegar ao máximo de sua capacidade de armazenamento, a 30 kg de peso bruto. A redução deste peso para 18 kg de peso bruto, através do uso do recipiente polimérico, proporcionará melhores condições de trabalho para aqueles envolvidos com o carregamento dos botijões, garantindo, assim, uma sensível redução no número de afastamentos laborais por doenças causadas na coluna vertebral. Além disto, a diminuição do peso também possibilitará uma redução no consumo de combustível durante sua transportação, melhorando assim o custo de entrega;
- iii. Embora sejam notórias as vantagens na substituição do botijão metálico pelo material compósito e polímero termoplástico, algumas questões desfavoráveis relacionadas a estes materiais devem ser consideradas tais como: a permeabilidade ao gás, e a eletricidade estática durante o enchimento as que precisam ser resolvidas. Estes dois fatores vitais são muito importantes resolver para o sucesso deste estudo.
- iv. O novo processo tecnológico para a confecção do recipiente interno foi introduzir um filme barreira que tem o efeito de corrigir a elevada permeabilidade ao gás.

### **1.4. Limitações da pesquisa**

Esta pesquisa revela o desafio de desenvolver e produzir o protótipo de um recipiente interno para Gás GLP através de novos processos e tecnologias. Para isto, serão realizados ensaios de desempenho e segurança que visem à sua aprovação. A principal limitação deste

estudo refere-se à necessidade de haver um grande envolvimento e comprometimento de uma empresa produtora de recipientes compósitos para GLP na execução de ensaios e etapas de desenvolvimento.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo está dividido em tópicos, sendo que os tópicos 2.1 e 2.2 apresentam as características fundamentais dos materiais, bem como os aspectos tecnológicos do processamento dos materiais poliméricos em recipientes internos destinados aos recipientes compósitos de GLP, respectivamente. Os materiais poliméricos estudados são: poli(etileno) de alta densidade (PEAD); poli(propileno) (PP); poli(etileno tereftalato) (PET); poli(amida) (PA) e material compósito pré-impregnado à base de fibra de vidro com poli(propileno). No item 2.3 são considerados processos e tecnologias para construção dos recipientes internos, destacando-se o chamado material compósito, bem como o filme barreira utilizado para a construção deste tipo de protótipo.

### 2.1. Materiais poliméricos e compósitos termoplásticos para uso como recipiente interno

Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais repetitivas chamadas de monômeros, os que estão constituídos por moléculas com longas cadeias<sup>11</sup>. Os plásticos são polímeros constituídos por diferentes tipos de cadeias moleculares, de tamanhos diferenciados chamados de modo geral como macromoléculas. No estado sólido estas macromoléculas estão congeladas no espaço, em forma aleatória (polímeros amorfos) ou de forma aleatória e ordenada (polímeros semicristalinos)<sup>12</sup>.

Em polímeros semicristalinos as regiões cristalinas apresentam cadeias moleculares em um arranjo ordenado, paralelo e compactadas. No entanto, estas regiões estão muito menos presentes nas regiões amorfas em virtude do desalinhamento das cadeias. Assim tem-se um aumento de resistência mecânica e o material se torna mais frágil com aumentos de cristalinidade nestes polímeros<sup>4</sup>.

Os polímeros em geral são classificados conforme a sua procedência, podendo ser naturais (existentes na natureza) ou sintéticos (obtidos por reações químicas). Os polímeros sintéticos variam conforme sua estrutura molecular e propriedades físicas, os que estão subdivididos em três grandes grupos: 1) termoplásticos, 2) termofixos (ou termorrígidos) e 3) elastômeros.

Com aumento de temperatura os polímeros termoplásticos alcançam estados líquidos muito viscosos. Estes polímeros mostram uma transição térmica de fusão, conhecida como  $T_m$ <sup>12</sup>. Estes amolecem quando aquecidos e endurecem quando resfriados, em um processo

reversível e que pode ser repetido. Os polímeros termofixos não podem fundir e sendo assim ocorre apenas uma queima em temperaturas elevadas. São geralmente mais duros e fortes do que os termoplásticos e possuem melhor estabilidade térmica e dimensional<sup>4</sup>.

Dentre as principais matrizes utilizadas nos materiais compósitos destacam-se as poliméricas, cerâmicas ou metálicas. Quanto aos reforços utilizados nos materiais compósitos estruturais, destacam-se as fibras de carbono, de vidro e de aramida. Além destes, há também as fibras naturais como fibras de bananeira, coco, juta, bambu, entre outros tipos. Os reforços podem apresentar diferentes formas, entre elas as fibras longas, curtas ou contínuas, na forma de partículas, *whiskers* ou até mesmo em forma de lâminas<sup>13</sup>.

A adição de cargas (reforços) na matriz polimérica produz os chamados compósitos poliméricos com cargas. Eles podem ser definidos como a junção de dois ou mais materiais formando um produto que combina as características específicas de cada um deles em uma estrutura multifásica. A previsão das propriedades de um compósito com fibras longas e inteiramente alinhadas no sentido da solicitação é possível. Nos compósitos, quanto menor o tamanho da fibra, maior será o número de extremidades na massa do polímero ao se comparar com produtos que possuam fibras mais longas, resultando em propriedades mecânicas inferiores<sup>27</sup>.

Exemplos de polímeros termoplásticos são: poli(etileno) (PE), poli(propileno) (PP), poli(etileno) tereftalato, (PET), poli(amida), (PA), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(estireno) (PS). Por outro lado, exemplos de polímeros termofixos são: resinas fenólicas, resinas epóxi e poliésteres. Os elastômeros são polímeros que apresentam um comportamento elástico significativo, por exemplo, caucho natural, borrachas sintéticas, os poliuretanos e o silicone<sup>14</sup>.

### **2.1.1. Poli(Etileno) de Alta Densidade, PEAD**

Este polímero é um material termoplástico que é produzido industrialmente em grande escala e comercializado mundialmente. O monômero que origina este polímero (etileno) apresenta uma estrutura química muito simples com uma dupla ligação entre os dois átomos de carbono ( $C_2H_4$ , Figura 1). Este composto é obtido do craqueamento de hidrocarbonetos naftênicos na petroquímica ou na desidratação do etanol na alcoolquímica. A polimerização do monômero ocorre em condições controladas de temperatura e pressão e em contato com um catalisador à base de metal de transição (Ziegler-Natta) para formar o polímero (PEAD). A Figura 2 apresenta a estrutura química do etileno e as cadeias do PE.

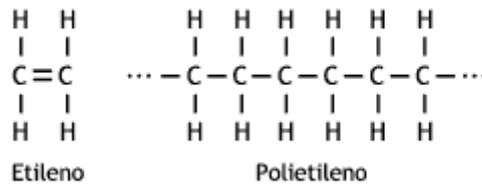


Figura 2- Estrutura química do etileno e cadeias do poli(etileno)

De forma simplificada, o PE é formado pela abertura das ligações duplas das moléculas do monômero etileno pelo catalisador e deste modo se inicia a reação de polimerização em cadeia, formando as macromoléculas do polímero. No produto final, aparecem estruturas macromoleculares lineares e ramificadas, dependendo das condições de polimerização. Quando o grau de ramificação é baixo, ou seja, a estrutura molecular predominante é linear, isto significa que o material apresenta maior capacidade de organização o que significa maior cristalinidade<sup>15,16</sup>. Este polímero é muito utilizado na indústria de embalagens flexíveis, no caso do poli(etileno) de baixa densidade (PEBD) e em produtos hospitalares rígidos (PEAD)<sup>27</sup>.

Nestes polímeros semicristalinos, o material fundido cristaliza durante o resfriamento originando uma estrutura multifásica com interligação das fases amorfas e cristalinas, em um arranjo periódico de lamelas cristalinas separadas por regiões amorfas. O tamanho da lamela cristalina do PEAD é de cerca de 10 nm a 50 nm de espessura e 10 µm a 50 µm em comprimento, e o espaçamento médio entre as lamelas na ordem de 50 nm<sup>17</sup>.

Os PEADs possuem considerável resistência ao impacto, baixa absorção de água e são de fácil moldagem. Além disto, são isolantes elétricos e inertes quimicamente. Como desvantagens apresentam baixa resistência ao calor e à radiação solar e são de difícil impressão de pinturas em sua superfície<sup>14</sup>.

Os processamentos tecnológicos predominantes são a moldagem por sopro e a moldagem por injeção, mas se estende a todos os métodos de processamento de polímeros no estado fundido tais como: extrusão, compressão, termo formação, leito fluidizado e soldagem<sup>14</sup>. A temperatura recomendada de processamento varia de 160°C a 280 °C. A temperatura do molde recomendada varia de 10 °C a 60 °C<sup>27</sup>. Este material é fabricado no Brasil por empresas tais como: a Braskem, Dow e Solvay, além disso, ainda, está disponível na forma reciclada, por um preço menor. Outros importantes fabricantes no mundo são Abu Dhabi Polymers, Emirados Árabes, Petro China e LyondellBasell, Alemanha.

### 2.1.2. Poli(Propileno), PP

O PP é um polímero comercial muito atraente devido a sua elevada versatilidade de aplicações e seu baixo custo de produção. O monômero propileno ( $C_3H_6$ )<sub>n</sub> consiste em um hidrocarboneto olefínico que dá origem ao PP. A obtenção do monômero propileno compreende reações de craqueamento da nafta petroquímico. Diferentemente do etileno, o propileno, contém um grupo metila (-CH<sub>3</sub>) ligado na dupla ligação de um dos três átomos de carbono presentes no monômero conforme mostrado na Figura 3. A reação simplificada da polimerização deste monômero formando o polímero é apresentada na Figura 3.

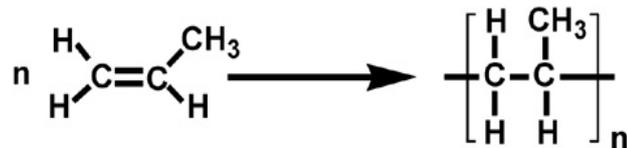


Figura 3- Estrutura química do propileno e reação de polimerização para o PP

O PP é produzido em escala industrial pelos mesmos produtores de PE, com o uso de catalisadores Ziegler-Natta, em processos de fase líquida ou gasosa, como pelas empresas Braskem, Basf, Dow e Dupont. As propriedades e solubilidade do PP são similares às do PEAD, porém, com um ponto de amolecimento (fusão) mais elevado e mais propenso a ser oxidado no ar em temperaturas elevadas em comparação ao do PEAD. Os métodos de processamento do PP são os mesmos utilizados para polímeros termoplásticos no estado fundido tais como: extrusão, injeção, compressão, moldagem, filmes por sopro e termoformação<sup>14, 15</sup>.

As vantagens do PP são: conservam boas propriedades mecânicas a temperatura ambiente possui baixo preço, são de fácil processamento e quimicamente inertes, possuem baixa absorção de água, baixa densidade e satisfatório isolamento elétricos. Além disso, são fáceis de soldar e versáteis aos processos de moldagem. As desvantagens são: a vulnerabilidade ao calor, à radiação solar e às intempéries climáticas em geral. Além disso, a transparência é difícil de ser atingida, a impressão e pintura podem ser difíceis sem um tratamento na superfície e por fim, são inflamáveis<sup>14</sup>.

As propriedades mecânicas do PP em geral variam de acordo com o grau de cristalinidade, distribuição de massa molecular e a presença de aditivos. O grau de cristalinidade é o principal responsável pelas propriedades mecânicas deste polímero que afetam, por exemplo, o módulo de elasticidade. A densidade do PP é baixa e possui temperatura de fusão e cristalização de 165°C e 123°C respectivamente<sup>18</sup>. A temperatura recomendada de processamento varia de 170°C a 290°C. A temperatura do molde recomendada varia de 20 °C a 70 °C<sup>27</sup>.

As aplicações deste polímero são variadas e incluem muitos setores da indústria, como por exemplo: para uso doméstico em móveis e equipamentos para escritório; na indústria automobilística para interiores de automóveis; na indústria alimentícia para embalagem de alimentos como margarina. Também são usados em filmes e brinquedos de crianças <sup>16</sup>. São usados ainda em copos e pratos descartáveis, tampas para garrafas e utilidades domésticas como baldes.

### 2.1.3. Poli(Etileno) Tereftalato (PET)

Um dos termoplásticos industriais mais importantes é o PET. Este polímero é produzido em grande escala no mundo todo. Os compostos iniciais para a produção comercial do PET são o etileno que é utilizado para a produção do etileno glicol e o p-xileno que se utiliza para a produção do ácido tereftalato <sup>15</sup>. O PET é o resultado da reação entre o ácido tereftalato e o etileno glicol <sup>14</sup>. A Figura 4 apresenta a estrutura química da unidade repetitiva do etileno-tereftalato <sup>16</sup>.

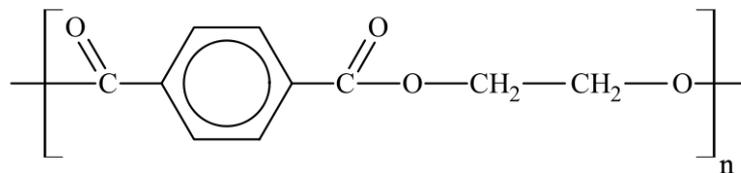


Figura 4- Estrutura química do poli(etileno) tereftalato, PET<sup>16</sup>

O PET é um polímero termoplástico, que no estado amorfo é transparente. Quando semicristalino, é opaco e da cor branca. O PET amorfo apresenta menor rigidez, dureza e temperatura de transição vítrea<sup>19</sup>. Este polímero com elevada cristalinidade apresenta alta rigidez, resistência à fricção e ao desgaste. Peças apresentam resistência mesmo submetida a temperaturas de -40 °C a 100 °C. O polímero tem maior aplicação em embalagens rígidas sopradas<sup>27</sup>.

A temperatura recomendada de processamento do PET varia de 260°C a 280°C e a temperatura do molde 20°C a 40°C. O material pode ter sua cristalinidade variando conforme a temperatura do molde, passando de transparente a opaco<sup>27</sup>. A temperatura de transição vítrea do PET é de 89°C e 37% de cristalinidade<sup>18</sup>. As principais características do PET são: elevada resistência química, uso em temperaturas de serviço amplas e são excelentes como barreira a gases. Esta combinação de propriedades faz do PET um material atrativo para embalagem de alimentos e bebidas gasosas<sup>15</sup>.

As desvantagens do PET são: sua elevada absorção de água em temperaturas acima de 60°C, a necessidade de proteção contra a radiação solar e elevado tempo de cristalização, o que pode reduzir a velocidade de produção. Os processamentos adequados para este material são todos os utilizados para polímeros termoplásticos no estado fundido, ou seja: extrusão, injeção, compressão, moldagem, sopro, termoformação e soldagem<sup>14</sup>.

#### 2.1.4. Poli(Amida) (PA)

Na síntese da PA a reação de polimerização ocorre entre duas moléculas de monômeros diferentes através de uma reação entre grupos funcionais complementares tais como: o grupo ácido carboxílico (-COOH) e o grupo amina primária (-NH<sub>2</sub>). Nesta reação, origina-se o grupo amida e a eliminação de moléculas de água (desidratação)<sup>19</sup>. Na Figura 5 é apresentada a fórmula química da PA 6' (NH)C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>(C=O) e da PA 6,6' (NH)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>(C=O)<sub>2</sub>.

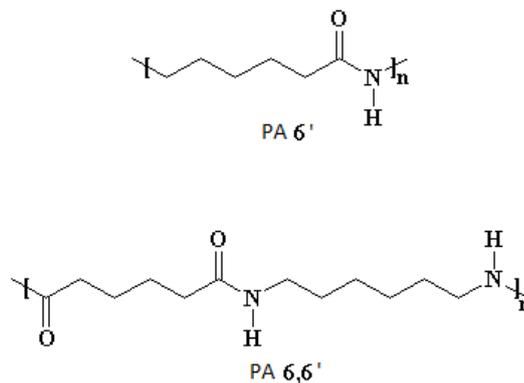


Figura 5- Fórmula química do poli(amida) PA 6' e do PA 6,6'.

Tradicionalmente, as PAs são polímeros termoplásticos muito utilizados para a fabricação de compósitos<sup>13</sup>. Apresentam excelentes propriedades de resistência à abrasão e baixo coeficiente de fricção, tem relativa resistência à chama e alta perda dielétrica. Suas propriedades são afetadas pelo grau de cristalinidade do polímero. Tem boas propriedades na faixa de -40°C até 120°C. São muito utilizadas na indústria automobilística, sendo a maior quantidade com reforço de fibra de vidro<sup>27</sup>. As PAs também podem ser usadas em moldes esterilizáveis no setor médico e farmacêutico e, além disso, para fabricação de pentes para cabelo, colheres, espátulas e lâminas<sup>20</sup>.

A poli(amida) 6,6' é moderadamente cristalina (cerca de 50%) e apresenta boa flexibilidade, capacidade de auto lubrificação, baixa fluência e boa resistência a solventes, bases

óleos e fungos assim como fluídos do corpo. São resistentes à hidrólise alcalina, mas não à hidrólise ácida e têm melhor resistência a diversos solventes orgânicos comparados ao PET<sup>16</sup>.

As poli(amidas), em geral, apresenta elevada resistência mecânica em temperaturas elevadas e são solúveis em ácido fórmico e fenol<sup>18</sup>. Suas propriedades mecânicas apresentam uma combinação de rigidez e dureza. Excelente resistência à fadiga, ao impacto repetitivo e ao efeito fluência<sup>21</sup>.

A temperatura recomendada de processamento para os diversos tipos de poliamidas é: PA 6': 215°C e PA 6,6': 250°C. A temperatura do molde recomendada varia de 50°C a 90°C. Todos os processos de estado fundido são utilizáveis para as PAs tais como: extrusão, injeção, compressão, moldagem, sopro e soldagem<sup>14</sup>.

### **2.1.5. Material compósito de Fibra de Vidro e Poli(Propileno)**

A utilização de uma matriz de polímero termoplástico quando combinada com fibras de reforço define um material compósito com termoplástico. Para fins deste trabalho foi considerado um material compósito aquele constituído de fibras de vidro contínuas em forma de longos filamentos já pré-impregnadas no material PP. O material compósito pré-impregnado resultante é disponível comercialmente a baixo custo por diferentes empresas, por exemplo: a Jushi da China.

Um serie de técnicas e agentes de acoplamento são usados para incorporação de fibras em resinas termoplásticas para produzir *prepregs* ou pré-impregnados termoplásticos. Os pré-impregnados são finas camadas de fibras impregnadas com quantidades pré-determinadas de matriz polimérica distribuídas de maneira uniforme. Podem ser armazenados sem local próprio e quando desejado empilhadas e consolidados para formar peças por aplicação de calor e pressão<sup>12, 13</sup>. A fibra de vidro é popular em aplicações de grande volume e baixo desempenho devido ao baixo custo, vasta disponibilidade e ser inerte quimicamente<sup>22</sup>. A fibra de vidro existe nas formas: picada e contínua. As mechas ou filamentos são pacotes de fios de fibras contínuos similares a cordas retas para uso em processos como enrolamento filamentar<sup>20,64</sup>.

Diferentes materiais compósitos são usados, cada um com suas próprias características e capacidades em termos de processo e desempenho. Além disso, são desenvolvidos para produzir materiais resistentes e elásticos que podem ser utilizados em diferentes ambientes. Um elevado conteúdo de fibra e maior comprimento de fibra no material compósito produz maior resistência mecânica<sup>23</sup>.

## 2.2. Aspectos tecnológicos dos materiais

Os materiais poliméricos devem atender as necessidades práticas do protótipo em estudo, ou seja, utilizar materiais poliméricos adequados para ser aplicados na fabricação e aprovação de recipientes internos para reservatórios compósitos de gás.

Neste item são mencionados alguns aspectos tecnológicos dos materiais como: o ensaio de tração e análise térmica, por exemplo, os recipientes devem suportar temperaturas baixas e ao mesmo tempo permitirem elasticidade (item 2.2.1). Compatibilidade ou resistência ao GLP (2.2.2). A permeabilidade ou vazamento do gás através do recipiente interno deve ser normalizado (item 2.2.3) assim como os níveis de acúmulo de cargas eletrostáticas (2.2.4).

### 2.2.1. Ensaio mecânico e comportamento térmico

Para os materiais poliméricos selecionados neste trabalho para construção do recipiente interno, foi considerado tanto seu comportamento térmico, como seu comportamento mecânico sobre tração. O comportamento térmico do material está relacionado às condições de processamento do protótipo. Por outro lado, o comportamento mecânico sobre tração está relacionado à força necessária para rasgar ou romper uma amostra com geometria padrão.

A análise térmica pode ser descrita como uma variedade de técnicas usadas tais como: a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a análise termogravimétrica (TGA), etc. O DSC utiliza uma amostra de material muito pequena, na faixa de 5mg a 15mg. A resposta é monitorada em termos energéticos (geração/absorção de calor), perda de massa. Assim, permitem obter informações do comportamento do material em função da temperatura. O processamento de polímero deve ser suportado pelas características térmicas dos materiais<sup>18</sup>. As propriedades térmicas principais dos polímeros são a temperatura de fusão semi-cristalina ( $T_m$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )<sup>20</sup>. A  $T_m$  e  $T_g$  definem os limites de temperatura superior e inferior para numerosas aplicações e influenciam os procedimentos de fabricação e processamento para polímeros e compósitos polímero-matriz semi-cristalinos<sup>4</sup>.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é o valor médio da faixa de temperaturas, em que, durante o aquecimento, permite que as cadeias poliméricas adquiram mobilidade. Abaixo da  $T_g$ , o polímero está num estado rígido e quebradiço como um vidro. A  $T_m$  é o valor médio da faixa de temperaturas em que, durante o aquecimento de um polímero, ocorre a fusão das regiões cristalinas (m do inglês *melt*) mudando para o estado fundido. A temperatura de cristalização ( $T_c$ ) acontece numa faixa de temperaturas entre a  $T_g$  e a  $T_m$  durante o resfriamento de um material polimérico<sup>12,24</sup>.

A cristalização e transição vítrea são modificações importantes que ocorrem mediante o resfriamento de polímeros semicristalinos a partir de uma fase líquida fundida. As regiões cristalinas irão experimentar a produção de uma fase sólida ordenada (cristalina) e por outro lado às regiões amorfas, que não são cristalizáveis, irão experimentar a produção de uma fase sólida desordenada<sup>4</sup>.

De um modo simplificado, é possível classificar o estado físico-mecânico de um polímero semicristalino em relação à temperatura:

- 1) Estado vítreo (temperatura abaixo da  $T_g$ ): neste nível, as cadeias poliméricas não têm energia suficiente para apresentar mobilidade. O polímero é rígido e frágil ( $T < T_g$ );
- 2) Estado borrachoso (temperaturas entre  $T_g$  e  $T_m$ ): o nível energético é suficiente para possuir mobilidade somente da fase amorfa, mantendo a fase cristalina rígida ( $T_g < T < T_m$ );
- 3) Estado fundido (temperatura de elevado nível energético acima da  $T_m$ ): onde ocorre a fusão. Neste estado, os polímeros termoplásticos são processados, pois as moléculas apresentam sua máxima capacidade de movimentação ( $T > T_m$ )<sup>24</sup>. A Figura 6 revela os estágios de deformação em termoplásticos<sup>13</sup>.

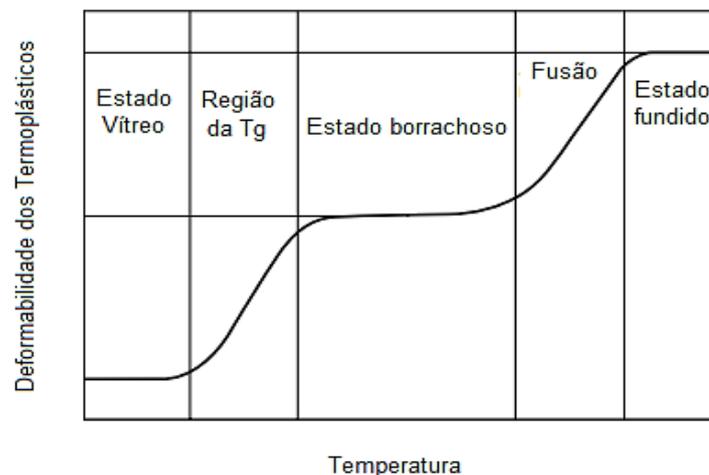


Figura 6- Efeito do aumento da temperatura na deformação dos polímeros termoplásticos<sup>13</sup>.

Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de tração, pode-se construir um gráfico de tensão ( $\sigma$ ) versus deformação ( $\epsilon$ ) pelas medidas diretas da carga (ou tensão) e da deformação que ocorre na amostra de material desde o início ao fim do ensaio. Este ensaio é empregado para caracterização de parâmetros mecânicos em polímeros e em materiais em geral.

Analisando duas curvas em um gráfico de tensão-deformação, quando uma tensão mecânica ( $\sigma$ ) resulta em uma baixa deformação ( $\epsilon$ ), o módulo de elasticidade é alto (material mais rígido e resistente à deformação) e, quando resulta em uma alta deformação ( $\epsilon$ ), o módulo

de elasticidade é baixo (material elástico). O módulo de elasticidade para materiais poliméricos pode chegar a valores elevados como 4 GPa para polímeros muito rígidos e pode apresentar valores baixos como 7 MPa para alguns polímeros elásticos<sup>4</sup>.

Quando os materiais sólidos são submetidos a uma força mecânica, sofrem uma deformação. Esta deformação pode ser reversível (elástica), quando o estresse é removido ou irreversível, quando é submetido a um estresse de magnitude suficientemente elevada. O módulo de Young (módulo de elasticidade) indica a rigidez de um material e está relacionada à resistência de um sólido à deformação<sup>25,26</sup>.

Se a curva tensão-deformação for linear, o material pode suportar a maior tensão possível dentro da zona elástica, assim, quando aliviada a carga, o material volta sem qualquer deformação permanente ou irreversível. Isso implica que a tensão aplicada ( $\sigma$ ) é diretamente proporcional à deformação ( $\varepsilon$ ) e obedece à lei de Hooke (Equação 1).

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (1)$$

Em que E é o módulo de elasticidade.

Pode ser feita a observação do comportamento do polímero quando lhe é aplicada uma tensão de modo que seja alongado (deformado) até um ponto de ruptura. Os resultados são apresentados num gráfico da tensão vs. deformação<sup>23</sup>. A tensão ou força aplicada para produzir uma deformação é expressa em MPa ou N/cm<sup>2</sup>. A deformação é o aumento no comprimento da amostra do polímero em razão da tensão aplicada, ou seja,  $\Delta L/L$ , onde L é o comprimento inicial da amostra sem nenhuma deformação.

Quatro parâmetros importantes caracterizam o comportamento em tensão vs. deformação de um polímero de 1 a 4:

- 1) Módulo de elasticidade: a razão entre tensão aplicada e deformação resultante;
- 2) Tensão em ruptura: a tensão aplicada para que ocorra ruptura da amostra;
- 3) Alongamento: grau de alongamento desde o primeiro ponto na curva onde ocorre um aumento não linear até o ponto de alongamento máximo onde ocorre a ruptura;
- 4) Alongamento elástico: alongamento que ocorre na zona de linearidade da curva onde tensão e deformação são proporcionais<sup>27</sup>.

A Figura 7 mostra uma curva de tensão-deformação para três polímeros A, B e C. A curva A mostra um polímero frágil que sofre fratura enquanto se deforma elasticamente; a curva B é típica de uma deformação inicial elástica, a qual é seguida por escoamento e por uma região

de deformação plástica (irreversível). A curva C mostra uma deformação elástica (típica de borracha) onde grandes deformações recuperáveis são produzidas.

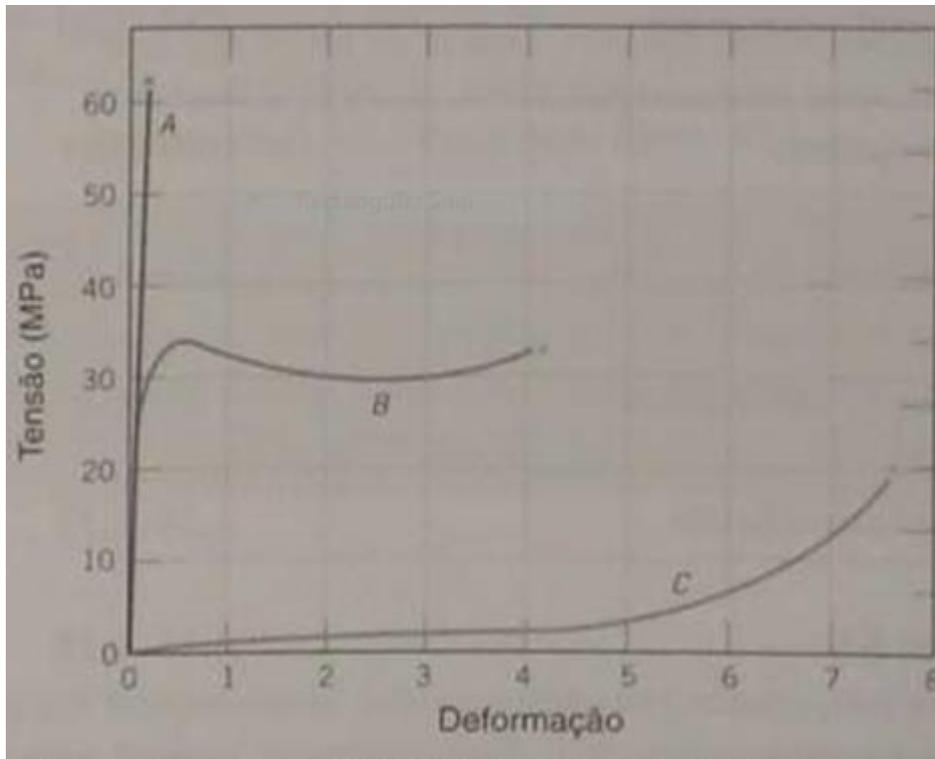


Figura 7- Curvas de tensão-deformação para alguns materiais<sup>4</sup>.

### 2.2.2. Compatibilidade dos materiais com o GLP

O termo compatibilidade dos materiais compreende todos os fatores que levam a determinar se um material é apropriado para ser empregado na aplicação desejada. O conceito de compatível é usado para um material que não apresenta nenhuma alteração quando em contato com outros materiais. Conforme a Norma ISO11119-3<sup>9</sup>, o recipiente interno, incluindo a flange metálica, deve ser fabricado com um material adequado ao gás nele contido.

A ação de um produto químico líquido em um plástico pode gerar absorção, extração ou poluição do plástico<sup>14</sup>. Os comportamentos de resistência química mencionados podem ocorrer após a imersão de um material plástico em produtos químicos líquidos após um tempo e temperatura determinados.

Os efeitos causados por solventes, tais como, óleos ou combustíveis podem ser avaliados da seguinte forma:

1) pelo acompanhamento do ganho ou perda de massa, aumento ou diminuição do volume;

- 2) pela porcentagem de materiais extraídos;
- 3) pela degradação das características mecânicas após imersão e secagem.

Diferentes amostras de materiais plásticos como o nylon foram imersos em gasolina com 5% e 10% de etanol por 500 horas a 55 °C e avaliados variação de peso, volume e propriedades mecânicas. Os pesos das amostras foram medidos em balança de alta resolução após imersão em contentor de 2 litros e após completa secagem em forno e resfriamento. A variação em volume indica inchaço ou extração de material. As amostras de nylon mostraram variação em propriedades mecânicas e cor após imersão em gasolina com etanol, no entanto, a variação de peso na amostra de nylon imersa em gasolina com 10% de etanol foi menor que no caso da amostra exposta em gasolina com 5% de etanol<sup>28</sup>. Isto indica que um pequeno teor de etanol na gasolina de 5% gerou alterações de cor e mecânicas na amostra significativas.

Três amostras de polímeros PEBD, PEAD e PP foram submersas com gasolina misturada em 5%, 10% e 15% de etanol durante 14 e 28 dias nas condições ambientais e monitorados variação de peso, dureza e propriedades mecânicas. Um aumento de conteúdo de etanol na gasolina gerou maior ganho de massa por inchaço na amostra e perdas nas propriedades mecânicas e em coloração nas amostras especialmente com maior tempo de exposição. Foi proposto que um menor inchaço indica uma pior solubilidade entre as amostras e o etanol<sup>29</sup>.

Materiais selantes à base de poli(etileno clorosulfonado) e poliamida foram expostos aos biocombustíveis biodiesel e etanol a 20°C, 40°C e 70°C por 84 dias para avaliar variação de massa, volume e propriedades mecânicas. Foram testadas 5 amostras de cada material em um jarro de teste com tampa de acordo com a Norma ISO 1817. Ganho e perda de peso foram registrados como inchaço ou separação de materiais e foram mais expressivos na temperatura de 70°C. Os biocombustíveis biodiesel e etanol mostraram ser compatíveis em contato com a poliamida, porém, não com o poli(etileno clorosulfonado)<sup>31</sup>.

Testes da exposição de nove diferentes materiais selantes com biocombustíveis foram realizados onde a variação de massa, volume e propriedades mecânicas foram monitoradas a 20 °C, 40 °C e 70 °C por 84 dias em um jarro fechado com tampa. As amostras foram medidas antes e após a exposição aos biocombustíveis no laboratório. A maior absorção de biocombustível ocorreu nos materiais imersos em combustíveis com elevado teor de etanol e em temperaturas acima de 70 °C<sup>30</sup>.

Amostras dos polímeros PET, PEAD, PA e PP foram submersos em amostras de etanol e biobutanol por 16 semanas e medidas variações de volume, massa e dureza. Após imersão os mesmos polímeros foram secos em um forno a 60°C por 65 horas e novamente medidos. As

variações nas propriedades dos materiais em relação à linha de base inicial foram usadas para avaliar a compatibilidade. O PET e PA não mostraram ser afetados em termos de massa, volume e dureza ao contrário do PEAD e PP que mostraram um inchaço em contato com o biobutanol. A exposição do etanol ao nylon causou maior variação de massa e volume quando comparado à exposição do nylon com biobutanol nas condições dos automóveis<sup>32</sup>.

Foi estudada a resistência química do PEAD para os gases propano, butano e pentano. Os resultados mostram que no caso do gás butano a 20 °C durante 60 dias, seu volume e sua massa mudou para valores menores em 0,5%. O PEAD não apresentou mudanças significativas em relação ao gás propano e pentano na faixa de 20 °C e 60 °C<sup>19</sup>. Também foi constatado que não houve interação físico-química entre o gás butano e propano (concentração de 100%) com PP e PA. Este comportamento pode ser alterado a partir de 60 °C. No caso do PET também não houve interação físico química com o gás butano<sup>14</sup>.

### 2.2.3. Permeabilidade ao gás

A permeabilidade ao gás compreende a velocidade de transmissão dos gases, ou seja, a quantidade de gás que passa através de uma área específica do material em determinado tempo, considerando as condições de pressão e temperatura. A permeabilidade ao gás depende da natureza química do polímero e do gás<sup>14</sup>. Este fenômeno ocorre por difusão, penetrando na parede do recipiente polimérico, guiado por um gradiente de concentração<sup>33</sup>.

Um método<sup>20</sup> para expressar a permeabilidade consiste em considerar três fatores: um deles é determinado pela natureza do filme polimérico, o segundo pela natureza do gás e o terceiro fator considera a interação entre o gás e o filme (Equação 2).

$$P_{i,k} = F_i G_k H_{ik} \quad (2)$$

Em que,  $P_{i,k}$  é a permeabilidade para o filme polimérico do sistema i com gás k.  $F_i$  é a permeabilidade do filme polimérico usado,  $G_k$  é o fator associado à permeabilidade do gás e  $H_{ik}$  é a interação entre filme e gás respectivamente<sup>20</sup>.

A permeabilidade está baseada na primeira lei de difusão de Fick que descreve a difusão das moléculas de gás na membrana e resulta no coeficiente de difusão (D) e na lei de Henrys de solubilidades que especifica a absorção e liberação das moléculas de gás através de um gradiente de pressão e resulta no coeficiente de solubilidade (S).

Estas leis levam em conta os tamanhos relativos das moléculas e sua relação com a passagem pelo material sólido (membrana) por onde as moléculas permeiam. Por exemplo, os diâmetros cinéticos de alguns gases que permeiam, como por exemplo, hidrogênio (0,289 nm), oxigênio (0,346 nm), metano (0,380 nm), propano (0,430 nm) e butano (0,430 nm)<sup>19</sup>.

A primeira lei de difusão de Fick<sup>33,34</sup> representada como a taxa de permeação (J) coeficiente de difusão (D) e variação da concentração de moléculas de gás que atravessa a membrana em um dado tempo:

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (3)$$

Onde: J, taxa de permeação, D coeficiente de difusão e a variação da concentração por tempo.

Ao assumir uma relação linear entre a concentração de gás, C e a pressão da forma C=Sp, permite que esta equação seja integrada gerando a (Equação 4):

$$J = \frac{1}{\delta} \int_{Pl}^{Ph} DS \cdot dp \quad (4)$$

Onde  $\delta$  é a espessura da membrana,  $P_h$  a pressão parcial do gás na interface h, e  $P_l$  é a pressão parcial do gás na interface l.

Um coeficiente de permeabilidade médio (P) pode ser definido (Equação 5):

$$P = \frac{1}{Ph - Pl} \int_{Pl}^{Ph} D \cdot S \cdot dp = \frac{J\delta}{Ph - Pl}$$

Se os coeficientes de difusão e solubilidade forem independentes de pressão tem-se o coeficiente de permeabilidade (P) (Equação 6):

$$P = \frac{S \cdot D(Ph - Pl)}{\delta} \quad (6)$$

Onde o produto de S e D são o coeficiente de permeabilidade (P).

Para muitos gases simples acima da sua temperatura crítica a lei de Arrhenius pode ser aplicada conforme:

$$D = D_0 \exp \frac{-Ed}{RT} \quad (7)$$

Através da qual é possível descrever o coeficiente de difusão,  $D$ , em função da temperatura ( $T$ ). Onde:  $R$  é a constante dos gases e  $E$  é a energia de ativação do processo.

#### 2.2.4. Níveis de acúmulo de cargas eletrostáticas

No ano 600 a.C. Thales de Mileto verificou que pedaços de âmbar\*, quando atritados, podiam atrair pequenos pedaços de palha<sup>35</sup>. A geração e transferência de cargas eletrostáticas são fenômenos complexos de armazenamento de energia com importância em diversas operações na indústria petrolífera. Estes fenômenos são desfavoráveis em atmosferas inflamáveis, podendo gerar fogo e explosões. O atrito entre dois materiais gera eletrização. Um exemplo são os recipientes metálicos e/ou plásticos utilizados no armazenamento de líquidos inflamáveis (gás pressurizado), em que o processo de enchimento com gás pode acarretar um ambiente favorável ao acúmulo de cargas.

Para um contentor feito de materiais poliméricos condutores, a resistividade em volume das suas paredes deve ser entre  $10^4$  e  $10^6 \Omega\text{m}$ , e assim este contentor não apresenta nenhum perigo quando comparado com um contentor metálico considerando que este esteja aterrado e os procedimentos para transferência segura de líquidos sejam implementadas com segurança<sup>36</sup>. Para um filme barreira feito de etileno álcool vinílico, EVOH, a resistividade em volume é de 0,47 a  $1,2 \times 10^{13} \Omega\text{cm}^{38}$ , faixa superior ao contentor. Isto indica a importância de estudar a carga/descarga eletrostática contendo um contentor feito com o material polimérico EVOH.

A resistência,  $R$ , ( $\Omega$ ) de um objeto pode ser determinada quando a sua geometria for relativamente simples. Para um material com resistividade,  $\rho$  ( $\Omega\text{m}$ ), comprimento,  $d$  (m) e área de seção reta,  $A$  ( $\text{m}^2$ ), a resistência,  $R$  ( $\Omega$ ) é dada pela (Equação 8)<sup>39</sup>.

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (8)$$

O carregamento eletrostático de uma amostra de material plástico gera descargas do tipo pincel, ou seja, uma diferença de potencial se orienta de maneira a procurar cargas contrárias

---

\* O âmbar é uma pedra amarela proveniente da fossilização de resina vegetal, que em grego se chama *élektron*, originando a palavra *elétron*.

(positivas e negativas). Esta diferença de potencial medida em Volts pode gerar uma descarga de energia suficiente (medida em carga, nC) para gerar uma ignição em uma atmosfera inflamável.

A Norma ISO 80079-36 de 2016<sup>40</sup> distingue os equipamentos usados em mineração e outras indústrias em dois grupos: Grupo I- para aplicação em mineração de carvão, grupo II- para aplicação em locais com atmosfera explosiva de gás.

Equipamentos de grupo II são subdivididos de acordo com a natureza da atmosfera explosiva de gás pretendida. Se a carga máxima medida for menor que 60nC, 30nC ou 10nC, o material não condutor será adequado para uso na subdivisão IIA, IIB ou IIC onde um gás típico em cada grupo é o propano, etileno e o hidrogênio respectivamente<sup>40</sup>.

A Norma IEC TS 60079-32-1, 2017,<sup>10</sup> especifica restrições no tamanho de materiais isolantes carregáveis (área mm<sup>2</sup>) a serem usados em locais perigosos, sendo que o tamanho máximo permitido de superfície isolante depende do potencial de ignição dos gases e dos vapores expressados nos grupos respectivos I, IIA, IIB ou IIC, bem como na classificação dos locais perigosos (Tabela 1) onde estes materiais isolantes podem ser usados.

Os locais perigosos são classificados nas seguintes zonas:

- Zona 0: um local onde uma atmosfera explosiva consistente de uma mistura de ar com substâncias inflamáveis na forma de gás, vapor ou névoa está presente continuamente por longos períodos ou frequentemente;

- Zona 1: um local onde uma atmosfera explosiva consistente em uma mistura de ar com substâncias inflamáveis na forma de gás, vapor ou névoa ocorre em condições normais de maneira ocasional;

- Zona 2: um local onde uma atmosfera explosiva consistente de uma mistura de ar com substâncias inflamáveis na forma de gás, vapor ou névoa não é provável de ocorrer em condições normais, mas, se ocorrer, irá persistir por um período curto apenas<sup>10</sup>.

Tabela 1- Restrições no tamanho e largura de materiais sólidos isolantes em locais perigosos<sup>10</sup>

Zona	Grupo IIA		Grupo IIB		Grupo IIC	
	Máxima área (mm <sup>2</sup> )	Máxima largura (mm)	Máxima área (mm <sup>2</sup> )	Máxima largura (mm)	Máxima área (mm <sup>2</sup> )	Máxima largura (mm)
0	5000	3	2500	3	400	1
1	10000	30	10000	30	2000	20
2	Nenhuma restrição de tamanho (ver item 6.3.1 IEC 60079-32-1)					

O capacitor é um dispositivo constituído de um par de placas condutoras, separadas por um pequeno espaço. As placas são denominadas armaduras, e o espaço entre elas é preenchido por uma substância isolante, também chamada dielétrico, que pode ser, por exemplo, ar, vidro ou papel<sup>41</sup>.

A carga armazenada no capacitor ( $Q$ ) é diretamente proporcional à diferença de potencial entre suas armaduras ( $V$ )<sup>41</sup>.

Em relação a esta proporcionalidade significa que a divisão entre  $Q$  e  $V$  é sempre constante. O valor desta constante é denominado capacitância do capacitor. Indicando a capacitância por  $C$  temos (equação 9)<sup>41</sup>.

$$\frac{Q}{V} = C, \text{ ou } Q = C \times V \quad (9)$$

Capacitância é uma característica do capacitor, e, quanto maior for este valor, maior será a quantidade de carga que o capacitor consegue armazenar por unidade de voltagem. Um valor de capacitância da ordem de 1 Faraday equivale a uma situação onde o capacitor consegue armazenar uma carga de 1 Coulomb para cada Volt de diferença de potencial.

## **2.3. Tecnologias para produção de recipientes internos**

### **2.3.1. Moldagem por injeção**

Basicamente o processo de injeção de materiais plásticos consiste na fusão do polímero num cilindro e depois de fundido é transferido por pressão para o interior da cavidade do molde. Assim o material plástico é moldado a quente, e quando resfriado será extraído, por meio da abertura e acionamento do sistema de extração do molde. Estas etapas são realizadas em uma máquina chamada injetora que é um equipamento com possibilidade de regulagem de parâmetros de processamento assim como, podem ser acoplados diferentes tipos e tamanhos de moldes.

A moldagem por injeção é adequada para materiais termoplásticos. É uma das técnicas de fabricação industrial que permite controle preciso das dimensões da peça, o que garante a produção de partes moldadas com qualidade em termos de características mecânicas e aparência<sup>18</sup>. Através desta técnica, que tem potencial para criar formas complexas, são produzidas peças de engenharia, bem como bens de consumo descartáveis. A moldagem por

injeção permite ainda, a co-injeção de elementos metálicos<sup>43,44</sup>. A moldagem por injeção apresenta desvantagens como as elevadas pressões do processo de moldagem<sup>44</sup>.

Os parâmetros de processo que afetam a qualidade dos produtos da moldagem por injeção são: tempo de resfriamento e injeção, pressão e velocidade de injeção, temperatura de fusão do material, geometria, formato e temperatura do molde, propriedades do material, velocidade de fusão e fluxo do material, além da ação da transferência de calor do campo de fluxo<sup>18</sup>.

A temperatura de fusão e também por vezes referida como uma temperatura de fluxo ou o ponto de fusão cristalina. O ajuste correto da temperatura de processamento do polímero é fundamental para se conseguir altas qualidades da peça formada. Temperaturas excessivamente elevadas e/ou a permanência por longos períodos do material plástico dentro do cilindro da máquina podem provocar a degradação térmica; já as temperaturas abaixo do ideal inviabilizam o processo de injeção, pois o material plástico não irá fundir e fluir adequadamente<sup>27</sup>.

### **2.3.2. Co-injeção a vácuo do filme barreira EVOH**

A permeabilidade de polímeros, como neste caso o PEAD, pode ser reduzida pela inserção do filme barreira que está constituído por multicamadas de PEAD e de PA em forma de sanduiche com o copolímero barreira de etileno e álcool vinílico (EVOH). A propriedade deste filme tem sido de interesse porque fornece uma barreira funcional a gases em aplicações como tanques automotivos<sup>46</sup>. A camada de PA tem função estrutural e as camadas de PEAD é resistente à umidade e também aderente ao material polimérico do recipiente interno.

Dentre todas as técnicas existentes para a injeção do polímero, este estudo escolheu a co-injeção a vácuo do filme barreira. Este processo consiste em inserir o filme barreira no molde antes da injeção do polímero. Como são injetadas duas peças poliméricas, o acesso ao interior do molde é facilitado assim como a eficiência de sua colocação. Após a injeção plástica, o filme fica aderido na superfície do polímero (PEAD) uma vez que as camadas externas do filme barreira multicamadas também são feitas de PEAD.

O EVOH é um material altamente cristalino e produzido com conteúdo de poli(etileno) variável. Sua principal aplicação se dá em filmes por causa do seu efeito como barreira a gases e sua resistência química ao combustível na ausência de umidade<sup>20</sup>. O EVOH pode ser usado em filmes multicamadas na camada interna, sendo que as camadas externas de PA ou PEAD podem ser usadas para prover propriedades mecânicas como dureza, flexibilidade e resistência ao impacto e umidade<sup>19</sup>.

A permeabilidade para um gás do EVOH depende do conteúdo ou nível de álcool vinílico, a umidade relativa (RH), a temperatura e a cristalinidade. Independentemente do teor de álcool vinílico, teores de umidade relativa acima de 60% causam um aumento acentuado da permeabilidade<sup>14</sup>. No entanto, quando a umidade relativa for elevada, ainda pode ser possível ter uma baixa permeabilidade contanto que a cristalinidade seja de 70%. A permeabilidade ao oxigênio do material EVOH é muito baixa, chegando a 10°C, porém, começa a aumentar significativamente à medida que a temperatura aumenta a partir deste valor.

### 2.3.3. Soldagem de termoplástico por placas quentes

Neste processo, as peças de polímero termoplástico são alinhadas em um dispositivo fixador. Em seguida, são definidos os tempos de pausa, e a distância entre as peças e a placa quente. A placa quente é inserida entre as superfícies das peças a serem soldadas, então pressionadas (com pressão controlada) contra a placa para fusão das interfaces. O material é amolecido e as peças são afastadas da placa quente, depois de um curto período de tempo, enquanto a placa é removida, e em seguida é feito o contato das peças com pressão até a solidificação do polímero por resfriamento. O dispositivo fixador se abre liberando a peça soldada<sup>42,66</sup>. O esquema deste processo pode ser visto (Figura 8)<sup>66</sup>.

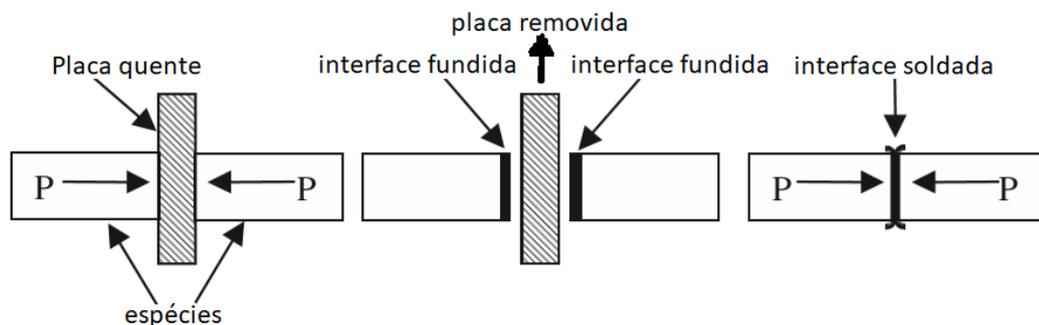


Figura 8- Etapas do processo de soldagem de termoplástico por placas quentes<sup>65</sup>

Os parâmetros para o processo de soldagem por placas quentes são a temperatura, a força de contato, o deslocamento durante o aquecimento e os tempos de contato entre a placa e as peças a serem soldadas<sup>47</sup>. A temperatura da placa quente é definida de acordo com o ponto de fusão do material a ser soldado, normalmente na faixa de 30 °C a 100 °C acima do ponto de fusão do material<sup>47,48</sup>.

As máquinas de soldagem têm capacidade de soldar diferentes peças intercambiáveis ou são exclusivas de um único tipo de peça. Os componentes de uma máquina de soldagem

plástica são a placa quente e os dispositivos para segurar e movimentar as peças a serem soldadas<sup>47</sup>.

As placas quentes são feitas de liga de alumínio e são bons condutores de calor e resistentes à corrosão. Cartuchos elétricos para aquecimento são posicionados na estrutura da placa para garantir uma distribuição uniforme de temperatura. Um revestimento antiaderente de poli(fluoretileno) (PTFE) sobre a placa previne que o polímero fundido adira (grude) na placa quente. Como o PTFE degrada a 270°C, a temperatura da placa não pode exceder esta temperatura<sup>47</sup>.

A soldagem por placas quentes é uma técnica econômica e simples podendo alcançar elevada resistência. As juntas de soldas podem ser obtidas com curvaturas complexas e pode soldar materiais com diferentes temperaturas de fusão. As PAs são soldadas em temperaturas superiores quando comparadas ao PEAD, por exemplo, requerendo desta maneira uma placa quente capaz de atingir maior temperatura e pressão para soldagem das peças. A desvantagem do processo de soldagem por placas quentes é o elevado ciclo de tempo e a possibilidade de contaminação na região da solda<sup>49</sup>.

#### **2.3.4. Enrolamento filментар com material compósito**

O processo de enrolamento filментар, do inglês *filament winding* é um método ideal para manufatura de componentes de revolução ou axial simétricos, como por exemplo, tubos e vasos cilíndricos. Utiliza material compósito na forma de fios contínuos conhecidos como filamentos. A fibra pode receber banho de resina líquida antes ou durante o processo de enrolamento ou já ser comprada pré-impregnada com resina para enrolamento direto sobre o mandril<sup>52</sup>. Neste processo os filamentos são submetidos à bobinagem sobre uma ferramenta conhecida como mandril.

A base do método de enrolamento filментар consiste no assentamento preciso do compósito em filamentos em curvaturas reversas. Os ângulos do enrolamento e a colocação dos reforços são controlados por máquinas especialmente desenhadas, utilizando círculos a velocidades sincronizadas com a rotação do mandril. Esta técnica consegue variar a tensão e ângulos do enrolamento e conteúdo de resina em cada camada do reforço, até a espessura e desempenho desejados<sup>50,51</sup>.

O processo de enrolamento filментар detém as seguintes vantagens e desvantagens, sendo a vantagem: a automatização do processo eliminando mão-de-obra e gerando altas velocidades de produção e a desvantagem o custo do investimento inicial nas máquinas.

Conforme<sup>5</sup> o mandril deve obedecer às seguintes exigências: 1) ser resistente para suportar a sua própria massa e a tensão aplicada no processo de enrolamento para conformação do material compósito e 2) ser estável e ter um coeficiente de expansão térmica maior que o material preso ao mandril, para evitar afrouxamento entre o mandril e o material <sup>50,51</sup>.

As máquinas mais simples, são as de dois eixos de movimentação (adequadas para artigos tubulares) neste caso tem-se somente a rotação do mandril e movimento do cabeçote que contém o olho de enrolamento (em geral somente horizontal). No caso do enrolamento do tipo circunferencial, o olho de enrolamento fica estacionário enquanto o cabeçote se movimenta ao longo do comprimento do mandril em rotação. A técnica de enrolamento polar combina dois movimentos rotacionais: a rotação simultânea do mandril em torno do seu eixo e a rotação do olho giratório em torno de um eixo aproximadamente perpendicular ao mesmo. Esta técnica permite o enrolamento em superfícies mais complexas<sup>53</sup> (Figura 9).

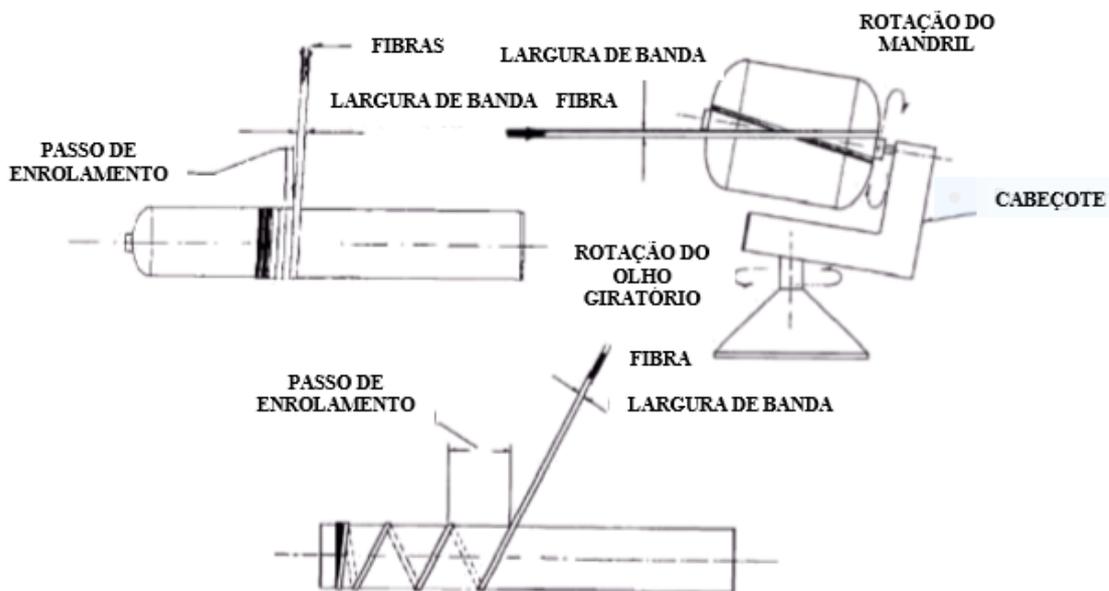


Figura 9- Enrolamento filamental do tipo circunferencial (acima e a esquerda), helicoidal (abaixo) e polar<sup>53</sup>.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo inclui o item 3.1 (fluxograma de atividades), o item 3.2, que informa os materiais e tecnologias de confecção e o item 3.3, que apresenta a metodologia dos ensaios experimentais. No item 3.2 são mencionados os materiais utilizados, assim como, descritas as tecnologias de confecção empregadas (de 3.2.2 a 3.2.5). Finalmente no item 3.3, de 3.3.1 a 3.3.9 são descritos os ensaios realizados para os materiais e para o recipiente interno.

#### 3.1. Fluxograma de atividades

A Figura 10 apresenta o fluxograma com a sequência das atividades que foram realizadas para o desenvolvimento do recipiente interno para GLP.

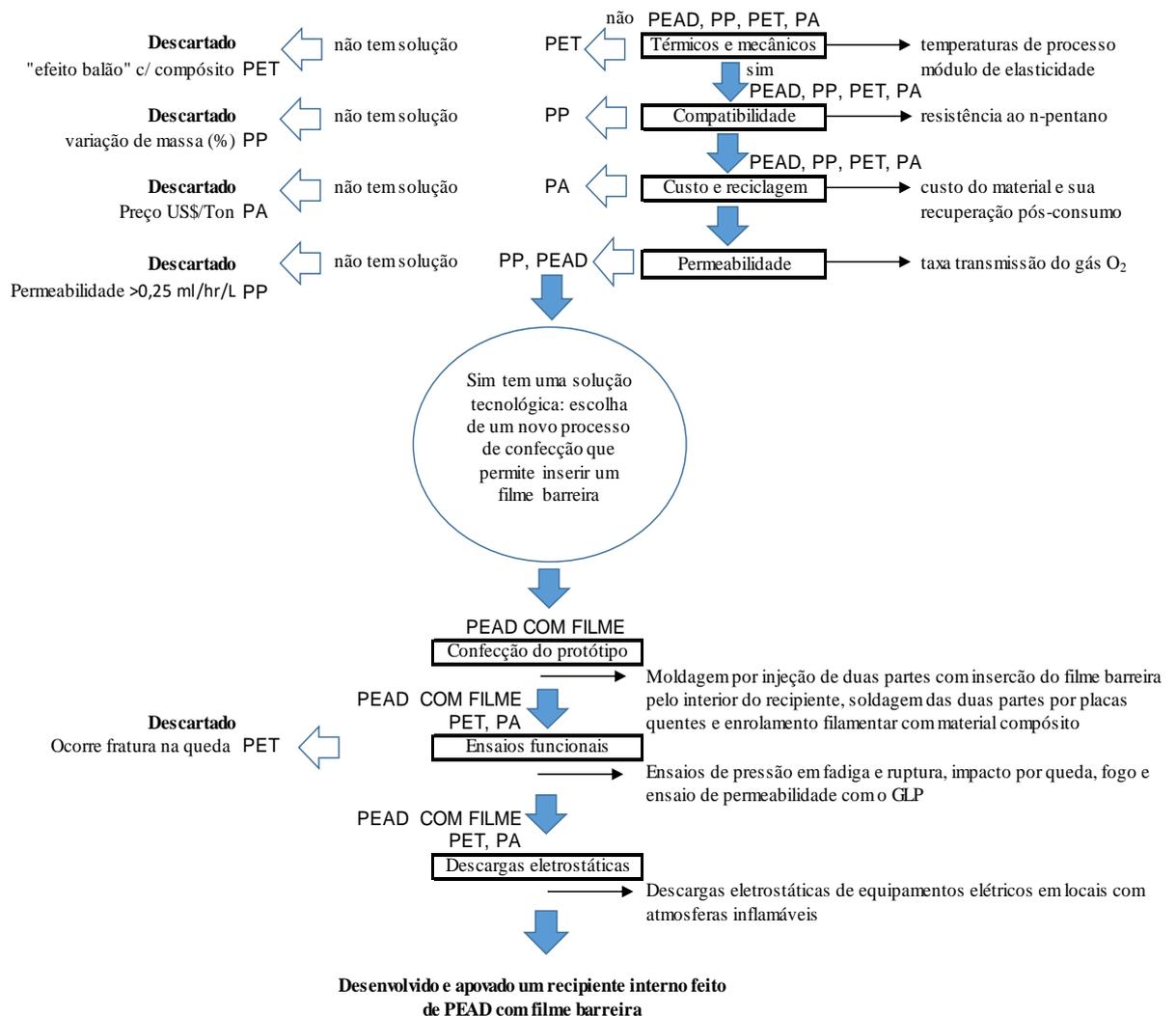


Figura 10- Fluxograma de atividades para o desenvolvimento de recipiente interno (Fonte: autor)

## 3.2. Materiais e tecnologias de confecção

Os materiais utilizados foram polímeros termoplásticos que estão disponíveis comercialmente e acessíveis no mercado brasileiro. Os polímeros termoplásticos selecionados foram: três polímeros PEADs, um polímero PP, um polímero PET e uma PA e o material compósito de fibra de vidro pré-impregnada com PP. A Tabela 1 (item 3.2.1) apresenta os materiais, os fornecedores, características, processamentos mais utilizados, aplicações e propriedades.

### 3.2.1. Materiais

Tabela 2- Os materiais com os fornecedores, características e processamentos mais utilizados

Nome/ Fornecedor	Característica	Processo	Aplicação	Propriedades
PEAD T100 NLS/ Repsol	Alta densidade e alto peso molecular	Extrusão	Grandes tubulações e alimentos	Densidade: 962 kg/m <sup>3</sup> , Tensão na ruptura: 38 MPa
PEAD 45060/ Repsol	Alta densidade, massa molecular e resistência química e ao impacto		Contentor para óleos e tanques de combustível plástico para veículos	Densidade: 935 kg/m <sup>3</sup> , Tensão na ruptura: 36 Mpa, T <sub>m</sub> : 180°C a 210 °C
PEAD 6020L / Repsol	Alta densidade, massa molecular média e elevada resistência ao impacto	Sopro e extrusão		Densidade: 960 kg/m <sup>3</sup> , Tensão na ruptura: 30 Mpa, T <sub>m</sub> : 160°C a 190 °C
PP Isplen PR 210 X6E/ Repsol	Elevada massa molecular e copolímero etileno-propileno. Resistência térmica e química	Soldagem		Densidade: 0,903 g/cm <sup>3</sup> ; Tensão na ruptura: 22 Mpa; T <sub>m</sub> : 130 °C
PET G 80M/ Selenis Portugal	Transparência e brilho	Termoformação, extrusão e aplicação de selos	Termoformação, extrusão e aplicação de selos	Densidade: 0,72 g/cm <sup>3</sup> ; T <sub>g</sub> : 80 °C 100% reciclável
.PA 700 XBL/ Lanxess	Copolímero não reforçado. Estabilizado para resistência ao calor	Moldagem por sopro e injeção	Moldagem por sopro e injeção	T <sub>m</sub> : 270 °C
Compósito (PP + FV)/ Jushi (China)	Pré-impregnado com excelentes propriedades mecânicas em altas temperaturas	Enrolamento filamental e moldagem por vácuo	Enrolamento filamental com compósito e moldagem por vácuo	Tensão na ruptura: 660 MPa

Fonte: fichas de dados obtidas dos fabricantes dos materiais

### **3.2.2. Moldagem por injeção com co-injeção de flange**

O processamento por injeção foi utilizado para produção de duas partes do recipiente interno. Dois moldes permitem a injeção de cada uma das partes poliméricas, a parte superior (contendo flange metálica) e a parte inferior do recipiente. O processamento de co-injeção foi utilizado para o acoplamento do flange metálica na parte superior.

Este processamento utiliza uma máquina injetora com capacidade de injeção de 1,5 toneladas de polímero/hora e uma força de fechamento de 34000 kgf (34 kN). O molde usado tem um peso de 4 toneladas e capacidade para injeção de duas peças no mesmo molde com pequenos ajustes tecnológicos de operação.

Estes processamentos foram utilizados para produzir recipientes internos com os materiais poliméricos PEAD com filme barreira, PP e PET. As temperaturas de injeção no PEAD com filme barreira ficaram entre 185°C e 210°C e a temperatura do molde ficou em 30 °C, com velocidade de injeção de 60mm/s, pressão de injeção 90bar e pressão de compactação 60bar (durante 20 segundos).

Para o PP, foram empregadas temperaturas de injeção entre 190°C e 215°C, temperatura do molde a 30 °C, velocidade de injeção 60 mm/s, pressão de injeção 90 bar e pressão de compactação 60bar (durante 22 segundos).

E, para o PET, temperaturas de injeção do polímero entre 230°C e 250°C, temperatura do molde a 25°C, velocidade de injeção 50 mm/s, pressão de injeção 120 bar e pressão de compactação 90bar (durante 20 segundos).

No processo denominado de co-injeção de peças metálicas (Figura 11), a ligação do flange metálico com o material polimérico do recipiente interno é assegurada pelo material polimérico garantindo estanqueidade.

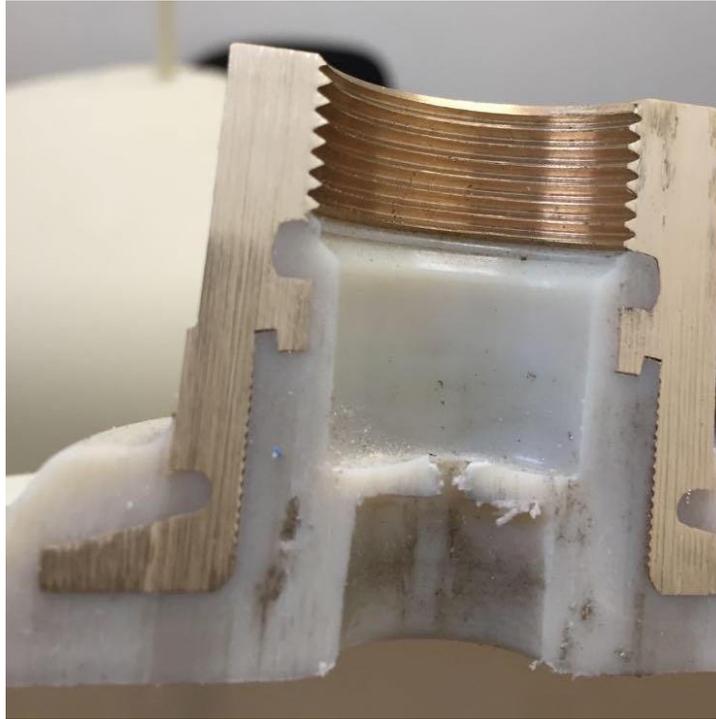


Figura 11- Mostra o flange em aço co-injetada no polímero

### 3.2.3. Co-injeção a vácuo para aplicação do filme barreira

Este método de processamento inovador foi utilizado para a aplicação do filme barreira no interior de duas peças do recipiente interno. O processo consiste em aplicar o filme barreira no interior do molde, termoformado com vácuo e calor e cortado de modo preciso com o uso de robôs. Depois é injetado o polímero para a confecção da peça. Desta maneira o filme barreira fica aderido no interior da peça.

### 3.2.4. Soldagem por placas quentes

O processamento de soldagem por placas quentes foi utilizado para soldagem das duas partes do recipiente interno produzidas por moldagem por injeção (item 3.2.2) obtendo assim o recipiente interno.

A máquina utilizada para a soldagem é a Mecasonic T4W, da empresa parceira com acessórios específicos das dimensões do recipiente interno. Para estes processamentos foram utilizados os materiais poliméricos PEAD com filme barreira, PP e PET (Figura 12). A temperatura da placa quente foi mantida em 280 °C, para a soldagem do PEAD com filme barreira; 290 °C para soldagem do PP e, 300 °C para a soldagem do PET. O tempo entre o

primeiro contato dos materiais com a placa quente e a soldagem dos materiais foi de um segundo.

A Figura 12 mostra a máquina de soldagem por placas quentes com os acessórios para soldagem das duas partes do recipiente interno.



Figura 12- Máquina de soldagem plástica com as duas partes do recipiente interno

### 3.2.5. Enrolamento filamental do compósito

Este processamento foi utilizado para enrolar o material compósito pré-impregnado de fibras contínuas de vidro com polipropileno na parte externa do recipiente interno. O recipiente interno é feito após as etapas de injeção, co-injeção e soldagem por placas quentes. Durante o processo de enrolamento filamental foram utilizadas temperaturas compreendidas entre 100 °C e 180 °C no ponto de contato entre as bandas de material compósito e o recipiente interno (neste caso o mandril).

A máquina de enrolamento permite a rotação do mandril, as duas rotações do cabeçote (sobre o seu eixo e sobre o eixo vertical) e as translações da cabeça ao longo do eixo de rotação do mandril e a 90° em relação ao mandril. O enrolamento foi feito sobre o mandril em rotação. Foram aplicadas três camadas de material compósito na parte tubular e duas camadas na parte circunferencial sendo cada camada composta por dezenas de coleções de bandas ou filamentos aplicados individualmente até a espessura desejada.

O enrolamento filamental compósito foi feito em uma máquina comercialmente disponível da Empresa Bolenz an Schaefer EHA com quatro eixos (Figura 13) e controlada por

computador usando o software Abacus. A máquina permite enrolar quatro recipientes internos ao mesmo tempo sem controle de tensão nas fibras. Após este processo, o recipiente interno se encontra pronto para utilização.



Figura 13- Máquina de enrolamento filamental com quatro eixos de enrolamento

### 3.3. Metodologia de ensaios experimentais

#### 3.3.1. Ensaio mecânico em tração

As amostras foram injetadas em uma injetora a diferentes condições de processamento: no caso do PEAD 6020L a temperatura de injeção foi entre 185°C e 190°C; temperatura do molde 30°C; velocidade de injeção 60 mm/s; pressão de injeção 90bar; pressão de compactação 60bar (durante 20 segundos). Já para o PEAD 45060, a temperatura ficou entre 190°C e 210°C; temperatura do molde a 30°C; velocidade de injeção a 60mm/s; pressão de injeção 155bar; pressão de compactação 110bar (durante 22 segundos) e, finalmente no caso do PET- G a temperatura foi entre 230°C e 250°C; temperatura do molde a 25°C; velocidade de injeção 50 mm/s; pressão de injeção 120bar e pressão de compactação 90bar (durante 20 segundos).

Os ensaios de tração foram realizados numa máquina DL 2000 EMIC situada no Pólo de Inovação em Engenharia de Polímeros, Portugal. A velocidade do cabeçote foi de 3 mm/min e uma célula de carga de 0,5kN, seguindo a Norma ASTM D 638<sup>55</sup>, denominada “Métodos Padrão Para Propriedades de Plásticos em Tração”, de 1996. As dimensões das amostras utilizadas foram: 165 mm de comprimento por 19 mm de largura e uma espessura de  $3,2 \pm 0,4$  mm. O módulo de Young foi computado a partir da parte linear da curva. A tensão máxima ( $\sigma_{max}$ ), tensão de escoamento ( $\sigma_y$ ), a deformação máxima ( $\epsilon_{max}$ ), a tensão de ruptura ( $\sigma_{rup}$ ) e a

deformação na ruptura ( $\epsilon_{rup}$ ) foram registradas. As amostras foram condicionadas a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa antes do ensaio. Os resultados apresentados representam o valor médio de três amostras.

### 3.3.2. Ensaio térmico por DSC

Medidas térmicas foram realizadas em DSC para cinco amostras de cada um dos dois PEADs estudados (PEAD 6020L e PEAD 45060) onde cada um foi sujeito a diferentes processamentos térmicos para avaliar o efeito destes processamentos nas transições térmicas dos materiais.

Os ensaios de DSC foram realizados no Pólo de Inovação em Engenharia de Polímeros, Portugal em um equipamento Shimadzu DSC- 60 numa atmosfera de nitrogênio. Amostras de  $10 \pm 2$  mg foram usadas. A Norma seguida foi a ASTM D 3418- 19<sup>56</sup>, denominada “Teste Padrão Para Entalpias de Fusão e Cristalização de Polímeros Por Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC”, de 1999. O experimento inicia com o aquecimento da amostra a uma velocidade de  $10^\circ\text{C}$  por minuto sob uma atmosfera inerte de nitrogênio entre  $30^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$ . Esta temperatura foi mantida por 10 minutos. Amostras foram resfriadas lentamente a  $10^\circ\text{C}$  por minuto até  $-30^\circ\text{C}$ . As curvas de aquecimento e resfriamento foram registradas, assim como as temperaturas de fusão e cristalização. O equipamento fornece os valores da entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e de cristalização ( $\Delta H_c$ ).

As amostras foram preparadas a partir de grânulos de matéria prima em que o material não foi sujeito a nenhum ciclo de processamento (amostras A). Foram também preparadas amostras após um ciclo de moldagem por compressão a temperatura de  $190^\circ\text{C}$  (Amostra B). Outra amostra (amostra C) foi retirada de um corpo de prova injetado. Foram ainda analisadas amostras retiradas de um recipiente interno pronto, tanto na zona fora da solda (amostra D), como na zona da solda, a que foi soldada a  $225^\circ\text{C}$  (amostra E).

### 3.3.3. Compatibilidade e resistência química dos materiais ao n-pentano

O procedimento normativo contido da Norma ISO 11114-2, 2000<sup>59</sup> foi seguido para determinar se os materiais do recipiente interno são compatíveis com o gás GLP. Conforme a Norma ISO 11114-2, 2000 o recipiente interno, incluindo o flange metálico, deve ser fabricado com um material adequado ao gás nele contido. O material usado é considerado adequado ao gás nele contido se sua compatibilidade for definida como aceitável conforme a Tabela 1 da

Norma ISO 11114-2, 2000<sup>59</sup>, ou, se as propriedades do material tiverem sido provadas por experiências seguras e por pessoas qualificadas<sup>9</sup>.

Na Tabela 1<sup>59</sup> os dados de compatibilidade são mostrados usando os símbolos A, NR e JI, ou seja, aceitável em condições de serviço normais (A), não-recomendado para uso geral (NR) e não existem informações precisas (JI). Os símbolos são usados juntamente com as abreviações de não-compatibilidade para informar a compatibilidade dos materiais<sup>58</sup>. As abreviações de não-compatibilidade propostas são: explosão e fogo (F), perda ou redução de peso (W), inchaço (S), mudança nas propriedades mecânicas (M), impurezas incompatíveis com o material do gás usado (I), contaminação por gás tóxico (C), materiais que liberam produtos perigosos (D), envelhecimento do material (G) e permeabilidade através do material (P)<sup>59</sup>.

No presente estudo, foi realizado o ensaio experimental de resistência dos materiais utilizados na fabricação do recipiente interno ao n-pentano, um hidrocarboneto similar ao propano e butano (GLP). Foram ensaiadas a variação de massa de diferentes amostras após imersão em solvente orgânico e após imersão e secagem, a fim de obter a variação de massa. Em outras palavras, três amostras de polímeros foram cortados de partes de recipientes internos com um volume de 1cm<sup>3</sup> a 3cm<sup>3</sup> e espessura uniforme de (2 ± 0,2)mm e ensaiados após imersão e após imersão e secagem. Os materiais constam no item 3.2.1 materiais e são: PEAD 45060, PEAD 6020L, PEAD T100NLS, PP PR 210X6E e PET Selenis 80M. Os efeitos de temperaturas criogênicas e pressão do gás não foram considerados para fins deste trabalho.

O ensaio de resistência dos materiais ao n-pentano seguiu o procedimento experimental da Norma ISO 1817, 2015<sup>58</sup> e EN 549, 1994<sup>57</sup>. Cuidado foi tomado para que marcações fossem feitas nas amostras antes da imersão. Ao final do teste foi feito o cálculo da variação de massa após imersão e após imersão e secagem. Os valores usados devem incluir ainda a média aritmética dos três resultados após imersão e após imersão e secagem<sup>57</sup>.

Os equipamentos utilizados foram: uma balança analítica com capacidade de medir com precisão até 0,05 % para uma espécie pesando 100 g ou menos e até 0,1 % para uma espécie de teste pesando mais de 100 g, com acurácia de 1 mg, sala fechada mantida a uma temperatura de 23 °C e 50 % de umidade relativa (± 10 %) e um frasco de vidro com tampa para submergir completamente as espécies no solvente de modo que fiquem separadas uma das outras. O volume de ar acima da amostra deve ser mínima para garantir máxima absorção de líquido. O forno deve ser capaz de manter temperaturas de ± 2 % da temperatura de 40 °C<sup>58</sup>.

Os métodos do ensaio (Norma ISO 1817, 2015<sup>58</sup> e EN 549, 1994<sup>57</sup>) são descritos a seguir. No primeiro ciclo de testes são marcadas e pesadas as amostras até o miligrama mais

próxima e colocadas em balança de elevada precisão e depois feita uma imersão completa por 72 horas a temperatura ambiente em n-pentano, após a qual se pesa a amostra de material e determina-se a variação de massa com referência a massa inicial da amostra. Calcula-se a % de variação de massa ( $\Delta m100$ ) usando a equação 10:

$$\Delta m100 = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100 \quad (10)$$

Onde  $m_0$  é a massa inicial da amostra e  $m_i$  a massa da amostra de teste após a imersão.

Após a imersão, é feita uma secagem em por 168 horas em forno a  $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  e pressão absoluta de ar de 20kPa determina-se a nova variação de massa. A quantidade de material extraída da amostra após a sua secagem pode ser determinada pela secagem da amostra e comparada a sua massa após secagem com a massa antes da imersão<sup>57,58,62,63</sup>. O conteúdo de matéria extraída e a variação entre a massa original da amostra de teste e a sua massa após imersão e secagem expressada como uma porcentagem da massa original da amostra de teste.

O critério seguido para avaliar os resultados está contido na Tabela A1 do Anexo A da Norma EN 549, 1994<sup>57</sup> onde especifica que a variação de massa máxima após imersão no solvente e após imersão e secagem não deve maior que 10% e menor que 5% e maior que 5% e menor que 8% para uma amostra com espessura de 2mm com referência a massa inicial da amostra, ou seja,  $M (-5\% < M < 10\%)$  e  $M (-8 < M < 5\%)$ . A Tabela 3 foi advinda da Tabela A1 e mostra os requerimentos para a propriedade específica medida (resistência ao gás) (Tabela 3).

Tabela 3- Valores retirados dos requerimentos para selantes (Tabela A1 EN 549, 1994).

Propriedade	Unidade	Componentes de espessura de 2mm	Componentes de espessura < 2mm
Resistencia ao gás <sup>1</sup>			
Mudança de massa após imersão máxima	%	+10 -5	+10 -9
Mudança de massa após secagem máxima	%	+5 -8	+5 -12

1) Para selantes de silicone não existe nenhum requerimento em mudança de massa após imersão, mas para alguns materiais o ganho de massa pode ser substancial e o requerimento de variação de massa após secagem passa a ser 5%.

### 3.3.4. Ensaio de permeabilidade ao oxigênio

Este ensaio seguiu o procedimento experimental da Norma ASTM F 1927, 2007<sup>60</sup> para determinação da permeação ao oxigênio em materiais. As amostras foram feitas em espessuras definidas de 0,5 mm, 1,0 mm e 1,5 mm em círculos com diâmetro de 5cm a 10cm<sup>60</sup>. Ao todo, quatro materiais foram utilizados nos testes de permeabilidade: PEAD T100NLS, PEAD 45060, PEAD 6020L e o PP PR 210X6E.

Segundo esta Norma a amostra de material deve ser montada como uma barreira selante entre duas câmaras em pressão atmosférica a temperatura ambiente. Em seguida, uma das câmaras é abastecida com uma vazão de nitrogênio em uma temperatura e umidade quaisquer e a outra câmara com um fluxo de oxigênio na mesma temperatura. À medida em que o oxigênio permeia através do material para a câmara de nitrogênio, este é transportado por um detector coulométrico que produz uma corrente elétrica proporcional à quantidade de fluxo de oxigênio (Figura 14). Foi determinada a velocidade de transmissão ( $\text{cm}/\text{m}^2 \times \text{dia}$ ), o tempo até que se alcance um estado constante de permeação (horas) e a taxa de transmissão de gás oxigênio ( $\text{O}_2\text{GTR}$ ,  $\text{cm}^3/\text{m}^2 \times \text{dia}$ ) com um diferencial de pressão de uma atmosfera (0,1013 MPa)<sup>60</sup>.

Os equipamentos utilizados foram uma célula de difusão (Figura 14) feita de metal para delimitar o espaço a ser medido dentro da amostra de material com áreas de 5cm<sup>2</sup> a 10cm<sup>2</sup> e câmaras em forma de anel para o gás em ambos os lados do material. Um leito de catalisador é necessário e todos os sinais elétricos gerados pelos gases são controlados por um computador. Como reagentes, o nitrogênio com no máximo 3% de hidrogênio, gás de teste oxigênio com no mínimo 99,5% em volume, quantidades reduzidas de água para gerar umidade relativa e de óleo hidrocarboneto de alta viscosidade para garantir estanqueidade. As amostras foram cortadas adequadamente e a área exposta à permeação é de 5 cm<sup>2</sup>. Temperatura 23°C ± 0,5°C, umidade relativa do oxigênio ou nitrogênio 50 % ± 3 %, com fluxo de nitrogênio de 10 ml ± 1 ml/min<sup>60</sup>.

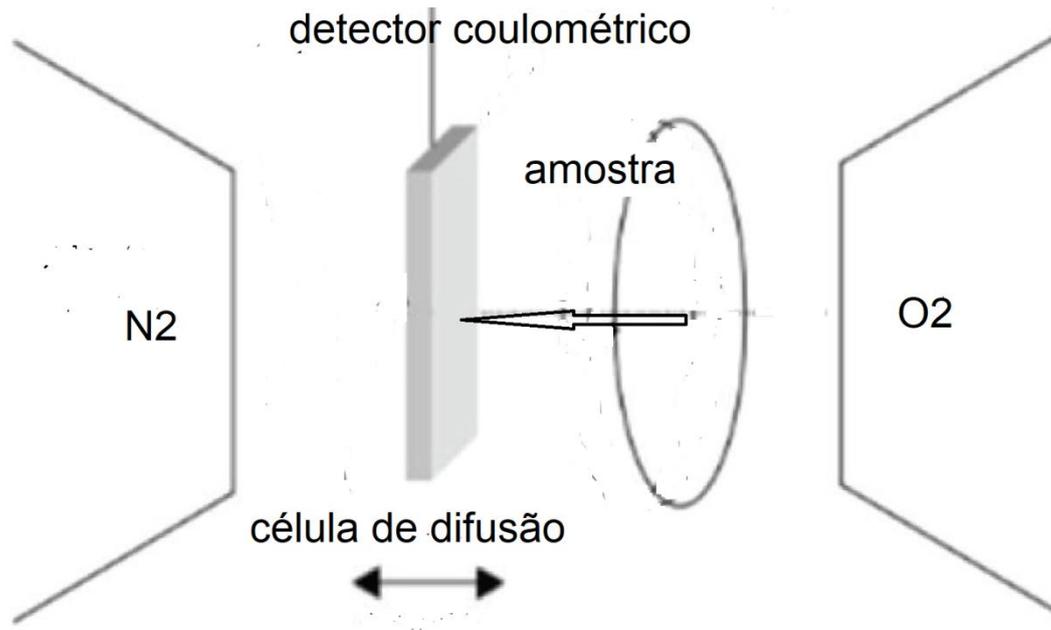


Figura 14- Amostra montada em célula de difusão e detector coulométrico para medição da permeação

### 3.3.5. Ensaios de pressão hidrostática

Os ensaios de pressão hidrostática seguiram o teste 5 (item 5.2.5) segundo o protocolo da Norma EN 12245, 2009<sup>61</sup> e o ensaio mencionado no item 8.5.3 da Norma ISO 11119-3, 2013<sup>9</sup>. Neste ensaio de ruptura aumenta a pressão do recipiente interno a uma taxa controlada de no máximo 10bar por segundo usando um pressurizador hidrostático em condições ambientais. O recipiente é colocado dentro de um tambor cheio de água e são registradas a pressão que o recipiente suporta e o tempo até momento de ruptura. A máxima pressão alcançada no momento da ruptura é a pressão de ruptura e deve ser registrada e comparada com o critério normativo de  $(2 \times P_h)$ , ou seja, pressão máxima de 60 bar<sup>61</sup> ou  $(2,4 \times P_h)$ , ou seja, 72 bar<sup>9</sup>.

O ensaio de pressão cíclica expõe o recipiente interno a um número mínimo de ciclos a uma pressão inferior não maior que 10% da pressão cíclica superior. Para uma pressão cíclica superior igual à pressão de teste (30bar) a uma taxa de pressurização controlada. São cerca de 500 ciclos para simular cada ano em uso de circulação do recipiente interno. A frequência dos ciclos de pressão não pode ser maior de 15 ciclos por minuto. O recipiente deve suportar no mínimo 12000 ciclos até a pressão de teste,  $P_h$ , sem que ocorra ruptura ou vazamento conforme item 8.5.4.2 da ISO 11119-3, 2013<sup>9</sup> e 5.2.6 da EN12245, 2009<sup>61</sup>.

No caso do teste de pressão cíclica a temperaturas extremas foram iniciados os primeiros 5000 ciclos com a temperatura externa de 60°C e em seguida o recipiente interno é condicionado a uma temperatura de -40°C e foram iniciados mais 5000 ciclos de pressão cíclica.

Ao final dos ciclos o recipiente interno foi estabilizado nas condições ambientais e foram aplicados mais 30 ciclos de pressão a uma pressão atmosférica para a pressão de teste. Ao final o recipiente deve suportar um teste de ruptura hidrostática com inspeção visual<sup>9,61</sup>.

Os testes de pressão cíclica a temperaturas extremas são executados usando um equipamento de ensaio que aumenta e abaixa a pressão a uma taxa controlada e suspende o teste automaticamente quando houver falha por vazamento ou ruptura, e que permita variar e monitorar a temperatura da superfície externa do recipiente. A Figura 15 mostra dois recipientes internos sendo submetidos ao teste de pressão cíclica a temperaturas extremas.



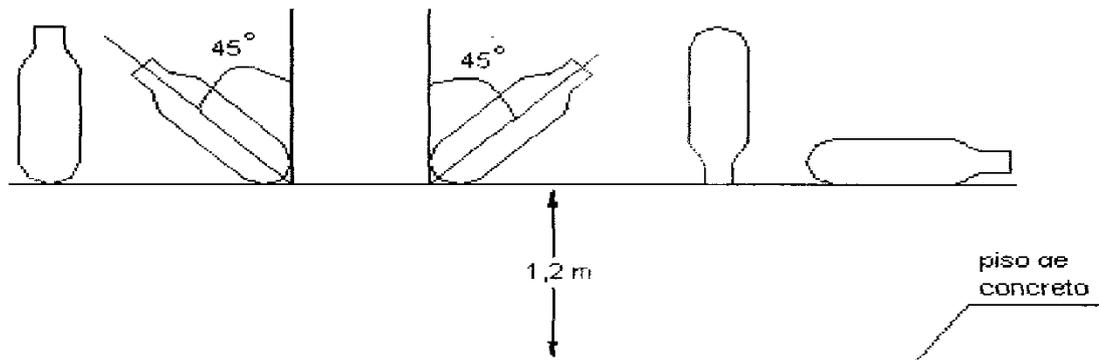
Figura 15- Recipientes internos submetidos ao teste de pressão cíclica a temperaturas extremas

### 3.3.6. Ensaio de impacto por queda

O ensaio utilizado consiste no enchimento de dois recipientes internos até 50% da sua capacidade com água, como forma de simular o peso do recipiente com gás. Os recipientes foram deixados cair sobre uma superfície plana de concreto com pelo menos 100 mm de espessura de uma altura de 1,2 metros em 5 diferentes posições (Tabela 4 e Figura 16). As posições de queda são: vertical com a válvula para cima, posição vertical com a válvula para cima, mas inclinado 45° para a esquerda, o terceiro na posição vertical com a válvula para cima, mas inclinado 45° para a direita, o quarto é deixado cair na posição vertical com a válvula para baixo e na quinta posição o recipiente interno é deixado cair na posição horizontal conforme os ensaios descritos no item 8.5.9 da Norma ISO 11119-3,2013<sup>9</sup> e ensaio 9, mencionado no item 5.2.9 da Norma EN 12245, 2009<sup>61</sup>.

Tabela 4- Posições de queda para os recipientes em duplicata por os dois testes de impacto

	Vertical (com a válvula para cima)		Vertical para cima e inclinado 45° a esquerda		Vertical para baixo e inclinado 45° a direita		Vertical para baixo		Posição horizontal	
1	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok
2	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok	ok

Figura 16- posições para queda no teste de impacto sobre um piso de concreto<sup>9,60</sup>

Após completa a sequência de quedas não havendo sido verificado defeitos no recipiente interno um dos dois recipientes internos será sujeitado ao ensaio de pressão em ruptura e o outro recipiente será sujeitado ao teste de pressão cíclica na temperatura ambiente, cumprindo assim os requerimentos deste ensaio<sup>9,61</sup>. Após sua conclusão, o recipiente deve ser feito incapaz de armazenar pressão.

### 3.3.7. Teste de permeabilidade ao GLP

O ensaio de permeabilidade ao GLP seguiu o procedimento do ensaio 14 mencionado no item 5.2.14 da Norma EN 12245, 2009<sup>61</sup> e o item 8.5.12 da Norma ISO 11119-3, 2013<sup>9</sup>. Conforme o protocolo da Norma EN 12245, 2009<sup>61</sup>, o recipiente interno foi pesado vazio e seu peso registrado e em seguida abastecido com gás GLP a 2/3 da pressão de teste e uma temperatura de 15 °C e seu peso registrado. Determinou-se o peso do gás pela diferença de peso do recipiente abastecido com gás e vazio. Após isto, foi monitorado o seu peso após 1, 7, 14, 21 e 28 dias em uma balança em local de temperatura e umidade controlada e um gráfico de variação de peso versus número de dias foi registrado. As variações de peso encontradas devem considerar efeitos advindos da absorção de umidade durante o ensaio<sup>61</sup>.

A máxima taxa de perda de peso encontrada no recipiente interno deve ser menor que X ml/hora/litro de capacidade de água, onde o gás de teste seja o gás pretendido ou outro gás com permeabilidade mais elevada e neste caso  $X = 0,25$  ml/hora/litro<sup>61</sup>.

Considerando o protocolo da Norma ISO 11119-3, 2013<sup>9</sup> o recipiente interno deve ser cheio com o gás pretendido na pressão do gás e a uma temperatura de 15 °C. Neste caso, se monitora a perda de massa procurando a existência de vazamentos durante 500 horas, tempo no qual se estabelece um regime constante de taxa de permeação<sup>9</sup>.

A taxa de permeação do gás foi determinada. A máxima taxa de permeação deve ser menor que X ml/hora/litro, onde o valor de X é de 0,25 ml de gás por hora por litro de capacidade de água do recipiente interno se o teste for conduzido com ar, nitrogênio ou gás natural comprimido. Se o teste for conduzido com hidrogênio, o valor de X é de 2,00. Para aplicações específicas pode ser definido um valor de X<sup>9</sup>.

### **3.3.8. Ensaio de fogo**

Os ensaios de fogo foram feitos conforme o item 5.2.12, teste 12 segundo a Norma EN 12245, 2009<sup>61</sup> e o item 8.5.11 da Norma ISO 11119-3, 2013<sup>9</sup>. Dois recipientes internos contendo dispositivo de alívio de pressão (acoplado a válvula) foram abastecidos com ar sob pressão de serviço e expostos ao fogo na posição horizontal e vertical (com a válvula para cima) sendo que a parte mais baixa do recipiente interno foi deixada a 0,1 metros do topo da lenha do fogo<sup>9,60</sup>.

A temperatura na face externa do recipiente foi monitorada com o uso de dois termopares acoplados e protegidos do fogo direto em dois locais de cada recipiente interno. O teste teve início quando a temperatura do termopar registrou 590 °C e o fogo completamente envelopou o recipiente interno. Foram medidas as temperaturas a cada 30 segundos durante 2 minutos<sup>9,61</sup>.

O critério deste ensaio é que os recipientes internos devem despressurizar o seu conteúdo pelo dispositivo de alívio de pressão. Qualquer vazamento pelas paredes do recipiente é aceitável<sup>9,61</sup>.

### **3.3.9. Ensaios de carregamento e descarga eletrostática**

O ensaio de carregamento e descarga eletrostática consistiu em usar um eletrodo<sup>†</sup> esférico metálico com quatro agulhas para descarregar próximo da superfície da amostra. Este ensaio realizado seguiu a Norma ISO 80079-36 de 2016<sup>40</sup> e está descrito como: teste de carregamento com materiais não-condutores. Os materiais utilizados constam no item 3.2.1 e ainda foi considerado o material de PEAD com filme barreira. As amostras consistiram em partes inferiores do recipiente interno antes da soldagem identificados na Figura 17 como: PEAD com e sem o filme barreira, PA e PET.



Figura 17- Partes inferiores dos recipientes internos usados no ensaio de descarga eletrostática

Os equipamentos utilizados foram: a) uma fonte de potência de elevada voltagem capaz de gerar 30 kV por fricção manual na amostra; b) voltímetro eletrostático Minipa (0 V a 10 V) com incerteza na medição de 10% ou melhor e uma resistência de entrada maior que  $10^9 \Omega$  equipado com um capacitor ( $C_m$  de 0,1  $\mu\text{F}$ ); c) um eletrodo esférico metálico de  $(25 \pm 5)$  mm em diâmetro com quatro agulhas para aproximação e afastamento da amostra por rosqueamento e obtenção de uma faísca para leitura no voltímetro; d) ferramenta capaz de conduzir as amostras sem descarregar a superfície carregada; e) uma placa aterrada para suportar a amostra. Todos os testes foram realizados em condições ambientais no Pólo de Inovação em Engenharia de Polímeros, PIEP em Portugal.

<sup>†</sup> Um material condutor ou semi-condutor através do qual se faz a transferência de carga

O carregamento manual da parte inferior do recipiente interno foi feito por fricção durante 10 vezes com um tecido de PA e algodão nas partes internas e externas. O carregamento mecânico dos contentores foi agressivo de forma a produzir a máxima densidade de carga possível conforme limitada pela quebra na superfície. Ocorreu pelo menos uma fricção por segundo em uma direção distante da pessoa de teste<sup>40</sup>.

A parte inferior do recipiente interno foi descarregada sendo conduzida por uma ferramenta que não permite a descarga. O eletrodo esférico metálico do equipamento de ensaio foi trazido lentamente para próximo da amostra por rosqueamento a uma distância reduzida (Figura 18). É importante que a descarga ocorra com o eletrodo a uma pequena distância da superfície da parte inferior do recipiente interno. Após a primeira descarga, o eletrodo deve ser movido para longe da amostra. A carga transferida foi registrada no voltímetro. Para evitar descargas sucessivas entre o eletrodo esférico metálico e a parte inferior do recipiente interno, um capacitor de 0,1  $\mu\text{F}$  foi usado atrelado em série ao voltímetro. Toda vez que uma descarga ocorresse, o capacitor ficaria carregado reduzindo a possibilidade de uma segunda descarga. Este procedimento garante que apenas uma descarga ocorresse, o que proporcionou a integridade dos resultados nas medidas de descarga.

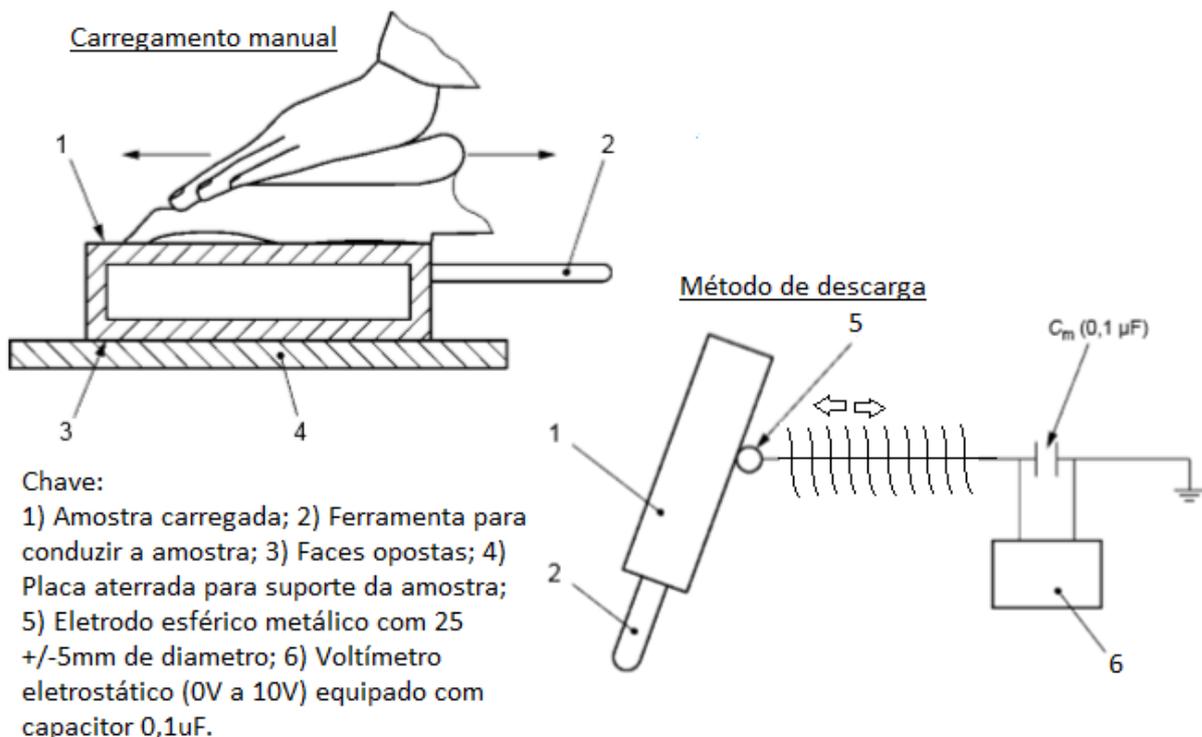


Figura 18- Carregamento manual e método de descarga utilizado nos ensaios de eletrostática

O recipiente interno de gás estudado neste trabalho foi classificado como isolante devido à presença do filme barreira. Assim, foi verificada sua área considerando um local perigoso de

zona 1, e este requisito não pode ser cumprido (Tabela 1). Desta forma, procedeu-se ao ensaio de descarga eletrostática para verificar se o recipiente ainda pode obter o certificado de segurança eletrostática.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No item 4.1 serão expostos os resultados dos ensaios de resistência à tração e propriedades térmicas. No item 4.2 serão apresentados os resultados de compatibilidade e resistência química ao gás. No item 4.3 são mostradas as análises de custo dos materiais e reciclagem. Em 4.4 serão demonstrados os resultados de permeabilidade ao oxigênio e expostos os cálculos teóricos relacionados ao recipiente interno. O item 4.5 exibe os ensaios no protótipo do recipiente interno, incluindo resistência à pressão hidrostática, resistência ao impacto por queda e resistência ao fogo. Já o item 4.6 refere-se aos ensaios de descarga eletrostática.

### 4.1. Ensaios de tração e térmicos

Diferentes amostras dos materiais poliméricos foram ensaiadas conforme mencionado no item 3.3.1, seguindo o protocolo da Norma ASTM D 638<sup>55</sup>. Os resultados são apresentados na Figura 19 e na Tabela 5.

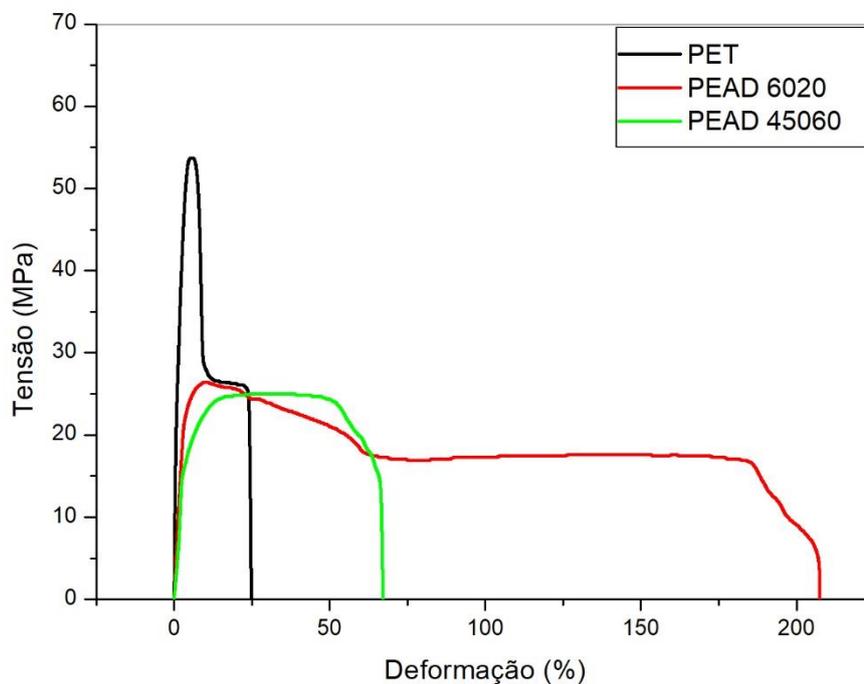


Figura 19- Gráfico de tensão/deformação dos materiais sob tração

Tabela 5- Resultados mecânicos em tração

	Módulo de elasticidade, E (MPa)	Tensão de ruptura ( $\sigma_{ruptura}$ ) (MPa)	Tensão de escoamento ( $\sigma_{escoamento}$ ) (MPa)	Deformação na ruptura, $\epsilon$ (%)
PEAD 6020	1055,0±75,0	9,0± 4,52	27,1± 0,45	220,0 ± 27,89
PEAD 45060	767,3±35,3	16,0±4,51	25,1±0,90	70,0 ± 4,1
PET	2246,7± 44,0	25,2±0,30	54,4± 0,30	25,0 ± 6,8

O PET apresentou um maior valor de tensão à deformação e à ruptura (25,2MPa e 54,4 Mpa, respectivamente) quando comparados aos valores encontrados para o PEAD 6020 (9,0MPa e 27,1Mpa, respectivamente) e para o PEAD 45060 (16,0MPa e 25,1Mpa, respectivamente). Por outro lado, o valor do módulo de elasticidade (E) para o PET foi o maior (2246,7 MPa) entre os materiais estudados. Entretanto, foi constatado que para os dois PEADs os módulos de elasticidade foram os mais baixos (PEAD 45060 767,3MPa e PEAD 6020L 1055,0MPa). Este comportamento está em concordância com o observado nas curvas tensão versus deformação destes materiais, onde o PET apresentou uma curva típica de um material rígido e os dois polímeros de PEAD apresentaram curvas típicas de materiais com deformação plástica.

Os resultados mostram que o polímero PET apresenta um valor de módulo de elasticidade aproximadamente quatro vezes mais elevado que os PEADs. Neste caso, um material com um valor de módulo de elasticidade elevado (material rígido) não permite grandes deformações sem que ocorra a fratura. Este comportamento é desfavorável para nosso objetivo, pois o material para a construção do recipiente interno precisa ser elástico ou plástico. Desta forma, este material foi rejeitado.

Por outro lado, dos materiais estudados, o PEAD 6020L apresentou a maior deformação plástica, da ordem de 220%. Tal deformação teve início a partir de 27 MPa, segundo a curva tensão versus deformação. Desta forma, este material foi escolhido como o mais adequado para a construção do recipiente interno para gás sob pressão cíclica, uma vez que o material deve ter a capacidade de resistir baixas pressões e suportar deformações sem que aconteça ruptura. Entretanto, não temos informação do comportamento mecânico do material compósito com o polímero PET e com PEAD usando fibra de vidro como material de reforço.

Os resultados de tensão na ruptura apresentados nas fichas técnicas dos materiais estudados (Tabela 2), para os polímeros PEAD 45060 e PEAD 6020L de 36 MPa e 30 Mpa,

respectivamente indicam valores maiores quando comparados aos obtidos neste trabalho de 16 MPa e 9 MPa, respectivamente. Uma possível explicação para estes resultados é considerar que as dimensões dos corpos de prova foram diferentes.

No presente estudo, ainda foram realizados os ensaios térmicos de DSC mencionado no item 3.3.2 seguindo a Norma ASTM D 3418, 1999<sup>56</sup>. Os materiais estudados foram somente dois PEADs (PEAD 6020L e PEAD 45060). Neste caso, foi avaliada a natureza exotérmica e endotérmica dos eventos térmicos, tais como a temperatura onde acontece a fusão e a cristalização, além das entalpias envolvidas em cada evento para diferentes processamentos. Os dados são apresentados nas Figuras 20 e 21 e Tabelas 6 e 7.

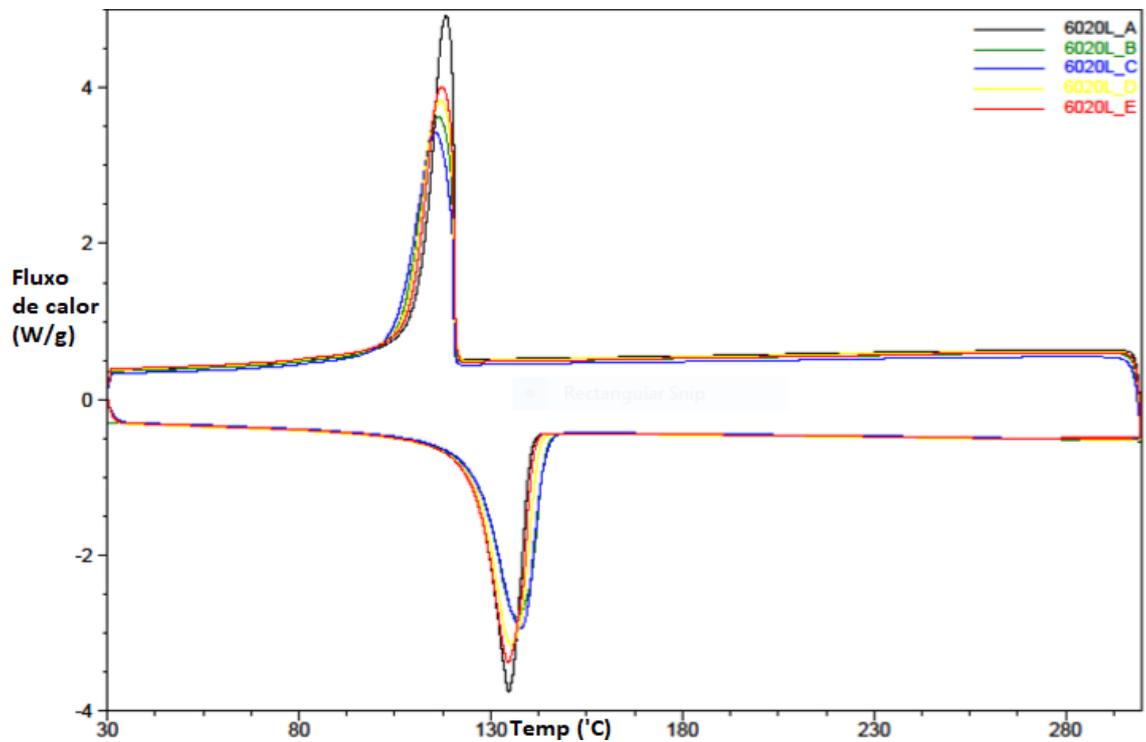


Figura 20- Análise dos eventos térmicos para o PEAD 6020L

Tabela 6- Dados obtidos a partir da análise de DSC para o PEAD 6020L

Amostra	Temperatura de fusão ( $T_m$ )			Temperatura de cristalização ( $T_c$ )		
	$T_{Onset}$ (°C)	$T_{Middle}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_{Onset}$ (°C)	$T_{Middle}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
A- Grânulo	125,8	134,7	216,0	120,7	118,4	205,1
B- Moldação por compressão	116,3	120,5	201,6	120,5	116,3	201,6
C- Corpo de prova injetado	125,2	137,8	215,4	120,5	115,6	204,2
D- Recipiente na zona fora da solda	125,3	135,3	217,4	121,0	116,8	206,6
E- Recipiente na zona da solda	125,0	134,6	218,2	120,8	117,2	202,8

Os dados da Figura 19 e da Tabela 6 apresentam os valores de temperatura de fusão e cristalização relacionadas com  $T_m$ ,  $T_c$  assim como as entalpias de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ). Os resultados são semelhantes, ou seja, não existem diferenças significativas depois de submetido o material a diferentes processamentos. Para as amostras com diferentes processamentos térmicos são observadas mudanças discretas na entalpia de fusão e entalpia de cristalização. Observou-se também uma diminuição discreta dos valores anteriormente mencionados para as amostras submetidas à moldagem por compressão (amostra B) e para a amostra retirada do recipiente interno na zona da soldadura (amostra E), quando comparada à amostra sem processamento térmico (amostra A). Este comportamento parece estar relacionado com as condições de processamento utilizadas antes da análise térmica, e o grau de cristalização do material. Uma possível explicação para este comportamento é considerar que uma fração muito pequena da fase cristalina do polímero termoplástico se re-arranja, ou seja, se organiza, ou cristaliza depois de finalizado o ciclo de aquecimento/resfriamento ou seja, ao finalizar a análise. Estes resultados indicam que os processamentos térmicos não mudam significativamente a cristalinidade deste material. Este comportamento térmico do material parece satisfatório para escolher este material termoplástico para a confecção do recipiente interno utilizando o processamento por injeção.

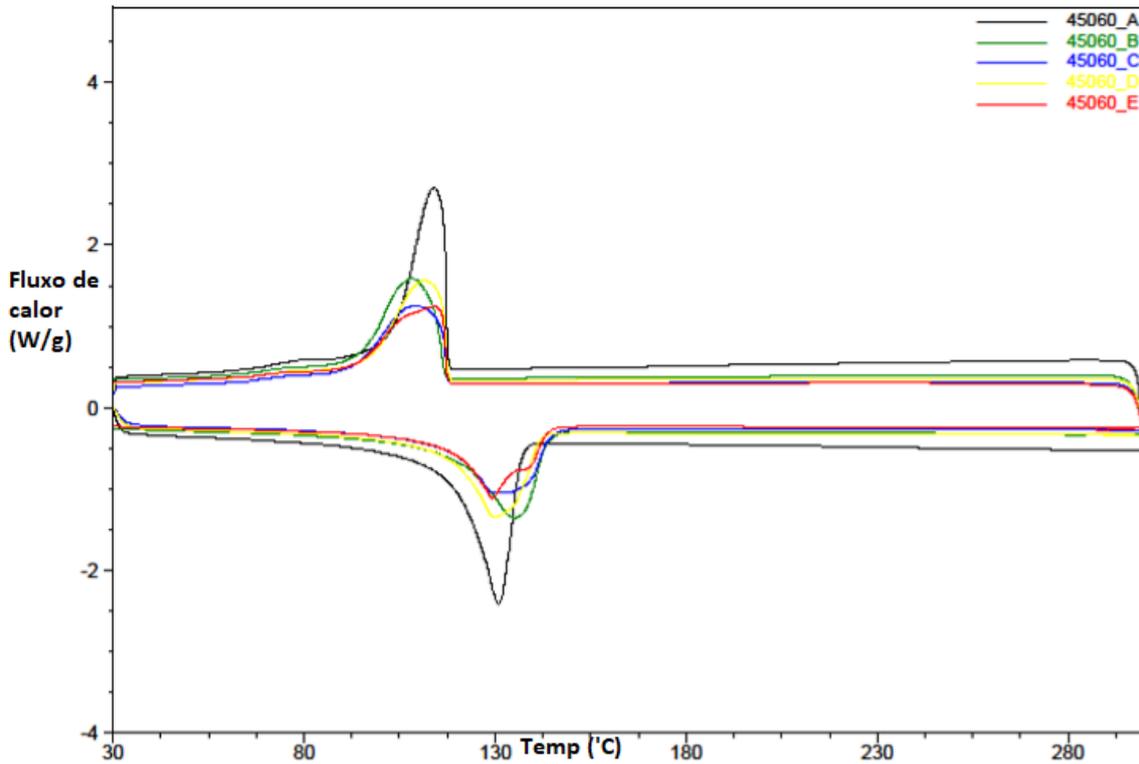


Figura 21- Análise dos eventos térmicos após processamento para o PEAD 45060

Tabela 7- Dados obtidos a partir da análise de DSC para o PEAD 45060

Amostra	Temperatura de fusão ( $T_m$ )			Temperatura de Cristalização ( $T_c$ )		
	$T_{Onset}$ (°C)	$T_{Middle}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_{Onset}$ (°C)	$T_{Middle}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J.g <sup>-1</sup> )
A- Grânulo	120,0	130,9	173,3	117,5	114,0	132,8
B- Moldação por compressão	118,1	135,2	133,7	116,6	108,0	97,2
C- Corpo de prova injetado	116,9	136,3	128,5	117,4	107,2	79,6
D- Recipiente fora da zona da soldagem	117,7	129,9	127,5	117,6	111,7	86,3
E- Recipiente na zona da soldagem	118,6	129,4	102,9	117,5	114,1	94,2

Os dados da Figura 21 e Tabela 7 indicam que os valores de entalpia de fusão e entalpia de cristalização das amostras com diferente processamento não são semelhantes. Neste caso, os valores apresentam uma diminuição significativa nas entalpias de fusão de 173,3 J/g a 102,9 J/g e nas entalpias de cristalização de 132,8 J/g a 79,6 J/g. Se observa uma diminuição significativa dos valores para as amostras submetidas à moldagem por compressão (amostra B), após a injeção (amostra C), após da soldagem (amostra D) e a amostra retirada do recipiente

interno na zona da soldadura (amostra E), quando comparadas à amostra sem processamento térmico inicial (amostra A).

Neste caso, para este polímero (PEAD 45060), a curva de análise térmica de DSC apresentou picos bem definidos e estreitos (amostra A). No entanto, para as demais amostras deste polímero com o tratamento térmico anterior, os picos não são bem definidos e são largos.

Foi proposto que a forma da curva de análise térmica de DSC e a diminuição significativa nas entalpias de fusão e entalpia de cristalização estão relacionadas com o processamento térmico inicialmente submetido às amostras e o grau de cristalinidade deste polímero (PEAD 45060), quando comparado ao polímero anteriormente discutido (PEAD 6020) no item 4.1. Neste caso particular, como mencionado anteriormente, as condições de processamento utilizadas podem acarretar que uma maior fração da fase cristalina do polímero se reorganize, ou seja, se organize, cristalizando, o que acontece depois de finalizado o ciclo de aquecimento/resfriamento da análise térmica de DSC.

## 4.2. Compatibilidade e resistência química

Os resultados de compatibilidade dos materiais foram definidos conforme o protocolo da Norma ISO 11114-2, 2000<sup>59</sup> e do ensaio de resistência química ao n-pentano realizado para alguns materiais utilizados para a fabricação do recipiente interno conforme as Normas EN 549, 1994<sup>56</sup> e ISO 1817, 2015<sup>58</sup>.

A Tabela 8 mostra os dados de compatibilidade conforme o protocolo da Norma ISO 11114-2, 2000<sup>59</sup> mencionado no item 3.3.3. Podem ser observados os dados de compatibilidade contidos na Norma para os materiais PP e a PA expostos como os gases: butano, metano, oxigênio, éter metílico e propano.

Tabela 8- Dados obtidos seguindo o protocolo da Tabela de compatibilidade <sup>59</sup>

No. (ISO 11114-2)	Gás	Formula	PP	PA
12	Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	A	A
42	Éter metílico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	J <sub>I</sub>	J <sub>I</sub>
67	Metano	CH <sub>4</sub>	A	A
82	Oxigênio	O <sub>2</sub>	J <sub>F</sub>	J <sub>F</sub>
85	Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	A	A

Os dados da Tabela 8 sugerem que tanto para o PP, como para o PA podem ser considerados aceitáveis (A), ou compatíveis com os gases butano e propano, gases estes que são constituintes do gás GLP. Isto sugere, ainda, que estes materiais podem ser usados em contato com o gás GLP. O gás metano também foi considerado como aceitável segundo o protocolo da Norma ISO 11114-2, 2000<sup>59</sup>.

Para fins deste trabalho, foram feitos ensaios de resistência química ao n-pentano (Tabela 9) conforme o protocolo das Normas (EN 549 de 1994 e ISO 1817 de 2015)<sup>57,58</sup> descritas no item 3.3.3. Os resultados experimentais de variação de massa após exposição ao n-pentano por 72 horas e após exposição ao n-pentano por 72 hora e secagem a 40°C por 168 horas aparecem na Tabela 9 para os seguintes materiais: um PP, três PEADs e um PET.

Tabela 9- Resultados dos testes no ensaio de resistência química ao n-pentano e limites admissíveis<sup>72</sup>

Amostras	Massa inicial (g)	Massa após 72 horas em n-pentano (g)	Varição de massa (%)	Massa após 168 horas a 40°C (g)	Varição de massa (%)
PP PR 210 X6E	1,1975	1,3470	+12,48	1,1872	-0,86
PEAD 45060	2,6948	2,8324	+5,11	2,6961	+0,048
PEAD 6020L	0,8220	0,8622	+4,89	0,8230	+0,122
PEAD T100NLS	1,1658	1,2191	+4,57	1,1651	-0,06
PET Selenis 80M	7,4223	7,4306	+0,11	7,4157	-0,088
Limites admissíveis <sup>76</sup>	-	-	-5% < M < +10%	-	-8% < M < +5%

Os valores de variação de massa (%) após exposição do PP por 72 horas em n-pentano mostram um aumento de 12,48% da massa inicial, ou seja, o peso da amostra variou de 1,1975 g para 1,3470 g. Para os PEADs ensaiados foram observados aumentos de 5% da massa inicial após exposição ao n-pentano por 72 horas e para o PET se obteve um aumento bem menor ao se comparar com os outros materiais de apenas 0,11% (Tabela 9). Após a exposição ao n-pentano os materiais foram colocados em um forno a 40 °C por 168 horas e foi observado que apenas no material PP houve evidência de material extraído, uma vez que se obteve uma variação de massa negativa (-0,86 %), ou seja, a massa foi menor que a massa inicial da amostra (Tabela 8). Os outros materiais mostram valores desprezíveis de material extraído.

Conforme a Norma EN 549 de 1994<sup>57</sup> uma variação de massa após imersão em n-pentano não menor que -5 %, ou maior que 10 % da massa inicial da amostra, ou seja, M (-5% < M < 10%) é permissível. Neste caso, o uso do PP deve ser excluído para uso em recipientes internos, pois sofreu um inchaço, ou uma alteração em contato com o n-pentano superior ao

limite estabelecido na Norma (12,48%). Por outro lado, considerando o material extraído, ou seja, após 168 horas em forno a 40°C, todos os materiais apresentam variações desprezíveis, ou seja, menor a 1% de variação de massa. O limite estabelecido na Norma é de  $-8\% < M < 5\%$ <sup>57</sup>.

Uma variação de massa positiva se encontrada após exposição por 72 horas ao n-pentano significa que houve uma modificação na composição do material após contato com o n-pentano o que se manifesta por um inchaço ou por aumento de massa. Este contato com solvente gera alterações nas propriedades do material, o que demonstra incompatibilidade.

Na segunda parte do tratamento, a massa encontrada após secagem a 40°C por 168 horas pode mostrar se houve alguma quantidade de material extraído ou separado da amostra. Uma variação de massa negativa significa que uma parte do material inicial foi extraída do material. Pode ser sugerido que o material extraído seja despejado, por exemplo: por evaporação ou volatilização.

### **4.3. Custo do material e recuperação pós-consumo**

O custo do recipiente interno polimérico estudado neste trabalho é vital na competitividade do produto em comparação com o recipiente metálico de aço. Foi feita uma análise comparativa, que somente considera o custo da matéria-prima, ou seja, aço versus materiais poliméricos compósitos usados na construção da parte interna dos recipientes que contém e dão suporte a pressão do gás.

Considerando os dados fornecidos pela empresa parceira de custo do material de aço de US\$0,59/kg e que existe uma perda de 20% para a construção do recipiente metálico. Isto significa que são usados 18 kg de aço para cada recipiente interno metálico, alcançando um custo de US\$10,62 para a fabricação do recipiente interno de aço. Já para o recipiente interno construído com PEAD e com material compósito, o custo do PEAD é de US\$1,31/kg e do material compósito de fibra de vidro com polipropileno é de US\$3,2/kg, e considerando que não existem perdas, são necessários 1 kg de PEAD e 5 kg de compósito, portanto, o custo é de US\$17,31 para o recipiente interno polimérico. Por outro lado, o custo do material PA é 1,64 vezes mais caro que o PEAD<sup>54</sup>. Isto significa que a utilização de PA vai gerar um recipiente interno mais caro, que custa US\$18,15.

Foi considerado que o preço do botijão de aço completo no Brasil é de US\$30,00 por unidade e que o custo do seu acabamento (recipiente interno para botijão completo) é equivalente ao caso do botijão compósito conforme entrevista feita com o Dr. Pedro Vieira diretor da empresa Amtrol-Alfa, uma das maiores fabricantes de botijões de gás do mundo.

De acordo com entrevistas feitas com o Dr. Rubens Silvino da Liquigás e do Dr. Pedro Jorge da Ultragaz, que as empresas de gás estão preparadas a pagar um preço de 20% superior para o botijão compósito devido às vantagens econômicas que as companhias terão com o novo recipiente (botijão compósito) mais leve, tais como: de 1 a 6 a seguir: 1) economia de combustível na distribuição dos botijões; 2) economia no custo de manutenção da frota de caminhões, por menores quebras; 3) economia na re-pintura dos botijões de aço, que costumam ser repintados a cada retorno do botijão de aço do mercado; 4) economia pela redução da baixa dos trabalhadores por problemas na coluna cervical; 5) boa imagem da empresa por trazer ao mercado um produto moderno e 6) potencial ganho de participação de mercado por fornecer um produto superior a concorrência. Além disso, de acordo com o Dr. Pedro Vieira da Amtrol-Alfa, no ano de 2019 foram comercializados no mundo cerca de 1,2 milhões de botijões compósitos do tipo IV com um preço de 20% superior quando comparado ao preço do botijão de aço.

O custo do botijão compósito feito com PEAD fica cerca de 20% superior ao do botijão de aço, sendo, portanto, viável economicamente. No entanto, se o PA for utilizado em vez do PEAD na construção do recipiente interno polimérico, o custo fica acima de 20% e torna o produto inviável economicamente.

Além disto, foi feita uma análise de recuperação pós-consumo ou reciclagem dos materiais termoplásticos estudados neste trabalho. Chegou-se a verificar que os termoplásticos PEAD, PP e PET são recicláveis com códigos de recuperação pós-consumo próprios, 1 para o PET, 2 para o PEAD e 5 para o PP<sup>66</sup>. Estes códigos (números) aparecem gravados no interior de um triângulo, e ou embaixo das letras PEAD, PP ou PET que indicam o tipo de polímero e número de vezes que o material pode ser reciclado. Neste caso, os materiais usados no recipiente proposto neste trabalho não são considerados problemáticos para sua reciclagem.

Apenas o PA não tem código de recuperação pós-consumo próprio o que evidencia que o PA é um polímero termoplástico que ainda não tem uma cadeia de logística reversa para reciclagem consolidada. Sendo assim, o uso deste material no recipiente interno pode gerar problemas futuros para o descarte, ou seja, após a vida útil do recipiente interno, sendo este outro fator além do custo para a não recomendação da utilização do PA na construção do recipiente interno.

#### **4.4. Permeabilidade ao GLP**

Foram realizados ensaios de permeabilidade ao oxigênio conforme o protocolo da Norma ASTM F 1927<sup>60</sup> descrito na seção 3.3.4, onde foram mencionados os materiais e os métodos utilizados. Os resultados são apresentados nas Tabelas 10 e 11. Os resultados da Tabela 10 são para a velocidade de transmissão ( $\text{cm}/\text{m}^2 \times \text{dia}$ ) e taxa de transmissão do gás oxigênio ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \times \text{dia}$ ) através de cada material considerando duas diferentes pressões 1 atmosfera e 10 atmosferas e diferentes espessuras do material (mm) 1mm e 1,3 mm na temperatura ambiente.

Tabela 10- Resultados da taxa de transmissão do gás  $\text{O}_2$  e efeitos da pressão e espessura

Material	Pressão (atm)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Espessura (mm)	Velocidade de transmissão ( $\text{cm}/\text{m}^2 \times \text{dia}$ )	Taxa de transmissão do gás $\text{O}_2$ ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \times \text{dia}$ )
PEAD T100 NLS	1	23	1	$42,55 \pm 0,9$	$212,75 \pm 3,0$
	1	23	1,3	$30,24 \pm 0,8$	$151,20 \pm 1,9$
	10	23	1	$359,73 \pm 4,0$	$1798,65 \pm 8,9$
	10	23	1,3	$231,65 \pm 3,1$	$1158,25 \pm 9,1$
PEAD 45060	1	23	1	$47,53 \pm 1,1$	$237,65 \pm 3,2$
	1	23	1,3	$33,49 \pm 0,9$	$167,45 \pm 1,9$
	10	23	1	$424,37 \pm 3,9$	$2121,85 \pm 9,8$
	10	23	1,3	$242,46 \pm 3,0$	$1212,30 \pm 9,2$
PP PR 210 X6E	1	23	1	$91,11 \pm 1,4$	$455,55 \pm 3,2$
	1	23	1,3	$65,00 \pm 1,1$	$325,01 \pm 2,9$
	10	23	1	$463,69 \pm 4,0$	$2318,45 \pm 8,6$
	10	23	1,3	$415,87 \pm 3,8$	$2079,35 \pm 8,9$

A Tabela 10 oferece informação do efeito da pressão na taxa de permeação do gás para os materiais testados. Se observa que um aumento de pressão de 1 atm para 10 atm resulta em valores nove vezes maiores para os PEADs e seis vezes maiores para o PP em permeação do gás oxigênio ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \times \text{dia}$ ). Esse resultado indica que o PP é menos permeável ao gás quando comparado ao PEAD.

O tempo necessário para alcançar o estado estacionário, ou seja, o tempo onde fica constante a permeação de gás pode ser mais bem explicado como o tempo que demora o gás para cruzar a parede do recipiente completamente e comece a acontecer uma permeação constante para o exterior do recipiente interno. Na Tabela 11 estão apresentados os resultados dos dados de tempo para o alcance do estado estacionário médio para cada material em estudo (horas) (Figura 22), assim como, a taxa de transmissão do gás oxigênio ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \times \text{dia}$ ) são mostrados na Tabela 11 para dois PEADs e um PP em diferentes espessuras de 0,5mm, 1,0mm e 1,5mm.

Tabela 11- Tempo para alcance do estado estacionário de permeação e taxa de transmissão do gás oxigênio para os materiais PEAD T100, PEAD 6020L e PP PR 210X6E

Espessura (mm)→	Tempo para o alcance do estado estacionário (em horas)			Taxa de transmissão do gás O <sub>2</sub> , cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> × dia)		
	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
PEAD T100 NLS	19,35	18,95	20,45	191 ± 3,0	73 ± 2,0	56 ± 1,6
PEAD 6020L	16,75	18,63	19,32	167 ± 1,6	58 ± 2,0	33 ± 1,0
PP PR 210 X6E	18,87	19,77	24,98	135 ± 3,0	99 ± 6,5	63 ± 2,6

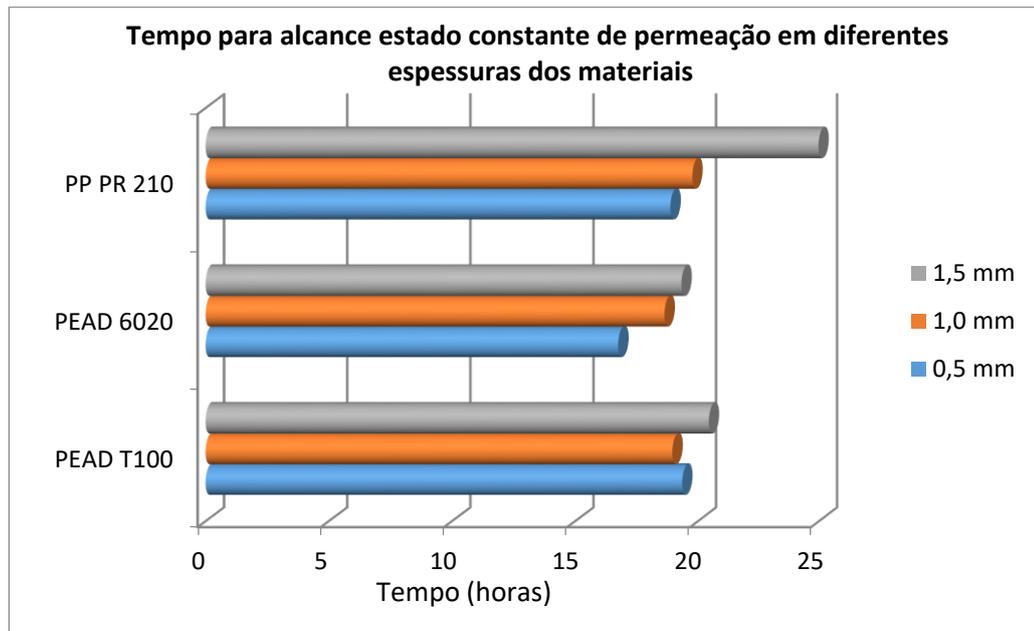


Figura 22- Tempo para o alcance do estado constante de permeação do oxigênio para o PEAD 6020L, PEAD 6020 e PP PR 210 em diferentes espessuras dos materiais

Conforme a Figura 22 o PP foi o material que apresentou maior tempo para o alcance do estado estacionário, onde fica constante a velocidade de permeação de gás oxigênio no tempo. Para uma espessura de 0,5 mm não foram observadas diferenças significativas de permeação entre os materiais PEAD e PP. No entanto, quando a espessura do material é aumentada para 1,0 mm e 1,5 mm foi constatado que valores deste tempo são maiores para o PP. Pode ser notado claramente que o PP apresenta maior tempo para o alcance do estado constante de permeação na espessura de 1,5 mm comparando-se aos PEADs. Isto indica que o PP é menos permeável ao gás quando comparado aos PEADs, pois a permeação demora mais tempo.

A Tabela 11 sugere ainda que um aumento na espessura do material de 0,5 mm para 1,5 mm resulta em menores valores da taxa de transmissão ao gás, da ordem de 70% e 80% do valor inicial para os PEADs T100NLS e PEAD 6020L, e menores valores em apenas 50% para o PP PR210X6E. A taxa de transmissão do gás O<sub>2</sub> é um comportamento com magnitude diferente quando comparado ao tempo para o alcance do estado estacionário para os materiais

PEAD e PP. Uma possível explicação para estes comportamentos é que os materiais semi-cristalinos como o PP e o PEAD tem estruturas moleculares diferentes, e portanto diferente grau de cristalinidade. O PP apresenta maior grau de cristalinidade e como consequência apresenta menor tamanho de poros, isto dificulta a passagem do gás, e por isso foi observada menor permeabilidade<sup>35</sup>.

Os resultados obtidos neste trabalho para a taxa de transmissão de gás O<sub>2</sub> usando o detector coulométrico<sup>60</sup> para o PEAD (Tabela 11) concordam com os dados da bibliografia apresentados na Tabela 12 que mostram que o PP é um material mais permeável ao oxigênio quando comparado ao PEAD. O PET e PA apresentam valores muito menores de permeabilidade ao oxigênio. Deve ser notado ainda que os valores de permeação ao oxigênio e ao gás metano são iguais para o material PEAD ( $44 \text{ cm}^3 \times \text{mm} / \text{m}^2 \times \text{dia} \times \text{atm}^{19}$ , Tabela 12). Desta forma, consideramos usar os dados de permeação ao oxigênio no material PEAD deste trabalho (Tabela 11) como equivalentes ao do gás metano, e assim utiliza-lo como critério de permeação usando o critério da Norma ISO 11119-3, 2013 que especifica um valor máximo de permeação de 0,25ml/hr/L de gás metano<sup>9</sup>.

Tabela 12- Dados de permeabilidade dos materiais a cinco diferentes gases<sup>19</sup>

	Coeficiente de permeabilidade ( $\text{cm}^3 \times \text{mm} / \text{m}^2 \times \text{dia} \times \text{atm}^{19}$ )			
	PEAD	Ineos PP	Filme Mylar PET	PA amorfo
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	136	230	5,86	4,57
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	126	2692	-	-
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	44	151	1,13	1,54
Metano (CH <sub>4</sub> )	44	-	-	-
Nitrogênio (N)	21	18	0,3	0,512

A Tabela 12 nos demonstra que o coeficiente de permeabilidade do gás oxigênio ao PEAD é semelhante ao gás metano ( $44 \text{ cm}^3 \times \text{mm} / \text{m}^2 \times \text{dia} \times \text{atm}$ ). Desta forma, vamos utilizar os dados obtidos de permeação ao oxigênio para o PEAD (Tabela 11) e comparar com o valor máximo de permeação de acordo com a Norma ISO 11119-3, 2013. O critério apresentado na Norma ISO 11119-3, 2013 limita a permeação a um nível menor que 0,25 ml/hr/litro<sup>9</sup> de capacidade de água quando o gás de teste for o metano no recipiente interno mantido na pressão de serviço. Sendo assim, os dados da Tabela 11 foram usados em comparação com o limite de permeação contido na Norma ISO 11119-3, 2013.

Os dados da Tabela 11 foram obtidos para corpos de prova produzidos com os materiais estudados neste trabalho, e são de volume de gás oxigênio ( $\text{cm}^3$ ) que permeia através de um metro quadrado ( $\text{m}^2$ ) de material em um dia, à pressão de 1 atmosfera. Será preciso considerar

fatores tais como: volume do recipiente interno, pressão interna do gás, e espessura do recipiente para que com estes dados calcular qual seria o limite de permeação no caso de recipientes internos para GLP.

Para a conversão destes valores de permeabilidade e comparação com o nível exigido para um protótipo de recipiente interno é necessário converter as unidades  $\text{cm}^3/\text{m}^2 \times \text{dia}$  (Tabela 11) em  $\text{ml/hr/L}$ , ou seja, ml de gás oxigênio que permeia por hora a partir de um recipiente interno com um volume ou capacidade de água de 1 Litro. Para esta conversão foi considerado o fator de conversão de  $(1/24 \times 10^3)$  considerando que  $1 \text{ cm}^3$  equivale a 1 ml. Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 11 a seguir:

$$\left[ \frac{\text{mL}}{\text{hr}} / \text{L} \right] = \text{cm}^3 (\text{m}^2 / \text{dia}) \times \frac{1}{24 \times 10^3} \quad (11)$$

Considerando que existe uma relação crescente de quanto maior a pressão do recipiente interno maior será a permeação para o material PEAD e quanto maior a espessura do recipiente menor será a permeação foi feita uma conversão para uma pressão de teste com GLP de 30 bar (28,4 atm) e uma espessura de 2 mm que corresponde às condições do recipiente interno. Neste caso os valores de permeabilidade calculados são: 0,084 ml/hr/L após considerar a pressão e 0,025 ml/hr/L após considerar a espessura do recipiente (PEAD 6020L).

A temperatura do meio ambiente que rodeia os recipientes pode acelerar a taxa de permeação o que deve ser considerado nos cálculos de permeabilidade uma vez que estes recipientes podem estar expostos a temperaturas elevadas. Comparando a temperatura ambiente padrão de  $15^\circ\text{C}$  ( $T_1$ ) com uma temperatura ( $T_2$ ) de  $65^\circ\text{C}$  isto pode aumentar a taxa de permeação de um recipiente a um nível determinado pela equação de Arrhenius. Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 12 a seguir:

$$\frac{(J) T_2}{(J) T_1} = \exp\left(\frac{-E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (12)$$

Onde:  $E_a$ = energia de ativação<sup>‡</sup> (kJ/mol) para permeação do propano através do PEAD ( $-44,8 \text{ kJ/mol}^{-1}$ );  $R$ = Constante do gás (8,31); e  $T_1$  e  $T_2$  são as temperaturas antes e depois expressada em graus Kelvin (K);

---

<sup>‡</sup> Energia necessária para iniciar uma reação química

Assim, a taxa de permeação de oxigênio por hora de um recipiente interno com capacidade de água de 1 litro feito de PEAD na temperatura de 65 °C (T<sub>2</sub>) foi calculada como sendo 0,42 ml/hora/Litro para o material escolhido.

O valor obtido de permeabilidade para um recipiente interno construído com PEAD 6020L é de 0,42 ml/hora/L está acima do limite máximo permitido de 0,25 ml/hora/L de acordo com a Norma ISO 11119-3, 2013<sup>9</sup>. O material PEAD não resulta satisfatório devido aos níveis de permeabilidade ao gás. Pois uma permeabilidade de 0,42 ml/hora/L representa um vazamento de 10,92 ml/hr de GLP em um recipiente interno com 26 litros de capacidade de água. Assim, após 30 dias (720 horas), o vazamento deve chegar a 7862,4 ml, ou seja, aproximadamente 7,9 Litros de GLP serão perdidos do recipiente. Estes valores mostram que o vazamento de um recipiente interno feito de PEAD pode chegar próximo à metade do seu conteúdo após um mês.

Para contornar este problema da permeabilidade do PEAD surgiu a ideia de inserção de um filme impermeável ao gás (filme barreira) à base de um copolímero de etileno e álcool vinílico conhecido como EVOH no interior do recipiente interno. Este filme é chamado de filme barreira porque impermeabiliza o material PEAD.

Este filme barreira comercialmente está constituído por multicamadas de PEAD, PA e EVOH na forma de “sanduíche” com uma espessura total de 120 µm, sendo duas camadas externas de 27,5 µm de PEAD e duas camadas internas de 5 µm de PA em torno da camada impermeabilizante de copolímero EVOH com uma espessura de 55 µm (Figura 23). As duas camadas exteriores são de PEAD para ser adequadamente aderente ao material polimérico do recipiente interno e para garantir resistência à umidade em contato com o gás. O material PA foi colocado em sanduiche no filme para garantir uma camada adesiva e conferir elasticidade. O filme barreira foi adquirido pela empresa parceira e fornecido comercialmente pela Vizelpas (site: [www.vizelpas.pt](http://www.vizelpas.pt)).

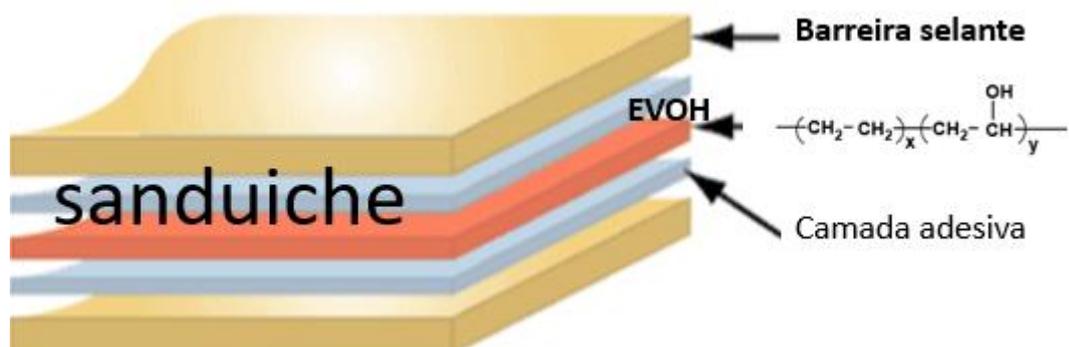


Figura 23- Filme barreira multi camadas com 55µm EVOH em sanduiche com PA e PEAD

A permeabilidade ao oxigênio através de um material polimérico contendo um filme barreira EVOH segundo a literatura é de  $0,0046 \text{ cm}^3 \times \text{mm} / \text{m}^2 \times \text{dia} \times \text{atm}^{19}$  para um filme EVOH da empresa Nippon Gohsei com uma concentração de etileno de 29%. Considerando os dados para um material polimérico contendo este filme em contato com o oxigênio, isto representa um vazamento cerca de 10 mil vezes menor ao se comparar com o polímero PEAD.

#### 4.5. Ensaios de aprovação do protótipo

Foram realizados ensaios hidrostáticos até alcançar a ruptura. Neste ensaio a pressão do recipiente interno foi aumentada por pressão hidrostática drasticamente a uma taxa de pressurização controlada até a ocorrência da ruptura. A ruptura ocorreu a uma pressão superior à requerida pela Norma de 60 bar<sup>61</sup> ou 72 bar<sup>9</sup> para o recipiente interno feito de PEAD com filme barreira. A ruptura ocorreu a um valor de 91 bar, o que indicou o sucesso do teste considerando o critério normativo. Além disto, foi registrado um gráfico de pressão versus tempo até a ruptura, e foi observado que a ruptura ocorreu na faixa de 27 e 28 segundos após o início do ensaio, conforme a Figura 24.

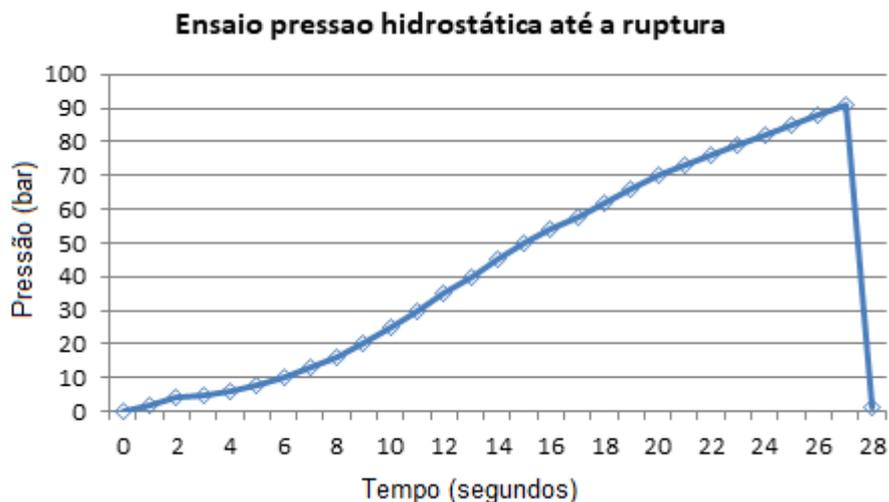


Figura 24- Gráfico mostra uma curva típica do ensaio de pressão hidrostática até a ruptura

O ensaio de pressão cíclica a temperatura ambiente foi realizada com dois recipientes internos feitos de PEAD com filme barreira e seguindo o procedimento das Normas ISO 11119-3, 2013<sup>9</sup> e EN12245, 2009<sup>61</sup> conforme o item 3.3.5 mencionado em materiais e métodos. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Resultados do ensaio de pressão cíclica a temperatura ambiente com o PEAD com filme barreira

Material	PEAD com filme barreira	
Frequência (ciclos/minuto)	6	4
Pressões (menor e maior)	0 a 30 bar	0 a 30 bar
Temperatura máxima	18°C	28°C
Número de ciclos	12000	12000

Conforme a Tabela 13, dois recipientes internos construídos com PEAD com filme barreira foram submetidos ao teste de pressão cíclica a temperatura ambiente. Neste ensaio se variou a pressão de uma pressão cíclica inferior de 0 bar para uma pressão de teste cíclica superior de 30 bar em uma frequência de seis e quatro vezes por minuto. A temperatura externa do recipiente foi mantida entre 18 °C e 28 °C respectivamente. O recipiente interno suportou mais de 12000 ciclos conforme o critério da Norma. O resultado deste teste tem como objetivo demonstrar que o recipiente suporta pelo menos 24 anos com ciclos de enchimento diários sem que ocorram vazamentos. Este ensaio permite determinar que o recipiente suporta a fadiga, ou seja, vários ciclos repetitivos de enchimento como forma de simular a vida útil do recipiente em serviço.

Os resultados do ensaio de pressão cíclica a temperaturas extremas (Tabela 14) mostra que o recipiente suportou 5000 ciclos exigidos a uma frequência de 2 ciclos/min de 0 bar até a pressão de serviço 20 bar, após ser condicionado externamente a 60°C e -40°C, respectivamente. Ao final do ensaio, a parte externa do recipiente foi condicionada nas condições ambientais e iniciado mais um ciclo de 0 bar até a pressão de teste. Os resultados são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14- Resultados do ensaio de pressão cíclica a temperaturas extremas para o PEAD com filme barreira

Material	PEAD com filme barreira		
Frequência (ciclo/minuto)	2	2	2
Pressões (menor e maior)	0 a 20 bar	0 a 20 bar	0 a 30bar
Temperatura máxima	60°C	-40°C	27°C
Número de ciclos	5000	5000	30

Conforme a Tabela 14, o recipiente interno feito com o material PEAD com filme barreira suportou o teste até o final do ensaio, o que motivou a sua aprovação, segundo os critérios da Norma. Para isto, o recipiente foi condicionado por 48 horas na pressão atmosférica e temperatura de 60 °C com umidade relativa de 95% e, depois, iniciada a primeira rodada a 5000 ciclos da pressão cíclica inferior de 0 bar para a pressão cíclica superior de 2/3 da pressão de teste (20bar). A seguir, foi condicionada a parte externa do recipiente interno a -40°C e iniciados mais 5000 ciclos de 0 bar a 20 bar de pressão. Por fim, o recipiente interno foi

estabilizado nas condições ambientais e aplicados 30 ciclos da pressão atmosférica até a pressão de teste (30bar), a frequência dos ciclos escolhida foi de 2 ciclos por minuto. No final deste teste o recipiente suportou o ensaio hidrostático de ruptura. O recipiente mostrou ao final deste teste que pode suportar ciclos de enchimento repetitivos ao longo de sua vida útil mesmo em condições ambientais extremas onde por exemplo a temperatura ambiental possa chegar a temperaturas extremas de  $-20^{\circ}\text{C}$  ou  $60^{\circ}\text{C}$ .

O procedimento do teste por queda foi também realizado. Neste ensaio dois recipientes internos feitos de PEAD com filme barreira foram submetidos a duas quedas de uma altura de 1,2 metros em cada uma das cinco posições mostradas na Figura 15 (item 3.3.6) em um piso de concreto. Após realizar as quedas, os recipientes foram avaliados externamente e não foram observados danos visíveis. Desta forma, o primeiro recipiente foi submetido ao ensaio de pressão em ruptura alcançando 82bar e o segundo ao ensaio de pressão cíclica a temperatura ambiente alcançando 12000 ciclos o que foi considerado dentro do critério normativo. Este ensaio teve como objetivo simular quedas que possam acontecer com o recipiente interno durante sua vida útil como forma de desenvolver recipientes que sejam resistentes ao impacto por quedas.

Nos ensaios de fogo, dois recipientes internos com válvulas e dispositivos de alívio de pressão foram inspecionados visualmente em seu exterior e suas dimensões registradas. Em seguida dois recipientes internos foram pressurizados a 20bar com ar e montados para o ensaio de fogo. O recipiente colocado na posição vertical suportou 43,3 segundos até o início da despressurização, que ocorreu a 20,6bar e uma temperatura de  $611^{\circ}\text{C}$ . Por outro lado, o outro recipiente colocado na posição horizontal suportou 40,1 segundos até a despressurização do gás que ocorreu a 20,5bar e uma temperatura de  $417^{\circ}\text{C}$ . Os recipientes internos tiveram um resultado satisfatório nos testes porque despressurizaram pela válvula de segurança com alívio seguro de pressão. O objetivo deste ensaio foi confirmar a segurança do recipiente interno no caso de um incêndio e a efetividade da válvula de segurança para despressurizar o conteúdo de gás do recipiente evitando que o gás entre em contato com o fogo e aconteça uma explosão o que ocorreu confirmado nestes ensaios.

#### **4.6. Descargas eletrostáticas e riscos de ignição**

Na Tabela 15 é apresentado o potencial elétrico de superfície (kV), gerado após fricção com nylon e algodão nas partes interna e externa da parte inferior do recipiente interno feito com os materiais PEAD com e sem o filme barreira, com PET e com PA. Pode ser observado

na Tabela 15 que mediante a fricção da parte inferior do recipiente interno foram obtidos potenciais elétricos mais elevados no caso dos materiais PEAD com e sem o filme barreira. Os valores foram ainda maiores no caso do PEAD com o filme barreira chegando a um valor máximo de -13,2kV (Tabela 15). Os erros foram calculados considerando os valores médios e o desvio padrão de cinco medições.

Tabela 15- Potencial elétrico de superfície (kV) após fricção com náilon e algodão externa e internamente

Material da parte inferior do recipiente interno		Potencial elétrico de superfície (kV)	
		Externo	Internamente
PEAD	náilon	-2,3 ± 1,1	-0,7 ± 0,6
	algodão	-2,7 ± 1,2	-4,8 ± 4,1
PEAD com filme barreira	náilon	-8,1 ± 5,1	-4,4 ± 6,6
	algodão	-5,1 ± 2,4	-6,4 ± 4,6
PA	náilon	0,5 ± 0,3	-0,3 ± 0,4
	algodão	-0,1 ± 0,1	0,6 ± 0,5
PET	náilon	0,9 ± 0,5	-0,5 ± 0,5
	algodão	-0,5 ± 0,1	-0,6 ± 0,5

Experimentos foram realizados para avaliar a dependência do tempo com os potenciais elétricos de superfície gerados. A parte inferior do recipiente interno foi carregada com algodão e o seu potencial medido durante 12 segundos. O procedimento foi realizado na parte externa e interna da parte inferior do recipiente interno imediatamente após fricção de 4, 8 e 12 segundos após a fricção. Os resultados estão mostrados na Tabela 16 para os recipientes internos feitos de PEAD com e sem o filme barreira, PA e PET.

Tabela 16- Potenciais elétricos com o tempo após fricção com algodão na parte inferior do recipiente

Tempo (segundos) →		0	4	8	12
Material usado ↓					
PEAD 6020L	externo	-9,3	-6,5	-4,2	-3,5
	internamente	-6,6	-4,9	-2,7	-2,4
PEAD 6020L com filme	externo	-13,8	-10,7	-11	-9,8
	internamente	-8,7	-8,5	-7,8	-7,2
PA	externo	-0,02	0	0	0
	internamente	-0,01	0	0	0
PET	externo	-5,0	-3,8	-3,2	-2,8
	internamente	-4,3	-2,8	-2,5	-2,1

Os resultados da Tabela 16 indicam que os potenciais mais elevados foram obtidos em ambos os PEADs com e sem o filme barreira, já para os polímeros PET e PA foi observado que dispersaram as cargas elétricas rapidamente com o tempo. Os materiais usados na construção do recipiente interno influenciam na dispersão de cargas eletrostáticas após a fricção mecânica. Estes resultados são evidenciados pelos dados de literatura onde o PEAD é o material com

resistividade em volume mais elevada de  $3,2 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$  ao se comparar com o PET e PA com valores de  $1,0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  e  $6,0 \times 10^{11}$  respectivamente<sup>36</sup>.

Foi realizada também uma análise gráfica do comportamento das cargas elétricas (decaimento) com o tempo observado apenas no PEAD sem o filme barreira e no PEAD com o filme barreira nas partes interna e externa da parte inferior do recipiente interno e estes são mostrados em maior detalhe nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

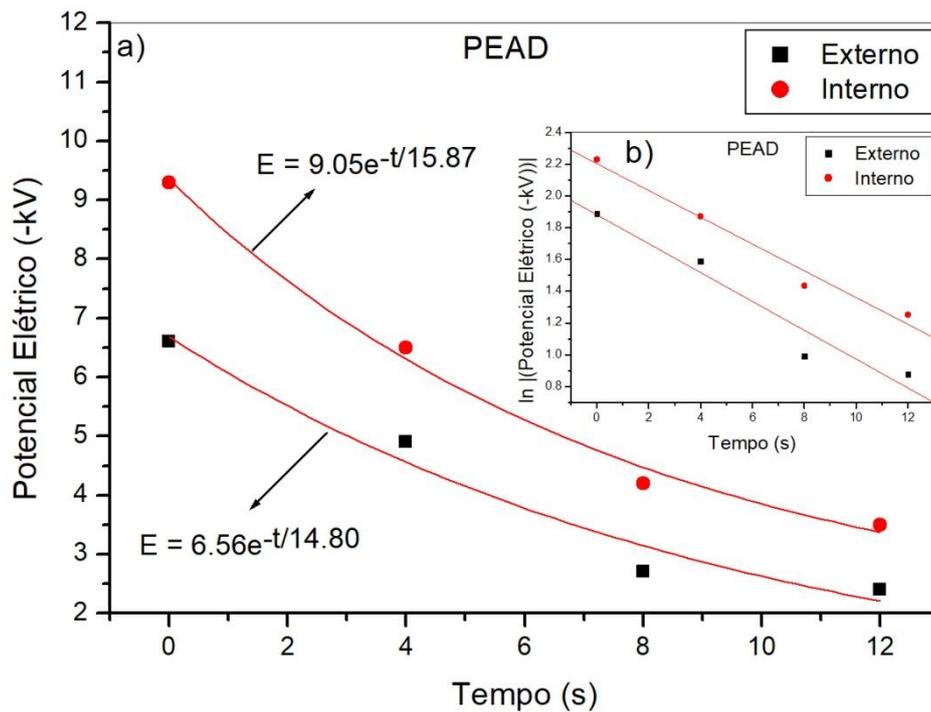


Figura 25- a) Decaimento do potencial elétrico (-kV) em função do tempo na parte interna e externa do recipiente feito de PEAD sem filme barreira, após uma fricção com algodão. b) Regressão linear utilizando o logaritmo neperiano para determinar as constantes:  $E_0$  e  $T$ .

Os dados indicam que o PEAD sem o filme barreira apresentou um decaimento de carga exponencial com o tempo (Figura 25), distribuindo a carga elétrica superficial. Isto pode sugerir que este material é eficiente em permitir a dispersão das cargas elétricas com o tempo sem que ocorra um acúmulo de carga superficial.

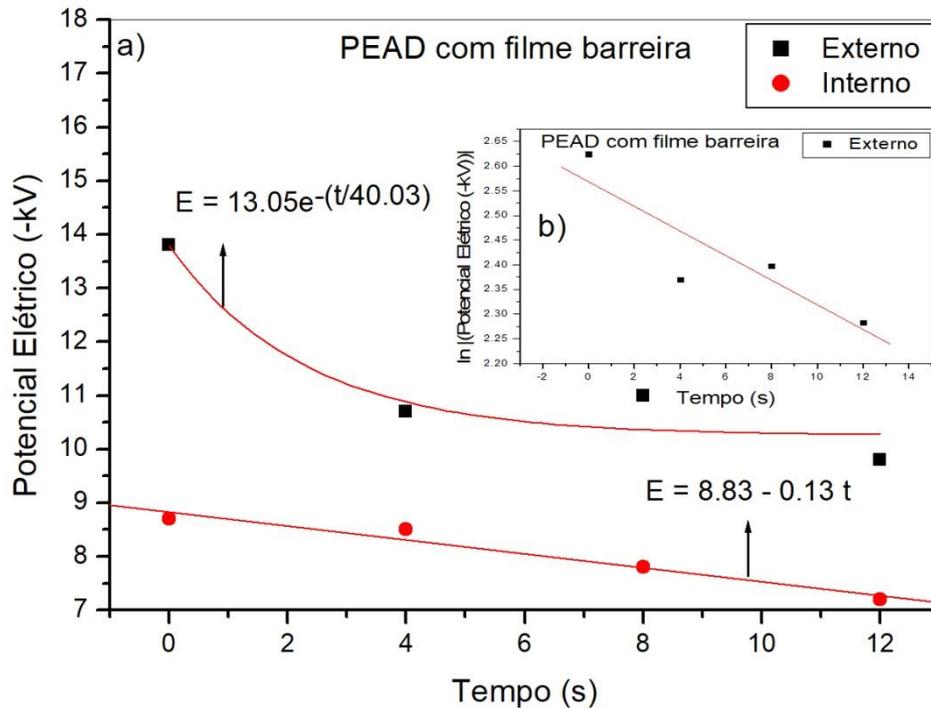


Figura 26- Decaimento do potencial elétrico (-kV) em função do tempo nas partes interna e externa do recipiente interno feito de PEAD com filme barreira b) Regressão linear da curva referente a parte interna do recipiente utilizando o logaritmo neperiano para determinar as constantes:  $E_0$  e  $T$ . Decaimento do potencial elétrico (kV) nas partes interna e externa do recipiente interno feito de PEAD com filme barreira após fricção com algodão.

A Figura 26 mostra o decaimento de carga superficial com o tempo para o PEAD com o filme barreira. Neste caso pode ser observado que a dispersão de carga elétrica com o tempo é bastante lenta, demonstrando sinais de resistividade na dispersão da carga elétrica superficial.

A parte inferior do recipiente interno feito de PEAD com filme barreira apresentou um decaimento de carga ainda mais lento ao se comparar com a parte inferior feita com PEAD sem o filme barreira conforme observado comparando as Figuras 25 e 26. Isto sugere que esta nova camada de polímero no recipiente interno tem o efeito de reduzir a eficiência na dispersão de carga eletrostática. A resistividade em volume do material EVOH é elevada classificando-o como material isolante elétrico ( $1,2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}^{38}$ ).

O método isoconversional de Friedman<sup>41</sup> também permite a previsão da descarga de um capacitor em função do tempo para uma determinada temperatura, utilizando os parâmetros cinéticos. Esta previsão é obtida por meio da Equação 13.

$$E = E_0 e^{-\left(\frac{t}{T}\right)} \quad (13)$$

Sendo,

$E$  = potencial elétrico

$E_0$  = constante potência elétrico inicial

$t$  = tempo em segundos

$T$  = tempo de relaxação (constante), sendo o tempo necessário para a dispersão da carga elétrica na superfície do material.

Para determinar as constantes  $E_0$  e  $T$ , fez-se a regressão linear da Equação 14, tomando o logaritmo neperiano,

$$\ln E = \ln E_0 - \frac{t}{T} \quad (14)$$

Sendo o coeficiente linear da Equação 13 igual a  $-1/T$ .

Quanto maior o valor de  $T$ , menor será a eficiência do material na dispersão da carga elétrica na superfície, logo quando  $T \rightarrow \infty$ ,  $E \rightarrow E_0$ , ou seja, não haverá dispersão da carga elétrica na superfície, toda a carga ficará na mesma posição em que foi colocada, acumulando carga elétrica em uma pequena região do material, aumentando o risco de descarga.

Ao se comparar as Figuras 25 e 26, nota-se que ao colocar o filme barreira no PEAD, o tempo de relaxação  $T$  aumenta aproximadamente 3 vezes. Foi obtida uma descarga mais rápida ( $T = 14.80$  segundos sem o filme barreira) e uma maior demora para descarregar ( $T = 40.03$  segundos) no caso do recipiente interno com o filme barreira.

A parte interna do recipiente que é onde o filme barreira se encontra, apresenta um decaimento de carga linear, o que sugere que o filme barreira dificulta o fluxo de carga e reduz a eficiência na dispersão de carga elétrica de superfície. Em vistas destes resultados foi feito um novo gráfico onde foi exposta informação comparativa da evolução na dispersão de carga com o tempo na parte interna e externa do recipiente com filme barreira. Os resultados são apresentados na Figura 27.

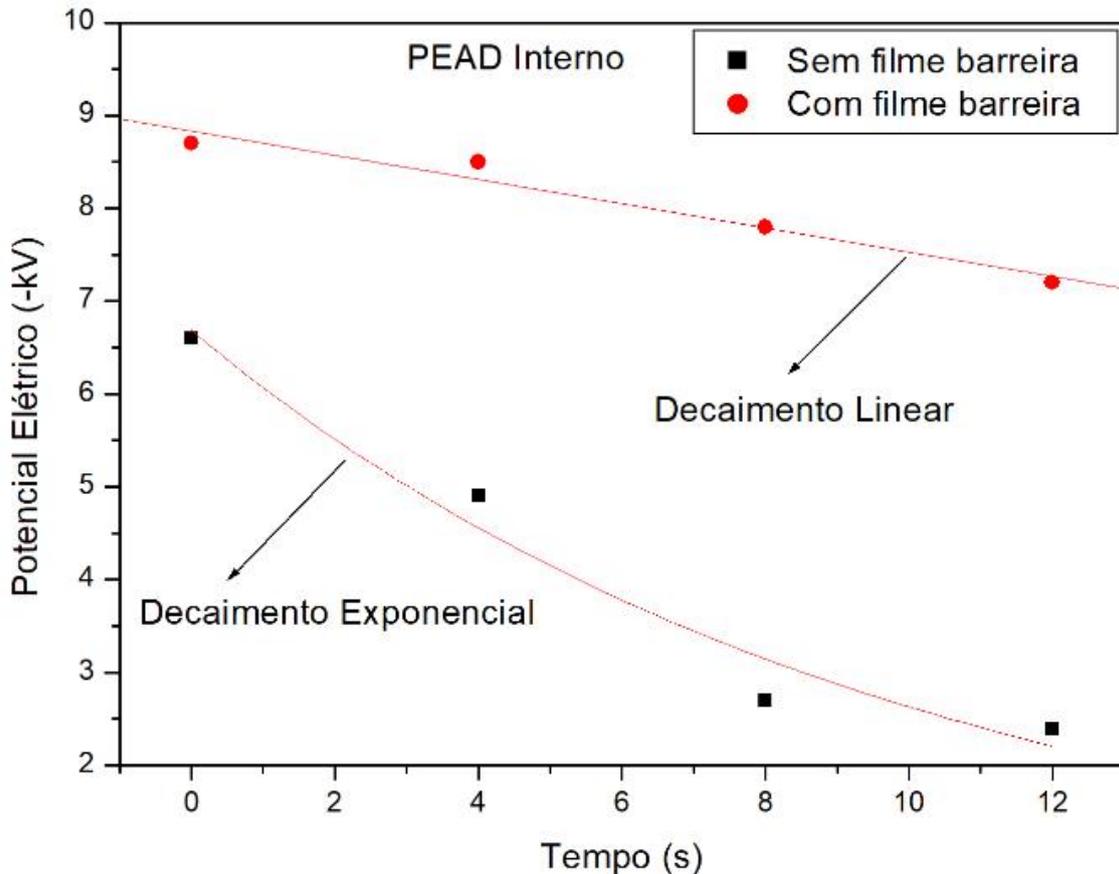


Figura 27- Decaimento do potencial elétrico (kV) na parte interna do recipiente a base de PEAD com filme barreira após fricção com algodão.

Na Figura 27 pode ser observada a relação linear da dispersão do potencial elétrico de superfície com o tempo que ocorre na parte interna do recipiente a base de PEAD com filme barreira. Pode ser observado que a parte interna do recipiente, que é onde o filme barreira foi inserido, apresentou um decaimento linear, já a parte externa do recipiente o decaimento foi mais rápido. Estes resultados são coerentes com a afirmativa deste trabalho de que a introdução da nova camada de material polimérico isolante no recipiente interno (filme barreira EVOH) provoca a redução da eficiência na dispersão de carga elétrica no tempo.

Para os testes de descarga, os valores de carga transferida foram obtidos pela aproximação do eletrodo esférico metálico em velocidade constante como mostrado na Tabela 17. Os valores de descarga permitem caracterizar o risco de ignição conforme as categorias de atmosferas inflamáveis de equipamentos do grupo II. Deve ser notada que a descarga mais elevada obtida, no caso do PEAD com filme barreira da ordem de 3,3nC, é um valor abaixo do limite máximo de 10nC permitido pela Norma ISO 80079-36, 2016<sup>40</sup> para ignição do gás hidrogênio. O hidrogênio é o gás mais inflamável quando comparado a uma atmosfera de

propano/ar presente na linha de enchimento, portanto, isto oferece uma margem de segurança maior.

Tabela 17- Perfis de descarga (nC) médios representativos de acordo com a distância do eletrodo esférico metálico para as partes inferiores dos recipientes internos testados

Distância do eletrodo (mm)↓	PEAD		PEAD com filme barreira		PA		PET	
	náilon	algodão	náilon	algodão	náilon	algodão	náilon	algodão
0	0,2	-0,2	-1,7	-1,2	-0,1	0,1	0	-0,8
5	0,2	-0,1	-0,9	-0,7	-0,1	0	0	-0,3
10	0,1	-0,1	-0,6	-0,4	-0,1	0	0	-0,2
15	0,1	-0,1	-0,4	-0,3	-0,1	0	-0,1	-0,1
20	0	0	0	0	-0,1	0	0	0
25								
30								

Na Tabela 17 pode ser observado ainda que a parte inferior do recipiente interno a uma distância de 30 mm do eletrodo esférico metálico não mostrou qualquer transferência de carga. Na medida em que o eletrodo foi trazido mais próximo da amostra, o efeito de transferência de carga passou a ser observado. A 15 mm de distância, valores de transferência de carga médios passaram a ser observados de -0,1nC e -0,4nC respectivamente. No entanto, os valores mais elevados de potenciais elétricos de superfície obtidos neste trabalho são de 13,2 kV, e a força do campo de quebra do ar de  $3 \text{ MV/m}^{10}$ . Isto indica que não seria possível obter descargas em distâncias maiores que 5mm. Estes resultados sugerem ademais que houve a ocorrência de carga induzida no eletrodo, além da descarga da própria amostra carregada. Neste caso, as medições neste trabalho podem ser melhoradas para fins de obter mais acurácia. Pode ser sugerido um distanciamento maior de tempo para realização das medições de descarga como forma de obter maior acurácia das medições.

Outro experimento de medição de voltagem elétrica foi realizado durante o enchimento com GLP de um recipiente interno feito de PEAD com filme barreira e outro recipiente interno feito com PA usando três diferentes válvulas. As válvulas introduzem o líquido no cilindro em três formas diferentes. Válvula a: faz a introdução do líquido por todas as partes do recipiente; Válvula b: faz a introdução do líquido para a parte superior do recipiente e Válvula c: introduz o líquido para a parte inferior do recipiente. As voltagens elétricas foram medidas em quatro locais do recipiente interno. Local A (parte superior interna), local B (parte superior externa), local C (parte inferior interna) e local D (parte inferior externa). Os resultados são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18- Voltagem elétrica obtida após o enchimento do recipiente interno com GLP usando diferentes válvulas (a,b e c). Valores estão em kV. Letras maiúsculas são os pontos no recipiente (A a D)

Materiais→	Recipiente interno feito de PEAD com filme barreira				Recipiente interno feito de PA		
	c	c	b	a	b	a	b
Válvula→							
Local↓							
A	-0,8	+0,3	-2,6	-4	+0,6	-0,21	-0,5
B	-1	+0,35	-6	-2,5	+2	-0,5	-0,6
C	-0,1	+0,7	-0,5	-0,5			+0,5
D	-1	+0,9	-0,2	-0,3			+0,5

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os valores da Tabela 17 uma vez que mostram maiores potenciais gerados no recipiente interno com filme barreira quando comparados com o do recipiente interno produzido com PA usando as válvulas a e b. Na Tabela 14 pode-se observar os potenciais obtidos de  $-6,4 \text{ kV} \pm 4,6 \text{ kV}$  para o PEAD com filme barreira e de  $0,6 \pm 0,5 \text{ kV}$  para o PA, onde este último potencial é semelhante ao valor obtido de  $-6,0 \text{ kV} \pm 0,0 \text{ kV}$  para o PEAD com filme barreira, e de  $0,5 \text{ kV} \pm 0,0 \text{ kV}$  para o PA. Estes valores foram obtidos na parte superior do recipiente usando a válvula b (Tabela 18). Por outro lado, com o uso da válvula c foi constatado que os potenciais gerados nos recipientes produzidos de PEAD com filme barreira e para o recipiente produzido com PA apresentam valores semelhantes, uma vez que as voltagens elétricas geradas são sempre iguais ou menores que 1 kV.

Estes resultados indicam que ao se utilizar a válvula c, que faz projeção do líquido para a parte inferior ou para a parte baixa do recipiente interno, a questão das elevadas cargas geradas na parte superior do recipiente interno foi resolvida ou minimizada uma vez que o líquido passa a não ter contato com as paredes internas do recipiente. Utilizando esta forma de enchimento e considerando os valores de carga mencionados anteriormente para o recipiente interno construído de PEAD com filme barreira e com válvula tipo c esta combinação resulta adequada para uso em atmosferas explosivas de propano com ar. Aceitando isto é necessário considerar e cumprir as medidas de precaução contra perigos de ignição no manuseio de líquidos conforme descrito no item 7.2.3 da Norma IEC TS 60079-32-1, 2017<sup>10</sup> para a obtenção do certificado de segurança eletrostática. Desta forma o recipiente interno produzido de PEAD com filme barreira pode ser usado de forma segura em termos de eletricidade estática na linha de enchimento.

Outras medidas de precaução contra perigos de ignição no manuseio de líquidos em atmosferas potencialmente explosivas são: o controle do acúmulo da concentração de gás na atmosfera da linha de enchimento. Isto pode ser feito através de uma ventilação forçada de forma que a taxa de vazamentos de gás seja pelo menos tão grande quanto à velocidade pela qual o gás possa ser liberado. Propõe-se ainda, o aumento da condutividade do combustível pelo uso de aditivos anti-estáticos adicionados em baixas concentrações ao GLP para prevenir acúmulo de carga durante o enchimento<sup>10</sup>.

## 5. CONCLUSÕES

O recipiente interno fabricado com materiais poliméricos e compósitos destinado para a construção do botijão de gás resultou mais vantajoso que o botijão metálico, comumente usados atualmente nas residências, por ser mais leve, assim como sua facilidade de manutenção e ou de reparo, além de não sofrer a corrosão.

Dos materiais estudados para a fabricação do recipiente interno tais como: o PP, PEAD, PA e PET, os melhores resultados obtidos nos ensaios mecânicos, térmicos e de compatibilidade com solvente foi o PEAD pois este material permite deformação plástica, durante a etapa de processamento não se modificam significativamente os valores das transições térmicas, e foi compatível com o n-pentano.

Os recipientes internos produzidos neste estudo com filme barreira e sem filme barreira mostraram resultados satisfatórios em relação aos requisitos e especificações técnicas das Normas nacionais e internacionais para aprovação do protótipo. Somente nos ensaios de permeabilidade foi obtido um valor maior que o valor permitido pela Norma. Para contornar este problema foi proposto utilizar uma tecnologia inovadora que consistiu na injeção de duas partes do recipiente interno juntamente com o filme barreira inserido a vácuo. Após a injeção, as duas partes foram soldadas e envoltas com material compósito, resultando assim, no recipiente interno do botijão compósito para gás.

A eficiência na dispersão de carga elétrica superficial foi desfavorável no caso do recipiente interno produzido com PEAD e com filme barreira. O que significou que o filme barreira reduziu a eficiência na dispersão de carga elétrica superficial. Isto é prejudicial para a aprovação deste tipo de protótipo pois o acúmulo de carga elétrica em uma pequena região do material traz como consequência o perigo de ignição de uma atmosfera inflamável.

### 5.1. Trabalhos futuros

Atuar na área de pesquisa e extensão na Universidade Federal de Itajubá em temas realizados nesta Tese tais como: realização de ensaios funcionais como de pressão cíclica a temperatura ambiente, e de pressão hidrostática em ruptura, assim como em técnicas de processamento de polímeros e materiais compósitos como soldagem, enrolamento filamental e soldagem de termoplásticos para recipientes internos. Além disto, realizar ensaios de eletricidade estática visando contornar o problema da carga induzida no eletrodo, medir ou calcular a dispersão de carga elétrica superficial para amostras de materiais poliméricos, e o

emprego de filmes barreira contendo diferentes composições de copolímero de poli(etileno-álcool vinílico).

## 6. REFERÊNCIAS

1. AL-HABAHBEH, O; AL-HUNITI, N. Composite Pressure Vessels in Petroleum Industry: Status and Outlook, Fifth International Conference on Composite Science & Technology, American University of Sharjah, United Arab Emirates, 2005.
2. VELOSA, J *et al.* Development of a new generation of filament wound composite pressure cylinders. Composites science and technology, 69, 1348-1353, 2009.
3. NUNES, J; ANTUNES, P; SILVA, J. Domestic Gas Cylinders Manufactured by using a Composite Hybrid Steel Glass Reinforced Thermoplastic Matrix Solution. Proceedings of the ASME Pressure Vessels & Piping Division Conference, Washington, 2010.
4. CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais. Uma Introdução, 7ª Edição LTC.
5. PETERS, S. Handbook of Composites, 2nd Ed. Springer Science Business Media, 1998.
6. CARRAHER, S. Polymer Chemistry, 7<sup>th</sup> edition, CRC Press Taylor and Francis group, Boca Raton, 2008.
7. REPORT BATTELLE. Composite Propane Cylinder Regulatory Approval Request. Propane Education and Research Council. Putting Technology to Work. Docket 10662 2004
8. HEXAGON RAGASCO site da empresa. [www.vikingcylinders.com](http://www.vikingcylinders.com) acesso em 06/11/2017.
9. ISO 11119-3 Gas cylinders- Refillable Composite Gas Cylinders and Tubes. Part 3: Fully wrapped fibre reinforced composite gas cylinders and tubes up to 450L with non-load-sharing metallic or non-metallic liner. 2013.
10. IEC TS 60079-32-1 International Electrochemical Comission, Explosive Atmospheres, Part 32-1. Electrostatic Hazards, Guidance, 2017.
11. GROOVER, M. Fundamentals of Modern Manufacturing. Materials, Processes and Systems, 4<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons Inc. 2010.
12. MALLIK, P. Fiber Reinforced Composites, Materials Manufacturing and Design, third edition, CRC Press. Taylor and Francis group, New York, 2007;
13. DI BENEDETTO, R. Estudo da Absorção de Energia no Impacto e Pós-Compressão do Compósito Commingled Fibra de Carbono/Poliamida 6 por um modelo de Regressão Multipla, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Itajubá, 2019;
14. BIRON, M. Thermoplastics and Thermoplastic Composites, Elsevier Ltd, USA, 2013.
15. AZAPAGIC, A; EMSLEY, A; HAMERTON, I. Polymers, the environment and

- sustainable development, John Willey and Sons Ltd, England, 2003.
16. ODIAN, D. Principles of Polymerization. Fourth edition. John Willey and Sons, New Jersey 2004.
  17. VISAKH, P; MORLANES, M. Polyethylene-Based Blends, Composites and Nanocomposites, Scrivener Publishing LLC; Willey. 2015.
  18. SUBRAMANIAN, M. Basics of polymers. Fabrication and Processing Technology. MP Momentum Press Engineering, New York, 2015.
  19. EBNESAJJAD, S. Permeability Properties of Plastics and Elastomers. PDL Handbook Series, Elsevier Inc, United Kingdom, 2012.
  20. HUDGIN, D. Plastics Technology Handbook, 4ed. Taylor and Francis group, South Carolina, 2006.
  21. PALMER RJ. Polyamides, Plastics. *Encycl Polym Sci Technol*. 2001;3:253.
  22. KESSLER, M. Polymer matrix composites a perspective for a special issue of polymer reviews. *Polymer Reviews*, 52: 229- 233, 2012.
  23. ROSATO, D. V; ROSATO, D. Reinforced Plastics Handbook. 3<sup>rd</sup> Edition, Elsevier, 2004.
  24. CANEVAROLO, S. Técnicas de Caracterização de Polímeros, SãoPaulo, Artliber editora, 2003.
  25. CARSWELL, T; NASON, H. Effect of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Organic Plastics, Symposium on Plastics, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1944.
  26. SCHRAMM, A Practical approach to Rheology and Rheometry, 2<sup>nd</sup> edition, ThermoHaake, Gebrueder Gmbh, 2000.
  27. ALMEIDA, G; SOUZA, W. Processamento de polimeros por Extrusão e Injeção: conceitos, equipamentos e aplicações. *Produção Industrial*, 1ed. São Paulo, Erica, 2015;
  28. DHALIVAL, J *et al*. Compatibility Studies on Elastomers and Polymers with Ethanol Blended Gasoline. *Journal of fuels*, volume 2014.
  29. HASSAN, S. *et al*. Compatibility Study of Thermoplastics in RON97 Gasoline Blended with Ethanol *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol 11, no. 24, 2016.
  30. WOISHNIS, W; EBNESAJJAD, S. Chemical Resistance of Thermoplastics. PDL, Plastics Design Library. Elsevier inc, 2012.
  31. WELTSCHER, M *et al*. Compatibility of Sealing Materials with biofuels and biodiesel heating oil blends [www.researchgate.net/publication/280734981](http://www.researchgate.net/publication/280734981), Nace Internacional Corrosion Conference Series, 2015;

32. HASEEB, A. Compatibility of automotive materials in biodiesel: a review. Fuel 90, 2011, 922- 931;
33. SCHULTHEIB, D. Dissertation Doctorgrades, Universidade de Augsburg, Permeation Barrier for Lightweight Liquid Hydrogen Tanks. 2007;
34. MATSON, S; LOPEZ, J; QUINN, J. Separation of Gases with Synthetic Membranes. Review Article no. 13 Chemical Engineering Science, vol 38, no. 4, pp 503-524, 1983.
35. YADAV, S; KHILAR, K; SURESH, A. Release reates from semi-crystalline polymer microcapsules formed by interfacial polycondensation. Journal of Membrane Science 125 (1997), 213-218;
36. BERNARDI, L. O; PANTANO FILHO, R. Medição da resistividade elétrica em condutores metálicos. Revista Intellectus, issue 19, pp 55-69, ISSN 1679-8902, 2012.
37. GIBSON, N; HARPER, D. Evaluation of electrostatic hazards associated with non-conducting materials. Journal of electrostatics, 11, 27- 41, 1981.
38. POLYMER DATA HANDBOOK, Oxford University Press, Inc. 1999;
39. GLOR, M. Electrostatic Ignition Hazards in the Process Industry, Journal of Electrostatics, 63, 447- 453, 2005.
40. ISO 80079-36. Atmosferas explosivas- Parte 36: equipamentos nao elétricos para atmosferas explosivas- metodos e requerimentos, 2016.
41. YOUNG, H. Fisica III: Eletromagnetismo. Sao Paulo, Adisson Wesley, 2009.
42. ROTHEISER, J. Joining of Plastics: Handbook for Designers and Engineers, 3rd ed. Hanser, Cincinatti, 2004.
43. LAMPMAN, S. Characterization and Failure Analysis of Plastics, ASM International, Ohio, 2003.
44. LEFTERI, C. Como se faz. 82 Técnicas de Fabricação para Design de Produtos. Tradução Marcelo A. L. Alves. São Paulo: Editora Blucher, 2009.
45. MILLER, E. Plastics Products Design Handbook, Part B, Processes and Design for Processes, Mercel Dekker Inc. USA, 1983.
46. MASEY, L. Permeability Properties of Plastics and Elastomers. A guide to packaging and barrier materials 2<sup>nd</sup> edition, plastics design library, 2002.
47. TROUGHTON, M. Handbook of Plastics Joining: a practical guide 2ed. William Andrew Inc., New York, 2008.
48. BENATAR, A; GREWELL, D. Welding of Plastics: Fundamentals and New Developments. International Polymer Processing, XXII, 2007.
49. ZIEGLER, D. Introduction to Thermoplastics Welding in Industrial Fabrication. IAPD,

- Magazine, 2006.
50. PARDINI, L; NETO, F. Compósitos Estruturais. Ciencia e Tecnologia, São Paulo, Edgard Blucher, 2006.
  51. AGARWAL, B; BROUTMAN, L; CHANDRASHEKHARA, K. Analysis and Performance of Fiber Composites. New Jersey: John Willey and Sons, 2006.
  52. SANJAY, MAZUMDAR, K. Composites Manufacturing, Washington, CRC Press, 2002.
  53. FARIA, H; Analytical and Numerical Modelling of the Filament Winding Process. Tese de doutorado, Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, 2013.
  54. Plastics Insight. Site <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/> acesso em 02/12/2019.
  55. ASTM D 638- “Métodos padrão para propriedades de plásticos em tração”, 1996.
  56. ASTM D 3418-19. Teste padrao para entalpias de fusao e cristalizacao de polimeros por calorimetria exploratoria diferencial, DSC, 1999.
  57. EN 549. Rubber materials for seals and diaphragms for gas appliances and gas equipment 1994.
  58. ISO 1817. Rubber vulcanized or thermoplastic- determination of the effect of liquids. 2015.
  59. ISO 11114-2. Transportable gas cylinders- Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents- Part 2: Non-metallic materials. 2000.
  60. ASTM F 1927. Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector. 1927.
  61. EN 12245. Cilindros de Gás Transportáveis, cilindros compósitos totalmente enrolados. 2009.
  62. ASTM D 543-14. Standard Test Methods for Evaluating Resistance of Plastics to Chemical Reagents. 1995.
  63. EN ISO 175. Plastics. Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals. 1999.
  64. NBR 15057. Recipientes em plastico para o transporte e/ou armazenamento do Gas Liquefeito de Petroleo, GLP, projeto, fabricação e inspeção. 2016.
  65. MANSON, J. A. E.; WAKEMAN, M. D.; BERNET N. Composite Processing and Manufacturing—An Overview. *Compr Compos Mater*. 2000;2(1):577-607.
  66. YOUSEFPOUR, A.; HOJJATI, M.; IMMARIGEON JP. Fusion bonding/welding of

- thermoplastic composites. *Journal of Thermoplastic Composites Materials. J Thermoplast Compos Mater.* 2004. 17(4): 303-341.
67. ASMM, Advancing Sustainable Materials Management: 2015 Tables and Figures, Assessing Trends in Materials Generation, Recycling, Composting, Combustion with Energy Recovery and Landfilling in the United States, Julho, 2018, Disponível no site: [https://www.epa.gov/sites/production/files/201807/documents/smm\\_2015\\_tables\\_and\\_figures\\_07252018\\_fnl\\_508\\_0.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/201807/documents/smm_2015_tables_and_figures_07252018_fnl_508_0.pdf), acesso em 31/08/2019.