

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGE3M)

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS POLIMÉRICAS COMO *LINER* NÃO-METÁLICO PARA
CILINDROS GNV DE COMPÓSITO ESTRUTURAL E SIMULAÇÃO DE DESEMPENHO**

Ernani Soares Barboza Neto

Tese para a obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGE3M)

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS POLIMÉRICAS COMO *LINER* NÃO-METÁLICO PARA
CILINDROS GNV DE COMPÓSITO ESTRUTURAL E SIMULAÇÃO DE DESEMPENHO**

Ernani Soares Barboza Neto

M. Sc em Engenharia

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Co-Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Porto Alegre

2011

DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS POLIMÉRICAS COMO *LINER* NÃO-METÁLICO PARA CILINDROS GNV DE COMPOSITO ESTRUTURAL E SIMULAÇÃO DE DESEMPENHO

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

BANCA EXAMINADORA:

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Co-Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Prof. Dr. Luiz Antônio Ferreira Coelho

Prof. Dr. Jun Sérgio Ono Fonseca

Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Coordenador do PPGE3M
Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Dedico este trabalho à *Isadora*, filha querida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, pela orientação, apoio e confiança na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sandro Campos Amico, pela co-orientação e apoio na execução deste trabalho.

À Profa. Dra. M Madalena M C Forte, pela amizade e apoio nos ensaios e caracterização das blendas poliméricas.

Ao Prof. Dr. Jun Sérgio Ono Fonseca, pelo apoio na análise da simulação do vaso de pressão.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio Ferreira Coelho, pelo apoio no método para a determinação da miscibilidade das blendas poliméricas.

Aos amigos e colegas da sala 117 e 121 do LAPOL, em especial ao Pedro pela colaboração e amizade.

À análise térmica em especial à Michele e ao Rafael e aos demais colegas do LAPOL e LAMEF que sempre se mostraram à disposição de ajudar.

Ao Instituto de Química da UFRGS pela colaboração no trabalho experimental, em especial ao Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira.

A todos os professores da Escola de Engenharia da UFRGS que oportunizaram o conhecimento através das disciplinas.

À empresa BRASKEM pela doação das amostras.

À UFRGS, PPGE3M, CNPq e CAPES e toda a sociedade brasileira pelo suporte técnico e financeiro.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu profundo agradecimento.

TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE DOUTORAMENTO (09/2007 – 09/2011)

Artigos em periódicos

“Experimental and numerical analysis of a LLDPE/HDPE liner for a composite pressure vessel” *Polymer Testing* (2011);

“Determination of a recyclability index for the PET glycolysis.” *Resources, Conservation and Recycling* (2009).

Trabalhos completos em evento

“Comportamento em ensaio hidrostático de *liners* poliméricos (blendas PEMD/PEAD) para vasos de pressão”. In: 10º CBPOL Congresso Brasileiro de Polímeros CBPOL, 2009, Foz do Iguaçu, PR.

“Desenvolvimento de *liner* para vasos de pressão em blenda de PEMD/PEAD pelo processo de rotomoldagem.” In: 18º CBECiMat Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat, 2008, Porto de Galinhas/PE.

“Determinação de indicador de sustentabilidade na reciclagem química do PET”. In: CARBONO 2007- IV CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, 2007, Gramado,RS.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVOS	25
2.1	Objetivo Geral	25
2.1.1	Objetivos Específicos	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	BLENDAS POLIMÉRICAS	27
3.2	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO <i>LINER</i>	29
3.2.1	Moldagem Rotacional	29
3.2.2	Moldagem por Injeção	31
3.3	CILINDROS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	32
3.4	PROCESSAMENTO DO CILINDRO EM COMPÓSITO	32
3.5	APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS EM VASOS DE PRESSÃO	36
3.5.1	Cilindros de GNV	41
3.5.2	Avaliação e Ensaios de <i>Liner</i> Polimérico	43
3.5.3	Avaliação e Ensaios de Cilindros GNV	44
3.6	ANÁLISE ESTRUTURAL	45
3.6.1	Análise Micromecânica da Lâmina	45
3.6.2	Análise Macromecânica da Lâmina	46
3.6.3	Análise Macromecânica do Laminado	49
3.7	SIMULAÇÃO DO CILINDRO EM COMPÓSITO	50
3.7.1	Desenho do Compósito Laminado	51
3.7.2	Critério de Falha dos Laminados	51
3.7.3	Análise e Simulação do Cilindro por Elementos Finitos	52
4	MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1	DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS DA BLENDA	54
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DAS BLENDAS	55
4.3	PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA BLENDA POLIMÉRICA	56
4.3.1	Granulometria a laser	56
4.3.2	Caracterização das amostras	57
4.3.3	Determinação da temperatura de transição vítrea por DMA	62
4.3.4	Determinação da densidade da blenda polimérica por DSC	62
4.3.5	Determinação do parâmetro de interação de Flory	63

4.3.6	Determinação teórica das pressões, conforme código ASME para vasos de pressão	63
4.3.7	Determinação da relação de proporcionalidade entre o cilindro em protótipo e o de tamanho real	64
4.4	DESENVOLVIMENTO DO <i>LINER</i> PARA CILINDROS GNV	65
4.4.1	Desenvolvimento do <i>Liner</i> Protótipo do Cilindro	65
4.4.2	Desenvolvimento do <i>Liner</i> Real do Cilindro	68
4.5	ANÁLISE E SIMULAÇÃO DO <i>LINER</i> E DO CILINDRO GNV	71
4.5.1	<i>Liner</i>	71
4.5.2	Lâmina	72
4.5.3	Compósito Laminado	78
4.5.4	Procedimentos para simulação por elementos finitos (<i>FEA</i>)	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1	DESENVOLVIMENTO <i>LINER</i> PROTÓTIPO.....	85
5.1.1	Ensaio por Espectroscopia infravermelho	85
5.1.2	Determinação do Índice de Fluides (<i>IF</i>)	86
5.1.3	Determinação da Viscosidade aparente	87
5.1.4	Resultados de DSC.....	88
5.1.5	Determinação da Densidade.....	93
5.1.6	Determinação do Teor de vazios.....	94
5.1.7	Ensaio de Difractometria de raios-x.....	94
5.1.8	Ensaio de Tração	97
5.1.9	Ensaio de Flexão	98
5.1.10	Ensaio de Impacto Izod.....	100
5.1.11	Ensaio de Pressão Hidrostática	101
5.2	DESENVOLVIMENTO <i>LINER</i> REAL	106
5.3	FRACIONAMENTO DA BLENDAS POLIMÉRICA LH05.....	110
5.4	ANÁLISE DO <i>LINER</i> POR ELEMENTOS FINITOS (<i>FEA</i>).....	112
5.5	ANÁLISE DO CILÍNDRO POR ELEMENTOS FINITOS (<i>FEA</i>)	114
6	CONCLUSÕES	118
7	REFERÊNCIAS.....	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Descrição do processo de Rotomoldagem com rotação biaxial, tipo carrssel [35].....	30
Figura 2 - Descrição do processo de <i>Filament Winding</i> (adaptado de [45]).	33
Figura 3 - Processo de <i>filament winding</i> para cilindros: (a) Visão geral do equipamento, (b) Detalhe esquemático da impregnação dos feixes de fibra (adaptado de [48,49]).	33
Figura 4 – (a) Parâmetros do processo de <i>FW</i> , (b) Descrição do mandril, (c) Análise das camadas do cilindro (adaptado de [45]).	35
Figura 5 – Tipos de ângulos de enrolamento: a) Helicoidal, b) Circunferencial (<i>hoop</i>) e c) Polar [1,45].	35
Figura 6 - Número possível de graus de liberdade (adaptado de [48]).....	36
Figura 7 - Cilindro GNV 4: a) Vista isométrica e b) Vista em corte longitudinal (adaptado de [2]).	42
Figura 8 - Cilindro GNV 4- Detalhe do corte longitudinal (adaptado de [5]).....	42
Figura 9 - Sistema de eixos ortogonais global em uma lâmina unidirecional do compósito.	47
Figura 10 - Sistema de eixos ortogonais global e local em uma lâmina unidirecional.	49
Figura 11 – Análise granulométrica com diâmetro médio de: (a) 343 μm para a resina HDPE, e (b) 278 μm para a resina LLDPE.	56

Figura 12 - Curvas de aquecimento/resfriamento no tempo (min) para o processo de rotomoldagem: (a) carregamento, (b) aquecimento e (c) resfriamento.	57
Figura 13 – (a) Equipamento de ensaio de pressão hidrostática, (b) Protótipo do <i>liner</i> antes do ensaio (Ø72 x 280 mm) e (c) <i>Liner</i> em tamanho real, antes do ensaio (Ø220 x 725 mm).	61
Figura 14 – (a) Desenho do molde para o protótipo (Ø 78 x 280 mm); (b) Foto das duas partes do molde do protótipo.	66
Figura 15 – (a) Equipamento de rotomoldagem do CEFET-RS; (b) Forno operando aberto.	66
Figura 16 – (a) Amostra do <i>liner</i> - protótipo rotomoldado, vista lateral e (b) vista em corte frontal.	66
Figura 17 - Relação entre a espessura (mm) e a massa de material no molde em protótipo.	67
Figura 18 – Desenho do <i>liner</i> (a) protótipo e (b) em tamanho real.	68
Figura 19 – (a) Desenho de uma das partes do molde para o <i>liner</i> em tamanho real (Ø 230x800 mm); (b) Foto do molde do <i>liner</i> em tamanho real.	69
Figura 20 - Tipos de bocais desenvolvidos: (a) Tipo I, (b) Tipo II.	70
Figura 21 – Bocal: (a)Tipo I e (b) Tipo II na amostra de tamanho real.	70
Figura 22 - Propriedades da lâmina carbono/epóxi para o volume de fibra de $V_f = 0,65$ ($W_f = 0,74$, em massa).	74
Figura 23 - Propriedades da lâmina carbono/epóxi em função do volume de fibra. .	75
Figura 24 - Propriedades da lâmina carbono/epóxi em função do ângulo de enrolamento do compósito.	75
Figura 25 – Determinação pelo <i>software Promal</i> da tensão máxima (σ_x, σ_y) para as principais teorias de falha estática em função do ângulo de enrolamento (<i>Tsai-Wu</i> , $SR \geq 1,10$).	77
Figura 26 – Resultados do <i>software Promal</i> : (a) Descrição dos módulos de elasticidade; (b) Valores de <i>SR</i> para as principais teorias de falha estática em função do ângulo de enrolamento.	77
Figura 27 – Simulação do compósito realizada pelo método de análise de falhas <i>Tsai-Wu</i> – <i>layer#15</i>	80
Figura 28 – Simulação numérica de um corpo de prova no ensaio de tração da amostra LH05.	81

Figura 29 – Comparação entre o ensaio experimental e a simulação numérica do <i>liner</i> - LH05.....	82
Figura 30 - <i>Stacking sequence</i> das lâminas e orientação do material na parede do cilindro em tamanho real.	84
Figura 31 - Espectros de FTIR: comparação das bandas das amostras HDPE, LH50, LH05 e LLDPE.	86
Figura 32 - Índice de Fluidez (IF) para as amostras de blendas poliméricas.....	87
Figura 33 - Viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento para as blendas.	87
Figura 34 - Densidade e cristalinidade em relação ao percentual em massa das blendas poliméricas.....	89
Figura 35 - Entalpia de fusão das blendas poliméricas determinado por DSC.....	89
Figura 36 - Termograma DSC para os polímeros (a) LLDPE e (b) HDPE temperaturas de 1 ^o e 2 ^o fusão.....	90
Figura 37 - Termograma DSC para as blendas (a) LH05, (b) LH10 e (c) LH20 com as temperaturas de 1 ^o e 2 ^o fusão.....	91
Figura 38 - Termograma DSC para as blendas LH30 e LH50 com as temperaturas de 1 ^o e 2 ^o fusão.....	92
Figura 39 - Densidade das blendas poliméricas rotomoldadas.	93
Figura 40 - Teor de vazios (bolhas) das blendas poliméricas.	94
Figura 41 - Espectros de raios-x das blendas poliméricas e dos polímeros puros. ...	95
Figura 42 - Parâmetro de interação de Flory com a sua curva de tendência	97
Figura 43 – Resistência à tração x deformação para a amostra LH05.....	98
Figura 44 – Resistência à flexão x deformação para a amostra LH10.	99
Figura 45 - Resistência ao impacto Izod das blendas.	100
Figura 46 - Relação entre a cristalinidade, o teor de vazios e o índice de fluidez (IF) do material.....	101

Figura 47 - Ensaio de pressão de ruptura (MPa) das blendas poliméricas no molde em protótipo.	102
Figura 48 - Relação entre a pressão hidrostática, o teor de vazios e o índice de fluidez (IF) do material.....	102
Figura 49 - Ensaio hidrostático em função da espessura da parede do cilindro preparado com a blenda polimérica LH05.....	103
Figura 50 - Protótipo do <i>liner</i> , (a) Curva do CP 60-LH05, para o ensaio de pressão hidrostático e (b) Caracterização morfológica da região de fratura, após o ensaio de pressão hidrostático-LH05: CP-60 (fratura frágil/dúctil).....	104
Figura 51 – Pressão hidrostática de ruptura em função da espessura da parede do protótipo do <i>liner</i> para a amostra LH05.	105
Figura 52 - Ensaio de pressão hidrostática de ruptura da amostra LH05 do <i>liner</i> em tamanho real (a) e caracterização morfológica da região de fratura (b), após o ensaio de pressão (fratura frágil/dúctil).....	106
Figura 53 – Pressão hidrostática de ruptura em função da espessura da parede do protótipo do <i>liner</i> em tamanho real da amostra LH05	107
Figura 54 - Superfícies características do <i>liner</i> da blenda LH05, após a rotomoldagem: a) corte lateral b) lado externo; c) lateral em corte; d) lado interno. Micrografia b) a d) obtidas por MEV.....	109
Figura 55 – Análise por DMA da blenda LH05.	110
Figura 56 - Termograma DSC mostrando o fracionamento da T_m da blenda polimérica LH05.	111
Figura 57 - Plot de Hoffman-Weeks da blenda polimérica LH05.....	111
Figura 58 - Simulação realizada no <i>Abaqus</i> : tensão de $v. Mises$ do <i>liner</i> em tamanho real com bocal tipo II com 13,9 mm de espessura apresentando a zona de máxima deformação no centro.	113
Figura 59 – Descrição das pressões do ensaio experimental, calculada (ASME) e da simulação numérica em relação às espessuras do <i>liner</i> tamanho real.	114
Figura 60 – Simulação do compósito carbono/epóxi, realizada pelo método de análise de falhas <i>Tsai-Wu – layer#2</i>	115
Figura 61 – Deformação do compósito carbono/epóxi, no domo inferior.	115
Figura 62 – Simulação no <i>Abaqus</i> da tensão: a) na direção da fibra, b) na direção transversal à fibra e c) de cisalhamento	116

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Indicadores do mercado de GNV no Brasil.....	23
Tabela 2 – Condições do experimento para o fracionamento térmico das blendas..	59
Tabela 3 - Propriedades mecânicas do alumínio 6061-T6.....	71
Tabela 4 - Propriedades típicas da resina termorrígidas.	72
Tabela 5 - Propriedades típicas de fibras para compósitos.	73
Tabela 6 - Propriedades típicas para o <i>prepreg</i> de carbono/epóxi (T700SC 12K/UF3360).....	73
Tabela 7 - Propriedades Mecânicas de uma lâmina unidirecional de carbono/epoxi.	79
Tabela 8 - Grau de cristalinidade, temperatura de fusão e densidade por DSC.....	88
Tabela 9 - Intensidade dos picos e do grau de cristalinidade por raios-x.	95
Tabela 10 - Temperatura de transição vítrea por DMA e pela equação de Fox das blendas.....	96
Tabela 11 - Parâmetro de interação de Flory para as blendas	96
Tabela 12 - Tensão de escoamento para as diferentes blendas.	97
Tabela 13 - Valores de resistência à flexão das blendas poliméricas.....	99
Tabela 14 - Propriedades mecânicas da blenda polimérica LH05.....	104
Tabela 15 – Descrição das dimensões do <i>liner</i> protótipo e real.....	108

Tabela 16 - Comparação entre as pressões do *liner*: medida, protótipo e real..... 108

Tabela 17 – Descrição da Pressão simulada e da Tensão de *von Mises* do *liner* real.
..... 112

LISTA DE SÍMBOLOS

D – Diâmetro externo do cilindro

d – Diâmetro interno do cilindro

a – Relação de proporção entre o diâmetro externo e o interno

E_x e E_y – Módulos de elasticidade nas direções x e y

F_o – Tensão inicial da fibra

L - Comprimento do mandril e do cilindro

P - Pressão hidrostática no cilindro

P_o - Pressão atuante na superfície

R - Raio interno do cilindro

T_a - Temperatura ambiente

T_{room} – Temperatura inicial (referência)

T_m - Temperatura de fusão

T_c – Temperatura de cristalização

V_c - Velocidade paralela do cabeçote ao eixo do mandril

V_f - Volume de fibra no compósito

W_f – Massa de fibra no compósito

X_c - Grau de cristalinidade

ω – Velocidade angular do mandril

ϕ - Orientação da fibra

$\sigma_{\theta\theta}^{(k+1)}$ - Tensão da fibra no sentido circunferencial

ε_i - Deformações normais na direção i

γ_{ij} - Deformações angulares no plano ij

σ_i - Tensões normais na direção i

τ_{ij} - Tensões de cisalhamento no plano ij

ν_{ij} - Coeficiente de poisson (deformação na direção j, devido à sollicitação na direção i)

E_i - Módulo de elasticidade na direção i

G_{ij} - Módulo de cisalhamento no plano ij

H_{ij} - Constantes do critério de falha de Tsai-Wu

σ_1 - Tensão na direção da fibra

σ_2 - Tensão transversal à fibra

τ_{12} - Tensão de cisalhamento no plano

e - Espessura mínima para suportar a pressão interna do cilindro

$\sigma_{e_{inf}}$ - Tensão de escoamento do material polimérico (informado pelo fabricante)

$\sigma_{e_{exp}}$ - Tensão de escoamento do material polimérico (medida)

ρ_s - Densidade da amostra

ρ_c - Densidade do polietileno totalmente cristalino

ρ_a - Densidade do polietileno totalmente amorfo

ΔG_m - Energia livre de Gibbs (energia livre de mistura)

$\Delta\mu_1$ - Variação no potencial químico dos componentes da mistura

A_2 - Coeficiente virial

χ - Parâmetro de interação de Flory-Huggins

ΔH – Entalpia da mistura

ΔS - Entropia de mistura

φ - Fração volumétrica do componente da blenda polimérica binária

$m_{x,y}$ - Termo de acoplamento adimensional da lâmina

α - Coeficiente médio de dilatação térmica linear ($10^{-4}/^{\circ}\text{C}$) a 20°C

LISTA DE ABREVIATURAS

CNG – Gás Natural Comprimido

FE – Método de Elementos Finitos

FW – Enrolamento Filamentar, Bobinamento Filamentar e *Filament Winding*

GNV - Gás Natural Veicular

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

HDB - Hydrostatic design basis

PAN – Poliacrilonitrila

LLDPE Polietileno Linear de Baixa Densidade

HDPE Polietileno de Alta Densidade

DGBA - Diglicidil éter de bisfenol A

MRS - *Minimum required strength*

RESUMO

No presente trabalho foram produzidos protótipos de *liners* de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e de alta densidade (HDPE), usados para fabricar cilindros para Gás Natural Veicular GNV, tipo IV por moldagem rotacional ou rotomoldagem. Diversas composições da blenda de LLDPE/HDPE foram utilizadas de forma a verificar os efeitos dos parâmetros de processo (ciclo de temperatura, tempo e velocidade de rotação) na miscibilidade da blenda e das propriedades finais do *liner*, tais como, densidade, porosidade e comportamento de cristalização, permitindo produzir a parede do cilindro o mais homogênea possível e capaz de armazenar o gás à alta pressão. O *liner* foi produzido com a blenda polimérica que apresentou as melhores propriedades nos experimentos realizados. O trabalho avalia a resistência à pressão hidrostática (*burst pressure test*) de um protótipo de um *liner* polimérico para vasos de pressão. O *liner* será usado em um cilindro de GNV, feito de fibra de carbono e resina epóxi, manufaturado pelo processo de enrolamento filamentar, com variação da espessura da camada externa de fibra de carbono e mantendo constante a espessura da parede. Testes experimentais foram realizados no *liner* em modelos em escala reduzida e real. O desenho e a análise da falha do compósito laminado e do *liner* de blenda polimérica foram realizados utilizando o critério de Tsai-Wu e von Mises, respectivamente, com a simulação por elementos finitos – *FEA*, no *software Abaqus*. Os resultados confirmam a importância dos testes e das simulações para definir os parâmetros de produção adequados do *liner* polimérico para desenvolver o vaso de pressão em compósito.

ABSTRACT

In the present work, liner prototypes of linear low density (LLDPE) and high density polyethylene (HDPE) blends, used for CNG (Compressed Natural Gas) type IV cylinders manufacture were produced. The LLDPE/HDPE blend composition was varied in order to verify the effect of the process parameters (temperature cycle, time and rotation speed) on the blend miscibility and liner final properties, such as density, porosity and crystallization behavior, in order to obtain a homogeneous wall capable of retain high pressure gas. The liner was produced with the polymer blend that showed the best properties in the experiments realized. The work concerns the hydrostatic pressure strength (burst pressure test) of a prototype polymeric pressure vessel liner. The liner is to be used in an all-composite carbon epoxy CNG shell, manufactured by the filament winding process, with varying the number of carbon fiber layers keeping constant the wall thickness. Experimental hydrostatic tests were conducted in the liner in reduced and real scale models. Design and failure prediction of the composite laminate shell and the polymer blend liner were conducted using *Tsai-Wu* and *von Mises* criteria respectively in the Finite Element Analyses - FEA software *Abaqus*. Results confirmed the importance of the tests and simulations to define adequate production parameters for polymeric liner in order to develop a composite pressure vessel.

1 INTRODUÇÃO

Os cilindros de gás natural veicular (GNV) são tradicionalmente construídos de materiais como aço e alumínio, porém podem ser feitos de compósitos poliméricos. A redução da massa do veículo e do consumo de combustível, pelo uso de cilindros em compósito, e o benefício ecológico da utilização do GNV, fazem desta opção uma alternativa de grande potencial para uma redução do impacto ao meio-ambiente^{1,2}.

A introdução do compósito como material estrutural tem provocado alterações significativas nas atividades de projeto e de fabricação. A necessidade de dados de manufatura, a partir da fase de projeto tem conduzido ao desenvolvimento de sistemas informatizados e integrados entre projeto e manufatura^{3,4}.

Os materiais compósitos apresentam diversas vantagens em relação aos materiais convencionais, possibilitando seu uso em vários setores da indústria. A seleção adequada do reforço, matriz e as condições da interface podem levar o material a uma combinação de resistência mecânica específica (resistência mecânica por densidade) e rigidez específica (rigidez por densidade) bastante superior aos apresentados por materiais tradicionais, como o aço ou o alumínio. Conquistas tecnológicas recentes em áreas como aeronáutica, espacial, petroquímica, naval e automobilística somente se tornaram viáveis após o advento de compósitos¹. O uso de compósitos em aplicações estruturais apresenta diversas vantagens, sendo possível obter componentes de desempenho similar e em torno de 30-40% menos densos que materiais metálicos². As vantagens que viabilizam a aplicação desses materiais incluem: uma excelente resistência à corrosão e ao desgaste, a possibilidade da consolidação de várias peças em uma peça única, a obtenção de peças com ótimo acabamento, bom comportamento à fadiga, e a possibilidade de se trabalhar com compósitos isolantes ou condutores elétricos².

Os cilindros para GNV feitos de compósitos poliméricos - *all-composite* - para aplicação veicular são importados, pois o Brasil não desenvolveu até o momento tecnologia adequada para a sua fabricação^{2,5}. Estudos relacionados à produção

destes cilindros permitirão uma futura aplicação em larga escala em todo o país, contribuindo para o desenvolvimento científico e tecnológico.

Nos EUA, a legislação propõe que os combustíveis sejam empregados de modo a minimizar a emissão de poluentes. Uma nova lei está sendo criada ⁶, onde se determina que uma certa porcentagem da frota veicular seja movida por combustíveis alternativos, tais como, gás natural, propano, metanol ou etanol, dentre outros ². Destes, o gás natural é normalmente preferido devido ao seu baixo custo e suas baixas emissões, quando comparado a outros combustíveis alternativos ⁷. O expressivo crescimento do consumo de GNV no Brasil pode ser observado pela quantidade de veículos produzidos, abertura de postos de abastecimento e número de conversões ⁸, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Indicadores do mercado de GNV no Brasil.

Descrição	Ano			
	2007	2008	2009	2010 (Out.)
Veículos produzidos	1.511.945	1.588.331	1.632.101	1.665.807
Nº de Postos	1.499	1.649	1.681	1.716
Conversões	187.040	76.386	43.770	31.688

Os vasos de pressão em compósitos poliméricos são constituídos de um selante não-metálico (*liner*) termoplástico que serve de mandril para o enrolamento da fibra/ matriz pelo processo de *filament winding* (FW). O processo de fabricação do *liner* pode ser feito por rotomoldagem ou por injeção, variando-se as condições de processamento e o custo de fabricação ^{5, 9}. A produção do *liner* com blendas poliméricas para vasos de pressão em aplicação veicular pelo processo de rotomoldagem destaca-se pelo baixo custo de produção ^{10, 11}, resultando em peças flexíveis e resistentes ao impacto ^{12, 13}. O baixo custo do ferramental torna este processo ideal para a produção de peças que irão ser utilizadas em um processamento posterior, como por exemplo, o *filament winding*, recomendado para a fabricação de vasos de pressão totalmente em compósitos ^{14, 15}. Atualmente, os

liners desenvolvidos para cilindros GNV são fabricados com polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) ou com polietileno de alta densidade (HDPE) até um limite de índice de fluidez (IF) de 3,3 g/10 minutos (190° C/2,16 kg)⁹.

O processo de *filament winding* (FW), também conhecido por bobinamento contínuo ou enrolamento filamentar, teve seu início nos EUA, na década de 50, no setor de defesa e aeroespacial. Uma das grandes restrições para a melhor exploração comercial desse processo para a fabricação de compósitos é a dificuldade de relacionar os vários parâmetros do processo com a qualidade necessária do produto final^{7, 16}.

Este trabalho visa desenvolver uma blenda polimérica de LLDPE/HDPE a ser utilizada na construção de um *liner* não-metálico para cilindros GNV de compósito estrutural e na simulação de seu desempenho para determinar a mais adequada composição da blenda considerando as suas características de miscibilidade, comportamento térmico e processamento da mistura poliolefínica.

2 OBJETIVOS

A presente pesquisa propõe-se a desenvolver os seguintes objetivos:

2.1 OBJETIVO GERAL

- Desenvolvimento de uma blenda polimérica de LLDPE/HDPE a ser utilizado na construção do *liner* não-metálico para cilindros GNV de compósito estrutural e simulação de desempenho.

2.1.1 Objetivos Específicos

- Determinar a mais adequada composição levando em consideração fatores como miscibilidade, comportamento térmico e processamento da mistura poliolefínica;
- Fabricação de protótipos do *liner* em escala reduzida e em escala real. Este último será utilizado como mandril para o enrolamento do compósito do cilindro GNV;
- Verificar o comportamento dos protótipos dos *liners* desenvolvidos através do ensaio de pressão hidrostática;
- Avaliar o reforço e a matriz a serem utilizados no processo de fabricação por “*Filament Winding*” de vasos de pressão de materiais compósitos, com

reforço de fibra contínua, impregnado por uma resina polimérica, para cilindros;

- Determinação da análise micro e macromecânica do compósito laminado para o cilindro;
- Simulação por elementos finitos (software *Abaqus*) do *liner* e do conjunto compósito (*liner* mais fibras enroladas) de acordo com as pressões necessárias para a utilização veicular do cilindro.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BLENAS POLIMÉRICAS

O desenvolvimento inicial dos polímeros foi relacionado com a obtenção de homopolímeros a partir de uma infinidade de monômeros e na compreensão de suas respectivas propriedades. Posteriormente, ocorreram variações na estrutura básica dos polímeros que levaram a diferentes tipos de copolímeros. Nos últimos anos, foi verificado uma acentuada desaceleração na produção de novos polímeros e o desenvolvimento de novos processos para a modificação dos polímeros existentes.

Atualmente, a mistura de dois ou mais polímeros para obter um novo polímero com propriedades diferenciadas dos seus componentes tem motivado o interesse industrial e acadêmico. Estudos de blendas de polietileno são realizados para analisar propriedades físico-químicas e para avaliar a miscibilidade ou a separação de fases da mistura final^{17, 18, 19}. Será estudado na presente pesquisa a análise do comportamento do LLDPE com o HDPE bimodal para avaliar a blenda e as suas propriedades durante o ensaio de pressão hidrostático do *liner*.

A miscibilidade representa estados de misturas de polímeros considerando os níveis moleculares. Uma blenda polimérica miscível é uma solução de um polímero em outro, onde o polímero em maior concentração poderia ser chamado de solvente e o de menor concentração de soluto. É considerada miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam, não há segregação entre moléculas diferentes, não ocorre separação de fases, e quando se segue a lei das misturas e a equação de energia livre das misturas²⁰. A miscibilidade de uma blenda é descrita pela energia livre de Gibbs (ΔG_m), que está relacionada à temperatura (T), a entalpia (ΔH) e entropia de mistura (ΔS) através da Equação (1):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S \quad (1)$$

A termodinâmica das soluções define o comportamento e as propriedades dos polímeros. Uma solução termodinamicamente estável é caracterizada quando ΔG_m é negativa, e a segunda derivada da energia livre de Gibbs ($(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi_B^2)_{T,P} > 0$) em relação à fração volumétrica do componente B (ϕ_B), com temperatura e pressão fixas, é maior que zero.

Blendas de polímeros isomórficos são miscíveis em ambos os estados fundido e cristalino, e conseqüentemente apresentam apenas uma temperatura de fusão e de transição vítrea. Podem-se citar os seguintes aspectos importantes a serem avaliados em blendas com componentes cristalizáveis: variação da temperatura de fusão, grau de cristalinidade, tamanho e forma dos esferulitos, e espessuras lamelares e interlamelares. A variação da temperatura de fusão, por exemplo, pode indicar a magnitude da interação polímero-polímero^{21, 22}.

No estudo das blendas poliméricas, também é importante o conceito de compatibilidade. A compatibilidade visa indicar a possibilidade de mistura entre componentes, em diversos graus e morfologias, utilizando técnicas apropriadas. Representa o estado de mistura onde as características finais da blenda podem ser manipuladas dentro de certos limites para se atingir um conjunto de propriedades desejadas^{23, 24}. As propriedades físicas de blendas poliméricas são extremamente dependentes da sua morfologia. As propriedades mecânicas com fases separadas são diferentes das correspondentes à mistura homogênea²⁵.

Sob o aspecto termodinâmico, duas ou mais substâncias são capazes de se misturar, se o processo ocorrer espontaneamente na direção da formação da mistura (afinidade termodinâmica)^{26,27}. Quanto maior for a diferença entre a energia livre da mistura e a dos seus componentes, maior será a afinidade termodinâmica e mais perfeito será o processo de interação. Este processo de interação pode ser caracterizado pelos seguintes parâmetros: a energia livre de mistura (ΔG_m), a variação no potencial químico dos componentes da mistura ($\Delta \mu_1$), o coeficiente virial (A_2), e o parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ). Dentre os parâmetros apresentados será utilizado neste estudo o parâmetro de Flory-Huggins^{22, 28, 29}.

A utilização de blendas poliméricas originárias da mistura física de dois polietilenos em um sistema miscível, busca melhorar a razão custo/desempenho de polímeros comerciais e ainda obter adequada processabilidade e propriedades específicas para a aplicação de *liner* de cilindro GNV^{30, 31}. A variação da densidade é resultante da estrutura cristalina, a qual afeta as propriedades mecânicas, térmicas e químicas do material.

A necessidade de se aumentar a resistência mínima requerida para o polietileno (MRS- “minimum required strength” ou “HDB-hydrostatic design basis”)³², conduziu as pesquisas para os materiais bimodais em HDPE, que apresentam melhores condições de processabilidade e propriedades mecânicas³³.

3.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO LINER

Para a produção do cilindro pelo processo de Filament winding (*FW*) é necessário o desenvolvimento adequado do *liner* que serve de mandril, onde será depositado o compósito polimérico³⁴.

Das alternativas para se produzir o *liner* do cilindro GNV, os processos que apresentam as melhores condições para a fabricação são: a) rotomoldagem, e b) extrusão da lateral, injeção do domo e soldagem do domo e da lateral formando o *liner*. Nas seções a seguir são apresentadas as características de cada técnica.

3.2.1 Moldagem Rotacional

Na técnica de moldagem rotacional, ou rotomoldagem, é gerado um *liner* geralmente não removível e a matéria-prima utilizada deve ser micronizada, a qual sofre um aquecimento mais rápido que na forma de *pellets*, devido à maior relação superfície/volume. As peças com material micronizado apresentam menor teor de ar, acarretando menos bolhas em relação ao material fundido. A moldagem ocorre

primeiramente pela adesão dos grânulos finos à parede do molde, quando é alcançada a temperatura de fusão característica do polímero.

Na Figura 1, são apresentadas as etapas de fabricação pelo processo de rotomoldagem: carga ou carregamento (1), aquecimento em forno (2), formação da peça (3), resfriamento (4) e descarga ou desmoldagem (5) da peça ³⁵. A resina polimérica é carregada no molde, e este é colocado em um forno, onde é girado biaxialmente, nos eixos vertical e horizontal. A resina funde no molde quente, e adere uniformemente a toda a sua superfície interna ³⁶. Durante o resfriamento, o molde continua girando até atingir uma temperatura abaixo de 40°C, quando a peça então é desmoldada.

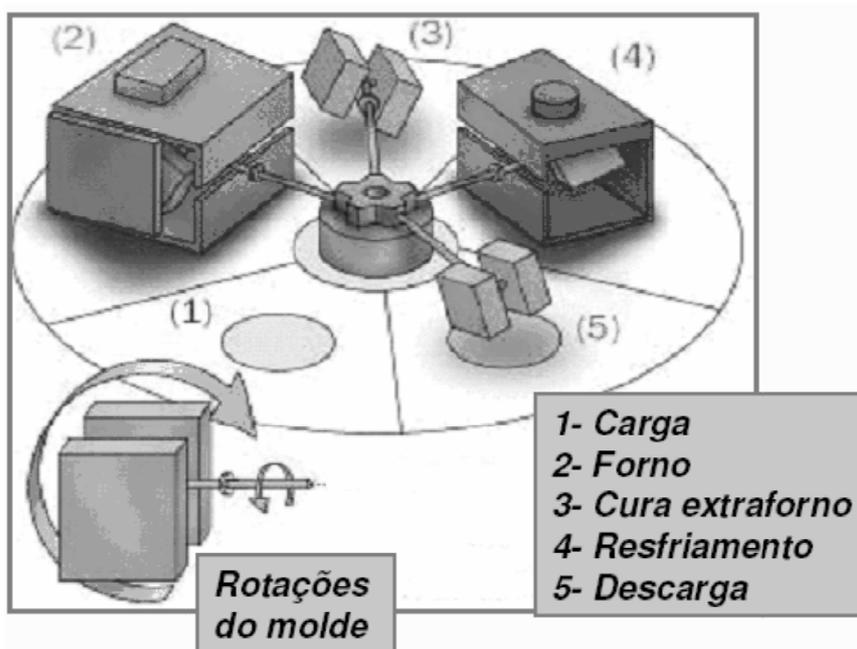


Figura 1 - Descrição do processo de Rotomoldagem com rotação biaxial, tipo carrossel [35].

No processamento por rotomoldagem, devem ser observados os seguintes parâmetros de fabricação para o polietileno ^{37, 38, 39}:

- Ciclo de temperatura, tempo e velocidade de rotação;
- Contração da amostra no molde;

- Granulometria dos materiais: É geralmente aceito que as partículas micronizadas devem apresentar um diâmetro nominal entre 150 e 500 μm ;

- Propriedades do material: densidade, índice de fluidez, massa molecular, porosidade, permeabilidade a gases e resistência ao impacto.

3.2.2 Moldagem por Injeção

Os *liners* não removíveis para a produção do cilindro GNV em compósito fabricados por *FW* podem também ser feitos pelo processo de injeção. Na moldagem do *liner* por injeção, existem duas formas para o desenvolvimento dos protótipos:

- a) injeção do *liner* polimérico como uma peça única em um molde;
- b) injeção dos domos do *liner* em moldes separados, extrusão da parte lateral e soldagem do domo à parte lateral, formando então uma peça única.

A primeira forma apresenta um melhor controle dimensional, porém é um processo caro, pois requer uma injetora com elevada força de fechamento. A segunda forma é a mais utilizada ⁵, porém requer um número de processos maior, podendo acarretar em um maior custo para o desenvolvimento, especialmente para protótipos. Em função das condições de custo e processamento, principalmente, esta alternativa não foi adotada, preferindo-se utilizar o processo de rotomoldagem para a execução da pesquisa.

3.3 CILINDROS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os cilindros para o armazenamento de GNV são tradicionalmente construídos de materiais isotrópicos, como aço e alumínio, porém podem também ser feitos de compósitos poliméricos ^{40, 41, 42}.

Os compósitos apresentam diversas vantagens em relação aos materiais convencionais, as quais vão ao encontro das necessidades de vários setores da indústria. A seleção adequada do reforço, da matriz e das condições da interface, interfase e adesão fibra/matriz podem levar o material a uma combinação de resistência mecânica específica e rigidez específica bastante superior aos apresentados pelos materiais tradicionais ⁴³.

Estima-se que mais de 3/4 dos compósitos poliméricos utilizados no mundo são fabricados com matriz termorrígida, que são aquelas que formam ligações cruzadas durante o processo de cura. O desenvolvimento de produtos com este material deve considerar as características micro e macromecânicas ⁴⁴.

3.4 PROCESSAMENTO DO CILINDRO EM COMPÓSITO

Compósitos estruturais com matriz polimérica podem ser processados utilizando, principalmente, as seguintes técnicas: moldagem manual (*hand lay-up*), por aspersão (*spray-up*), vácuo (*vacuum bag*), com autoclave, por compressão, por transferência de resina (*resin transfer moulding*), além de pultrusão (*pultrusion*) e enrolamento filamentar (*filament winding*) ^{45, 46}. A Figura 2 apresenta o fluxo do processo por *filament winding* (*FW*) que será utilizado para o processamento do cilindro ^{45, 47}.

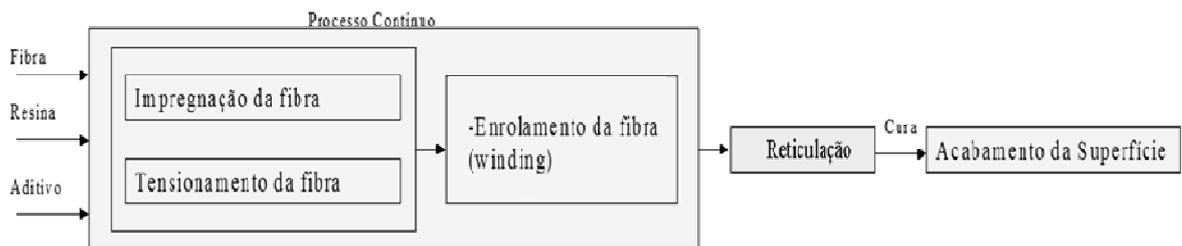


Figura 2 - Descrição do processo de *Filament Winding* (adaptado de [45]).

Comparando com as demais técnicas de fabricação de compósitos estruturais, o processo de *FW* tem baixo custo de produção, elevada produtividade e consistência nas propriedades finais do material obtido, devido ao nível de automação, à velocidade de operação, à pouca perda de material, e à possibilidade de se obter características quase isotrópicas do material ^{48, 49}.

Na Figura 3, apresenta-se um exemplo do equipamento de *FW* para produção de cilindros em compósitos (Figura 3(a)) e o detalhe do sistema do banho para a impregnação da resina nos feixes de fibra (Figura 3(b)), que ocorre em uma plataforma que se desloca a uma velocidade conhecida, cuja relação com a velocidade angular de rotação do mandril determina a orientação das fibras. O reforço é mantido sob tensão durante o bobinamento, produzindo uma pressão de compactação nas camadas depositadas de reforço, consolidando o compósito ⁴⁶.

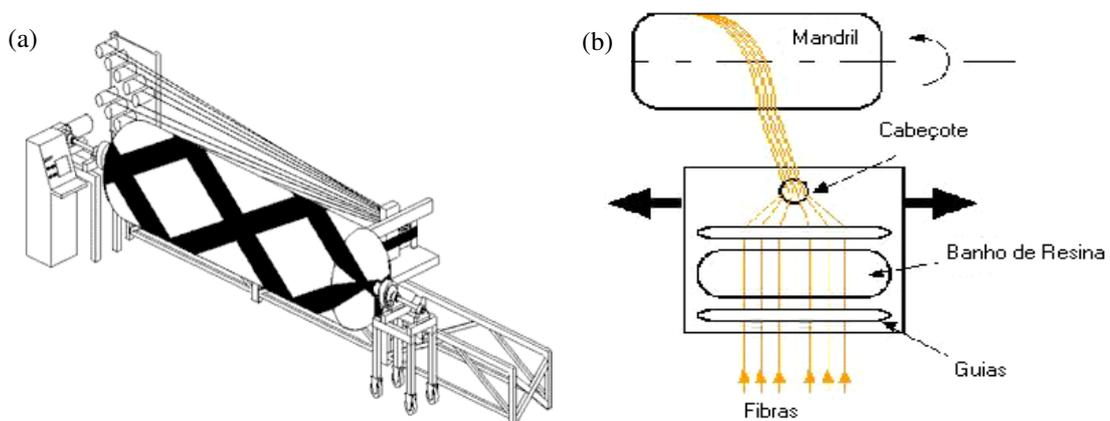


Figura 3 - Processo de *filament winding* para cilindros: (a) Visão geral do equipamento, (b) Detalhe esquemático da impregnação dos feixes de fibra (adaptado de [48,49]).

Os parâmetros de processo são definidos de forma a desenvolver um cilindro adequado e em condições de atender às necessidades da aplicação. Os principais parâmetros de fabricação que devem ser controlados são temperatura externa ou taxa de aquecimento do processo, tensão na fibra e velocidade de enrolamento ⁴⁵. A fabricação de cilindros em compósitos poliméricos consiste de três estágios:

- a) desenho, seleção de material, geometria e orientação das fibras;
- b) tipo de enrolamento da fibra;
- c) seleção e controle dos parâmetros de fabricação.

Os modelos analíticos descrevem o comportamento dos compósitos durante a fabricação e a cura, apresentando o comportamento das variáveis de processo, com relação às características térmicas, químicas e mecânicas do cilindro ⁵⁰.

O modelo analítico apresentado na Figura 4 é o formulado por Lee e Springer. O modelo considera as seguintes condições: a) enrolamento da fibra a uma tensão inicial (F_0), b) movimento transversal do cabeçote à velocidade (V_c), paralela ao eixo do mandril, c) velocidade angular (ω), d) orientação da fibra (ϕ), e) propriedades dos materiais em cada camada constante, podendo variar de camada a camada, f) mesmo comprimento do mandril e do cilindro (L), g) pressão atuante na superfície (P_0), h) tensão da fibra no sentido circunferencial ($\sigma_{\theta\theta}^{(k+1)}$). O enrolamento filamentar pode ocorrer à temperatura ambiente ou a uma temperatura controlada acima da ambiente. Após a fabricação, o cilindro pode ser aquecido em um forno para a cura e/ou pós-cura ⁴⁵.

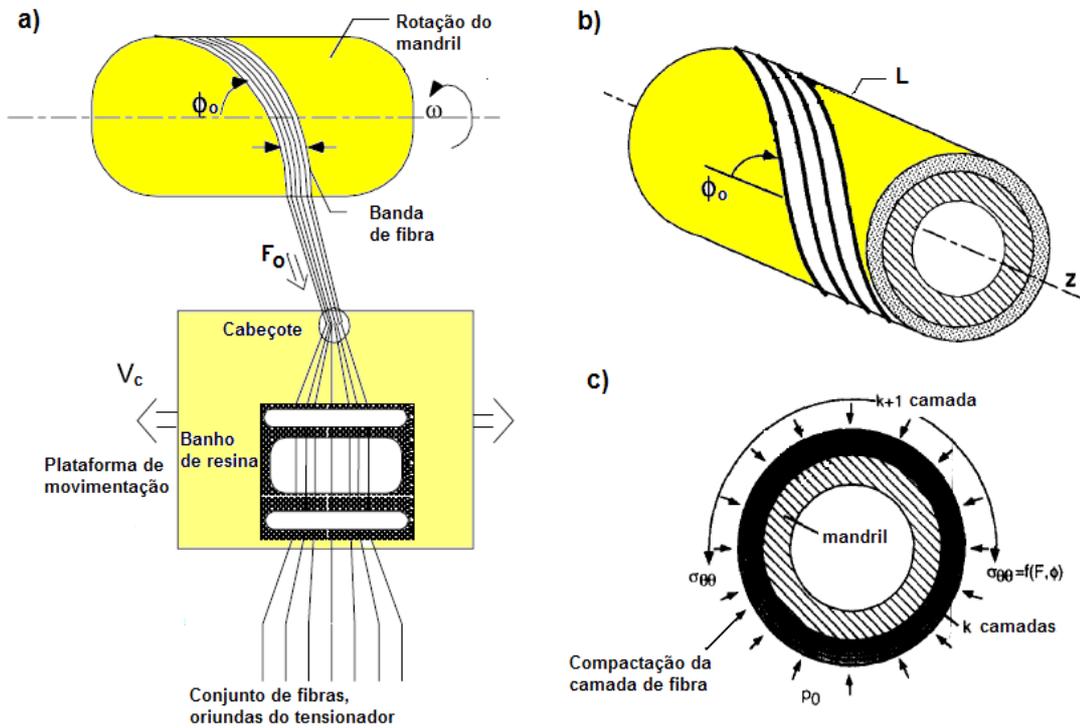


Figura 4 – (a) Parâmetros do processo de FW, (b) Descrição do mandril, (c) Análise das camadas do cilindro (adaptado de [45]).

O ângulo de enrolamento é um parâmetro importante para o projeto do cilindro e para a estrutura do laminado. As propriedades mecânicas do compósito variam com o ângulo de enrolamento. A Figura 5 apresenta os tipos de ângulo de enrolamento para um cilindro ⁵¹.

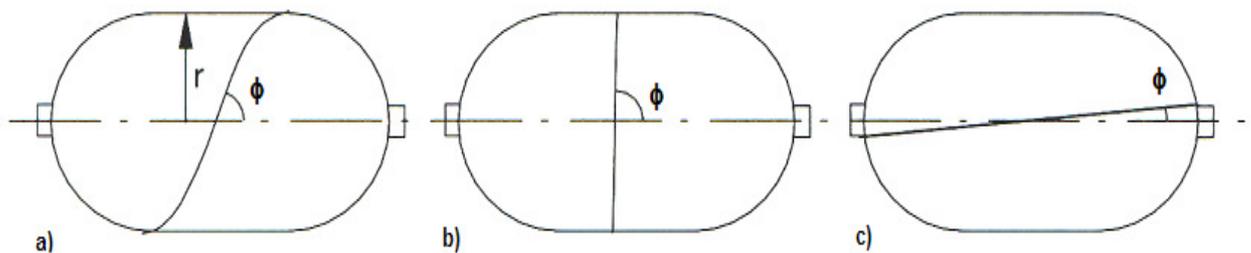


Figura 5 – Tipos de ângulos de enrolamento: a) Helicoidal, b) Circunferencial (*hoop*) e c) Polar [1,45].

O número de eixos da máquina é que dará os graus de liberdade (translações e rotações) necessários para o desenvolvimento do processo. A Figura 6 apresenta um esquema de um equipamento automatizado com até seis graus de liberdade (três ortogonais e três rotacionais)^{45, 48}.

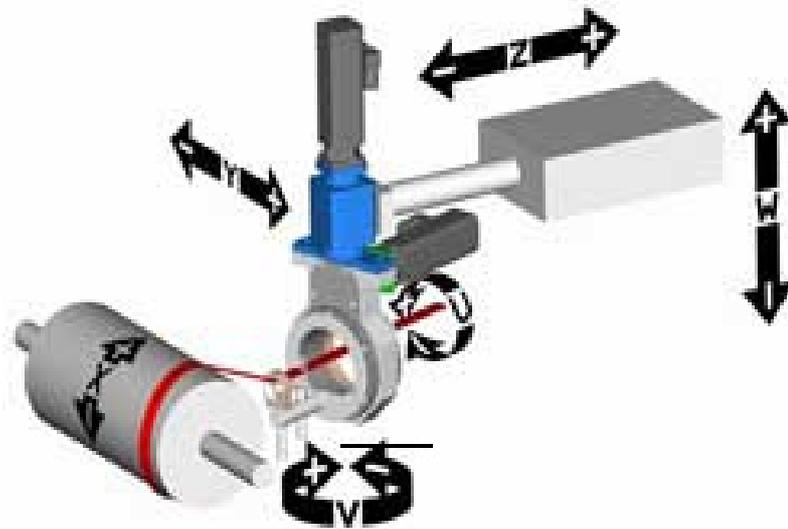


Figura 6 - Número possível de graus de liberdade (adaptado de [48]).

O mandril pode ser fabricado de material metálico, plástico ou cerâmico, e podem ser removíveis ou não ⁵². Os tipos de materiais para a fabricação do mandril são: a) metálicos: aço, alumínio; b) plásticos: nylon, HDPE; c) areia; d) sais eutéticos; e) mandril plástico inflável. Quando não são removidos permanecem na peça, exercendo a função de *liner*.

3.5 APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS EM VASOS DE PRESSÃO

Os cilindros serão constituídos de compósitos poliméricos, materiais formados a partir de uma ou mais fase descontínua, chamada reforço, inserida em uma fase contínua de matriz polimérica.

Os compósitos são muitas vezes anisotrópicos, o que aumenta bastante o nível de complexidade do projeto de componentes. Porém, esta anisotropia possibilita trabalhar as propriedades do material de acordo com as necessidades específicas de cada situação de projeto, juntamente com as propriedades e características geométricas e funcionais da peça, reforçando seletivamente a

estrutura nas direções mais solicitadas através da mudança da orientação do reforço, obtendo assim o desempenho desejado.

O uso de diferentes tipos de compósitos poliméricos, em diversas aplicações, apresenta características bem diversas entre si, e depende de fatores, tais como desempenho estrutural, custo, processo e tipos de materiais. As propriedades mecânicas finais dos compósitos são influenciadas não só pelo tipo de fibra, mas também pela atividade química superficial da mesma, isto é, os grupos químicos superficiais presentes, ou pela sua topografia superficial. Os reforços para compósitos poliméricos podem se apresentar na forma de fibras contínuas, mantas, tecidos, estruturas multidirecionais, fibras picadas e na forma de partículas. Para a aplicação em estudo, as fibras ou filamentos, mantas e tecidos pré-impregnados ou não são os elementos de reforço dos compósitos estruturais que suportam carregamento mecânico no cilindro GNV ¹.

Na fabricação de compósitos, a escolha da fibra é baseada nos requisitos de projeto do produto final. As principais fibras utilizadas são ^{1, 53}:

a) Fibras Sintéticas Inorgânicas:

- *cerâmicas*: fibra de vidro, carbeto de silício, alumina e boro.

- *carbono*: os precursores mais comuns são a poliacrilonitrila (PAN), fibras de celulose, pitches de petróleo e alcatrão de hulha.

b) Fibras Sintéticas Orgânicas: poliaramida e polietileno.

c) Fibra Natural: as fibras basálticas apresentam propriedades semelhantes à fibra de vidro no processamento de cilindros por *FW*. Apresenta-se com uma alternativa para a fibra de Vidro e de carbono.

d) Fibras Híbridas: pode-se utilizar como reforço dois ou mais tipos de fibras diferentes simultaneamente, como por exemplo, fibras de carbono e fibras de vidro são bastante utilizadas na fabricação de compósitos.

A comparação que põe em evidência as propriedades de fibras de reforço para compósitos, com outros materiais, é realizada considerando-se a relação entre a resistência e o módulo de elasticidade, divididos pela massa específica. Por esta análise, pode-se observar que as fibras de carbono se destacam, tanto em relação ao módulo específico, quanto à resistência específica, em relação aos metais e aos demais materiais.

A matriz nos compósitos desempenha três funções muito importantes. Primeiro, liga as fibras, sendo o meio pelo qual uma tensão externa aplicada é transmitida e distribuída às fibras. Só uma proporção muito pequena da carga aplicada é absorvida pela matriz. A segunda função da matriz é proteger as fibras individuais de danos de superfície provocados por abrasão mecânica ou ambientes agressivos. Tais interações podem introduzir falhas de superfície capazes de formar fissuras que podem conduzir à ruptura com baixos níveis de tensão de tração. Finalmente, a matriz separa as fibras e, em virtude de sua relativa plasticidade, previne a propagação de fraturas frágeis de fibra para fibra que poderiam resultar em ruptura catastrófica. A matriz serve como uma barreira para propagação de fissuras, embora uma fratura completa não vai ocorrer até que um número grande de fibras adjacentes tenha falhado, e tenha formado um agrupamento de falhas de tamanho crítico ⁷.

Para o estudo de compósitos estruturais para cilindros, são apresentadas a seguir as principais resinas poliméricas ^{1, 45}:

- a) Matrizes Termoplásticas: embora os polímeros termorrígidos sejam responsáveis pela maior demanda de matrizes para compósitos estruturais, os termoplásticos têm se mantido como uma alternativa de aplicação em estruturas, devido à sua maior tenacidade à fratura, maior resistência ao impacto e maior tolerância a danos em relação aos termorrígidos.
- b) Matrizes Termorrígidas: os polímeros termorrígidos são mais utilizados em materiais compósitos estruturais por apresentar vantagens, como: alta

estabilidade térmica, elevada rigidez, alta estabilidade dimensional, boas propriedades de isolamento térmico e elétrico, resistência à fluência e à deformação sob carregamento. Os principais tipos de resinas poliméricas termorrígidas são:

- *Resina Poliéster Insaturada*: as resinas de poliéster insaturados são muito utilizadas graças ao seu baixo custo, fácil manuseio e bom balanço de propriedades mecânicas, elétricas e químicas. A propriedade de curar à temperatura ambiente e o seu processamento no estado líquido possibilitam uma larga aplicação.

- *Resina Epóxi*: são resinas de alto desempenho usadas em aplicações aeroespaciais, como em vasos de pressão, que contêm pelo menos dois grupos epóxi terminais, conhecidos também como grupos oxirano ou etoxilina, por molécula. Podem ser processadas à frio, sem pressão, ou à quente. Adições inertes, plastificantes e expansores proporcionam uma vasta gama de propriedades, desde materiais muito flexíveis a sólidos rígidos. Um aspecto importante é que, durante a cura do material, ele praticamente não apresenta retração, sendo uma de suas principais vantagens. A estequiometria da mistura epóxi/endurecedor é fundamental na definição das propriedades a serem obtidas no material compósito. Para se obter propriedades otimizadas, não deve haver nenhum grupo epóxi ou agente de cura que não reagiu, após o final do processo de cura. A relação epóxi/endurecedor afeta, após a cura, a transição vítrea, o módulo de elasticidade, e a resistência mecânica. A matriz normalmente utilizada para a fabricação do compósito é a formulada com resina epóxi DGEBA (diglicidil-éter de bisfenol A), e endurecedor à base de anidrido (ftálico) e acelerador à base de amina (benzildimetilamina), na proporção de 100:100:0,5 partes em peso⁵⁴.

- *Resina Fenólica*: é uma resina relativamente antiga (*baquelite*) de baixo custo e com boas propriedades, como por exemplo, a resistência ao fogo.

A síntese desta resina é realizada pela reação de condensação entre o formaldeído e o fenol.

A cura de resinas termorrígidas é um processo exotérmico de polimerização e, durante este processo, ocorre um aumento no peso molecular médio do polímero. Os polímeros na cura desenvolvem uma rede interconectada tridimensional molecular com ligações cruzadas. Também pode ser definida como o processo que conduz à mudança de propriedades de uma resina por meio de uma reação química, que determina as propriedades físico-químicas finais do polímero ¹.

Ao receber uma resina que será utilizada na produção do compósito, é recomendável a realização de controles analíticos ou o recebimento de laudo analítico emitido pelo fabricante. Os controles de qualidade usuais são: viscosidade, tempo de gel, coloração, porcentagem de sólidos, índice de acidez, índice de hidroxila, reatividade, entre outras. A resina pode ser analisada, definindo-se assim, os seguintes parâmetros ^{1, 55}:

- Tempo de gel: tempo que transcorre desde que se adiciona o último dos componentes do sistema catalítico à resina, até o momento em que esta alcança o estado de gel;
- Pico exotérmico: temperatura máxima alcançada pela resina durante o processo de polimerização (calor de reação);
- Intervalo de tempo de gel: tempo decorrido entre a gelatinização da resina e o pico exotérmico.

O uso de compósitos nas indústrias automobilística, aeronáutica e aeroespacial forçou os requisitos de qualidade e desempenho a atingirem níveis mais elevados e mais rígidos. Começou-se então a usar os pré-impregnados, que

são constituídos de uma mistura ou composição de fibras de reforço impregnadas com um determinado polímero, principalmente termorrígido formulado, em uma determinada fração mássica. As duas matérias-primas básicas para a produção de pré-impregnados são a matriz polimérica e a fibra de reforço, na forma de tecidos ou fitas unidirecionais, formando uma lâmina única ⁴¹. A reação de cura da matriz polimérica só acontece após o reforço ter sido colocado, quando então a peça é aquecida para permitir a reação de reticulação da resina.

3.5.1 Cilindros de GNV

A Portaria do INMETRO nº 74/2001 (ISO 11439) estabelece os requisitos mínimos para a produção de cilindros leves, recarregáveis para o armazenamento de Gás Natural Veicular sob alta pressão como combustível automotivo, fixados a bordo de veículos ¹⁵. Os cilindros referenciados pela portaria são classificados da seguinte forma:

- GNV 1: Cilindros de material metálico, tradicionalmente utilizados em veículos automotivos;
- GNV 2: Cilindros com selante metálico, revestidos de forma anelar, na sua seção cilíndrica, com filamentos contínuos impregnados de resina, bobinados helicoidalmente e circunferencialmente;
- GNV 3: Cilindros com selante metálico, revestidos em toda sua superfície, com filamentos contínuos impregnados de resina, bobinados helicoidalmente e circunferencialmente;
- GNV 4: Cilindros fabricados à base de filamentos contínuos impregnados de resina com *liner* (selante) não-metálico, inteiramente de compósito ⁵⁶. A Figura 7 apresenta a representação de um cilindro GNV tipo 4, descrevendo a sua estrutura característica.

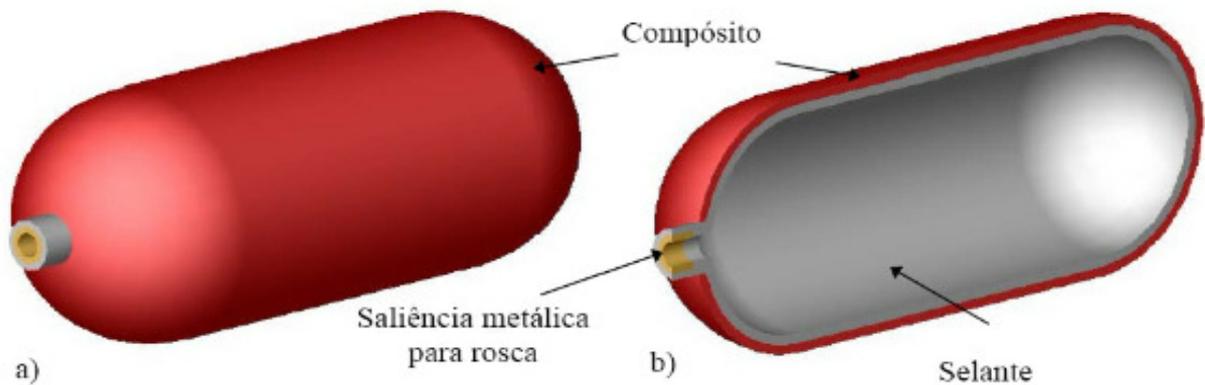


Figura 7 - Cilindro GNV 4: a) Vista isométrica e b) Vista em corte longitudinal (adaptado de [2]).

A Figura 8 representa o detalhe ilustrativo na região do bocal (selante) do cilindro GNV 4 apresentando um tipo de material para o bocal, a zona de interface do bocal com o *liner* e um exemplo de um revestimento híbrido para o compósito de um cilindro GNV.

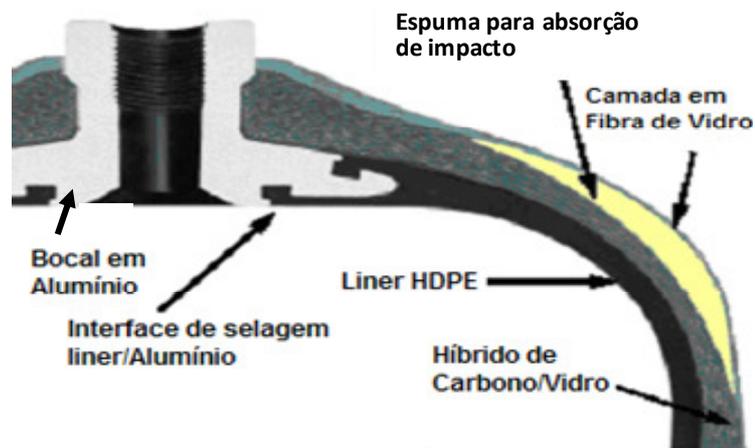


Figura 8 - Cilindro GNV 4- Detalhe do corte longitudinal (adaptado de [5]).

As pressões de trabalho dos cilindros GNV são determinadas de acordo com as suas dimensões, pesos e capacidades e podem variar de 207 a 250 bar⁵.

3.5.2 Avaliação e Ensaio de *Liner* Polimérico

3.5.2.1 Principais normas para ensaios do *liner* do cilindro GNV 4

A seguir são descritas as principais normas para ensaios:

- ISO 11439/01: Cilindros de alta pressão para armazenamento de GNV como combustível para veículos automotivos;
- ASTM D 3418/99: Análise de polímeros por calorimetria diferencial de varredura;
- ASTM D 638/00: Ensaio de tração;
- ASTM D 790/00: Ensaio de flexão em três pontos;
- ASTM D 256/00: Ensaio de impacto Izod;
- ASTM D 1238/03: Determinação do índice de fluidez (IF);
- ASTM D 792/00-3: Determinação da densidade do material do *liner*;
- NBR 13973 (ISO 3628): Transporte e armazenagem de gás metano veicular (GMV) em alta pressão – Cilindro em plástico reforçado com selante não-metálico – Projeto, fabricação e inspeção.

A NBR 13973 estabelece que a tensão de escoamento e a tensão máxima são determinadas a -50°C. Os ensaios devem comprovar as propriedades dúcteis do selante plástico a -50°C; a temperatura de amolecimento deve ser de no mínimo 90°C e a temperatura de fusão de no mínimo 100°C.

A modelagem correta da curva de tensão-deformação elástico-plástica para o *liner* do cilindro deve ser conhecida. Uma análise de tensão deve ser executada para legitimar o dimensionamento mínimo das espessuras das paredes. Isto inclui a determinação das tensões tangencial e longitudinal do *liner* utilizado ¹⁵.

O cálculo das tensões deve conter um método de cálculo com capacidade de análise de utilização para materiais não-lineares (análise por elementos finitos ou outro para finalidades específicas) ^{9, 15}.

3.5.2.2 Permeabilidade do *liner* ao gás

Foi verificado que o material termoplástico PE é um dos melhores materiais para o *liner*, porque apresenta uma baixa taxa de permeabilidade ao gás e reduz o processo de fadiga apresentado pelos materiais metálicos (aço e alumínio) ^{57, 58}. A norma ISO 15869 estabelece uma taxa de permeabilidade de até 1,0 cc/hr/L para o polietileno.

3.5.3 Avaliação e Ensaio de Cilindros GNV

Os cilindros de compósito polimérico GNV 4 apresentam excelente resistência à corrosão, a pressões e temperaturas elevadas, e ótimas propriedades mecânicas. As principais normas utilizadas para o cilindro GNV 4 são:

- ABNT NBR 13973 (ISO 3628): Transporte e armazenagem de gás metano veicular em alta pressão - Cilindro em plástico reforçado com selante não-metálico - Projeto, fabricação e inspeção;
- ASTM D 2344: Teste para determinar a resistência ao cisalhamento interlaminar aparente de compósitos reforçados com fibras paralelas;

- ISO 11623: Transporte de cilindros de gases – Inspeção e testes periódicos;
- CGA C-1-1996: Método para testes hidrostáticos em cilindros sob pressão.

Estes ensaios visam fixar as condições mínimas exigidas para inspeção e verificação da integridade de cilindros de gases para serviços diversos e definem a aptidão e a validação dos cilindros para o uso em veículos ⁴³. A portaria 74 não fornece fórmulas de projeto para fabricação de cilindros GNV 4, nem lista tensões ou deformações admissíveis, mas exige adequação do projeto através de cálculo apropriado e demonstrado por ensaios, de forma que o cilindro seja capaz de atender às especificações de projeto, materiais, produção, através de ensaios de lote.

3.6 ANÁLISE ESTRUTURAL

3.6.1 Análise Micromecânica da Lâmina

Uma das características desta análise é permitir o cálculo das propriedades elásticas do compósito polimérico a partir das propriedades elásticas de seus constituintes, desde que as frações volumétricas dos seus componentes sejam conhecidas. As propriedades dos materiais são características mecânicas essenciais para a análise de tensões em projeto de componentes estruturais utilizados em compósitos poliméricos.

As propriedades mais importantes para os compósitos poliméricos são: fração volumétrica, densidade, teor de vazios, módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica e comportamento higrotérmico da lâmina (*layer* ou *ply*) ^{1, 44, 59}.

Através destas propriedades é possível relacionar as tensões mecânicas e as deformações que ocorrem no material compósito¹.

3.6.2 Análise Macromecânica da Lâmina

3.6.2.1 Lei de *Hooke* para diferentes tipos de materiais ^{44, 59}:

A lei fundamental da Mecânica para os sólidos deformáveis é a lei de *Hooke*. Em função do seu comportamento de tensão-deformação, os materiais podem ser classificados da seguinte forma:

- a) Material Isotrópico: apresenta propriedades uniformes em todas as direções independente do sistema de coordenadas que se utilize. As propriedades elásticas dos materiais isotrópicos são definidas a partir de duas constantes independentes e não variam com a direção da solicitação mecânica.
- b) Material Isotrópico transversalmente: considera um plano de material isotrópico em um corpo ortotrópico. É um material que possui cinco constantes elásticas independentes.
- c) Material Ortotrópico: apresenta dois planos perpendiculares de simetria para as propriedades elásticas com nove constantes elásticas independentes na matriz de rigidez.
- d) Material Anisotrópico: apresenta propriedades diferentes em cada eixo de direção. Em compósitos, tanto a resistência mecânica como a rigidez podem ser alteradas em função do tipo de material, da orientação do

ângulo do reforço e das proporções dos seus constituintes na estrutura. Este material possui 21 constantes elásticas independentes.

3.6.2.2 Lei de Hooke para lâmina unidirecional em três dimensões (3D)

A Figura 9 apresenta a estrutura tridimensional para materiais compósitos, descrita como um sistema de eixos ortogonais, onde as propriedades mecânicas são definidas.

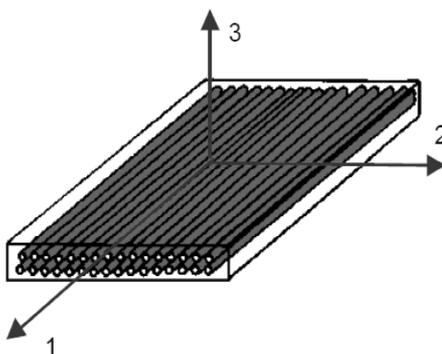


Figura 9 - Sistema de eixos ortogonais global em uma lâmina unidirecional do compósito.

O comportamento linear elástico da lâmina do compósito polimérico, ou seja, a relação tensão-deformação dada pela matriz de rigidez dentro do sistema ortotrópico (3D), pode ser descrito segundo a Equação (2):

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{13} \\ \gamma_{12} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/E_1 & -\nu_{21}/E_2 & -\nu_{31}/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{12}/E_1 & 1/E_2 & -\nu_{32}/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{13}/E_1 & -\nu_{23}/E_2 & 1/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/G_{23} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{13} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{12} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_{23} \\ \tau_{13} \\ \tau_{12} \end{Bmatrix} \quad (2)$$

onde as constantes elásticas de engenharia expressas em notação compacta são: ϵ_i = deformações normais na direção i ; γ_{ij} = deformações angulares no plano ij ; σ_i = tensões normais na direção i ; τ_{ij} = tensões de cisalhamento no plano ij ; ν_{ij} = coeficiente de Poisson (deformação na direção j , devido à sollicitação n na direção i); E_i = módulo de elasticidade (ou de Young) na direção i ; G_{ij} = módulo de cisalhamento no plano ij .

Através das informações do comportamento da lâmina do compósito, pode-se calcular as propriedades do material em função do ângulo de enrolamento da fibra utilizada como reforço, ou seja, de acordo com a direção da fibra em relação ao eixo x da lâmina, por exemplo¹.

3.6.2.3 Lei de Hooke para lâmina em duas dimensões (2D) com uma direção qualquer (*angle-ply*)

Normalmente o laminado não consiste de somente uma lâmina com direção única por apresentar propriedades inadequadas na direção transversal. Para a análise macromecânica da camada, é necessário definir um sistema de eixos global (x, y, z) e expressar as constantes elásticas de engenharia de cada camada. É representada como uma camada sobre a qual estão definidos os eixos de ortotropia local (1, 2, 3). Para o dimensionamento, considera-se a camada como tendo espessura muito fina, e considera-se que não há carregamento fora do plano x - y . A Figura 10 apresenta o plano global de referência e o plano local de cada camada que representa a direção do ângulo (Φ) de orientação da fibra no compósito⁴⁴.

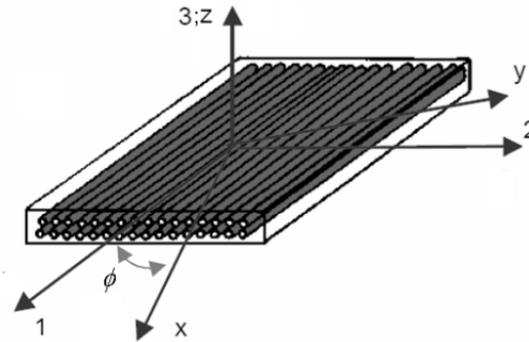


Figura 10 - Sistema de eixos ortogonais global e local em uma lâmina unidirecional.

As constantes elásticas de engenharia para uma lâmina angular (angulada - *angle ply*) são apresentadas na Equação (3) de tensão-deformação (2D), gerada pela rotação da equação ortotrópica, descrita a seguir:

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/E_x & -\nu_{xy}/E_x & -m_x/E_1 \\ -\nu_{xy}/E_x & 1/E_y & -m_y/E_1 \\ -m_x/E_1 & -m_y/E_1 & 1/G_{xy} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} \quad (3)$$

O termo de acoplamento adimensional m_x relaciona a tensão normal na direção x (σ_x) da lâmina com a deformação de cisalhamento (γ_{xy}); e m_y relaciona a tensão normal (σ_y) com a deformação de cisalhamento (γ_{xy}). A variação do comportamento das seis constantes elásticas de engenharia pode ser mostrada em função do ângulo de enrolamento do cilindro em compósito, conforme apresentado na Figura 10.

3.6.3 Análise Macromecânica do Laminado

3.6.3.1 Determinação da Seqüência de Empilhamento do Laminado (*stacking sequence*)

A seqüência de empilhamento das camadas que define o laminado é uma etapa de desenvolvimento do cilindro a ser estudada. Dependendo da distribuição da seqüência em relação ao plano médio da espessura do laminado, define-se o tipo de simetria do laminado (simétrico ou assimétrico). O laminado simétrico possui a mesma seqüência de camadas depositadas abaixo do plano médio da espessura e acima deste plano. Já para o laminado assimétrico, a seqüência de empilhamento é arbitrária, e este não possui um plano médio de simetria.

Os compósitos laminados podem ainda ser balanceados e não balanceados em relação ao eixo central de simetria ^{1, 44, 59}. Os laminados balanceados possuem para cada lâmina $+\phi$, uma lâmina idêntica $-\phi$, correspondente, que não precisa ser adjacente, mas de mesmo material, exceto para as lâminas de 0° e de 90° ⁴⁴.

3.6.3.2 Relação entre a tensão e a deformação do laminado

A teoria clássica de laminados permite a estimativa das propriedades dos compósitos fornecendo resultados próximos de suas características reais. Esta teoria estabelece que:

- o material é ortotrópico e apresenta homogeneidade na sua composição;
- as lâminas não apresentam deslocamento relativo entre elas e considera-se o estado plano de tensões em cada lâmina;
- as propriedades da lâmina dependem da sua orientação em relação à lâmina subsequente.

A análise macromecânica do laminado permite definir as cargas em cada camada para uma determinada seqüência de empilhamento, tipo de compósito, número de lâminas e ângulo de enrolamento.

3.7 SIMULAÇÃO DO CILINDRO EM COMPÓSITO

Os métodos numéricos consistem na subdivisão da estrutura a ser analisada em pequenos elementos discretos que são conectados uns aos outros formando a estrutura global para o compósito laminado do cilindro.

3.7.1 Desenho do Compósito Laminado

Para efeito de dimensionamento estrutural, o *liner* polimérico será considerado como uma lâmina do cilindro de compósito polimérico, sendo observadas as características micro e macromecânicas do polímero estudado.

O comportamento elástico de um compósito é definido de forma que atenda às suas propriedades. Desta forma, o cilindro em compósito deve ser analisado inicialmente através de uma análise da lâmina e do laminado para atender às condições requeridas de solicitação submetida pela pressão utilizada no componente.

3.7.2 Critério de Falha dos Laminados

O estudo de falhas nos compósitos pode ser abordado segundo a micro ou a macromecânica. Normalmente adotam-se os conceitos de critérios de falha, baseados na abordagem macromecânica. Neste caso, têm-se falhas na direção das fibras, falhas na direção perpendicular a esta e delaminação, mas não são consideradas falhas separadamente nas fibras e matriz.

Existem diversos critérios de resistência, cada um específico para determinado material, sendo que os mais conhecidos são: *Rankine*, *Tresca*, *von Mises*, *Mohr-Coulomb*, *Hill*, *Tsai*, *Tsai-Hill*, *Tsai-Wu*, *Norris*, *Marin*, *Gol'denblat* e *Kopnov e Hoffman* ⁵⁹. De acordo com estas teorias, estabelece-se uma função matemática, sendo o valor unitário o limite de falha. Para valores inferiores à unidade, indica-se que o material não falhou e para valores superiores a um, indica-se que houve falha do material. Estes critérios estabelecem métodos de análise da falha dos laminados e do *liner*.

Com a finalidade de prever possíveis sobrecargas da estrutura, cargas menores não previstas, diferenças nas condições ambientais, simplificações e suposições nos cálculos, bem como incertezas nas propriedades do material, fatores de segurança são normalmente aplicados quando projeta-se com compósitos. Isto é também válido para materiais isotrópicos convencionais, sendo que a diferença no caso de compósitos é que a variação das propriedades do material como resultado do processamento pode ser muito maior do que nos materiais convencionais e que o modo de falha não é completamente previsível. Apesar do senso comum de que tais fatores de segurança são necessários, não existe uma padronização geral na sua determinação.

3.7.3 Análise e Simulação do Cilindro por Elementos Finitos

Uma maneira abrangente de tratar os problemas estruturais consiste no uso de métodos numéricos de análise, por exemplo, o Método de Elementos Finitos (*FE*). Normalmente, esses métodos estão implementados em programas computacionais comerciais (*ABAQUS*, *ANSYS*, *NASTRAN*, *LS-DYNA*) que possuem uma boa interface gráfica com o usuário. Esses programas permitem a determinação do comportamento estático e dinâmico de componentes, o cálculo da capacidade de absorção de energia frente a carregamentos de impacto, a análise de falhas, e a otimização estrutural ^{3,9}.

A peça é projetada em um sistema CAD comercial (CADWIND, COMPOSITE DESIGN). A grande vantagem de tal implementação é o alto grau de flexibilidade para a criação de superfícies complexas, uma vez que toda a potencialidade do software CAD pode ser diretamente acessada para cálculo dos dados de processo e de fabricação (CAM) ³. Duas etapas devem ser executadas nesta implementação:

- a) a descrição matemática da superfície deve ser acessada pelo aplicativo do processo;
- b) o sistema CAD deve permitir a representação gráfica e a simulação dos dados do processo.

Para a simulação e projeto dos cilindros poliméricos estudados estão sendo utilizados os seguintes softwares:

- a) SolidWorks: desenvolvimento/desenho das peças a serem fabricadas.
- b) Promal: análise micro e macromecânica da lâmina e do laminado.
- c) Abaqus: simulação CAE do comportamento do cilindro sobre pressão hidrostática.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é descrito todo o trabalho experimental já realizado, incluindo o estudo das blendas poliméricas, do processo de rotomoldagem e da simulação preliminar de desempenho do cilindro.

4.1 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS DA BLENDA

Os materiais poliméricos utilizados foram: Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), grade DL1002RM copolímero hexeno-1, com índice de fluidez de 3,3 g/10min (190°C/2,16 kg), densidade de 0,939 g/cm³ e tensão de escoamento de 20,5 MPa, com excelente resistência à quebra sob tensão ambiental e resistência ao impacto à baixa temperatura; Polietileno de alta densidade (HDPE), grade GM 9450 F, bimodal, com índice de fluidez de 0,38 g/10 min (190°C/5,00 kg), com uma densidade de 0,952 g/cm³ e tensão de escoamento de 26,0 MPa, que possui distribuição larga de massa molecular. As matérias-primas foram micronizadas criostaticamente em um moinho de disco com peneira de separação: 106, 212, 300, 425, 500 e 600 µm. A mistura da blenda binária foi manual para o protótipo, para todas as amostras, com um tempo de 10 min, utilizando um saco plástico transparente com capacidade de 2 L. A mistura física da blenda binária para o modelo em tamanho real foi realizada em misturador industrial marca Poplast por 12 min.

Na primeira etapa do desenvolvimento do protótipo do *liner* foi modificada a composição das blendas de LLDPE e HDPE, considerando a seguinte nomenclatura:

- LH05=5% de HDPE;
- LH10=10% de HDPE;
- LH20=20% de HDPE;

- LH30=30% de HDPE;

- LH50=50% de HDPE.

Na segunda etapa do protótipo do *liner*, foi escolhida a blenda com as melhores condições de processabilidade e propriedades mecânicas, e foi avaliado seu comportamento em função da espessura da peça. Foram produzidas quatro amostras da blenda para cada uma das seguintes relações de espessuras de parede x massa de material: 4 mm (205 g); 3 mm (160 g); 2 mm (110 g); 1 mm (55 g). Com a melhor blenda da fase em protótipo foram confeccionados os modelos do *liner* em tamanho real.

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DAS BLENIDAS

A extrusão das amostras das blendas foi realizada em uma extrusora de rosca simples (18 mm) marca Ciola/ MEP-18 com duas zonas de aquecimento. As misturas foram peletizadas em picotador automático SEIBT com conversor de frequência ACS 300. A temperatura de fusão das amostras variou de 170°C a 190°C na 1ª e 2ª zona e a temperatura do cabeçote foi de aproximadamente 190°C, conforme o percentual de HDPE utilizado, visando uma maior produtividade e homogeneização da massa fundida. A velocidade da rosca foi selecionada para oferecer uma massa homogênea, sendo esta na ordem de 70 rpm. Os corpos de prova das amostras de blendas foram obtidas em uma injetora marca Thermo Scientific Hooke Minijet II, com pressão de injeção de 200 bar e temperatura do cilindro/molde de 200°C e 60°C, respectivamente.

Para a execução dos ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto, os corpos de prova foram rotomoldados em um molde em forma de cubo, com 150 mm de aresta, e após usinados de acordo com a norma ASTM 638 para cada tipo de ensaio. Foi utilizada uma fresadora para a confecção das amostras das blendas.

4.3 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA BLENDAS POLIMÉRICAS

4.3.1 Granulometria a laser

As Figuras 11 mostram a granulometria dos polietilenos linear de baixa e alta densidade, estudados para o *liner* polimérico após moagem criogênica. A granulometria está dentro do recomendado para o processo de rotomoldagem.

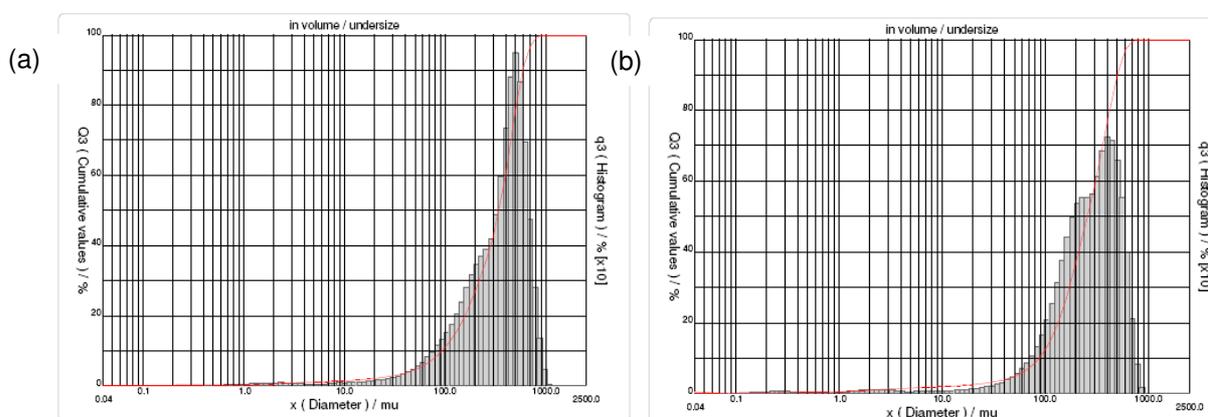


Figura 11 – Análise granulométrica com diâmetro médio de: (a) 343 μm para a resina HDPE, e (b) 278 μm para a resina LLDPE.

A Figura 12 mostra as curvas que representam o aquecimento e resfriamento no molde para cada amostra estudada do protótipo rotomoldado. Foram processados 5 corpos de prova para cada amostra. O intervalo de medição da temperatura foi a cada 2 minutos.

A taxa média de aquecimento do molde foi de $17^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a taxa média de resfriamento do molde foi de $13^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em um intervalo de 25°C a 250°C . A variação média de processamento durante a produção das amostras foi de aproximadamente 10%.

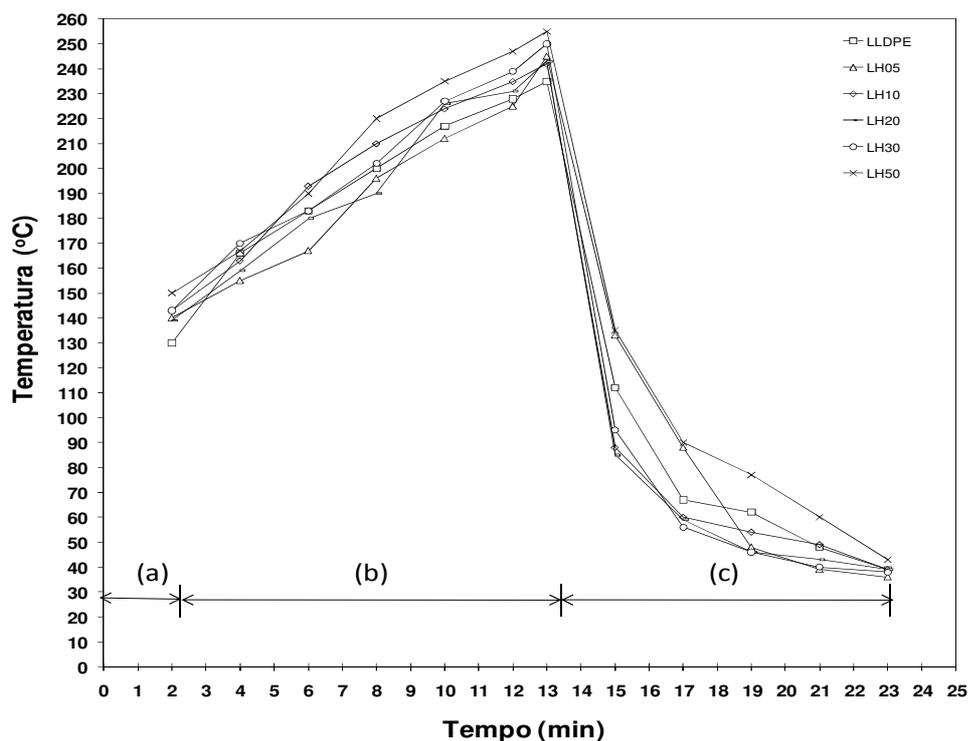


Figura 12 - Curvas de aquecimento/resfriamento no tempo (min) para o processo de rotomoldagem: (a) carregamento, (b) aquecimento e (c) resfriamento.

4.3.2 Caracterização das amostras

4.3.2.1 Medidas de densidade das blendas

A densidade das blendas foi medida em um picnômetro de 51,499 cm³, ISO 3507, marca Brand Duran, de acordo com a ASTM D 792, para as amostras rotomoldadas. Foi utilizada água destilada como solvente.

4.3.2.2 Medidas do índice de fluidez das blendas

O ensaio de índice de fluidez (*IF*) foi realizado no equipamento Plastômetro, marca microtest Haake 4105 B, conforme ASTM D 1238-03. Foi utilizada uma temperatura de 190°C e uma carga de 2,16 kg.

4.3.2.3 Medidas de viscosidade aparente das blendas

A reometria capilar para determinar a viscosidade aparente e as taxas de cisalhamento das blendas foi realizada em um equipamento Kayeness, modelo Galaxy III com capilar L/D 20 à 190°C.

4.3.2.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise de DSC dos polímeros puros e das blendas foi realizado em um equipamento TA Instruments modelo 2010, com acessório de resfriamento, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min para verificar a temperatura de fusão e a cristalinidade. A temperatura foi calibrada pelo início da temperatura de fusão de padrões de indium puro. O ensaio de DSC foi realizado sob atmosfera de nitrogênio, durante as medidas das amostras encapsuladas em painéis de alumínio.

As amostras de PE e suas blendas foram analisadas em oito (08) procedimentos (séries) visando avaliar os múltiplos picos de fusão em função da composição e das condições de cristalização. Para cada experimento, uma nova amostra foi usada para que a curva de fusão-cristalização fosse apresentada de acordo com cada série. As curvas endotérmicas foram sempre as obtidas no segundo aquecimento.

A Tabela 2 resume os resultados do ensaio por DSC para todas as séries. O primeiro procedimento ou série consistiu no aquecimento e resfriamento das amostras sem *annealing* para serem obtidas as curvas exotérmicas e endotérmicas, a cristalização e a variação da temperatura de fusão, utilizadas como referência. A amostra foi mantida por um tempo de 60 min em cada temperatura⁶⁰.

Tabela 2 – Condições do experimento para o fracionamento térmico das blendas.

Série	Tratamento térmico	Observação
1 ^o	-Aquecimento da temperatura inicial (T_{room}) até 160°C; isoterma de 5 min. -Resfriamento até 50°C; isoterma de 3 min.	-Eliminar a história térmica. -Obter a temperatura de cristalização (T_c) e a curva exotérmica.
2 ^o	-Aquecimento de 50°C até 160°C. -Resfriamento até T_a .	-Obter a temperatura de fusão (T_m) e a curva de temperatura endotérmica.
3 ^o	-Aquecimento de 50°C até 145°C; isoterma de 5 min. -Resfriamento até 50°C; isoterma de 3 min.	-Obter a temperatura de cristalização (T_c) e a curva exotérmica.
4 ^o	-Aquecimento de 50°C até 144°C. -Resfriamento até T_a .	-Obter a temperatura de fusão (T_m) e a curva de temperatura endotérmica.
5 ^o	-Aquecimento de 50°C até 143°C; isoterma de 5 min. -Resfriamento até 50°C; isoterma de 3 min.	-Obter a temperatura de cristalização (T_c) e a curva exotérmica.
6 ^o	-Aquecimento de 50°C até 142°C. -Resfriamento até T_a .	-Obter a temperatura de fusão (T_m) e a curva de temperatura endotérmica.
7 ^o	-Aquecimento de 50°C até 141°C; isoterma de 5 min. -Resfriamento até 50°C; isoterma de 3 min.	-Obter a temperatura de cristalização (T_c) e a curva exotérmica.
8 ^o	-Aquecimento de 50°C até 140°C. -Resfriamento até T_a .	-Obter a temperatura de fusão (T_m) e a curva de temperatura endotérmica.

4.3.2.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise de DMA, à baixa temperatura, foi realizada em um equipamento Q800 V7.5 build 127 com varredura de -150°C a 100°C, uma frequência de oscilação de 1Hz, uma rampa de 2°C/min, Duo Cantilever.

4.3.2.6 Espectroscopia infravermelho

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi executada em um espectrômetro Perkins Elmer, modelo Spectrum 1000. Os filmes extrudados foram produzidos com a espessura de aproximadamente 100 µm, em uma prensa hidráulica Carver com aquecimento de 170°C por 2 minutos.

4.3.2.7 Difratometria de raios-x

Os ensaios de difratometria de raios-x foram realizados em um equipamento Siemens tipo D500 para determinar a cristalinidade das blendas. A varredura foi feita entre os ângulos $2\theta = 3$ e 50° , utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Os corpos de prova foram realizados com amostras micronizadas. A determinação da cristalinidade foi feita através da separação do halo amorfo do cristalino.

4.3.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da blenda polimérica rotomoldada foi analisada em um equipamento JEOL, modelo JSM-6060 *Scanning Electron Microscope*. A amostra da blenda foi inicialmente depositada em um substrato de aço e metalizada com ouro para posterior análise. A tensão de aceleração empregada foi de 20 kV e a resolução das imagens foi de 1000x a 2500x.

4.3.2.9 Ensaios mecânicos das blendas poliméricas

Para caracterizar as blendas, foram realizados os seguintes ensaios mecânicos: Ensaio de Tração (ASTM D3038), Flexão (ASTM D790/00), Impacto Izod (ASTM D256) e Pressão hidrostática (ISO 11349).

Os ensaios de tração e de flexão em três pontos foram realizados em uma máquina EMIC DL 2000, célula TRD 26, programa *Tesc 1.1*, máximo 2000 kgf (20kN), com velocidade de 10 mm/min para tração e 15mm/min, span 63 mm para a flexão. O ensaio de impacto Izod foi realizado em uma máquina EMIC com pêndulo de 2,7 J. Foram testados 5 corpos de prova para cada ensaio. Estes ensaios foram realizados no laboratório do CEFETRS.

O ensaio hidrostático para a pressão de ruptura dos *liners* protótipo foi realizado, para 2 corpos de prova de cada amostra da blenda polimérica, para vasos de pressão. O equipamento utilizado foi o Flutrol (150 psi). A célula de carga utilizada foi HBM 50 MPa, com interface *spindler 8*, 60 Hz da HBM para coletar os dados. O *software* de tratamento dos dados utilizado foi o CATMAN 4.0 *Professional*. Os corpos de prova foram pressurizados a uma taxa de 0,1 Mpa/s. A Figura 13 apresenta o equipamento utilizado e a montagem do *liner* protótipo e em tamanho real para o ensaio⁶¹. Este ensaio foi realizado no LAMEF.

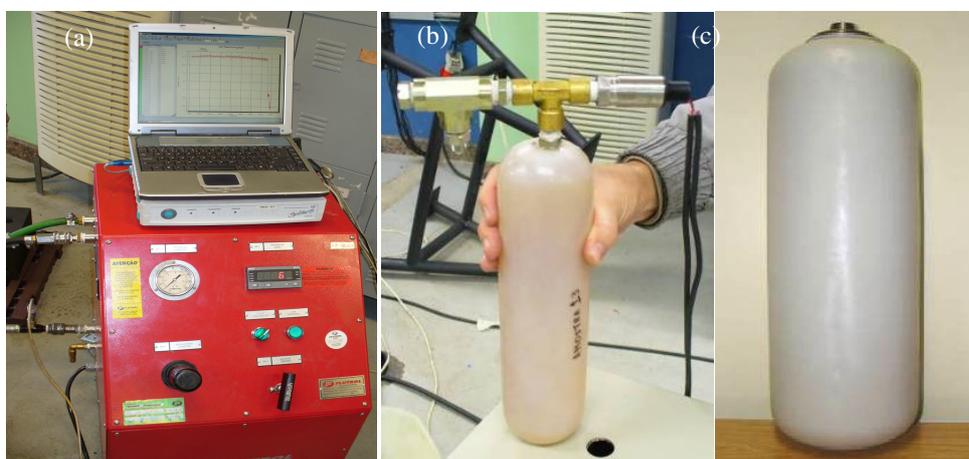


Figura 13 – (a) Equipamento de ensaio de pressão hidrostática, (b) Protótipo do *liner* antes do ensaio (Ø72 x 280 mm) e (c) *Liner* em tamanho real, antes do ensaio (Ø220 x 725 mm).

4.3.3 Determinação da temperatura de transição vítrea por DMA

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por DMA e utilizando a equação de Fox, conforme descrita na Equação (4) ²¹.

$$\frac{1}{T_{g_{AB}}} = \frac{W_A}{T_{g_A}} + \frac{W_B}{T_{g_B}} \quad (4)$$

onde W_a e W_b são os percentuais em massa das blendas analisadas.

4.3.4 Determinação da densidade da blenda polimérica por DSC

O ensaio de DSC, de acordo com a ASTM D3418 foi realizado para avaliar a temperatura de fusão e a cristalinidade do polímero. A densidade da amostra (ρ_s), apresentada na Tabela 8, foi determinada através da Equação (5), relativa ao grau de cristalinidade (X_c) determinado pelo DSC e foi comparada com os resultados determinados pela picnometria. A entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino foi considerada como 218 J/g ⁶².

$$X_c = \frac{1/\rho_s - 1/\rho_a}{1/\rho_c - 1/\rho_a} \times 100\% \quad (5)$$

onde ρ_c e ρ_a são as densidades do polietileno totalmente cristalino (1,000 g/cm³) e totalmente amorfo (0,852 g/cm³), respectivamente ²¹. O grau de cristalinidade de cada blenda foi determinado por DSC, de acordo com a temperatura e entalpia de fusão de cada blenda e foi apresentado na Tabela 8.

4.3.5 Determinação do parâmetro de interação de Flory

Para a aproximação do valor da contribuição entrópica da mistura definida pela lei de Gibbs, foi utilizado o modelo para o tratamento do comportamento das fases das blendas poliméricas definido pelo parâmetro de interação de Flory (χ_{12}), baseado na teoria de Flory-Huggins e modificada por Nishi e Wang, conforme a Equação (6)^{22, 29}:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} = (R/\Delta H_m^o)(V_{mc}/V_{ma})(\omega_a)^2 \cdot \chi_{12} \quad (6)$$

onde, T_m^o é a temperatura de fusão do HDPE determinada por DSC (K), T_m a temperatura de fusão da blenda polimérica (K), R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K), ΔH_m^o a variação da entalpia de fusão do HDPE determinada por DSC (4,36 kJ/mol), V_{mc} o volume molar do polímero cristalino (cm³/mol), V_{ma} o volume molar do polímero amorfo (cm³/mol), ω_a a fração mássica do LLDPE (menor grau de cristalinidade). Os volumes molares foram considerados iguais a 1,0 em razão dos polímeros analisados terem a mesma estrutura molecular, somente variando o grau de ramificação²².

4.3.6 Determinação teórica das pressões, conforme código ASME para vasos de pressão

Para vasos cilíndricos de pequena espessura (parede fina), conforme a norma ASME, Seção VIII Divisão 1, a espessura mínima (e) requerida para o cilindro deve ser calculada pela Equação (7), derivada da expressão da tensão máxima circunferencial no cilindro⁶³.

$$e = \frac{P \times R}{\sigma_e - 0,6 \times P} \quad (7)$$

onde: R é o raio interno (mm), P é a pressão hidrostática (bar) e σ_e é a tensão de escoamento do material polimérico (MPa). Para a tensão de escoamento, foi denominado $\sigma_{e_{inf}}$ ao valor fornecido pelo fabricante e $\sigma_{e_{exp}}$ à tensão medida. De acordo com a norma ASME, Seção VIII Divisão 1, a parede é considerada fina quando $e \leq \frac{1}{2} \times R$.

4.3.7 Determinação da relação de proporcionalidade entre o cilindro em protótipo e o de tamanho real

As Equações (8) e (9) estabelecem a relação entre os valores da pressão de ruptura no ensaio hidrostático (P), a tensão do material e os diâmetros externo e interno medidos nos cilindros protótipo e em tamanho real⁶⁴.

$$P = \sigma_e \times a \quad (8)$$

Onde:

$$a = \frac{(D^2 - d^2)}{(1,3 \times D^2 + 0,4 \times d^2)} \quad (9)$$

e D é o diâmetro externo e d é o diâmetro interno do *liner* (mm).

4.4 DESENVOLVIMENTO DO *LINER* PARA CILINDROS GNV

Para a alternativa do *liner* produzido por injeção foram feitos orçamento deste processo que precisaria ao todo de três equipamentos (injetora, extrusora e soldadora térmica), porém verificou-se que os custos eram bem elevados, mesmo com a terceirização de parte das etapas do processamento. Então, adotou-se a alternativa de fabricação por moldagem rotacional por ser mais econômica e de mais fácil execução especialmente para protótipos. Estabelecendo uma ordem de grandeza econômica, o custo por rotomoldagem, considerando já a fabricação de peças realizadas e contratadas pelo laboratório, ficou em torno de 20 a 25% do custo total pelo método por injeção. A redução dos custos, utilizando-se o método de fabricação adotado, foi bastante significativa.

Há alguns critérios importantes para o projeto de um mandril para *FW*: resistência e estabilidade, peso, capacidade de expansão térmica, capacidade de ser removível, e custo. O mandril utilizado no trabalho foi não removível, utilizado como *liner* no cilindro.

4.4.1 Desenvolvimento do *Liner* Protótipo do Cilindro

Primeiro, foi realizado um esboço do molde para o protótipo no *SolidWorks* (Figura 14). Com o desenho pronto, foi escolhido como matéria-prima o aço SAE 1020, e então, foi realizada a confecção do molde nas dependências da UFRGS.

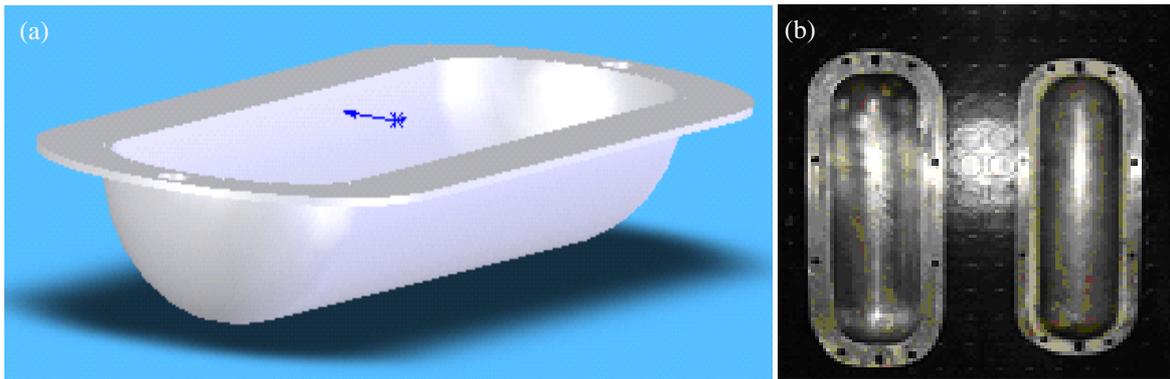


Figura 14 – (a) Desenho do molde para o protótipo ($\varnothing 78 \times 280$ mm); (b) Foto das duas partes do molde do protótipo.

Para a produção do protótipo do *liner* ($\varnothing 78 \times 280$ mm) rotomoldado do cilindro, foi utilizado o equipamento do CEFET-RS (Figura 15). A rotação no eixo primário foi de 11 rpm e no eixo secundário foi de 19,47 rpm.

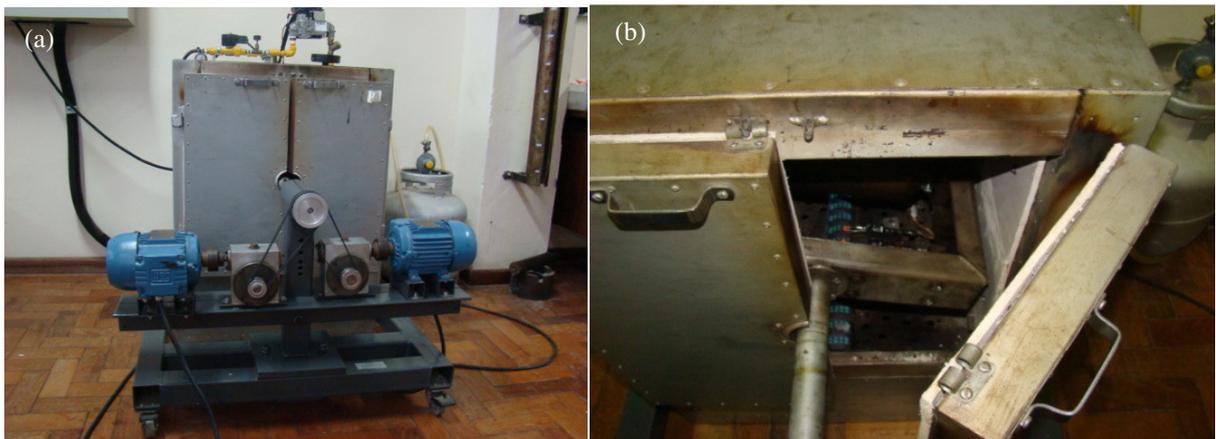


Figura 15 – (a) Equipamento de rotomoldagem do CEFET-RS; (b) Forno operando aberto.

A geometria interna do molde é oca, reproduzindo a forma externa da peça, conforme apresentado na Figura 16, ou seja o *liner* rotomoldado para fabricação do vaso de pressão em compósito polimérico.



Figura 16 - (a) amostra do *liner* - protótipo rotomoldado, vista lateral e (b) vista em corte frontal.

A Figura 17 representa a curva real de variação da espessura da parede da peça no processo de rotomoldagem, de acordo com a quantidade de material no molde.

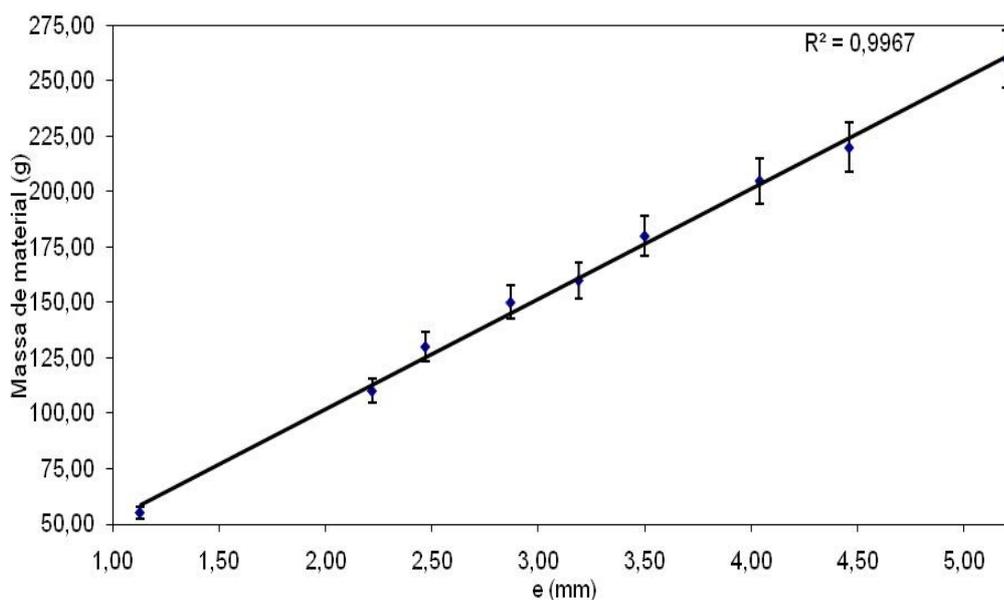


Figura 17 - Relação entre a espessura (mm) e a massa de material no molde em protótipo.

Os desenhos dos *liners* protótipo e em tamanho real propostos no estudo estão representados na Figura 18.

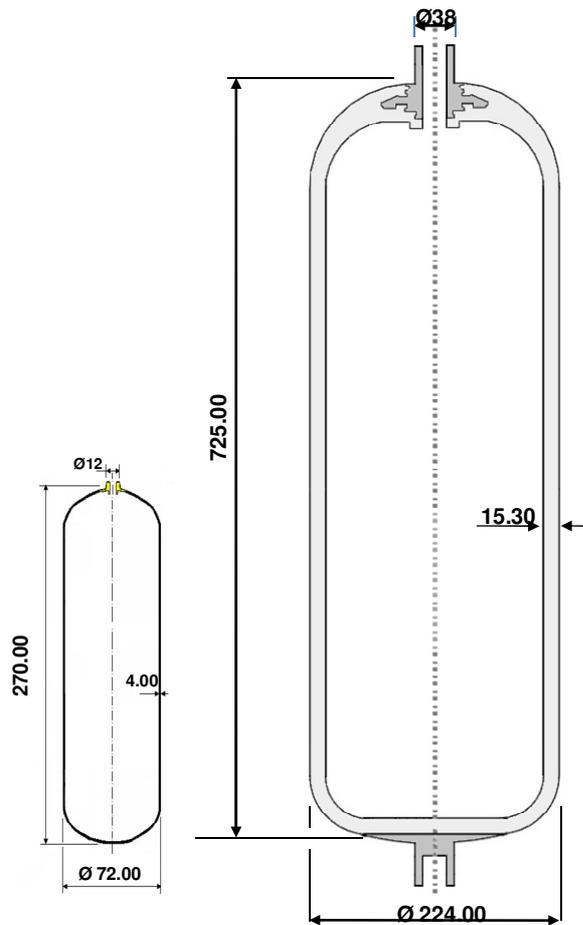


Figura 18 – Desenho do *liner* (a) protótipo e (b) em tamanho real.

4.4.2 Desenvolvimento do *Liner* Real do Cilindro

Para a fabricação do *liner* em escala real ($\text{Ø}225 \times 725\text{mm}$) foi contratada a empresa POPLAST no RS. Foi utilizado um molde projetado no laboratório e obtido a partir de um tanque de GNV adquirido no mercado.

O equipamento de rotomoldagem tipo carrossel com três braços e até dois moldes por braço foi usado para o *liner* em tamanho real, a Figura 1 apresentou um esquema deste equipamento. A rotação do eixo primário foi de 18,0 rpm e do eixo secundário de 37,7 rpm, com molde em aço cilíndrico de comprimento 830 mm e diâmetro de 240 mm, e com volume interno de 22 L. O controle da temperatura no molde foi feito com um controlador digital e a temperatura durante o processamento

foi de 240°C. A Figura 19 mostra detalhes do desenho do molde e o molde metálico produzido.

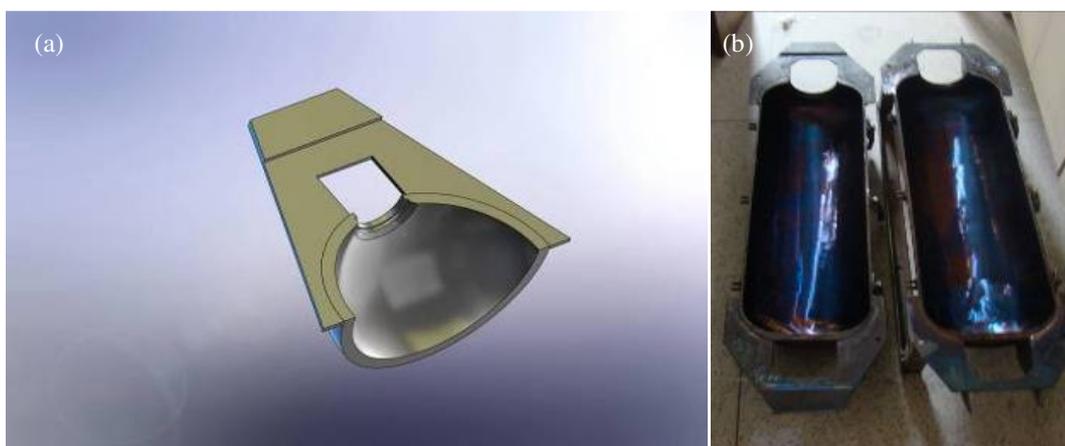


Figura 19 – (a) Desenho de uma das partes do molde para o *liner* em tamanho real (\varnothing 230x800 mm); (b) Foto do molde do *liner* em tamanho real.

O acoplamento do selante não-metálico com o inserto metálico (bocal) foi avaliado. Primeiramente, foi verificada no protótipo a possibilidade de colocar o inserto metálico após o processo de rotomoldagem. Observou-se que a estratégia não apresentou um resultado satisfatório no ensaio de pressão hidrostática realizado, devido ao vazamento entre o bocal e o *liner*.

Na construção do cilindro em tamanho real, foram desenvolvidos dois tipos de insertos metálicos (bocais) que são apresentados nas Figuras 20 e 21. Foram desenvolvidas duas peças de um bocal (tipo I), sendo uma em aço-carbono e outro em alumínio que foi rotomoldado junto com o *liner*. O primeiro teste de pressão apresentou resultados semelhantes aos alcançados pelo protótipo, porém observou-se que não houve uma boa aderência entre o aço e o polietileno, devido à contração do polietileno.

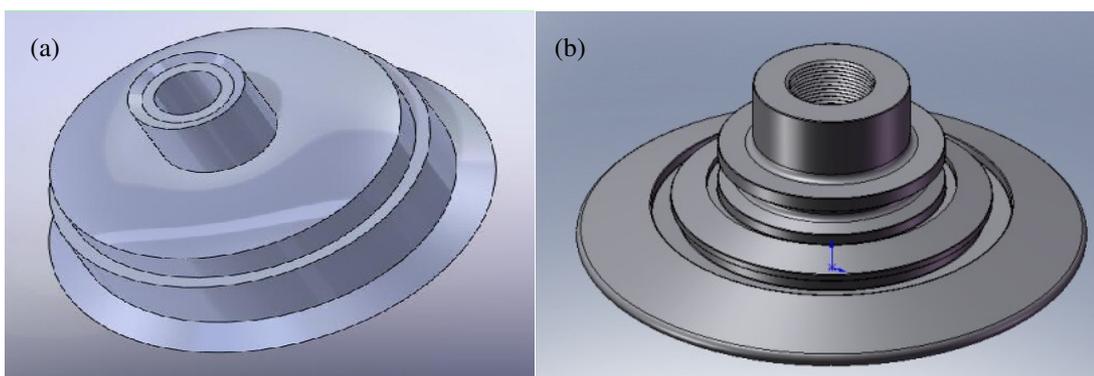


Figura 20 - Tipos de bocais desenvolvidos: (a) Tipo I, (b) Tipo II.

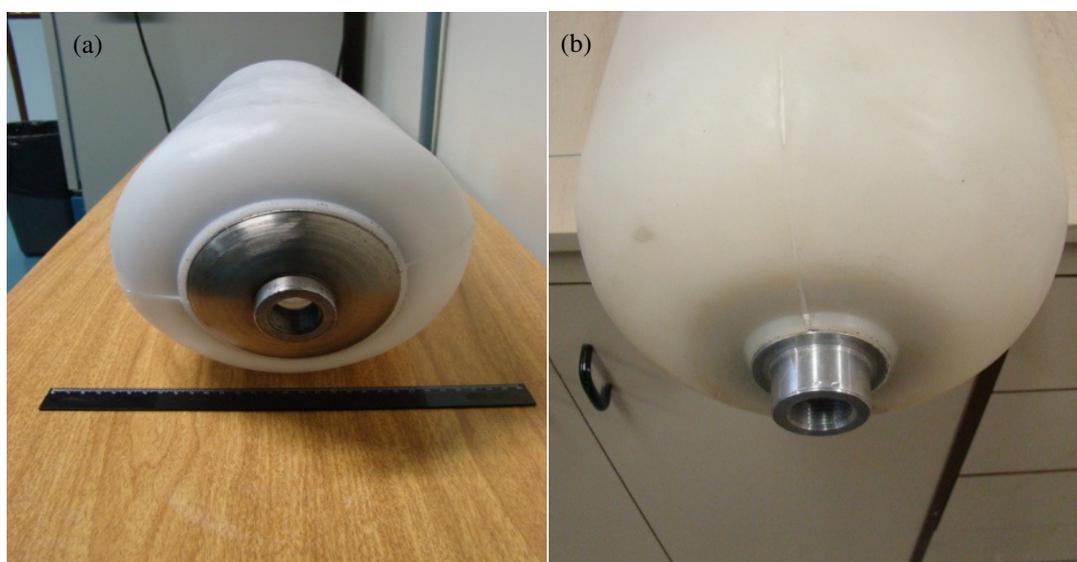


Figura 21 – Bocal: (a)Tipo I e (b) Tipo II na amostra de tamanho real.

Foi desenvolvido um novo bocal tipo II em aço-carbono SAE 1045 e em alumínio ASTM 6061-T6 para eliminar o problema de contração do polietileno na rotomoldagem. Os resultados foram positivos, com relação ao problema de contração linear do polímero e foi adotado o bocal em alumínio por apresentar menor massa (290 g em média) do que em aço (869 g em média). A Tabela 3 apresenta as propriedades do alumínio 6061-T6 para o selante metálico (bocal) ^{65, 66}.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas do alumínio 6061-T6

Propriedades	Valores
Módulo de elasticidade (GPa)	63
Tensão de escoamento (MPa)	280
Resistência a tração transversal (MPa)	330
Coefficiente de Poisson	0,30
Módulo de cisalhamento (MPa)	357
Massa específica (g/cm ³)	2,70

A processabilidade do *liner* com relação ao aquecimento e ao resfriamento deve ser acompanhada com atenção para manter a contração do polietileno dentro de resultados aceitáveis. Nas análises experimentais feitas, verificou-se que o bocal tipo I apresentou deformação do *liner* na sua parte inferior, o que não foi notado no *liner* com o bocal do tipo II.

4.5 ANÁLISE E SIMULAÇÃO DO LINER E DO CILINDRO GNV

4.5.1 Liner

A análise para o *liner* foi feita baseada na tensão equivalente de *von Mises* (teoria da energia de distorção máxima) utilizando o *software Abaqus*. Esse é um critério empregado para materiais dúcteis e isotrópicos, baseado em conceitos de energia de deformação. A energia elástica total é dividida em duas partes: uma associada com as mudanças volumétricas do material e outra relacionada às distorções de cisalhamento.

4.5.2 Lâmina

A resina proposta para o cilindro foi a epóxi DGEBA. Um aspecto importante desta resina é que, durante a cura, praticamente apresenta contração, sendo uma de suas principais vantagens. A estequiometria da mistura epóxi/endurecedor é fundamental na definição das propriedades a serem obtidas no material compósito.

Para se obter propriedades otimizadas, não deve haver grupo epóxi ou agente de cura que não reagiu após o final do processo de cura. Na Tabela 4 são apresentadas as principais características das resinas termorrígidas, utilizadas em cilindros pressurizados.

Tabela 4 - Propriedades típicas da resina termorrígidas ^{1, 2, 5, 44}.

Propriedades	Resina epóxi	Resina Poliéster
Resistência à tração (MPa)	40 a 90	40 a 90
Resistência à compressão (MPa)	100 a 2200	90 a 250
Módulo de elasticidade (GPa)	2,5 a 6,0	2,0 a 4,5
Alongamento na ruptura (%)	1,0 a 6,0	3,0 a 5,0
Coeficiente de Poisson	0,3 a 0,4	0,35 a 0,39
Coeficiente de dilatação térmica linear ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) a 20°C	44 a 120	80 a 180

As resinas epóxi são as mais utilizadas para a fabricação de vasos de pressão pelo processo de *FW*, em função das suas propriedades mecânicas.

As fibras produzidas a partir de PAN normalmente têm maior resistência à tração do que as fibras de piche e, por essa razão, é o tipo de fibra de carbono normalmente selecionado para utilização em peças estruturais críticas. A fibra proposta para o reforço foi a de carbono PAN.

São exemplos de fibras de carbono PAN para vasos de pressão: IM7 (empresa: Hércules), T300 e T650 (empresa: Amoco), T700 e T800 (empresa: Toray). Na Tabela 5, são mostradas algumas das propriedades dos principais tipos de fibras utilizadas como reforço em compósitos para vasos de pressão.

Tabela 5 - Propriedades típicas de fibras para compósitos ^{44, 46, 52}.

Tipos de Fibras	Massa específica (g/cm³)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (GPa)	Coefficiente de Poisson
Carbono PAN	1,80	200 a 400	3,00 a 5,00	0,30 a 0,35
Carbono PICHE	2,10	400 a 900	2,00 a 3,00	0,30 a 0,35
Carbono RAYON	1,60	200 a 400	1,00 a 2,00	0,30 a 0,35
Kevlar 49	1,47	179	3,45	0,35 a 0,36
Kevlar 29	1,44	58	3,62	0,35 a 0,36
Polietileno	0,97	172	3,09	0,41 a 0,45
Vidro E	2,54	70	2,40	0,20 a 0,25
Vidro S	2,55	86	2,80	0,20 a 0,25
Vidro AR	2,70	75	1,70	0,20 a 0,25

O sistema reforço-matriz proposto para o cilindro GNV foi de fibra de carbono com resina pré-impregnada (*prepreg*), utilizada para aplicações de alto desempenho, proporcionando o desenvolvimento de experimentos com o mínimo de resíduos e melhor qualidade na adesão da fibra/matriz. Na Tabela 6, são apresentadas as propriedades mecânicas para o material *prepreg* (*towpreg*) adquirido pelo LAPOL para usar no cilindro, que não precisa de refrigeração se utilizado pouco tempo após a sua fabricação ^{44, 67}.

Tabela 6 - Propriedades típicas para o *prepreg* de carbono/epóxi (T700SC 12K/UF3360).

Propriedades	Fibra de Carbono	Resina Epóxi
	T700SC - 12k	UF3360
Densidade específica (g/cm ³)	1,80	1,20
Resistência à tração (MPa)	4900	68,85
Módulo de elasticidade axial (GPa)	230	3,17
Alongamento na ruptura (%)	2,10	3, 50
Coefficiente de Poisson	0,35	0,30
Temperatura de fusão (°C)	2045	114
TEX (g/1000 m)	800	-

Para verificar o comportamento micromecânico da lâmina *angle-ply* foi realizada a análise para a fibra de carbono/epóxi proposta para o cilindro em tamanho real para verificar o melhor volume de fibra (V_f). A literatura apresenta valores de V_f entre 0,60 a 0,80^{68, 69} para filament winding. Adotou-se para uma análise inicial da lâmina o valor de volume de fibra (V_f) entre 0,65 a 0,70. A Figura 22 apresenta as constantes de engenharia de uma lâmina unidirecional para o V_f de 0,65 ($W_f = 0,74$), calculado pelo *software Promal*, com base no modelo da teoria clássica dos laminados, conforme os dados da Tabela 6.

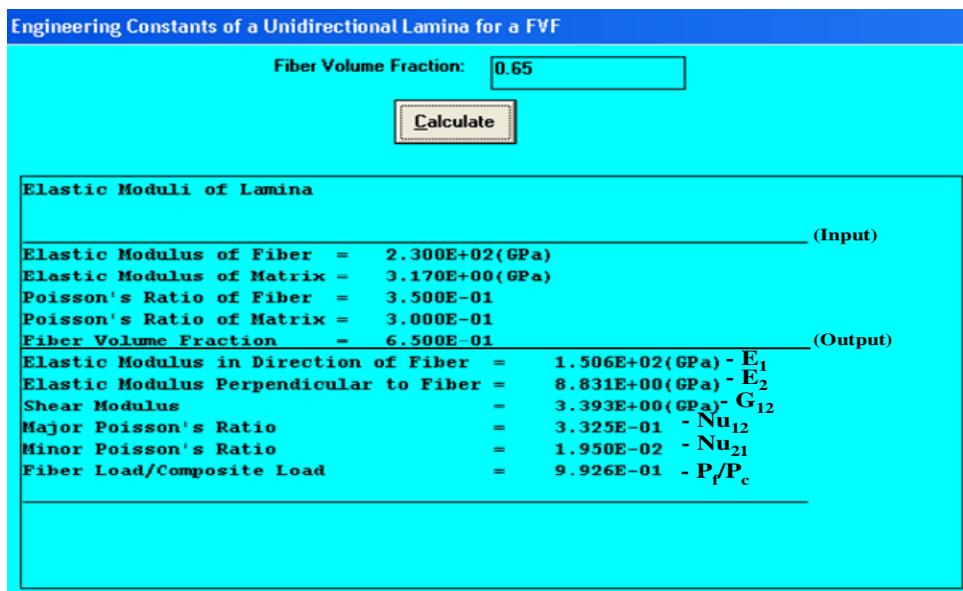


Figura 22 - Propriedades da lâmina carbono/epóxi para o volume de fibra de $V_f = 0,65$ ($W_f = 0,74$, em massa).

A Figura 23 apresenta os valores de V_f dos principais módulos, utilizando-se as propriedades da lâmina unidirecional para a simulação no *Promal*⁴⁴.

Engineering Constants vs. Fiber Volume Fraction						
Fiber Volume Fraction (V_f)	E1 (GPa)	E2 (GPa)	G12 (GPa)	Nu12	Nu21	Pf/Pc
0.0	3.170E+00	3.170E+00	1.219E+00	3.000E-01	3.000E-01	0.000E+00
0.1	2.585E+01	3.517E+00	1.353E+00	3.050E-01	4.149E-02	8.896E-01
0.2	4.854E+01	3.949E+00	1.519E+00	3.100E-01	2.522E-02	9.478E-01
0.3	7.122E+01	4.502E+00	1.731E+00	3.150E-01	1.991E-02	9.688E-01
0.4	9.390E+01	5.235E+00	2.013E+00	3.200E-01	1.784E-02	9.797E-01
0.5	1.166E+02	6.254E+00	2.404E+00	3.250E-01	1.743E-02	9.864E-01
0.6	1.393E+02	7.764E+00	2.984E+00	3.300E-01	1.840E-02	9.909E-01
0.7	1.620E+02	1.024E+01	3.933E+00	3.350E-01	2.118E-02	9.941E-01
0.8	1.846E+02	1.502E+01	5.766E+00	3.400E-01	2.766E-02	9.966E-01
0.9	2.073E+02	2.820E+01	1.080E+01	3.450E-01	4.693E-02	9.985E-01
1.0	2.300E+02	2.300E+02	8.519E+01	3.500E-01	3.500E-01	1.000E+00

Figura 23 - Propriedades da lâmina carbono/epóxi em função do volume de fibra.

Para verificar o comportamento macromecânico da lâmina *angle-ply* da fibra/matriz no compósito, foi realizada a simulação de uma lâmina do mesmo material proposto, analisando-se o melhor ângulo de enrolamento da fibra. A Figura 24 apresenta a variação dos módulos em função do ângulo obtida com o *software Promal*.

Engineering Constants vs. Angle of Ply						
Table of Engineering Constants-towply						
Theta (DEG)	EX (GPa)	EY (GPa)	Nuxy	Gxy (GPa)	MX	MY
00	2.300E+02	1.030E+01	2.800E-01	7.170E+00	0.000E+00	0.000E+00
10	1.222E+02	1.049E+01	2.759E-01	7.391E+00	4.963E+00	2.332E+00
20	5.298E+01	1.112E+01	2.593E-01	8.015E+00	8.871E+00	4.839E+00
30	2.923E+01	1.241E+01	2.307E-01	8.868E+00	1.101E+01	7.463E+00
40	1.949E+01	1.484E+01	1.920E-01	9.529E+00	1.120E+01	9.803E+00
50	1.484E+01	1.949E+01	1.461E-01	9.529E+00	9.803E+00	1.120E+01
60	1.241E+01	2.923E+01	9.795E-02	8.868E+00	7.463E+00	1.101E+01
70	1.112E+01	5.298E+01	5.444E-02	8.015E+00	4.839E+00	8.871E+00
80	1.049E+01	1.222E+02	2.369E-02	7.391E+00	2.332E+00	4.963E+00
90	1.030E+01	2.300E+02	1.254E-02	7.170E+00	8.047E-16	1.807E-15

Figura 24 - Propriedades da lâmina carbono/epóxi em função do ângulo de enrolamento do compósito.

A definição de um índice de resistência SR (*strength ratio*) permite mostrar qual o melhor ângulo de enrolamento para a lâmina. A Equação (10) demonstra esta definição ⁴⁴:

$$SR = \frac{\text{Máxima Carga que pode ser aplicada}}{\text{Carga Aplicada}} \quad (10)$$

O índice SR é aplicável para todas as teorias de falha de laminados. Quando $SR > 1$ a lamina está segura, e para o índice $SR \leq 1$ ocorre a falha do laminado. Pela teoria dos laminados, a análise de falha em vasos de pressão de compósito laminados apresenta a tensão de cisalhamento no plano (τ_{xy}) igual a zero, e a distribuição de tensões no plano global da lâmina unidirecional é representada pelas Equações (11) e (12) ⁴⁴:

$$\sigma_x = \frac{P \times R}{2 \times e} \quad (11)$$

$$\sigma_y = \frac{P \times R}{e} \quad (12)$$

A Figura 25 apresenta as tensões máximas no plano X-Y no laminado analisado ($\sigma_x = 18,20 \text{ MPa}$ e $\sigma_y = 36,40 \text{ MPa}$), considerando um $SR \geq 1,10$ na teoria de falha de *Tsai-Wu* para todos os ângulos de enrolamento. O ângulo com menor SR é o de 0° . Este valor mínimo de SR é significativo, considerando-se que a resistência do vaso de pressão é dada pelo somatório de suas lâminas sobre o *liner*. Para as teorias da máxima tensão e deformação, o menor SR ocorre na direção transversal em tração (2T).

Strength Ratios vs. Angle of Ply				
(σ_x)	SIGMA-X	1.8200E+01		(MPa)
(σ_y)	SIGMA-Y	3.6400E+01		(MPa)
(τ_{xy})	TAU-XY	0.0000E+00		(MPa)
Stress State In The X-Y Plane For Strength Ratios-towply				SR $\geq 1,10$
Theta	Max Strain	Max Stress	Tsai-Hill	Tsai-Wu
000	1.106E+00 (2T)	1.099E+00 (2T)	1.099E+00	1.100E+00
010	1.123E+00 (2T)	1.116E+00 (2T)	1.114E+00	1.115E+00
020	1.176E+00 (2T)	1.167E+00 (2T)	1.161E+00	1.159E+00
030	1.267E+00 (2T)	1.256E+00 (2T)	1.243E+00	1.236E+00
040	1.401E+00 (2T)	1.385E+00 (2T)	1.363E+00	1.350E+00
050	1.577E+00 (2T)	1.555E+00 (2T)	1.524E+00	1.507E+00
060	1.790E+00 (2T)	1.758E+00 (2T)	1.723E+00	1.705E+00
070	2.010E+00 (2T)	1.968E+00 (2T)	1.940E+00	1.930E+00
080	2.186E+00 (2T)	2.133E+00 (2T)	2.123E+00	2.127E+00
090	2.254E+00 (2T)	2.198E+00 (2T)	2.198E+00	2.210E+00

Figura 25 – Determinação pelo software Promal da tensão máxima (σ_x, σ_y) para as principais teorias de falha estática em função do ângulo de enrolamento (Tsai-Wu, $SR \geq 1,10$).

A Figura 26(a) apresenta o comportamento dos módulos em relação ao ângulo de enrolamento e a Figura 26(b) apresenta os valores deste ângulo em função do índice de resistência SR para as principais teorias de falha estática determinadas pelo software Promal.

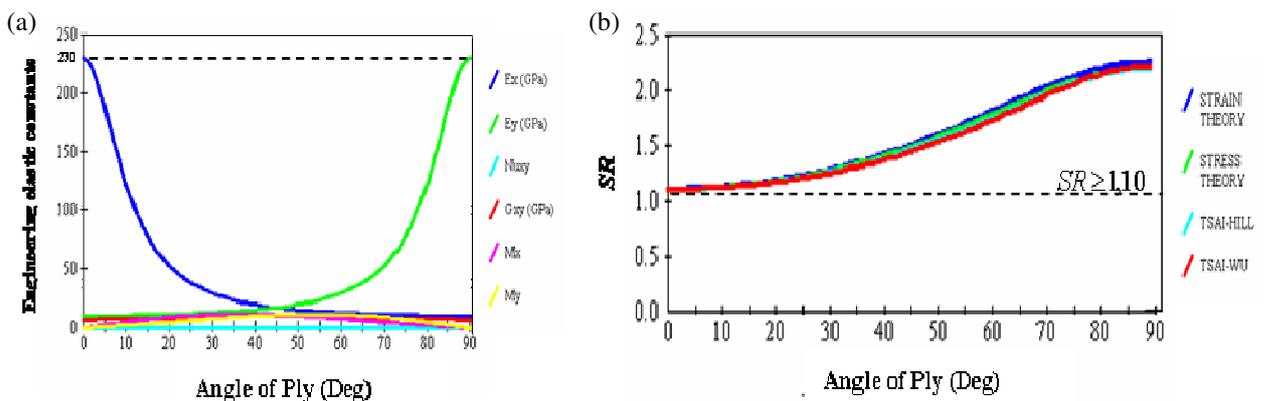


Figura 26 – Resultados do software Promal: (a) Descrição dos módulos de elasticidade; (b) Valores de SR para as principais teorias de falha estática em função do ângulo de enrolamento.

Observa-se pela Figura 26 que os módulos elásticos e as teorias de falha nos diversos ângulos em função do SR apresentam os melhores resultados de acordo com os ângulos de enrolamento de uma lâmina unidirecional, já que E_x apresenta seu valor máximo em 0° , e E_x e E_y apresentam uma variação inversa em relação um do outro na análise macromecânica da lâmina ^{44, 70, 71}.

4.5.3 Compósito Laminado

De acordo com o tipo da falha, é necessário definir o critério para a sua quantificação. Para o compósito em estudo, a análise proposta será pelo critério de *Tsai-Wu*, utilizando-se o *software Abaqus*.

O critério de *Tsai-Wu* é uma teoria de falha estática linear (*strain energy failure theory*), considerando um estado plano de tensões. Baseia-se na ampliação do número de termos do critério de *Hill* e avalia o ponto crítico da falha final dos materiais utilizados ^{9, 44}. A escolha deste critério de falha foi devido a:

- a) ser uma equação escalar e automaticamente invariante;
- b) como os componentes de resistência são expressos em um tensor, suas relações de transformação e os invariantes associados são bem definidos;
- c) como as propriedades de simetria do tensor e o número de componentes nulos são independentes, podem assim ser rigorosamente determinados;
- d) sua aplicabilidade a diversos tipos de materiais, como: material ortotrópico, material transversalmente isotrópico, material isotrópico, materiais anisotrópicos.

O cálculo para a simulação do *liner* pelo critério de falha de *Tsai-Wu* é representado pela Equação (13):

$$H_1\sigma_1 + H_2\sigma_2 + H_6\tau_{12} + H_{11}\sigma_1^2 + H_{22}\sigma_2^2 + H_{66}\tau_{12}^2 + 2H_{12}\sigma_1\sigma_2 < 1,0 \quad (13)$$

onde σ_1 é a tensão na direção da fibra, σ_2 é a tensão transversal à fibra, τ_{12} é a tensão de cisalhamento no plano de uma lâmina unidirecional e H_1 , H_2 , H_{11} , H_{22} , H_{12} , H_6 e H_{66} são os coeficiente de *Tsai-Wu* definidos pela teoria de falha, em função dos parâmetros de resistência de uma lâmina unidirecional. A Tabela 7 apresenta as propriedades mecânicas de uma lâmina unidirecional de carbono/epóxi ⁴⁴.

Tabela 7 - Propriedades Mecânicas de uma lâmina unidirecional de carbono/epoxi.

Propriedades	Valores
Volume de Fibra (%)	70,0
Módulo de elasticidade longitudinal (GPa)	181,0
Módulo de elasticidade transversal (GPa)	10,3
Coefficiente de Poisson	0,28
Módulo de cisalhamento (GPa)	7,17
Resistência à tração longitudinal (MPa)	1500,0
Resistência à compressão longitudinal (MPa)	1130,0
Resistência à tração transversal (MPa)	48,9
Resistência à compressão transversal (MPa)	250,0
Resistência ao cisalhamento (MPa)	90,5
Massa específica (g/cm ³)	1,62

4.5.4 Procedimentos para simulação por elementos finitos (FEA)

A simulação numérica do *liner* no *Abaqus* foi desenvolvida para projetar o cilindro em material compósito. Após a identificação das necessidades do projeto,

segue a etapa que tem por objetivo determinar o material, a geometria da peça e as condições de processo. Assim, torna-se viável obter um componente que atenda às necessidades de projeto, conciliando o menor custo possível, e as propriedades exigidas do compósito.

Na Figura 27, é apresentado um cálculo numérico ilustrativo de um cilindro simulado de acordo com artigo pesquisado⁹. O resultado para *Tsai-Wu* da lâmina 15 calculado para 24,0 bar de pressão foi muito próximo aos valores apresentados no artigo: valor calculado = 0,9499; valor do artigo = 0,9420. Por este critério os valores próximos de 1,0 são considerados críticos.

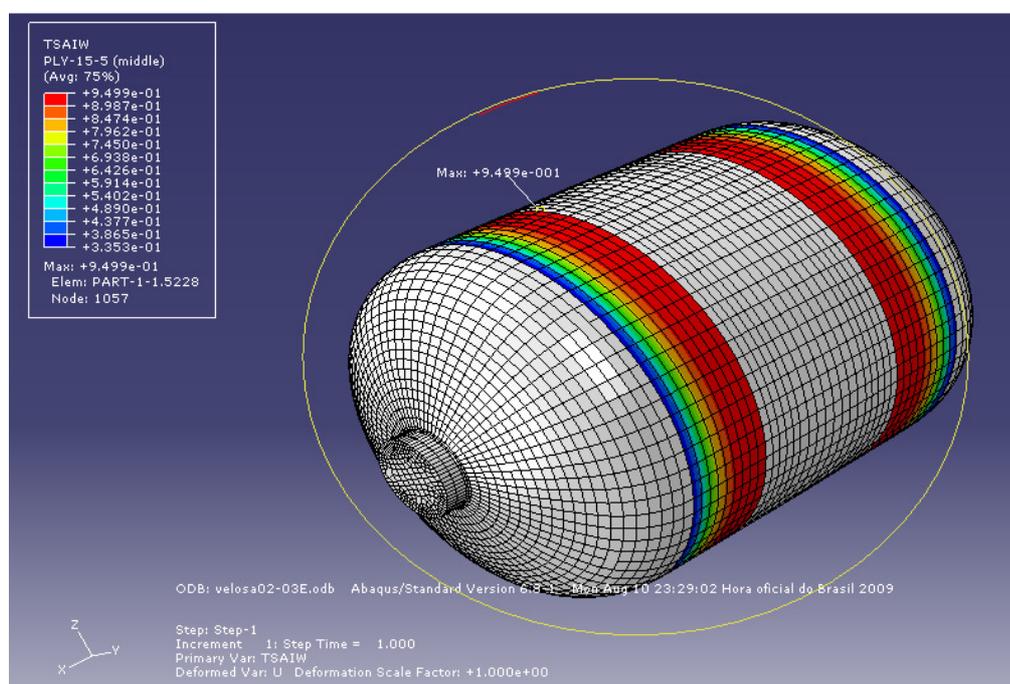


Figura 27 – Simulação do compósito realizada pelo método de análise de falhas *Tsai-Wu* – *layer#15*.

A simulação numérica do ensaio de tração realizado é uma forma de garantir que o *liner* terá resistência semelhante ao material ensaiado. A Figura 28 mostra a simulação no *Abaqus* do ensaio experimental de tração da amostra LH05, para que se possa verificar o comportamento desta propriedade no *liner* real, a partir do corpo de prova utilizado no ensaio de tração. A análise elastoplástica foi utilizada na simulação, pois a força é aplicada rapidamente e de forma monotônica.

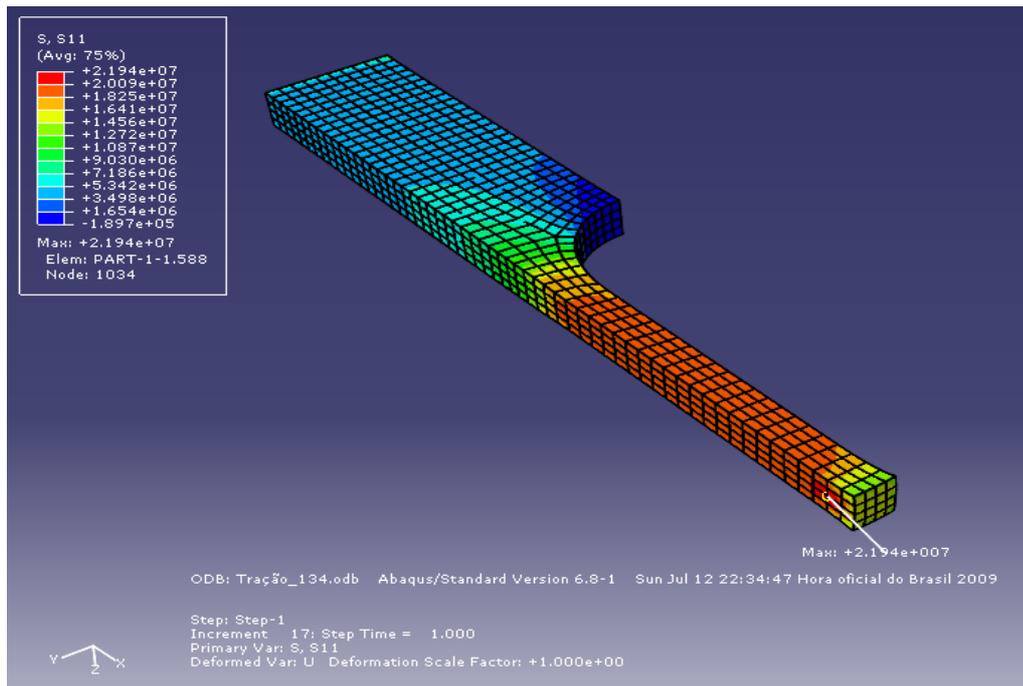


Figura 28 – Simulação numérica de um corpo de prova no ensaio de tração da amostra LH05

A Figura 29 apresenta a comparação entre os resultados da simulação numérica e do ensaio experimental de tração realizado com as curvas tensão-deformação real e convencional (engenharia). Verifica-se que a curva do corpo de prova simulado no *Abaqus* está próxima à curva que foi obtida experimentalmente. A tensão real axial máxima descrita foi de 21,1 MPa, próxima aos valores da curva simulada apresentada na Figura 29.

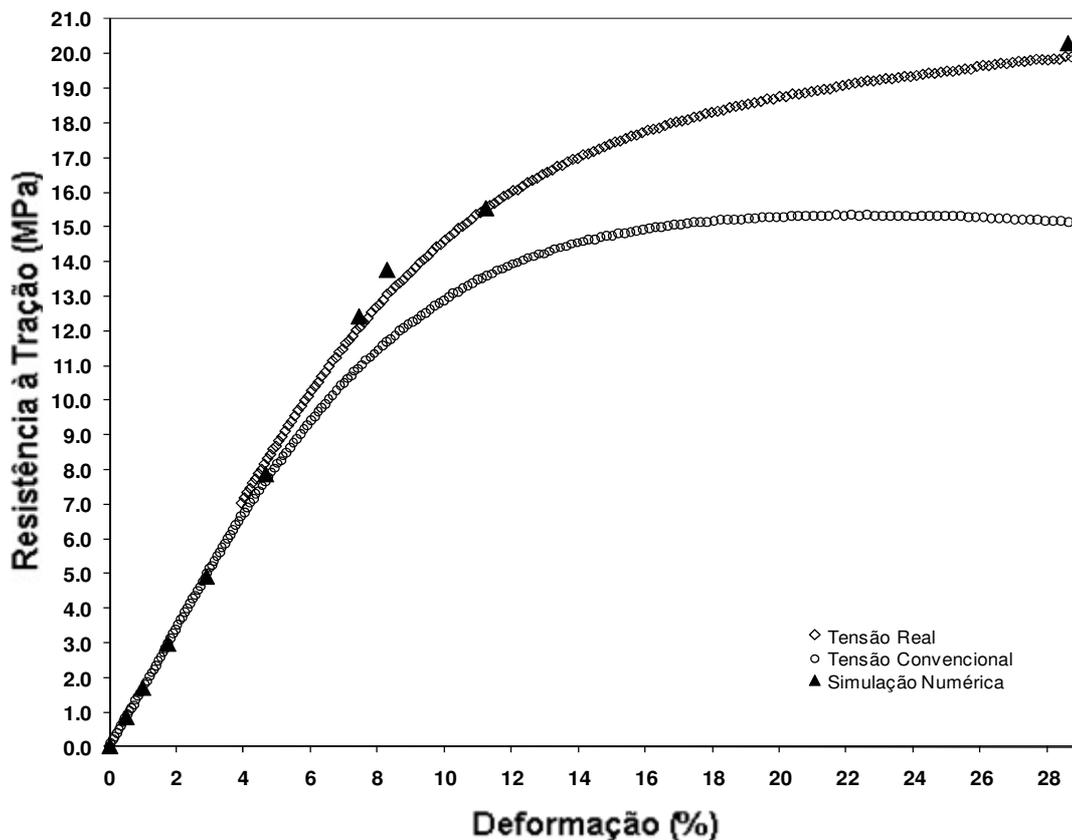


Figura 29 – Comparação entre o ensaio experimental e a simulação numérica do *liner* - LH05

A comparação entre a curva de deformação elasto-plástica real e a curva definida pela simulação numérica apresentada na Figura 29 permite validar o cálculo numérico por *FE*, utilizando-se as tensões ensaiadas (σ_{exp}).

Para a simulação do laminado foi usado o *plug-in Wound Composite Modeler* (WCM) do *Explicit ABAQUS/CAE 6.8* com uma subrotina *UVARM* para as variáveis de saída, no qual é gerado automaticamente o ângulo de enrolamento, tensões e deformações ao longo da direção da fibra e transversalmente a esta direção.

Para a análise de falha proposta para o cilindro, foi desenvolvida uma subrotina (*TSAIW*) em código *PYTHON* para definir o comportamento das propriedades mecânicas durante a simulação do critério de falha. A simulação por elementos finitos foi realizada em um vaso de pressão em compósito considerando o comportamento linear de um *liner* feito com uma blenda polimérica e um laminado composto por fibras de carbono e resina epóxi. O comportamento mecânico do vaso

de pressão em compósito foi baseado nas seguintes teorias: teoria clássica dos laminados e modelo micromecânico para avaliar as propriedades do compósito laminado; comportamento elasto-plástico e tensão de *von Mises* para o *liner* feito de blenda polimérica e análise de falha pelo critério de *Tsai-Wu* para o compósito laminado ⁹.

A simulação foi gerada em um modelo axisimétrico contínuo com um número determinado de sub-lâminas, sendo cada uma delas composta por lâminas ortotrópicas em um estado plano de tensões. A análise do enrolamento das lâminas na parede do cilindro foi baseada em um comportamento elástico. Na análise, o tipo de elemento usado na simulação foi CAX4R e o modelo de malha para o vaso de pressão foi composto de 108.436 elementos e 109.018 nós. Foi aplicada integração reduzida nos componentes do cisalhamento na matriz de rigidez e integração total nos outros termos da matriz.

A trajetória do ângulo de enrolamento foi calculada usando a direção das fibras pelo padrão não-geodésico, de acordo com o perfil dos domos existente no modelo do *liner* analisado. No estudo, foi proposta a construção de laminado de carbono/epóxi, usando laminas com orientação *cross-ply* e com fibras em $\pm\theta$. Para a avaliação do comportamento à falha foram simulados por *FEA* preliminarmente seis sub-laminados com lâminas com orientação *cross-ply* e fibras orientadas em $\pm 10^\circ$, $\pm 20^\circ$, $\pm 30^\circ$, $\pm 40^\circ$, $\pm 50^\circ$ e $\pm 60^\circ$ no vaso de pressão. De acordo com as simulações realizadas, foi possível observar que o laminado com orientação $\pm 40^\circ$ obteve o melhor comportamento em termos de resistência, pois o modelo de cilindro em tamanho real apresentava a curvatura do domo superior diferente da do domo inferior.

As propriedades apresentadas nas Tabelas 3 e 7 foram utilizadas na simulação por *FEA* para o cilindro em tamanho real estudado. A parede do cilindro consiste de um *liner* em blenda polimérica e cinco sub-laminados de carbono/epóxi. Cada sub-laminado *hoop* (90°) e com ângulo de $\pm 40^\circ$ é composto com um número determinado de lâminas.

A Figura 30 mostra a quantidade de lâminas em cada sub-laminado (*ply stacking sequence*) e o ângulo de orientação do material usado na simulação do vaso de pressão. As lâminas com ângulo de enrolamento helicoidal têm 0,5 a 0,75 mm cada e as lâminas com enrolamento *hoop* têm 1,0 mm de espessura cada.

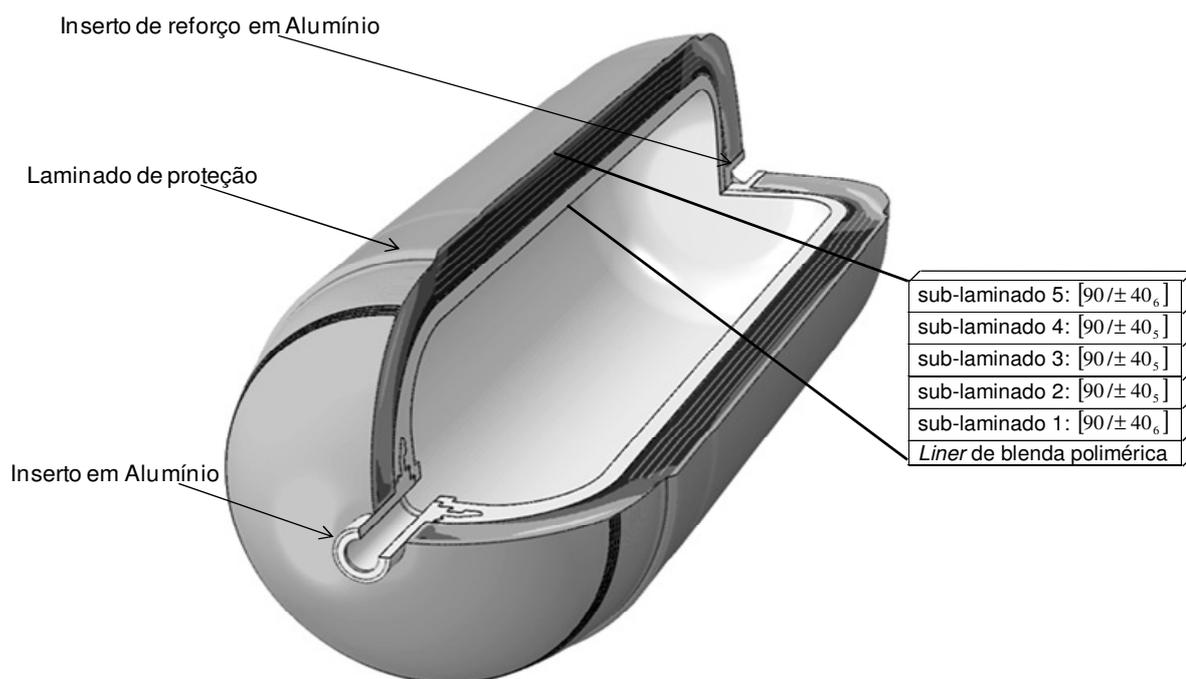


Figura 30 - *Stacking sequence* das lâminas e orientação do material na parede do cilindro em tamanho real.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização dos materiais do *liner* obtidos e a simulação da blenda como *liner* para vasos de pressão em compósito polimérico.

5.1 DESENVOLVIMENTO *LINER* PROTÓTIPO

Primeiramente foi realizada a fase do desenvolvimento do *liner* em protótipo para definir o comportamento das blendas poliméricas analisadas, e em seguida a fase do desenvolvimento do modelo real com a blenda que apresentou o melhor desempenho. Os resultados de caracterização do *liner* em blenda de polietileno encontram-se abaixo.

5.1.1 Ensaio por Espectroscopia infravermelho

A Figura 31 mostra o resultado do ensaio de infravermelho para as amostras analisadas: LLDPE, LH05, LH50 e HDPE. Observa-se que não houve uma alteração significativa nas bandas características (região de 3000 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e 700 cm^{-1}) do polietileno do espectro das amostras estudadas. Verifica-se-se no espectro a saturação da banda, na região de 3000 cm^{-1} , devido à grande espessura do filme e também franjas de interferências para todas as amostras analisadas. Os picos encontrados nas amostras foram muito similares tanto para os polímeros puros, como para as blendas poliméricas^{20, 62}.

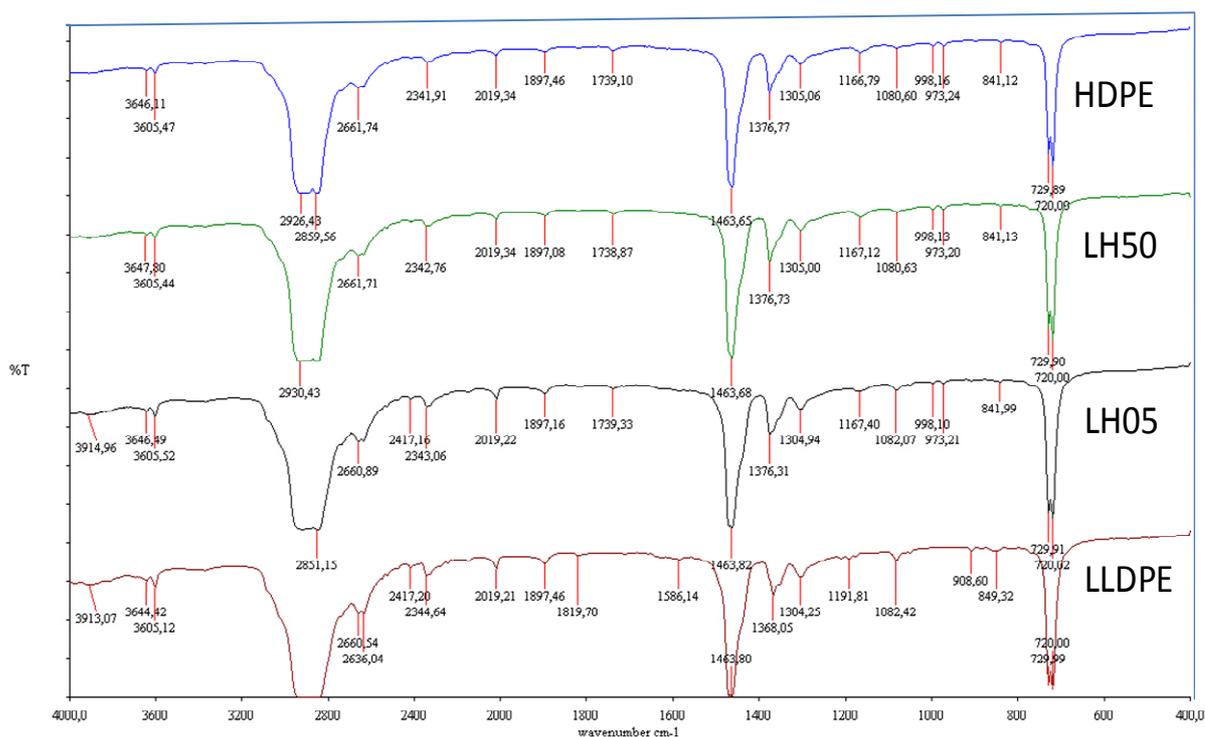


Figura 31- Espectros de FTIR: comparação das bandas das amostras HDPE, LH50, LH05 e LLDPE.

5.1.2 Determinação do Índice de Fluides (*IF*)

Na Figura 32 é apresentada a variação do índice de fluides (*IF*) (ASTM D1238) em função do teor de HDPE na blenda. As amostras LLDPE, LH05 e LH10 apresentaram os maiores índices de fluides, determinando a sua melhor condição de processabilidade para a rotomoldagem. A especificação de *IF* recomendada pelo mercado para rotomoldagem está entre 3,0 a 4,0, aproximadamente.

O valor de *IF* fornecido pelo fabricante para a resina LLDPE é de 3,3 e para a resina HDPE é de 0,33. A variação obtida no experimento para as amostras de LLDPE, LH05, LH10, e LH20 foi de 5,5 % acima da média ponderal dos valores fornecidos pelo fabricante, e para as amostras de LH50 e HDPE foi de 20% abaixo desta média ponderal. O ensaio das amostras de LH50 e HDPE obteve resultados inferiores aos valores fornecidos pela média ponderal dos materiais puros, porque tiveram mais dificuldade de processamento durante o ensaio no plastômetro.

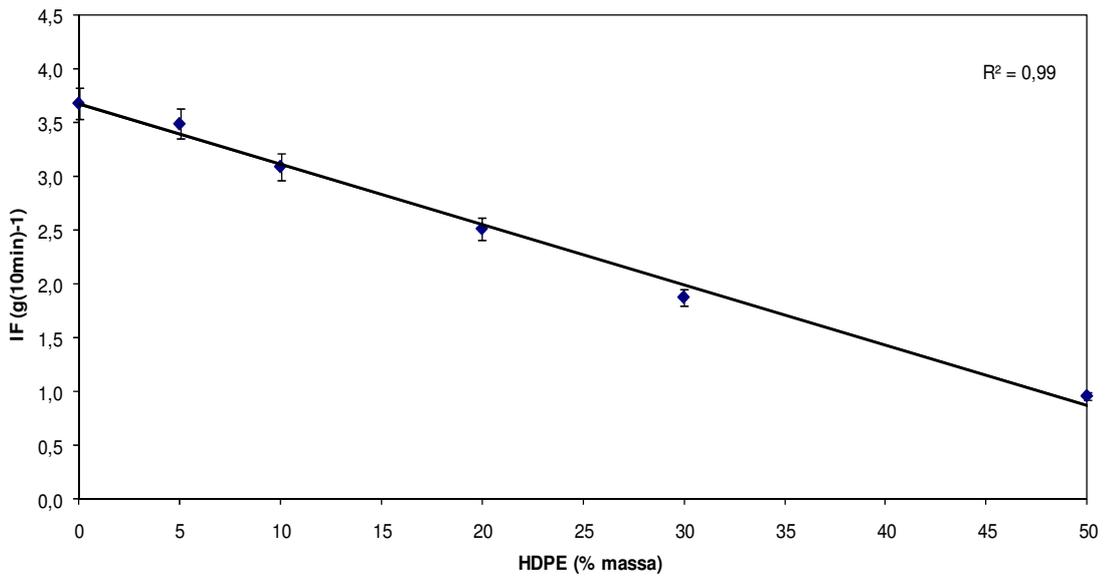


Figura 32 - Índice de Fluidez (IF) para as amostras de blendas poliméricas.

5.1.3 Determinação da viscosidade aparente

Na Figura 33 é apresentada a variação da viscosidade aparente determinada em função do teor de HDPE na blenda. As amostras LLDPE, LH05 e LH10 apresentaram valores menores de viscosidade na reometria capilar. Estes valores podem indicar uma melhor condição de processabilidade destas amostras, conforme pode ser observado durante a fabricação das amostras por rotomoldagem.

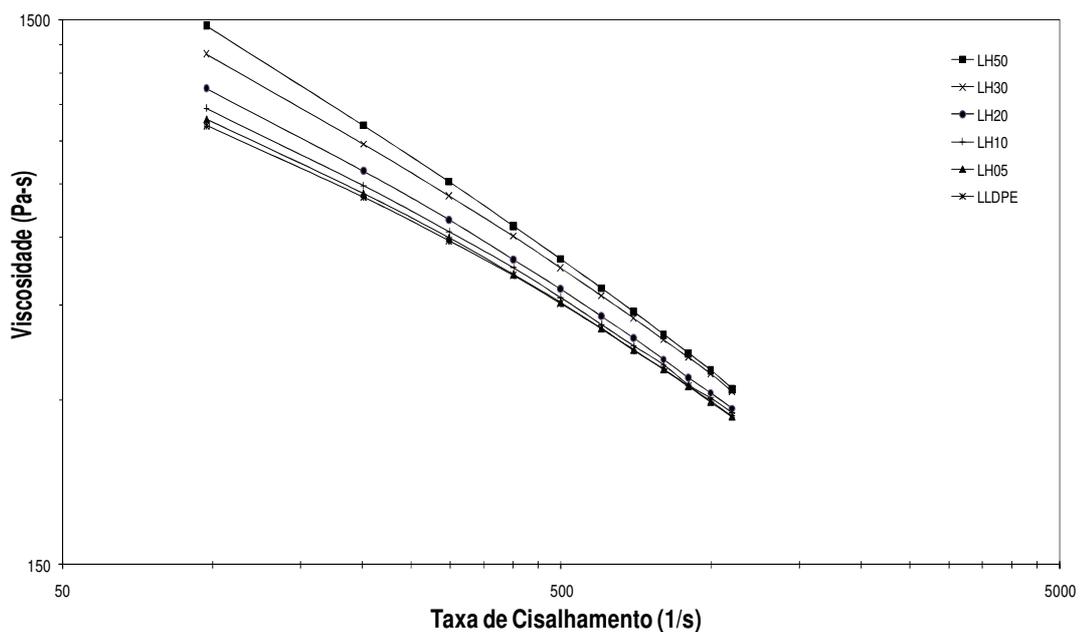


Figura 33- Viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento para as blendas.

5.1.4 Resultados de DSC

A Tabela 8 mostra os resultados da cristalinidade e das temperaturas de fusão pelo DSC (ASTM D3418) das blendas micronizadas e rotomoldadas. A temperatura da fusão (T_m) mantém-se constante para todas as amostras. A fusão na primeira e na segunda varredura de temperatura apresentou valores muito próximos aos da primeira fusão. A densidade da amostra (ρ_s), apresentada na Tabela 8, foi determinada através da Equação (5), relativa ao grau de cristalinidade (X_c) e fração em massa.

Tabela 8 - Grau de cristalinidade, temperatura de fusão e densidade por DSC.

Blenda	T_m	T_m	X_c	ρ_s
	1º fusão	2º fusão		
	(°C)	(°C)	(%)	(g/cm ³)
LLDPE	127,00	126,50	57,00	0,931
LH05	126,30	125,80	59,00	0,934
LH10	127,60	127,00	63,32	0,951
LH20	127,40	126,80	63,35	0,951
LH30	127,90	127,20	63,49	0,951
LH50	128,10	127,50	67,20	0,958
HDPE	128,85	131,00	71,50	0,966

Na Figura 34, é possível observar a ocorrência de um aumento da densidade e do grau de cristalinidade, quando se aumenta o percentual em massa do polietileno de alta densidade na blenda. O valor de correlação (R^2) é igual para a cristalinidade e para a densidade.

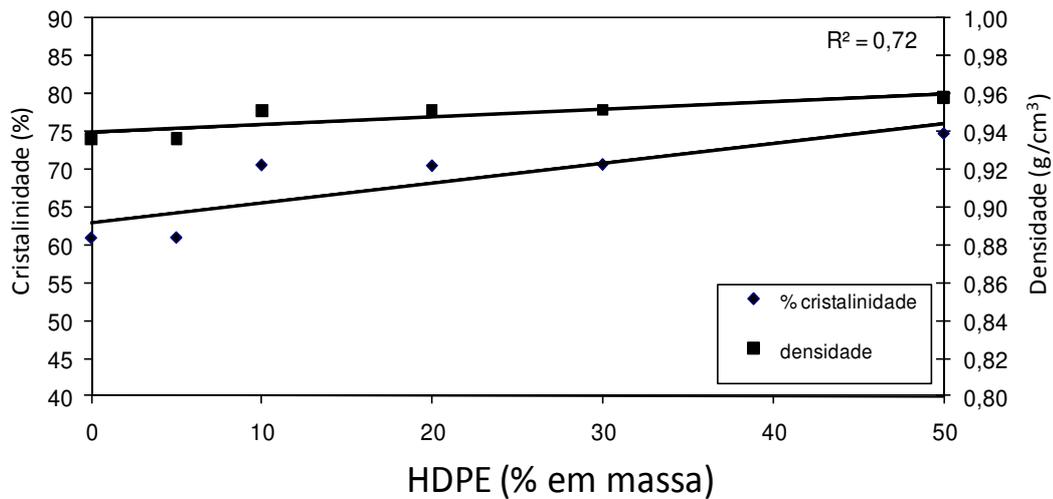


Figura 34- Densidade e cristalinidade em relação ao percentual em massa das blendas poliméricas.

Na Figura 35, é apresentada a entalpia de fusão das amostras obtidas por DSC, indicando uma maior energia de fusão para as blendas com maior teor de HDPE. A diferença entre a entalpia da blenda e a linha tracejada do gráfico é o calor de solução ($\Delta H_{solução}$) da amostra analisada. Analisando o gráfico, a entalpia de fusão das blendas se dá em valores intermediários entre os polímeros puros. Pode ser observado também que a partir da blenda LH10 até a LH50, a entalpia das blendas não segue o comportamento típico da curva teórica apresentada na literatura.

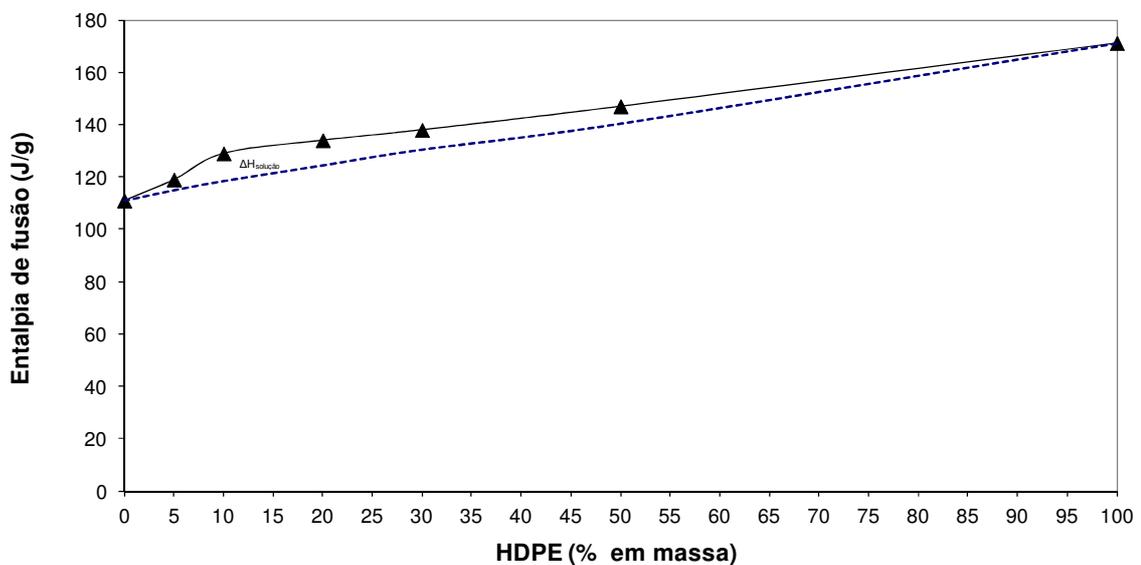


Figura 35 – Entalpia de fusão das blendas poliméricas determinado por DSC.

Nas Figuras 36, 37 e 38, são apresentados os termogramas de DSC dos polímeros puros LLDPE e HDPE e das blendas LH05, LH10, LH20, LH30 e LH50.

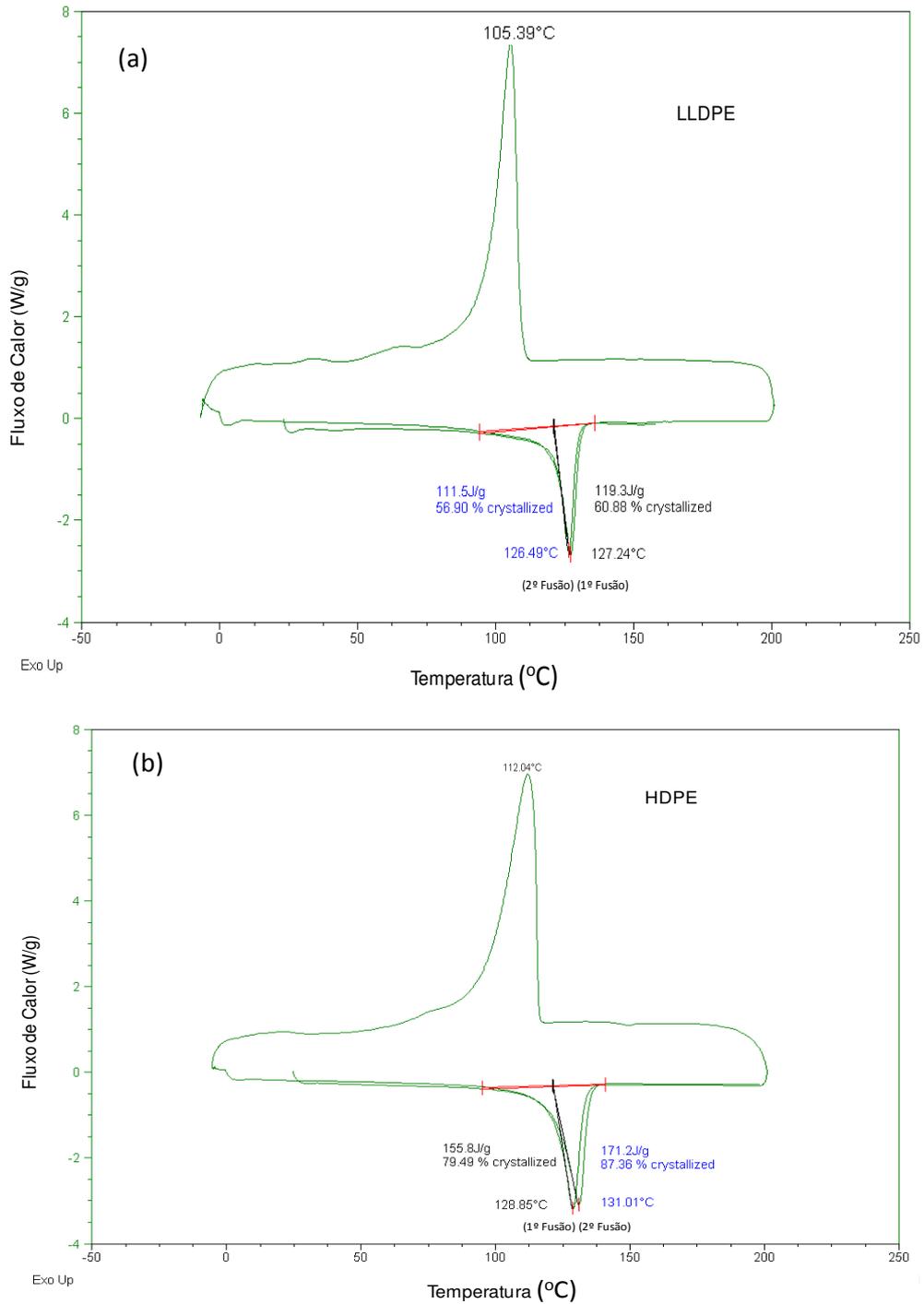


Figura 36- Termograma DSC para os polímeros (a) LLDPE e (b) HDPE temperaturas de 1^o e 2^o fusão.

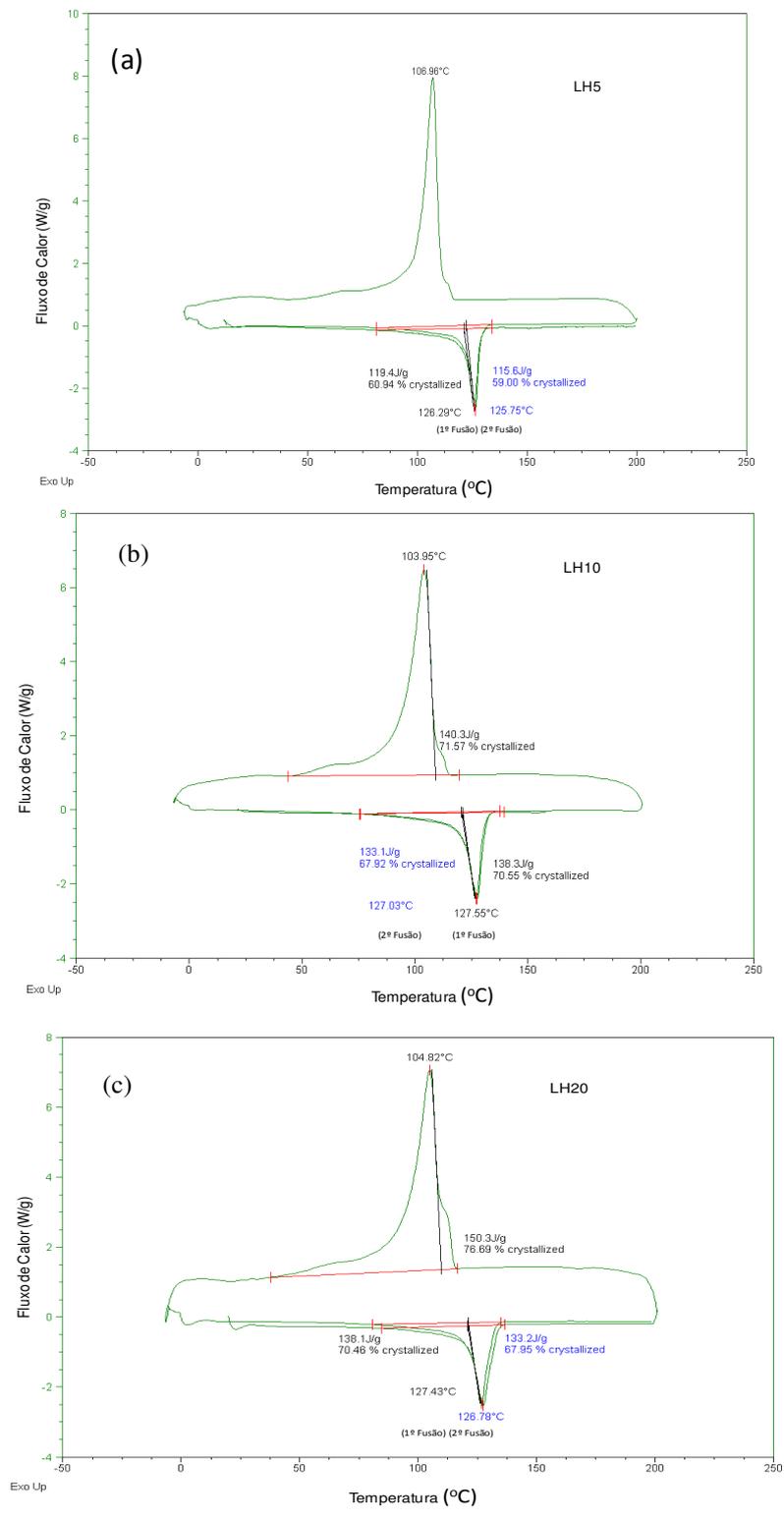


Figura 37- Termograma DSC para as blendas (a) LH05, (b) LH10 e (c) LH20 com as temperaturas de 1º e 2º fusão.

As blendas LH05, LH10 e LH20, mostram uma só temperatura de fusão, o que representa um indicativo de miscibilidade nestas blendas ^{18, 25} e apresentam curvas de cristalização bem definidas no início e no pico do resfriamento.

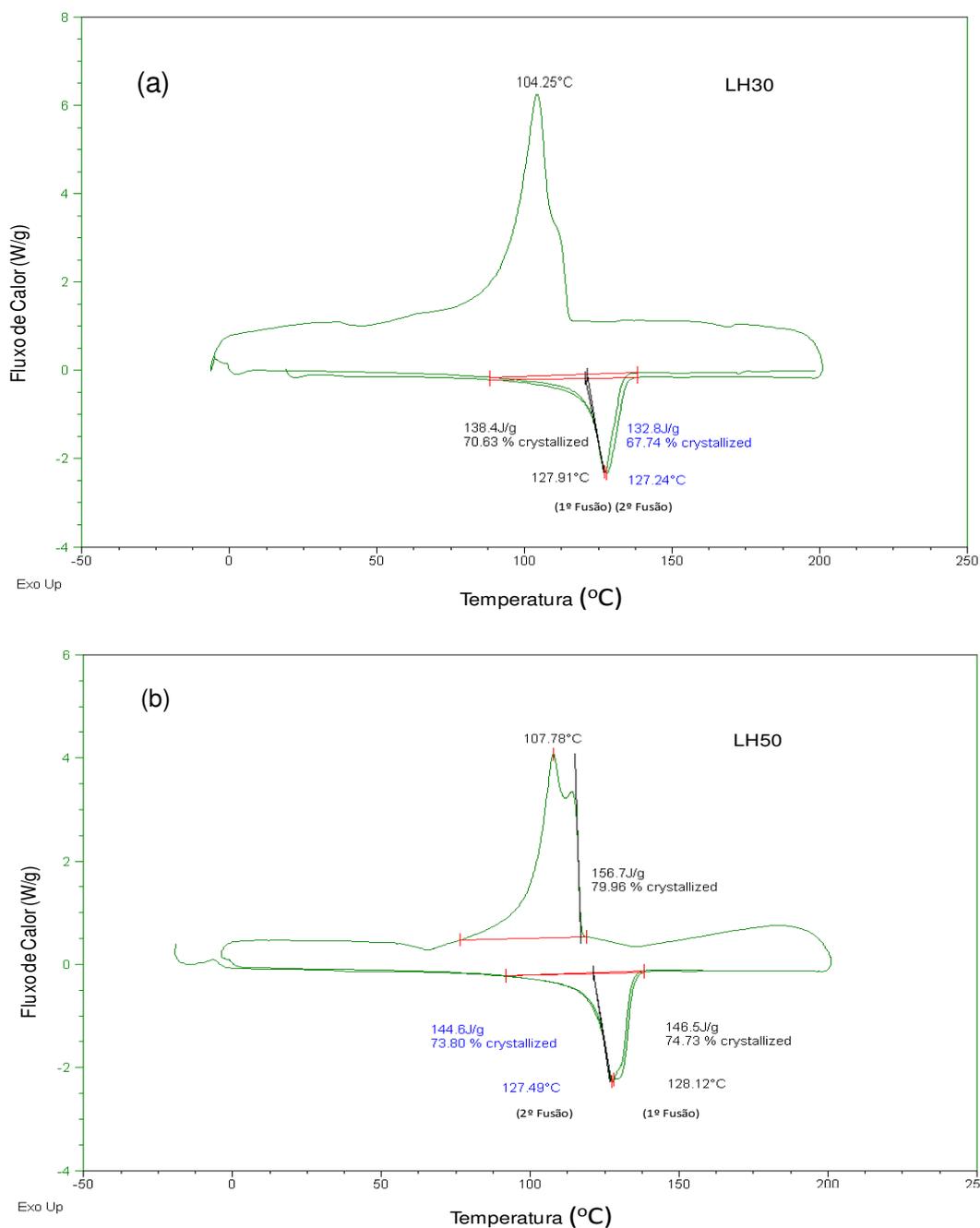


Figura 38- Termograma DSC para as blendas LH30 e LH50 com as temperaturas de 1^o e 2^o fusão.

As blendas LH30 e LH50, embora apresentem somente uma temperatura de fusão, não apresentam um comportamento definido na cristalização. À medida que aumenta a quantidade de HDPE na blenda o processo de cristalização da blenda

passa a apresentar dois picos significativos. Um motivo para isso seria que a temperatura do pico de cristalização da amostra de HDPE (112°C) é maior do que a da amostra de LLDPE (105°C), conforme pode ser visto nos termogramas DSC das amostras.

5.1.5 Determinação da Densidade

A Figura 39 mostra a comparação de densidade gravimétrica (ASTM D792) obtidas das amostras com diferentes porcentagens de HDPE para 5 corpos de prova rotomoldados de cada amostra. É possível observar que as amostras LLDPE, LH05 e LH10 apresentam os maiores valores de densidade, indicando que possuem menor teor de bolhas, produzidas durante o processamento do material. Isto pode ser devido à presença de bolhas nas amostras, característico do processo por rotomoldagem, forçando a diminuição dos valores de densidade das amostras. Observa-se também que as densidades das amostras que foram rotomoldadas são inferiores aos valores da resina original para o LLDPE (0,934 g/cm³) e HDPE (0,952 g/cm³). Os valores ensaiados para o LLDPE e o HDPE, antes da rotomoldagem, foram 0,920 g/cm³ e 0,930 g/cm³, respectivamente.

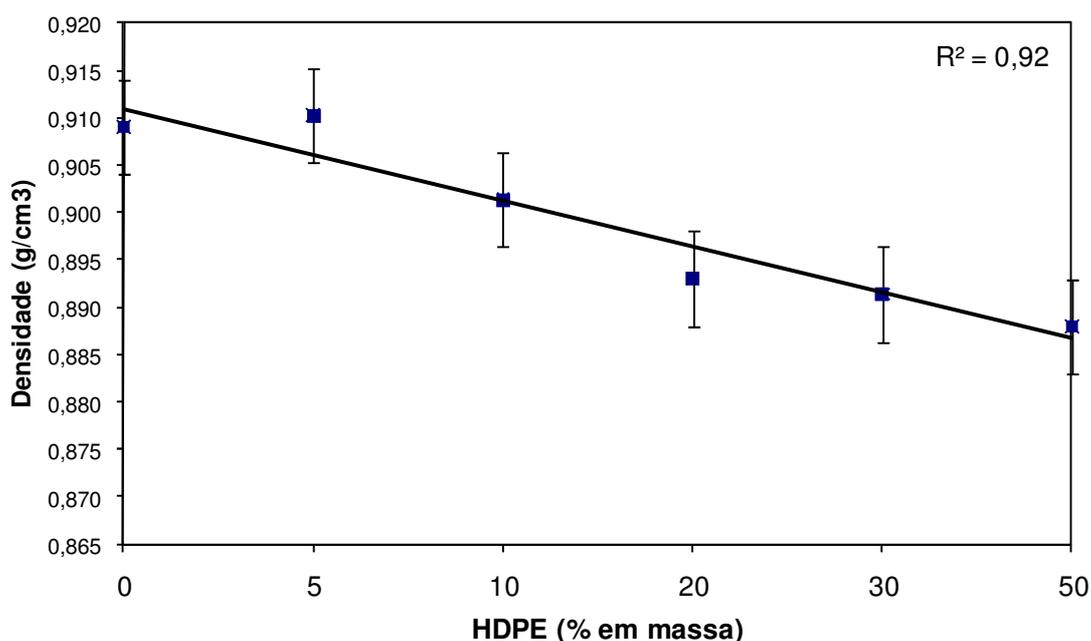


Figura 39 - Densidade das blendas poliméricas rotomoldadas.

5.1.6 Determinação do Teor de vazios

A Figura 40 apresenta a diferença entre os resultados obtidos nos ensaios de picnometria (Figura 39) para as densidades das amostras das blendas poliméricas rotomoldadas, e os resultados por DSC, calculados pela Equação (5), em função da cristalinidade (Tabela 8). Entende-se que a variação das densidades entre os dois ensaios seja o teor aproximado dos vazios (bolhas), em volume, que representa o grau de porosidade existente na peça devido ao processo de rotomoldagem.

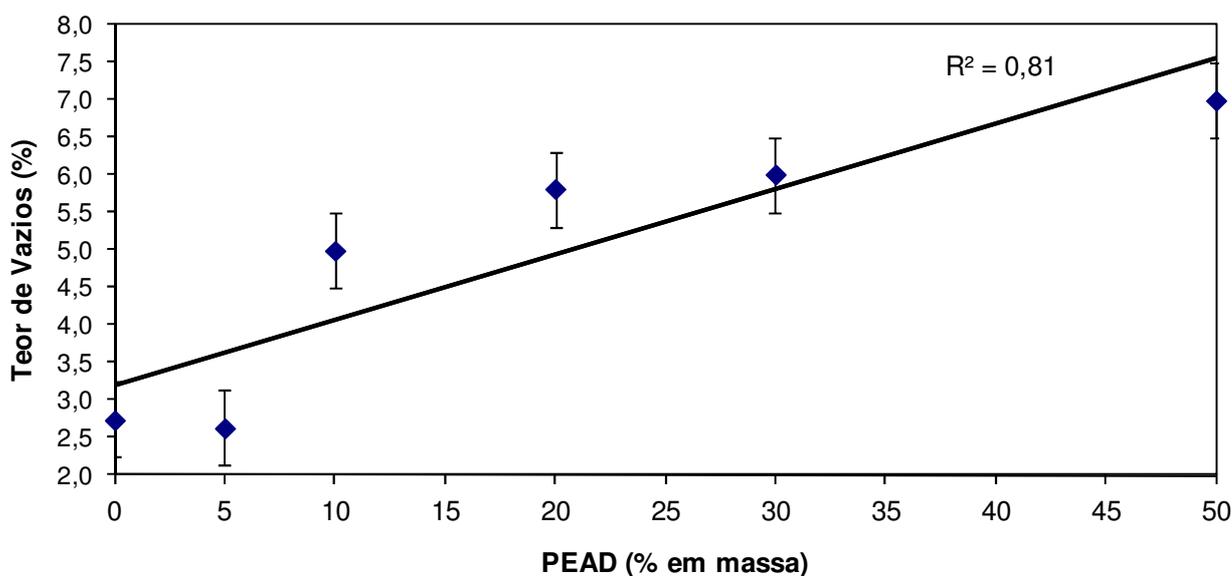


Figura 40 - Teor de vazios (bolhas) das blendas poliméricas.

5.1.7 Ensaio de Difractometria de raios-x

A Figura 41 apresenta os picos referentes aos planos 110 e 200 e a região da banda amorfa para os polímeros puros LLDPE e HDPE e para as blendas LH05 e LH50. Observa-se uma redução da intensidade dos picos nas concentrações maiores de LLDPE, indicando uma redução na cristalinidade.

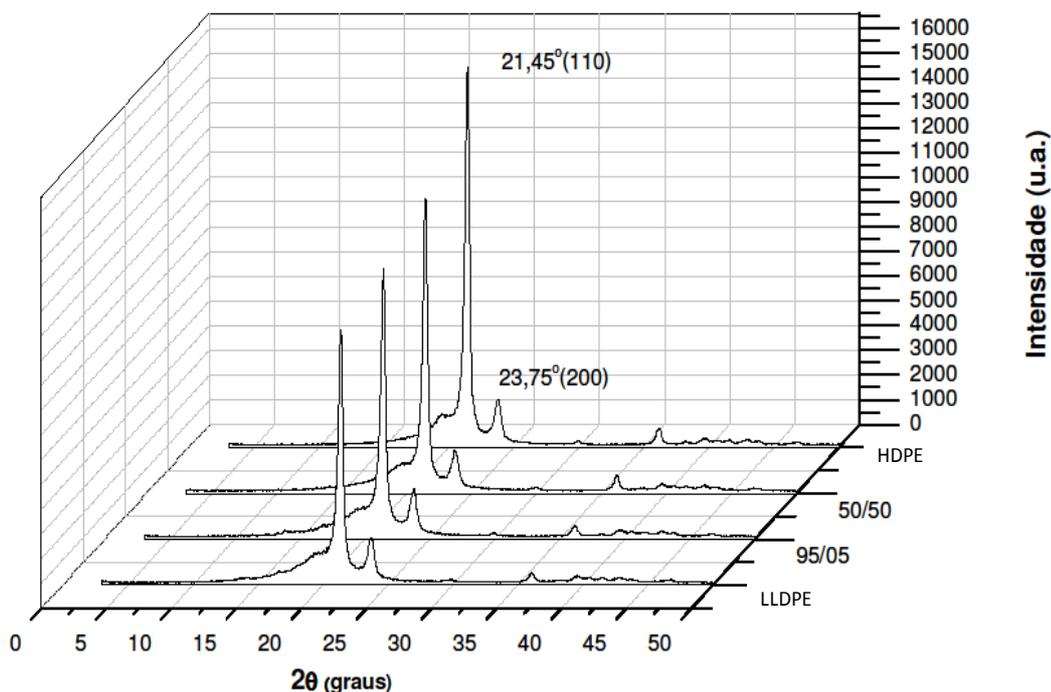


Figura 41 - Espectros de raios-x das blendas poliméricas e dos polímeros puros.

A Tabela 9 mostra a intensidade dos picos cristalinos identificados (planos 110 e 220) no difratograma e os resultados da cristalinidade obtidos por meio da função descrita pelas curvas cristalinas e amorfas das amostras. Os valores foram determinados pela regra de integração de Simpson 3/8 para ângulos entre $2\theta=13^\circ$ e 27° , com um erro de truncamento médio de $6,0 \times 10^{-4} \%$. Observa-se que os valores de cristalinidade são próximos aos apresentados na Tabela 8 com uma variação média de 9 % em relação aos dois métodos.

Tabela 9 - Intensidade dos picos e do grau de cristalinidade por raios-x.

Blenda	Plano 110 (u.a.)	Plano 220 (u.a.)	Grau de cristalinidade (%)
LLDPE	10329	1901	62,28
LH05	10965	2045	64,04
LH50	11890	1704	66,88
HDPE	15375	1918	71,90

A temperatura de transição vítrea (T_g) determinada por DMA está apresentada na Tabela 10, juntamente com os valores calculados pela Equação (4) de Fox.

Observa-se que os valores experimentais da T_g estão bastante próximos dos calculados.

A equação de Fox permite calcular de maneira semi-empírica a T_{gAB} em fase amorfa e, se obedecido para os valores determinados, é sinal de miscibilidade da blenda em fase amorfa ²².

Tabela 10 - Temperatura de transição vítrea por DMA e pela equação de Fox das blendas.

Blenda	T_g	T_g	$\frac{(T_{gFox} - T_{gDMA})}{T_{gDMA}} \times 100 \%$
	DMA (K)	Fox (K)	
LLDPE	153,88	-	-
LH05	155,47	154,09	-0,89
LH10	158,30	154,31	-2,52
LH20	157,76	154,73	-1,92
LH30	156,83	155,15	-1,07
LH50	157,95	155,98	-1,25
HDPE	158,15	-	-

A Tabela 11 mostra os resultados do parâmetro de Flory indicando a estabilidade de fases das blendas em estudo. A Figura 42 permite observar que as amostras LH05 e LH50 apresentam os valores mais negativos. A curva contínua apresentada na figura é apenas indicativa da tendência dos dados.

Tabela 11 - Parâmetro de interação de Flory para as blendas

Blenda	Temperatura	Parâmetro de interação
	T_m (°C)	χ_{12}
LH05	126,3	-0,00894
LH10	127,6	-0,00523
LH20	127,4	-0,00723
LH30	127,9	-0,00624
LH50	128,1	-0,00950

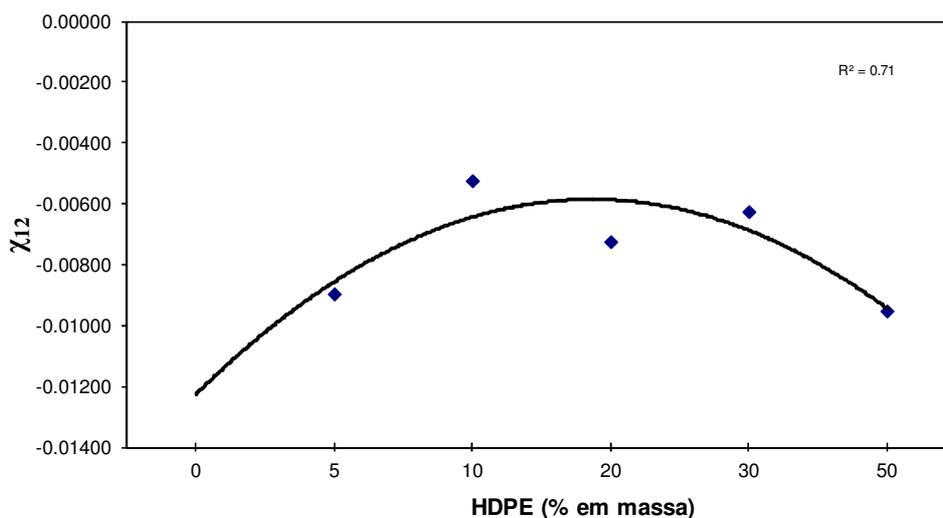


Figura 42 - Parâmetro de interação de Flory com a sua curva de tendência

De acordo com a Tabela 11 e a Figura 42, os valores obtidos são negativos indicando uma forte interação entre os componentes das blendas. A depressão da temperatura de fusão pode ser devida à diminuição do potencial químico do polímero cristalizado causado pela adição do diluente miscível no sistema.

5.1.8 Ensaio de Tração

Na Tabela 12, são apresentados os resultados da tensão de escoamento resultante do ensaio de tração. As amostras das blendas LLDPE e LH05 apresentaram a maior resistência ao escoamento. As amostras LH20, LH30 e LH50 apresentaram ruptura frágil em 40%, 80% e 100% dos corpos de prova ensaiados, respectivamente.

Tabela 12 - Tensão de escoamento para as diferentes blendas.

Blenda	Tensão de Escoamento (MPa)
LLDPE	15,1 (± 0,33)
LH05	15,4 (± 0,82)
LH10	14,6 (± 0,26)
LH20	14,9 (± 0,40)
LH30	13,9 (± 1,63)
LH50	14,3 (± 0,82)

A Figura 43 apresenta a curva de resistência a tração *versus* deformação (%) da amostra ensaiada da blenda LH05, mostrando o comportamento elasto-plástico deste material. Este resultado será utilizado para a simulação do *liner* em tamanho real.

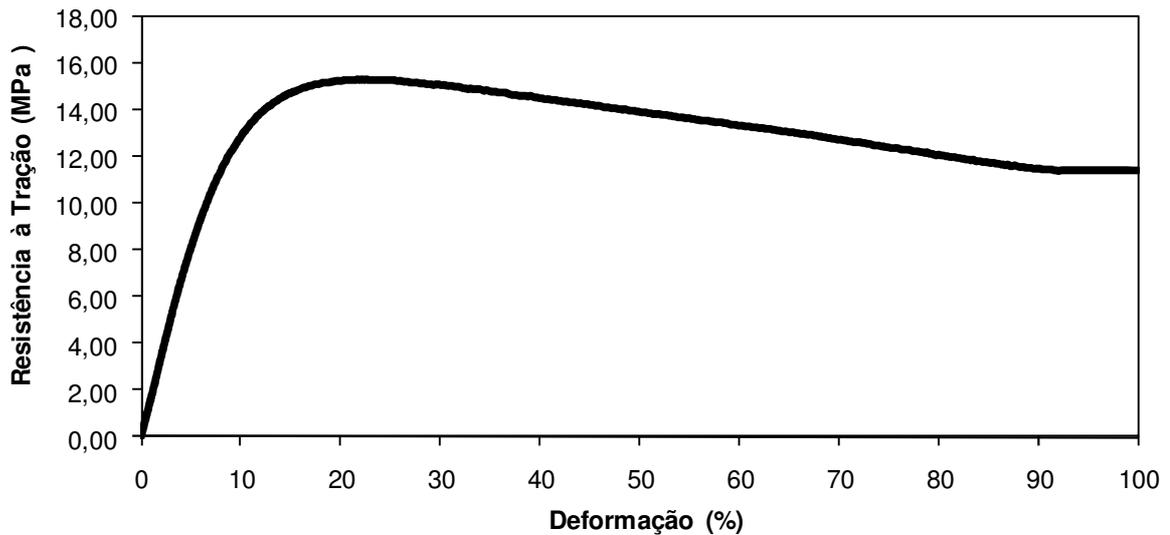


Figura 43 – Resistência à tração x deformação para a amostra LH05.

5.1.9 Ensaio de Flexão

Na Tabela 13, observa-se que os valores de resistência à flexão das amostras das blendas LH10 e LH20 são ligeiramente superiores aos demais. Observou-se que os resultados são semelhantes aos encontrados na Tabela 12, referente à tensão de escoamento, e pode ser atribuído à composição das blendas estudadas.

A redução da resistência à flexão com o aumento do HDPE nas blendas se deve principalmente à dificuldade de processabilidade, que reduz a qualidade do moldado devido ao aumento do teor de vazios, conforme apresentado na Figura 40. O módulo de flexão foi maior para a blenda LH30. O desvio padrão médio é de 6%.

Tabela 13 - Valores de resistência à flexão das blendas poliméricas.

Blenda	Tensão Máxima em Flexão (MPa)	Módulo de Flexão 1% secante (GPa)
LLDPE	26,0 ($\pm 2,1$)	1,08 ($\pm 0,1$)
LH05	26,0 ($\pm 2,2$)	1,06 ($\pm 0,2$)
LH10	26,5 ($\pm 1,2$)	1,08 ($\pm 0,1$)
LH20	26,3 ($\pm 1,8$)	1,00 ($\pm 0,1$)
LH30	25,4 ($\pm 1,3$)	1,11 ($\pm 0,1$)
LH50	23,3 ($\pm 0,5$)	0,91 ($\pm 0,1$)

A Figura 44 apresenta a curva de resistência a flexão *versus* deformação da amostra ensaiada da blenda LH10, que apresentou a maior tensão. Observa-se pela Tabela 13, que a tensão de flexão apresenta um pico na região da amostra LH10, e após começa a reduzir na região das amostras LH20, LH30 e LH50.

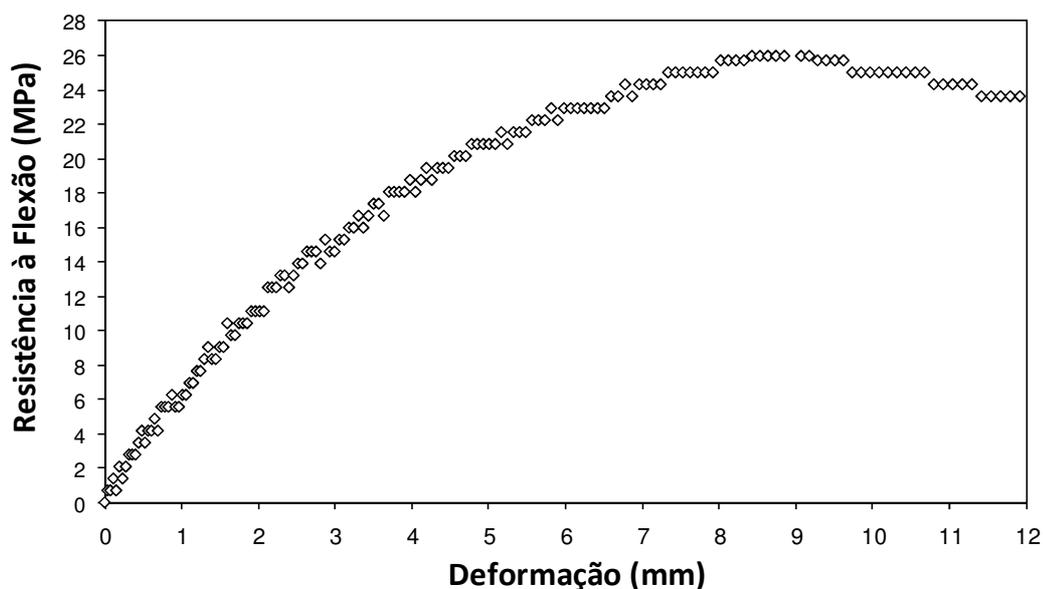


Figura 44 – Resistência à flexão x deformação para a amostra LH10.

5.1.10 Ensaio de Impacto Izod

A Figura 45 mostra os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod das blendas. Não há uma variação significativa entre a resistência ao impacto das amostras rotomoldadas. As amostras LLDPE, LH10 e LH30 apresentaram a maior resistência ao impacto. O desvio padrão médio é de 11%. Pode ser observada no gráfico uma tendência de uma maior resistência ao impacto para as amostras na região de menor quantidade de HDPE.

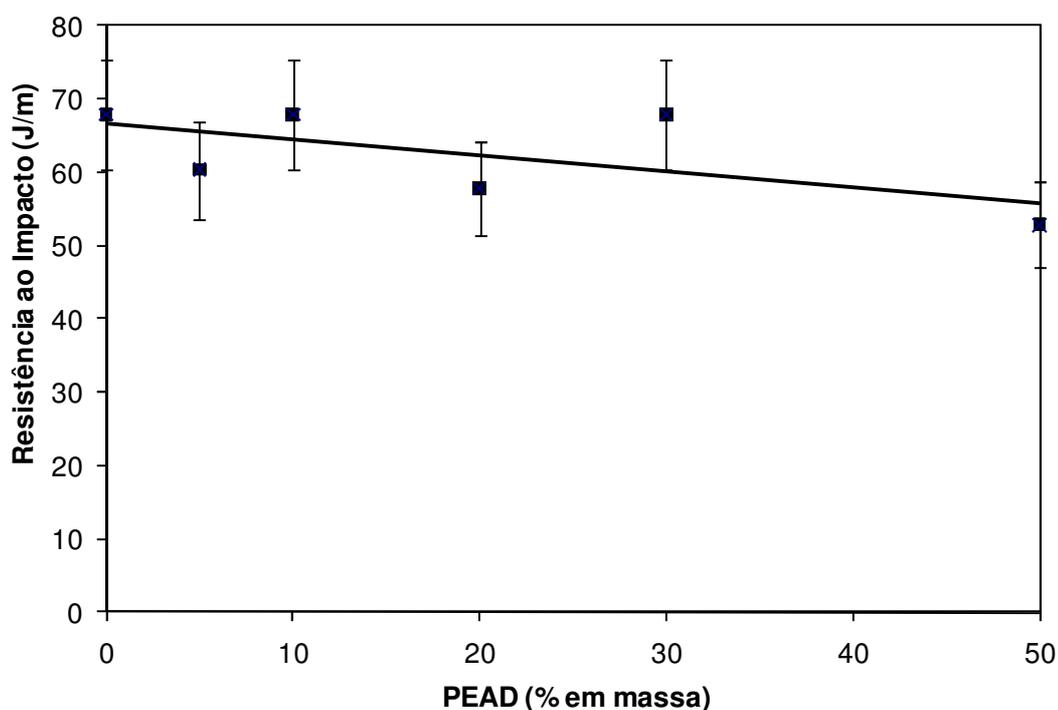


Figura 45 – Resistência ao impacto Izod das blendas.

A Figura 46 apresenta uma relação entre as propriedades *IF* e cristalinidade por DSC em relação a capacidade de processamento (Teor de vazios) das blendas por rotomoldagem, procurando determinar o seu comportamento com relação à miscibilidade (morfologia) e à aplicação proposta (compatibilidade), e também

propondo uma síntese da capacidade de cada blenda estudada para a escolha do material utilizado no *liner* em modelo real.

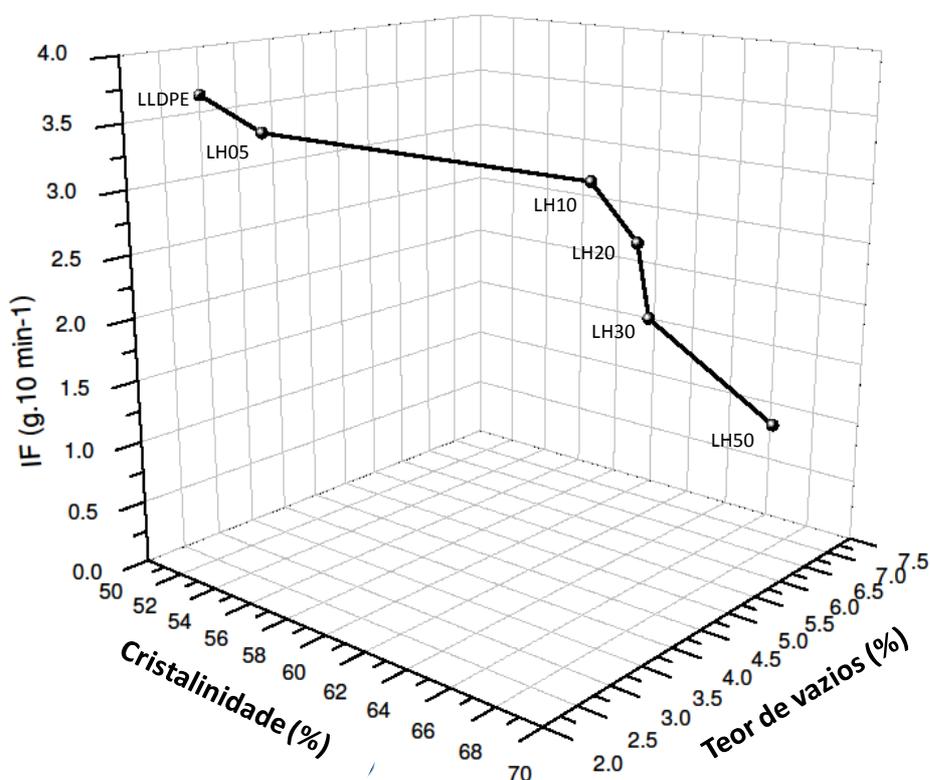


Figura 46 - Relação entre a cristalinidade, o teor de vazios e o índice de fluidez (*IF*) do material.

5.1.11 Ensaio de Pressão Hidrostática

A Figura 47 mostra a comparação do ensaio de pressão hidrostática para as amostras analisadas do *liner* protótipo com espessura de 5,0 mm. Verifica-se que as blendas LH05 e LH50 apresentaram os melhores resultados no ensaio hidrostático, porém a blenda LH50 apresentou maior índice de porosidade na superfície interna do *liner*, dificultando o processo de repetibilidade das amostras.

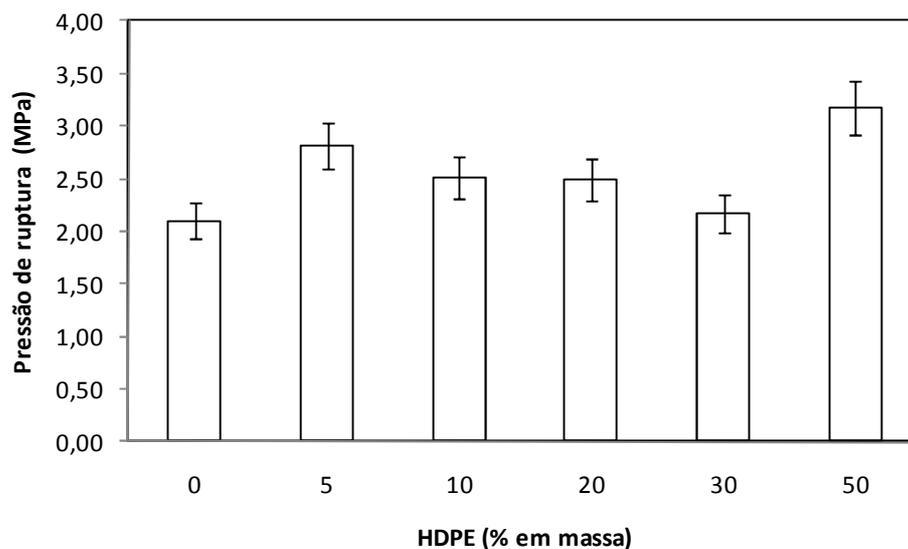


Figura 47 – Ensaio de pressão de ruptura (MPa) das blendas poliméricas no molde em protótipo.

A Figura 48 apresenta uma relação entre a capacidade de processamento (*IF* e Teor de vazios) da blenda por rotomoldagem e a pressão hidrostática das blendas estudadas, procurando determinar o seu comportamento na aplicação proposta caracterizando a capacidade de compatibilidade para cada blenda.

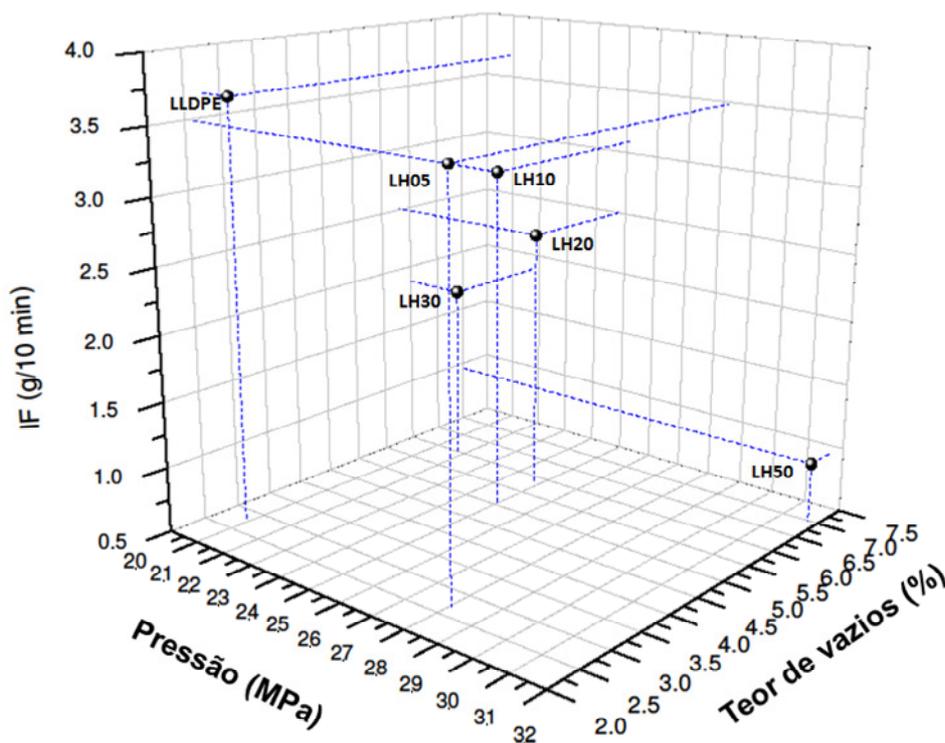


Figura 48 - Relação entre a pressão hidrostática, o teor de vazios e o índice de fluidez (*IF*) do material.

Conforme a análise das propriedades, e do processamento das blendas entendeu-se que a amostra LH05 foi a que apresentou a melhor relação entre propriedades e processabilidade. Embora a blenda LH50 tenha apresentado uma maior pressão de ruptura hidrostática, no processamento ela se caracterizou por um maior percentual de bolhas tanto interna, como externamente, indicando um menor grau de confiabilidade e repetibilidade deste material.

Na Figura 49, é apresentado o ensaio de pressão hidrostática para a blenda LH05 variando-se a espessura de parede do *liner* protótipo.

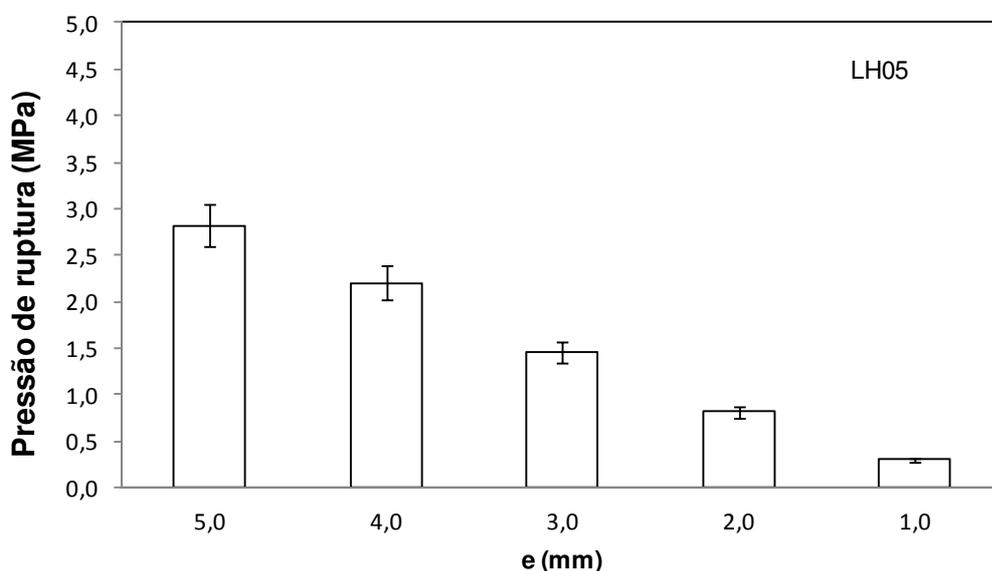


Figura 49 - Ensaio hidrostático em função da espessura da parede do cilindro preparado com a blenda polimérica LH05.

Na Tabela 14 podem-se verificar os resultados dos ensaios realizados de tração, impacto e densidade nas amostras da blenda polimérica LH05.

Tabela 14 - Propriedades mecânicas da blenda polimérica LH05.

Propriedades	Valores	
Módulo de elasticidade	MPa	171,41
Tensão de escoamento	MPa	15,35
Alongamento na ruptura	%	>1000
Resistência ao impacto à 23°C	J/m	60,00
Massa específica	g/cm ³	0,94

O ensaio para a pressão máxima de ruptura da peça foi realizado em duas amostras, conforme determinação da ISO 11439 para vasos de pressão. A Figura 50(a) apresenta a resposta do corpo de prova CP 60 da amostra LH05 com 4 mm de espessura de parede ao ensaio hidrostático. A pressão máxima (*burst pressure*) para esta amostra foi de 2,0 MPa. A Figura 50(b) apresenta a caracterização da região de fratura, mostrando a ruptura longitudinal no centro (rompimento frágil) e a ruptura transversal no centro e na extremidade esquerda (rompimento dúctil). A caracterização morfológica por MEV será feita apenas para o vaso de pressão em compósito.

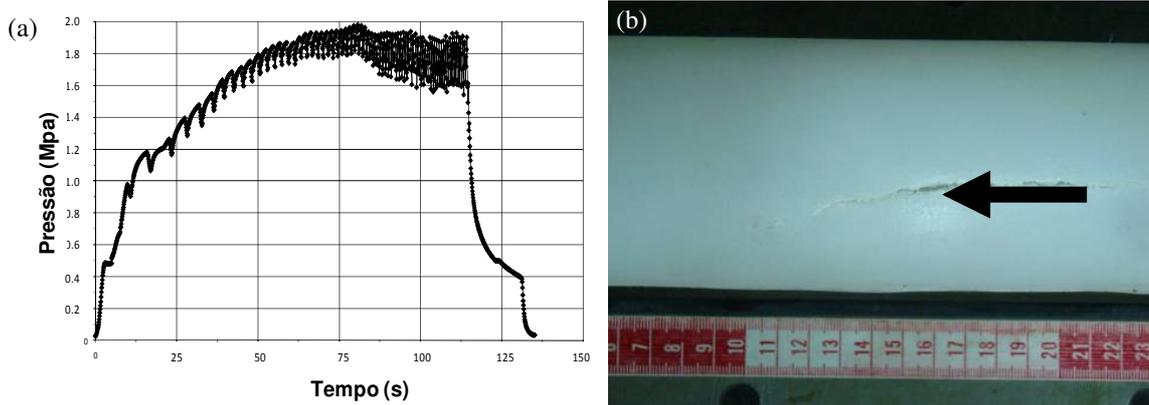


Figura 50 - Protótipo do *liner*, (a) Curva do CP 60-LH05, para o ensaio de pressão hidrostático e (b) Caracterização morfológica da região de fratura, após o ensaio de pressão hidrostático-LH05: CP-60 (fratura frágil/dúctil).

Conforme pode ser visto na Figura 50(b), a região frágil ocorre durante o período inicial da fratura e apresenta-se na forma de microfissuras longitudinais ao eixo axial do cilindro pressurizado. A região dúctil ocorre no período final da fratura e apresenta-se perpendicular ao eixo axial do cilindro. O comportamento frágil pode ter ocorrido em razão da ruptura das regiões amorfas do polímero. Na região dúctil, a fratura caracteriza-se por um maior alongamento e pode ocorrer depois da deformação nos cristalitos do polímero^{72, 73}.

A Figura 51 apresenta o resultado do cálculo realizado utilizando a Equação (7) da variação das pressões máximas para a amostra LH05 do *liner* protótipo, variando-se a espessura de parede entre 1,00 a 7,00 milímetros, de acordo com os limites de processabilidade. O gráfico mostra a comparação dos valores do ensaio de pressão hidrostática (com desvio padrão de 0,19 MPa) e os valores teóricos, utilizando a tensão de escoamento informada pelo fabricante ($\sigma_{e_{inf}}$) e a tensão medida no ensaio de tração ($\sigma_{e_{exp}}$). Observa-se que os valores do teste de pressão acompanham as retas geradas pelas pressões referentes à tensão informada e a tensão medida. As espessuras de 2, 3 e 4 mm obtiveram as melhores condições de processabilidade.

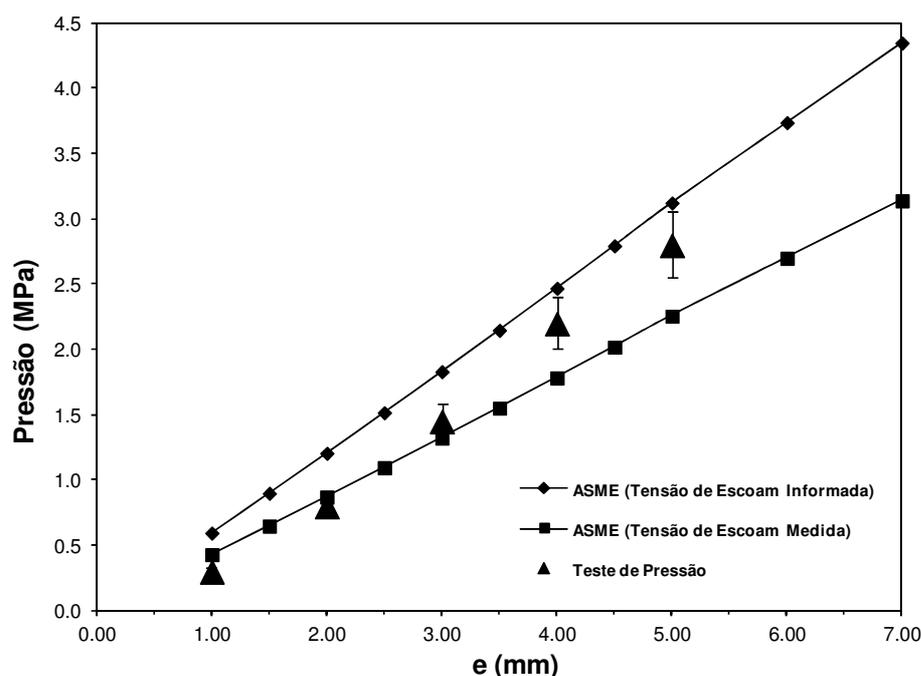


Figura 51 – Pressão hidrostática de ruptura em função da espessura da parede do protótipo do *liner* para a amostra LH05.

5.2 DESENVOLVIMENTO *LINER* REAL

De acordo com os resultados apresentados anteriormente, a blenda polimérica LH05 foi escolhida para realizar os ensaios de pressão hidrostática na etapa 2, por entender-se que apresentou os melhores resultados gerais, em relação às outras, tanto no aspecto de processabilidade (e.g. teor de vazios), quanto nos ensaios realizados (e.g. densidade, *IF* e tração).

A Figura 52(a) mostra o comportamento típico de um *liner* em tamanho real da amostra com espessura de parede de 12,5 mm quando submetido ao ensaio hidrostático. A Figura 52(b) apresenta a caracterização morfológica da região de fratura, mostrando uma ruptura longitudinal no centro para uma pressão aplicada máxima de 1,64 MPa (ruptura frágil), e uma ruptura transversal no centro e na extremidade esquerda (ruptura dúctil). O tipo de fratura do *liner* apresentou o mesmo comportamento do protótipo, caracterizando-se por uma região inicial com fratura frágil, seguida de uma região dúctil.

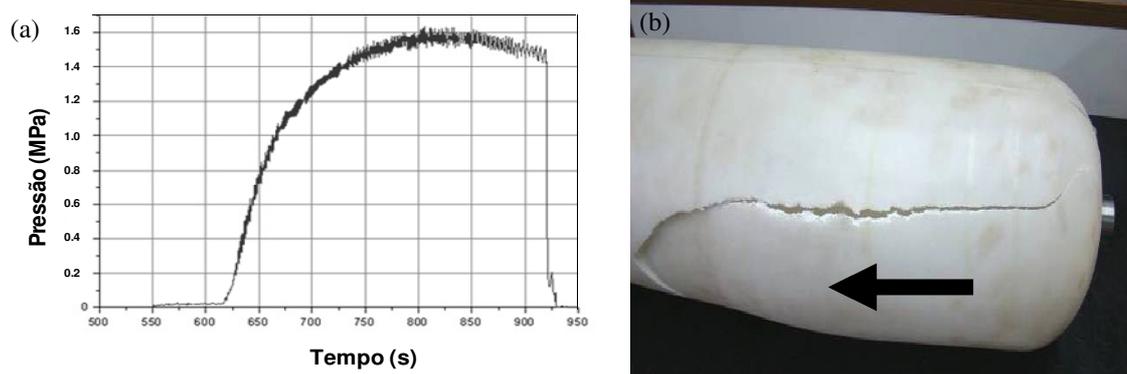


Figura 52 - Ensaio de pressão hidrostática de ruptura da amostra LH05 do *liner* em tamanho real (a) e caracterização morfológica da região de fratura (b), após o ensaio de pressão (fratura frágil/dúctil).

A Figura 53 apresenta as pressões máximas da amostra LH05 do *liner* em tamanho real. O gráfico mostra a comparação dos resultados do ensaio de pressão hidrostática com os valores calculados conforme a Equação (7), utilizando a tensão

de escoamento informada pelo fabricante e a tensão medida, apresentada na Tabela 14.

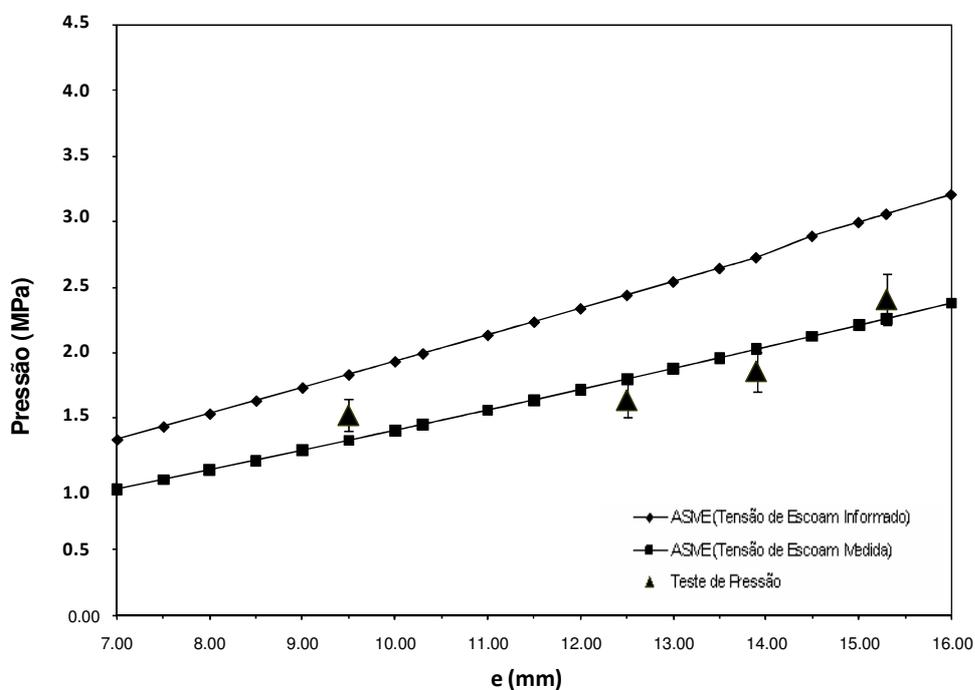


Figura 53 – Pressão hidrostática de ruptura em função da espessura da parede do protótipo do *liner* em tamanho real da amostra LH05.

Observa-se no gráfico da Figura 53, a tendência dos valores do teste de pressão hidrostática em acompanhar a reta gerada pelas pressões referentes à tensão medida ($\sigma_{e_{exp}}$). O afastamento dos pontos 12,5 mm e 13,9 mm se deve às condições de processabilidade. Foram então comparados estes valores de resistência à ruptura entre o *liner* protótipo e o real para as mesmas relações de proporcionalidade entre os diâmetros externos e internos dada pelas Equações (8) e (9). Nas Tabelas 15 e 16, são apresentadas as principais relações de equivalência das dimensões e das pressões, permitindo fazer a comparação de resistência à ruptura dos *liners* protótipo e real, que estão em escalas diferentes de tamanho.

Tabela 15 – Descrição das dimensões do *liner* protótipo e real.

<i>Liner</i>	Massa (kg)	<i>e</i> (mm)	<i>D</i> (mm)	<i>D</i> (mm)	<i>d/D</i>	<i>a</i>
Protótipo	0,16	3,0	72,0	066,0	0,92	0,10
	0,22	4,0	72,0	063,0	0,88	0,13
	0,26	5,0	72,0	062,0	0,86	0,16
Real	3,50	9,5	220,0	201,0	0,91	0,10
	5,00	12,5	220,0	195,0	0,89	0,13
	5,50	13,9	220,0	192,2	0,87	0,15
	6,00	15,3	220,0	189,4	0,86	0,16

Tabela 16 - Comparação entre as pressões do *liner*: medida, protótipo e real.

Relação de Proporção <i>a</i>	<i>e</i> (mm)	Modelo Teórico com $\sigma_{e_{exp}}$	Protótipo	Escala Real
		Pressão (MPa)	Pressão (MPa)	Pressão (MPa)
0,10	3,0	1,32	1,45	NA
	9,5	1,33	NA	1,52
0,13	4,0	1,78	2,21	NA
	12,5	1,80	NA	1,64

NA=Não aplicável

Observou-se que, para os modelos analisados com a mesma relação de proporcionalidade entre os diâmetros, as pressões são bastante próximas estabelecendo uma relação de escala de 3,1:1 a 3,2:1 para a espessura do *liner* protótipo e real, conforme pode ser observado na Tabela 16 para os exemplos de 9,5/3,0 e 12,50/4,00 mm de espessura de parede.

O limite de capacidade de processamento do molde para o *liner* protótipo é de 5,0 mm e para o *liner* real é de 15,5 mm. A relação de proporcionalidade abaixo de $a= 0,10$ apresentou maior problema de vazamento no bocal das amostras, devido à espessura fina da parede para pressões de ensaio acima de 0,8 MPa.

A Figura 54 apresenta o resultado do ensaio de MEV para a amostra LH05 após o processamento por rotomoldagem.

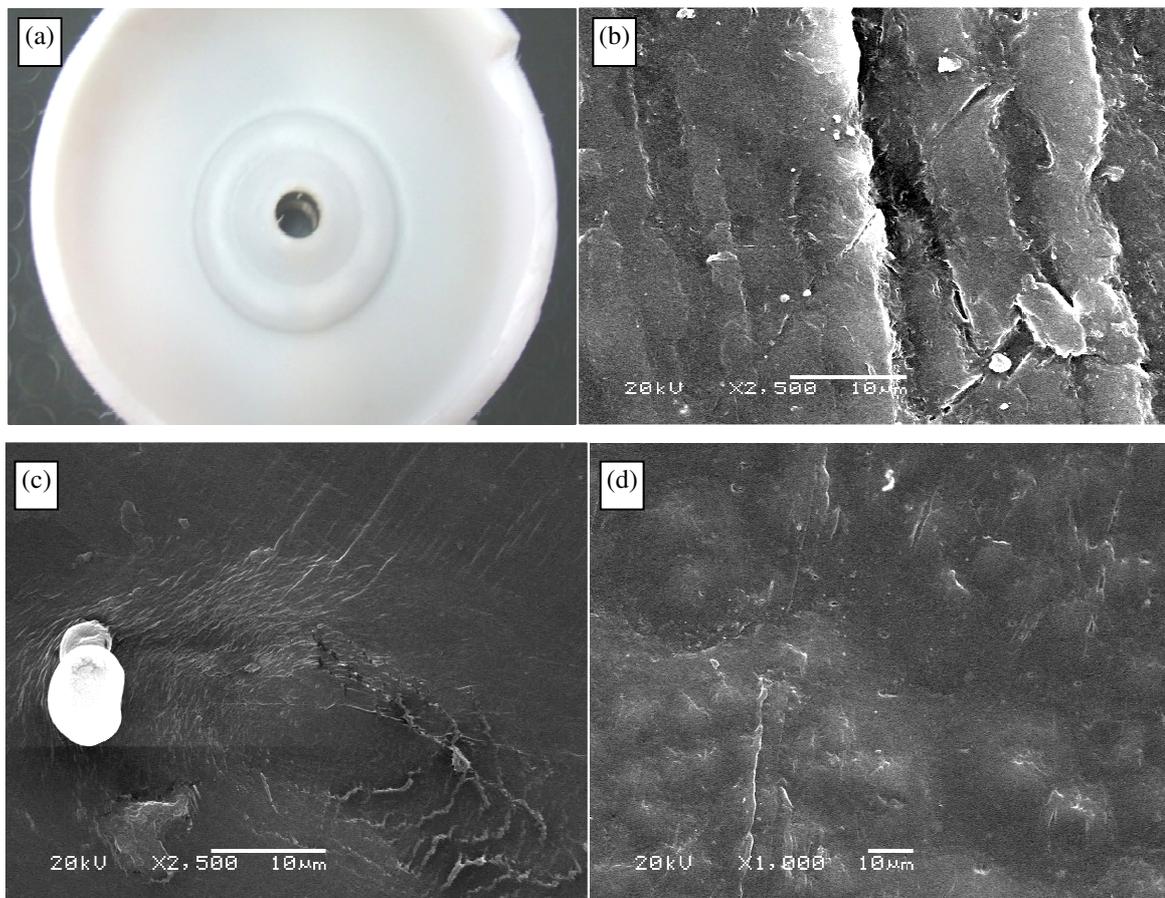


Figura 54 - Superfícies características do *liner* da blenda LH05, após a rotomoldagem: a) corte lateral b) lado externo; c) lateral em corte; d) lado interno. Micrografia b) a d) obtidas por MEV

Observa-se a morfologia característica do polímero (b) na superfície externa do *liner* (face do molde) (c) na superfície ao longo da espessura do molde, apresentando algumas impurezas e bolhas e (d) na superfície interna do *liner*, apresentando uma formação não linear. Na amostra LH50 a superfície interna é totalmente não linear, apresentando bolhas externas e próximas ao bocal (*boss*) e pequena quantidade de material não fundido.

A Figura 55 apresenta o resultado do ensaio de DMA para a blenda LH05. O gráfico para $Tan \delta$ mostra uma T_g de $-117.68^{\circ}C$ e um módulo de armazenamento de 751,6 MPa. O módulo de armazenamento (*storage*) dos polímeros LLDPE e HDPE foram de 710,5 MPa e 1086 MPa, respectivamente. O gráfico do módulo de perda mostra uma relaxação γ (*crankshaft motion*) entre $-120^{\circ}C$ e $-150^{\circ}C$, e a relaxação β à temperatura de $-10.58^{\circ}C$.

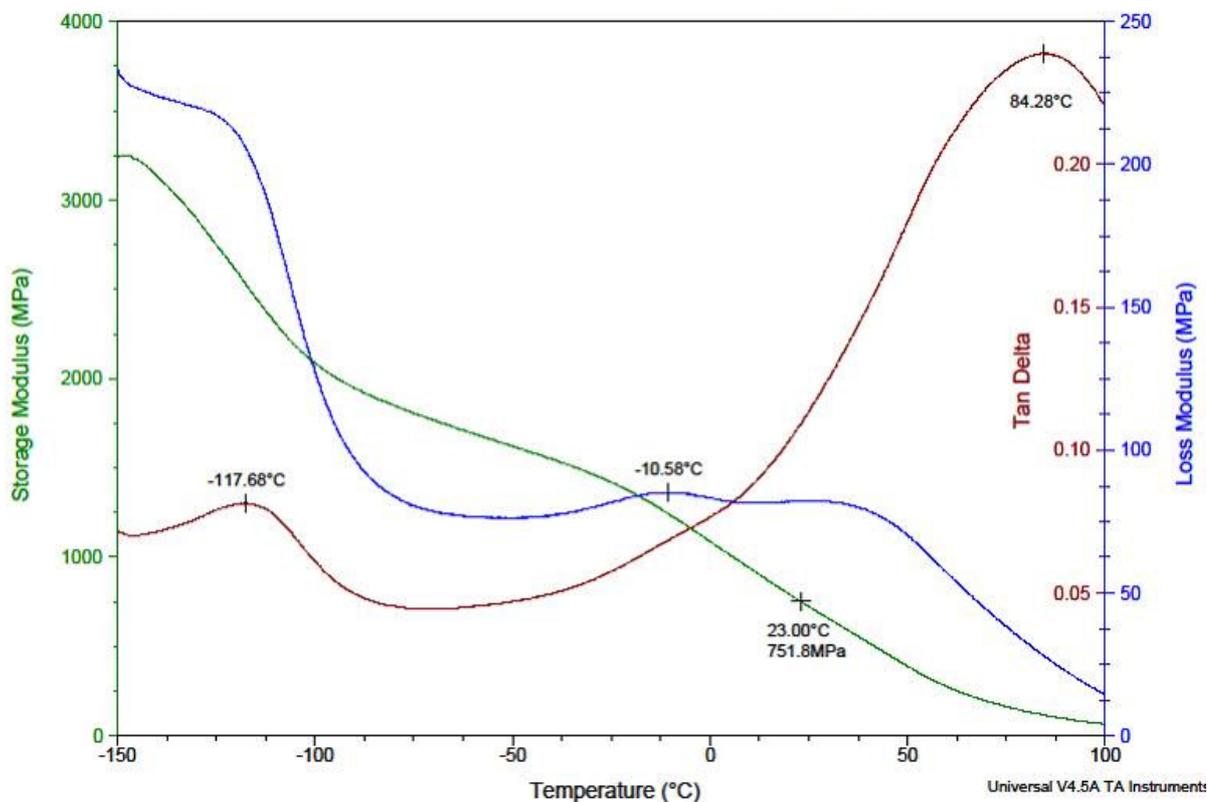


Figura 55 – Análise por DMA da blenda LH05.

Observa-se que os resultados do grau de cristalinidade determinado por DSC e o comportamento da curva de módulo de perda determinado por DMA para a blenda LH05 estudada são semelhantes aos apresentados por MUNARO e AKCELRUD²¹, mesmo com o polímero puro HDPE sendo bimodal.

5.3 FRACIONAMENTO DA BLENDAS POLIMÉRICAS LH05

A Figura 56 mostra o fracionamento da fusão por DSC da amostra LH05 conforme as condições do experimento descrito na Tabela 2. A Figura 57 apresenta a determinação da temperatura de fusão ótima (T_m^o) pelo método do plot de Hoffman-Weeks resultante do ensaio de DSC desta amostra^{22, 60}.

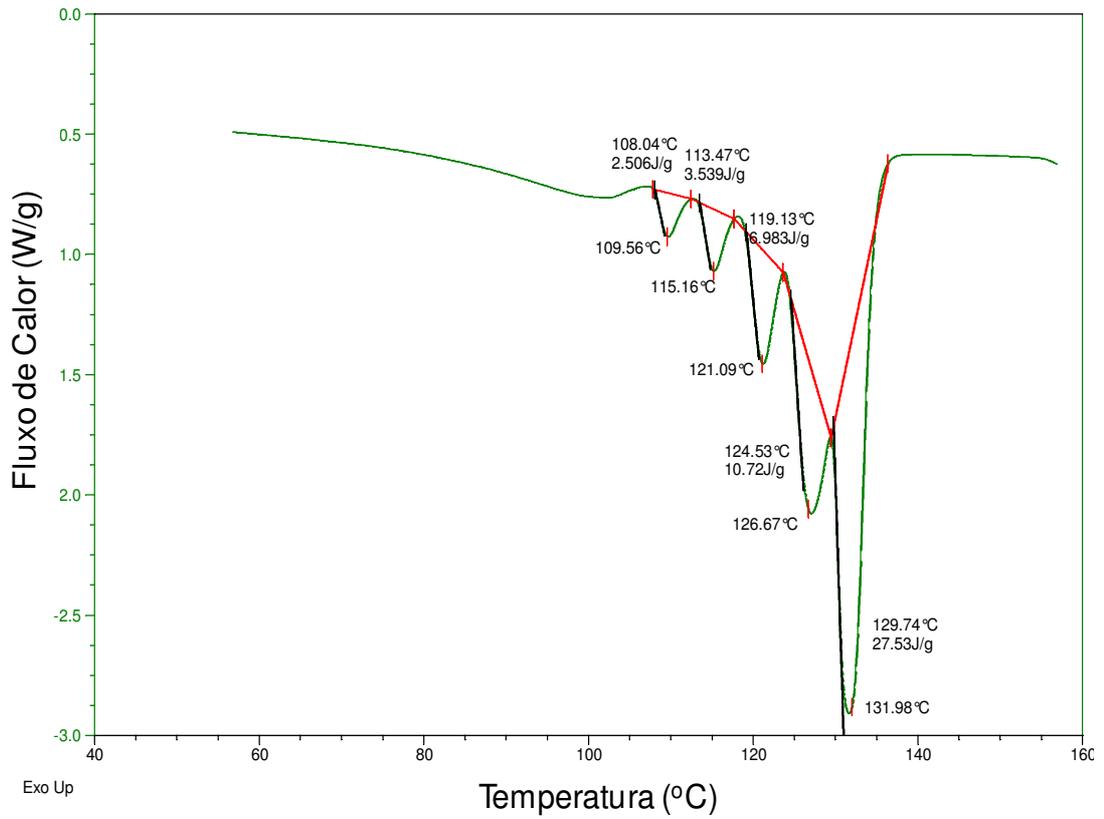


Figura 56 – Termograma DSC mostrando o fracionamento da T_m da blenda polimérica LH05.

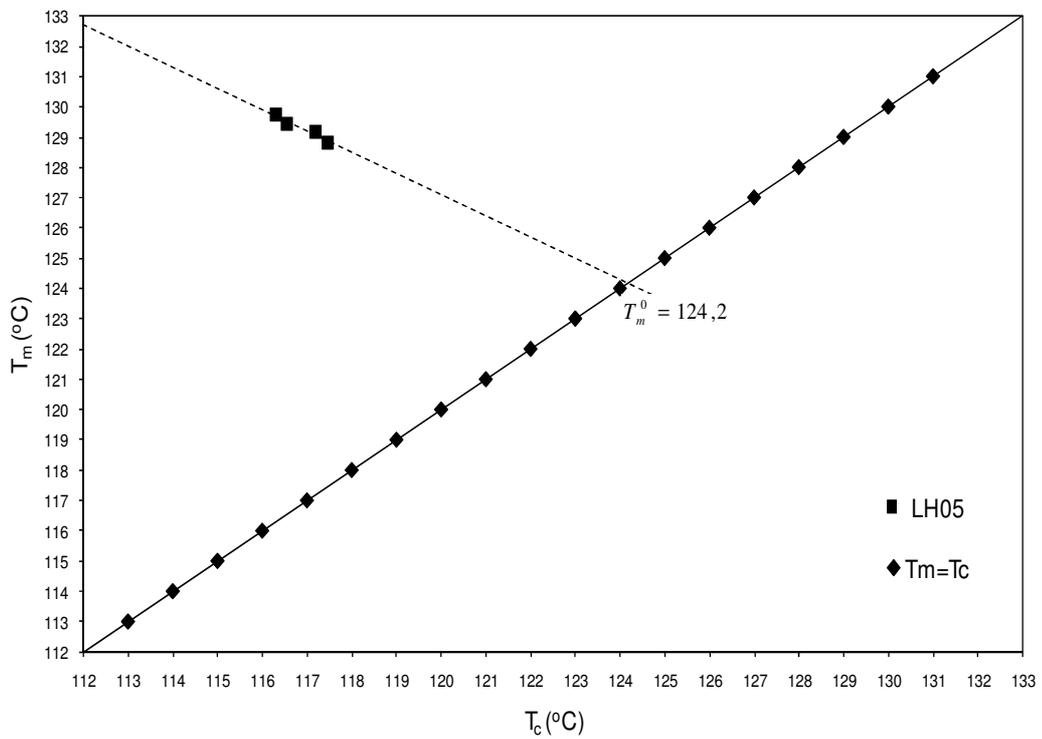


Figura 57 - Plot de Hoffman-Weeks da blenda polimérica LH05.

5.4 ANÁLISE DO LINER POR ELEMENTOS FINITOS (FEA)

A Tabela 17 mostra os resultados da simulação numérica realizada no *Abaqus*, descrevendo a pressão hidrostática máxima ensaiada e a tensão de *von Mises* do *liner* em tamanho real na sua região central.

Tabela 17 – Descrição da Pressão simulada e da Tensão de *von Mises* do *liner* real.

e (mm)	Pressão (MPa)	Tensão de <i>von Mises</i> (MPa)
9,5	1,23	20,8
12,5	1,62	21,0
13,9	1,84	20,2
15,3	2,00	20,9

Observa-se que para a pressão máxima simulada, descrita na Tabela 17, a tensão de *von Mises* varia de 20 a 21 MPa para as espessuras estudadas.

A Figura 58 apresenta a tensão de *von Mises* de 20,2 MPa para o *liner* em tamanho real de 13,9 mm de espessura a uma *burst pressure* de 1,84 MPa. Verifica-se que a lateral (região central) do cilindro é a região mais frágil, representada em vermelho.

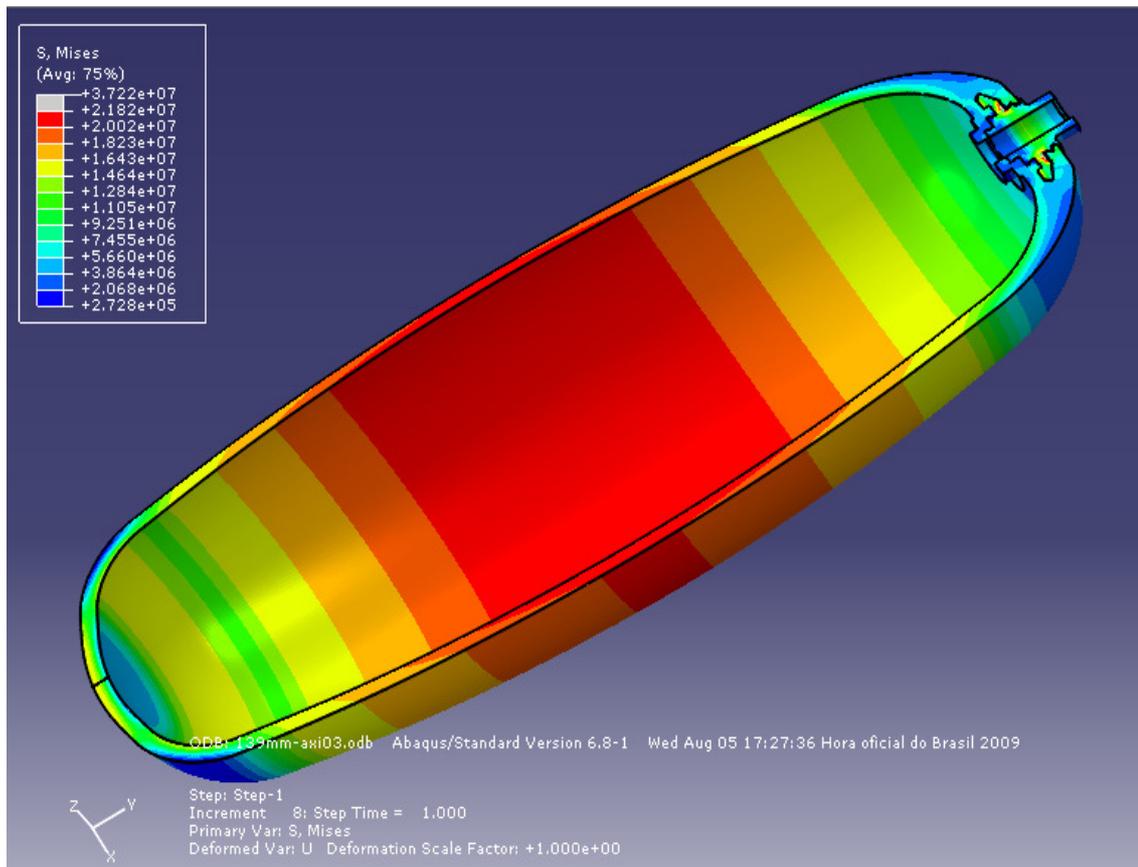


Figura 58 - Simulação realizada no *Abaqus*: tensão de von Mises do *liner* em tamanho real com bocal tipo II com 13,9 mm de espessura apresentando a zona de máxima deformação no centro.

Observa-se também que a pressão de explosão (1,84 MPa) é próxima ao valor experimental (1,86 MPa), conforme pode ser visto na Figura 59.

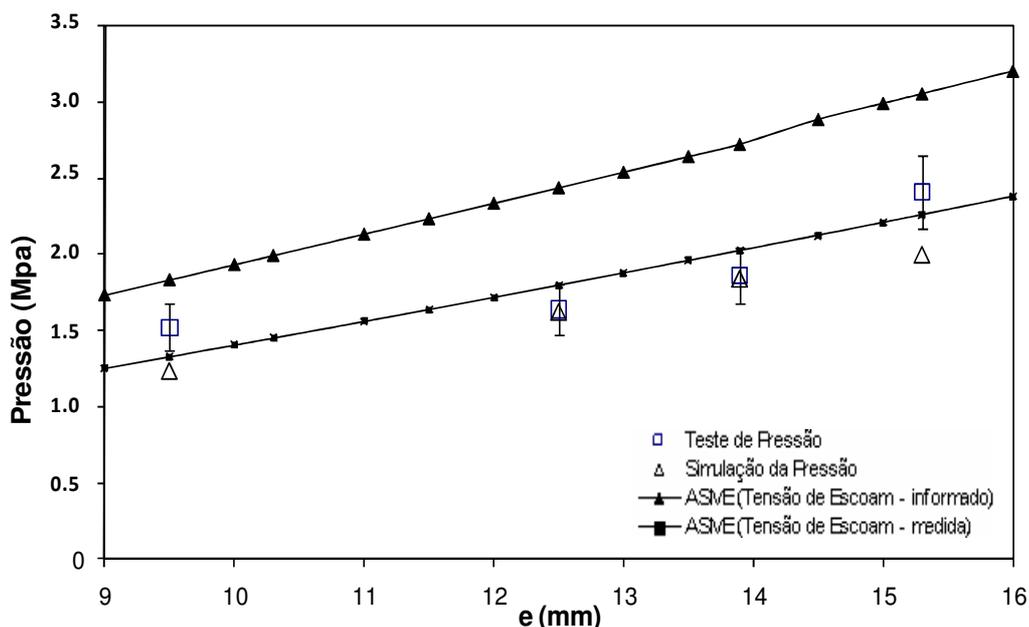


Figura 59 – Descrição das pressões do ensaio experimental, calculada (ASME) e da simulação numérica em relação às espessuras do *liner* tamanho real.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 59, pode-se estabelecer uma espessura ideal do *liner* em tamanho real de 15 a 16 mm para suportar uma pressão máxima de 2,0 a 2,2 MPa. O estudo apresentado em função da capacidade de processamento do modelo real, sugere uma espessura de parede de 15,3 mm para o *liner* em tamanho real para aplicação em vasos de pressão em compósito.

5.5 ANÁLISE DO CILÍNDRIO POR ELEMENTOS FINITOS (FEA)

O cilindro em compósito para o *liner* real com 15,3 mm de espessura foi calculado e simulado pelo critério de falha de *Tsai-Wu* com ângulo de 40° para os enrolamentos principais. A pressão de trabalho do cilindro utilizada na simulação foi de 20,7 MPa com fator de segurança de 2,0.

Nas Figuras 60 e 61, é apresentado o resultado do *FEA* calculado para 40,0 MPa do cilindro simulado para o *liner* de blenda polimérica. O resultado para o critério de falha por *Tsai-Wu* foi de 1,039. Esta condição crítica ocorre na layer#2, na sub lamina 1.

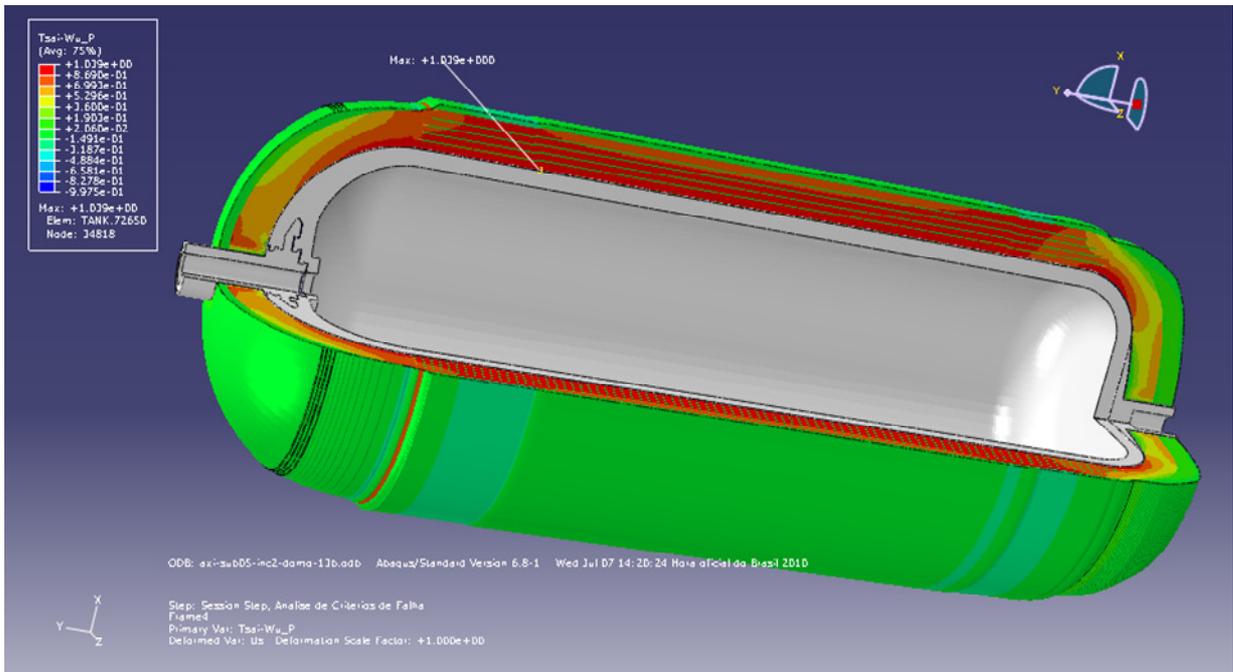


Figura 60 – Simulação do compósito carbono/epóxi, realizada pelo método de análise de falhas *Tsai-Wu – layer#2*.

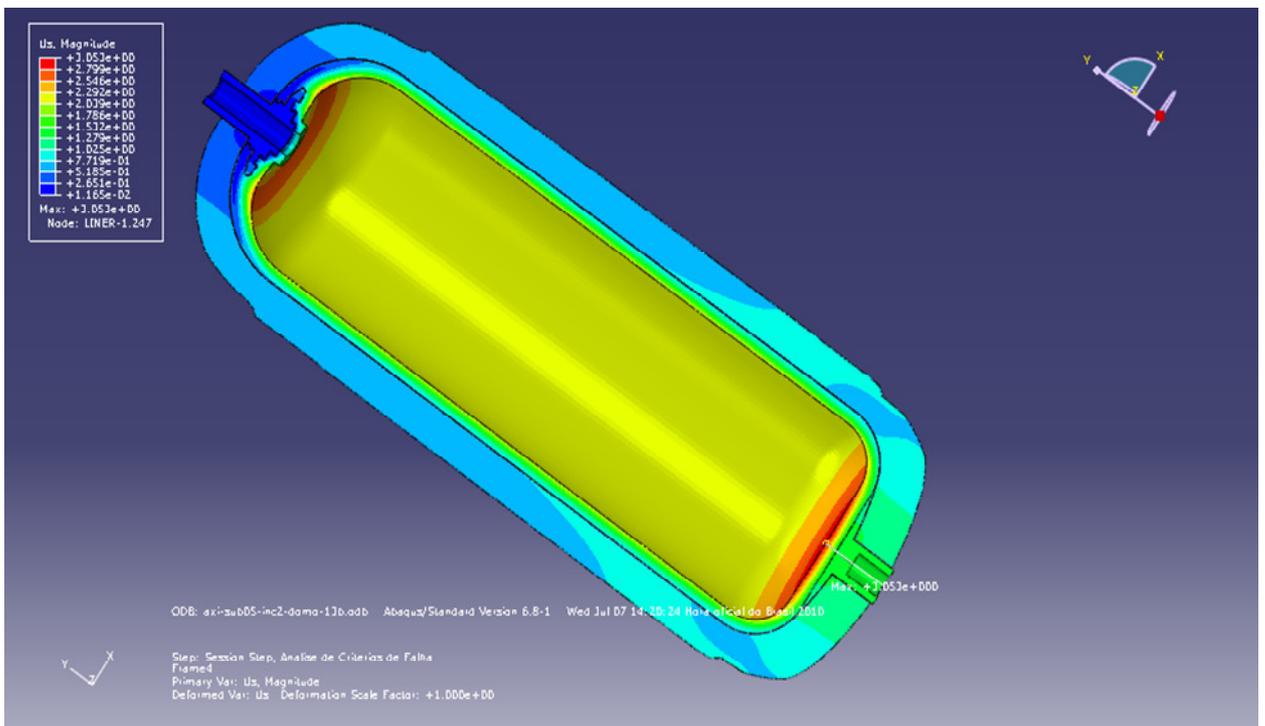


Figura 61 – Deformação do compósito carbono/epóxi, no domo inferior.

Na Figura 62, são apresentadas, para a condição crítica referente à layer#2, na sub lamina 1 (elemento = 72.650 e nó = 34.818) as tensões resultantes da simulação no *Abaqus* na direção da fibra (σ_{11} = 89,3 MPa), na direção transversal a fibra (σ_{22} = 91,7 MPa) e de cisalhamento (τ_{12} = 6,9 MPa).

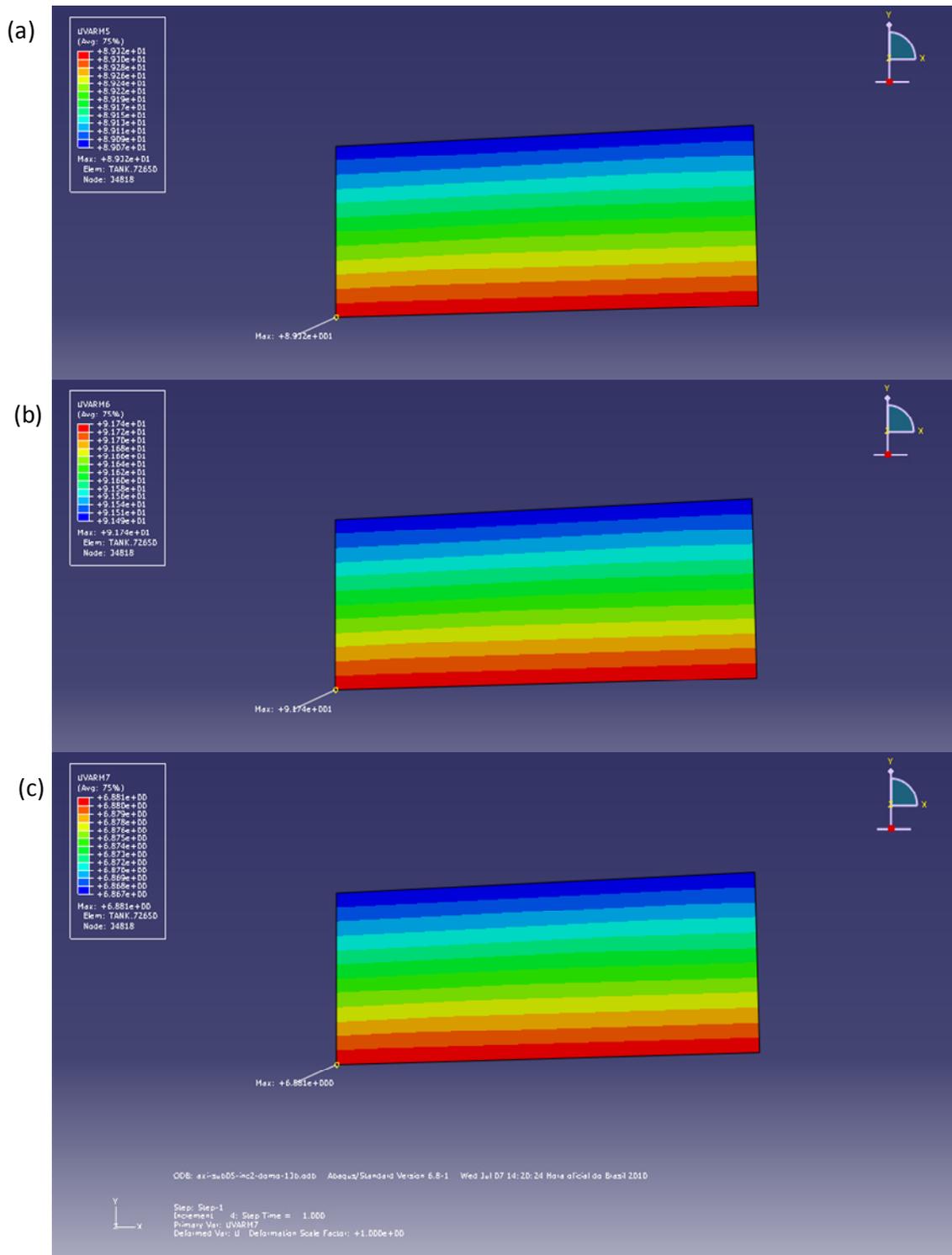


Figura 62 – Simulação no *Abaqus* da tensão: a) na direção da fibra, b) na direção transversal à fibra e c) de cisalhamento.

Os valores de tensão resultantes da simulação de pressão de ruptura do cilindro, apresentados na Figura 62, em conjunto com a resistência dos materiais descrita nas Tabelas 3 e 7, e de acordo com a Equação (13), resultam no valor de $TW=1,039$ pelo critério de falha por *Tsai-Wu*, calculado no *software Abaqus*⁴⁴. A espessura total do compósito laminado no cilindro foi de 37,0 mm na lateral.

A simulação foi gerada em um modelo axisimétrico contínuo e a trajetória do ângulo de enrolamento foi calculada usando a direção das fibras pelo padrão não-geodésico, de acordo com o perfil diferente dos domos existente no modelo do *liner* analisado. A quantidade de lâminas em cada sub-laminado e o ângulo de orientação do material usado na simulação do vaso de pressão foram os seguintes:

- Sub-laminado 1: $[90/\pm 40_6]$;
- Sub-laminado 2: $[90/\pm 40_5]$;
- Sub-laminado 3: $[90/\pm 40_5]$;
- Sub-laminado 4: $[90/\pm 40_5]$;
- Sub-laminado 5: $[90/\pm 40_6]$;

Uma análise comparativa entre os estudos apresentados em artigos para outros tipos de cilindros (*liner* em aço e alumínio), e os observados nesta pesquisa, indica que o tipo de material do *liner* influencia na espessura do compósito laminado. Acredita-se que o resultado esperado da espessura do compósito laminado para o *liner* polimérico, será maior do que a de materiais tradicionais para uma mesma pressão de ruptura do cilindro GNV, devido às características morfológicas do polímero^{9, 74, 75}.

6 CONCLUSÕES

O aumento do teor de HDPE provoca um aumento na temperatura e no tempo de processamento nas blendas utilizadas para construir os cilindros, sendo determinante para estabelecer o grau de porosidade das peças produzidas por rotomoldagem. Foi constatado um aumento no teor de vazios com o teor de HDPE nas blendas.

Pelo ensaio de DSC verificou-se que houve um crescimento do grau de cristalinidade com o aumento da densidade, quando se aumenta o percentual de HDPE na blenda polimérica.

Os resultados demonstram que as amostras LH05 e LH10 apresentam os maiores índices de fluidez, correspondendo ao melhor desempenho com relação a sua processabilidade por rotomoldagem.

A amostra LH05 apresentou o melhor conjunto de propriedades para processabilidade e as melhores características. Por esta razão, esta blenda foi utilizada para a modelagem do *liner* para fabricação dos cilindros de pressão.

Baseado na teoria de Flory-Fox conforme Equação (4), e na teoria de Flory-Huggins, modificada por Nishi-Wang conforme Equação (6), os resultados encontrados para as blendas poliméricas indicam indícios significativos de miscibilidade, caracterizando possíveis faixas de solubilidade para cada blenda.

A blenda polimérica LH05 apresentou indicativo de miscibilidade e demonstrou compatibilidade para a aplicação em cilindros GNV, podendo ser utilizada para vasos de pressão até a pressão de ruptura de 20,7 MPa.

De acordo com os ensaios realizados, o limite de pressão do modelo real foi de 2,0 a 2,2 MPa para as condições de processo utilizadas. Para atingir a pressão de operação de 20,7 MPa aplicada a cilindros GNV, o *liner* deve receber um laminado de compósito polimérico produzido pelo processo de *filament winding*. A redução da pressão entre o *liner* protótipo e real para as espessuras 4,0 e 12,5 mm

de parede respectivamente, na Tabela 16 se deve à dificuldade de processamento do modelo em escala real.

O estudo apresentado em função da capacidade de processabilidade do modelo real propõe uma espessura de parede entre 15 a 16 mm para o *liner* com 22 L em compósito polimérico. As amostras de *liners* submetidos ao teste de ruptura por pressão hidrostática apresentam na sua maioria fratura com transição frágil/dúctil de acordo com o sentido da fratura.

Com base nas pesquisas realizadas decidiu-se utilizar na continuação do trabalho a fibra de carbono pré-impregnada com resina epóxi do fabricante TORAY Composites. A fibra de carbono pré-impregnada em epóxi da Toray (T700) é um diferencial competitivo neste segmento de cilindros para aplicação veicular mencionada nos diversos artigos referentes a vasos de pressão *all composite*. O uso de *prepregs* apresenta como vantagens, em relação ao sistema tradicional *wet* ou banho, menor desperdício e propriedades mecânicas melhores.

O processo de *FW* é o mais adequado para a produção de vasos de pressão em geral e particularmente para cilindros GNV e GLP, pois trabalha com sólidos de revolução com grande precisão e qualidade.

A análise por elementos finitos com o *software Abaqus* do *liner* e do cilindro em tamanho real permitiu uma otimização do valor da espessura, determinada pelo critério de falha em relação ao método tradicional analítico definido no *software Promal*. O modelo numérico por *FEA* é uma ferramenta que simula com mais precisão e segurança os resultados que levam à falha do material, permitindo uma redução no tempo de desenvolvimento de um projeto de pesquisa de um material e de um produto.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Processamento do *liner* em tamanho real pelo processo de *FW*;
- Utilização de outros tipos de fibras para revestimento dos *liners* fabricados em blendas poliméricas, como por exemplo, a utilização do Nylon e da fibra de vidro;
- Utilizar outros tipos de polímeros para a construção do *liner*;
- Utilizar nanocargas para a confecção do *liner*;
- Utilizar absorvedores de impacto no cilindro.

7 REFERÊNCIAS

1 LEVY NETO, F., PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Blucher, 2006.

2 CTGÁS - **Centro Tecnológico do Gás**. Disponível em: <www.ctgas.com.br>. Acesso em: 01 ago. 2010.

3 JOHANSEN, B.S.; LYSTRUP, A.; JENSEN, M.T. CADPATH: a complete program for the CAD-, CAE- and CAM-winding of advanced fibre composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 77, 1998, p. 194–200.

4 KIM, C.; KANG, J.; HONG, C.; KIM, C. Optimal design of filament wound structures under internal pressure based on the semi-geodesic path algorithm. **Composite Structures**, v. 67, 2005, p. 443-452.

5 LINCOLN. **Composites USA: cilindros GNV4**. Disponível em: <www.lincocomposites.com>. Acesso em: 01 ago. 2010.

6 ACESA. American Clean Energy and Security. Act of 2009, 31, March, 2009, EUA. Disponível em: <www.energycommerce.house.gov>. Acesso em: 02 jul. 2010.

7 SKINNER, M. L. The Economics of Composites focusing in Filament Winding and Pultrusion, source from CFA, EUA. Disponível em: <www.skinnercreative.com>. Acesso em: 01 ago. 2010.

8 IBP - **Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás**. Disponível em: <www.ibp.org.br>. Acesso em: 01 jul. 2010.

9 VELOSA, J. C.; NUNES, J. P.; ANTUNES, P. J.; SILVA, J. F.; MARQUES, A. T. Development of a new generation of filament wound composite pressure cylinders; **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v.19; n. 1-2, 2007, p. 1-9.

10 BELLEHUMEUR, C.T.; TIANG, J.S. Simulation of non-isothermal melt densification of polyethylene in rotational molding. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n.1, 2002, p.215-229.

11 WEISBERG, A. H.; MYERS, B.; BERRY, G. **Proceedings of the U.S. DOE Hydrogen Program Review nº NREL/CP-610-32405: Hydrogen Storage Using Lightweight Tanks**. Lawrence Livermore National Laboratory. Department of Energy, U.S., 2002. Disponível em: <<http://www.eere.energy.gov>>. Acesso em: 16 mai. 2010.

12 LIU, S.; FU, K. Effect of enhancing fins on the heating/cooling efficiency of rotational molding and the molded product qualities. **Polymer Testing**, n.27, 2008, p. 209–220.

13 LI, Y.; LIANG, J.C; ZHANG, W.; QI, W.; SU, M.; LIU, C.D. Study on process and impact strength for a rotationally molded truck fender. **Journal of Materials Processing Technology**, v.187–188, 2007, p.492–496.

14 MERTINY, P.; ELLYIN, F. Influence of the filament winding tension on physical and mechanical properties of reinforced composites. **Composites: Part A**, v. 33, 2002, p. 1615-1622.

15 INMETRO. **Portaria nº 74, 2001**. Regulamento técnico de cilindros para alta pressão para armazenamento de GNV como combustível a bordo de veículos automotores.

16 KOUSSIOS, S. **Filament Winding: a Unified Approach**. Netherlands: DUP Science, p. 1-56, 2004.

17 SHAN, L. C.; SOARES, J.B.P.; PENLIDIS, A. HDPE/LLDPE: reactor blends with bimodal microstructures- part 1: mechanical properties. **Polymer**, v. 43, 2002, p. 7345-7365.

18 MATSUBA, G.; SHIMIZU, K.; WANG, H.; WANG, Z.; HAN, C.C. Kinetics of phase separation and crystallization, in poly (ethylene-ran-hexene) and poly (ethylene-ran-octene). **Polymer**, v. 44, 2003, p. 7459-7465.

19 DELGADILLO-VELÁZQUEZ, O.; HATZIKIRIAKOS, S.G.; SENTMANAT, M. Thermorheological properties of LLDPE/LDPE blends. **Rheol Acta**, v. 47, 2008, p. 19–31.

20 ISLABÃO, G.I. **Blendas de polietileno de ultra alto peso molar (PEUAPM) com polietileno de média densidade (PELMD) para rotomoldagem**, 2005, 103p. Dissertação (Mestrado em Engenharia - Polímeros), Faculdade de Engenharia Química- PPEQ/UFRGS-RS, Porto Alegre.

21 MUNARO, M.; AKCELRUD, L. Polyethylene blends: a correlation study between morphology and environmental resistance. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, 2008, p.43-49.

22 CONTI, D.S.; YOSHIDA, M.I.; PEZZIN, S.H.; COELHO, L.A.F. Phase behavior of poly(3-hydroxybutyrate)/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends, **Fluid Phase Equilibria**, v.261 ,2007, p. 79–84.

23 SPENCE, A.; CRAWFORD, R.J. The effect of processing variables on the formation and removal of bubbles in rotationally molded products. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 7, 1996, p. 993-1009.

24 GOGOS, G. Bubble removal in rotational molding. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n.2, 2004, p.388-384.

25 LO, C.; SEIFERT, S.; THIYAGARAJAN, P.; NARASIMHAN, B. Phase behavior of semicrystalline polymer blends. **Polymer**, v. 45, 2004, p. 3671-3679.

26 Choi, P. Molecular dynamics studies of the thermodynamics of HDPE/butene-based LLDPE blends. **Polymer**, v. 41, 2000, p. 8741-8747.

27 MEIER, M.M.; PIRES, A.T.N.; SOLDI, V. Estudo da interação entre acetato de celulose e poli(caprolactona triol). **Matéria**, v.10 , n.2, 2005, p. 331-337.

28 LUCAS, E.F; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros: determinação do peso molecular e análise térmica, Rio de Janeiro: E-Papers, 2001.

29 DA MAIA, J.V.; COELHO, L.A.F.; BERTHOLDI, J.; PEZZIN, F.H. Análise do parâmetro de interação de Flory-Huggins para as blendas poliméricas

P(3HB)/P(3HB-co-3HV)-6%HV, P(3HB)/PCL-T 300, P(3HB)/PCL-T 900. In: 18^o Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, CBECIMat, Brazil, v. 412, 2008, 11488-11499.

30 AJJI, A.; UTRACKI, L.A. Interphase and compatibilization of polymer blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n.12, 1996, p.1574-1585.

31 LIANG, S.; YANG, H.; WANG, K.; ZHANG, Q.; DU, R.; FU, Q. Unique crystal morphology and tensile properties of injection-molded bar of LLDPE by adding HDPE with different molecular weights. **Acta Materialia** 56, 2008, 50–59.

32 ISO 12162 - **Thermoplastics materials for pipes and fittings for pressure applications**: Classification and designation - Overall service (design) coefficient.

33 BARBOZA, E.S.; CHLUDZINSKI, M.; JUNIOR, D.B.; MELLO, F.B.; ANGRIZANI, C.C.; FERREIRA, C.A.; AMICO, S.C. Desenvolvimento de liner para vasos de pressão em blenda de PEMD/PEAD pelo processo de rotomoldagem. In: 18^o Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, CBECIMat, Brazil, 2008, 11254-11265.

34 CHAUDHARY, B.I.; TAKÁCS, E.; VLACHOPOULOS, J. Processing enhancers for rotational molding of polyethylene. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n.10, 2001, p.1731-1742.

35 TRM - **Rotomoldagem Prática** – Conceitos Básicos do Processo. Disponível em: <www.trmplasticos.com.br>. Acesso em: 01 ago. 2010.

36 BELLEHUMEUR, C.T.; BISARIA M. K.; VLACHOPOULOS J. An experimental study and model assessment of polymer sintering. **Polymer Engineering and Science**, Lincoln, Nebraska, v. 36, 1996, n.17.

37 CRAMEZ, M.C.; OLIVEIRA, M.J.; CRAWFORD, R.J. Optimisation of rotational moulding of polyethylene by predicting antioxidant consumption. **Polymer Degradation and Stability**, v.75, 2002, p.321–327.

38 GOGOS, G.; LIU, X.; OLSON, G. Cycle Time Predictions for the Rotational Molding Process With and Without Mold/Part Separation. **Polymer Engineering and Science**, Lincoln, Nebraska, v. 39, 1999, n. 4, p. 617-629.

39 KONTOPOULOU, M.; VLACHOPOULOS, J. Melting and densification of thermoplastics powders. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n.2, 2001, p.155-169.

40 ISO 11439-2000. Gas cylinders high pressure cylinders for the on-board storage of natural gases as fuel for automotive vehicles.

41 QING, X. P.; BEARD, S. J.; KUMAR, A.; CHAN, H. L.; IKEGAMI, R. Advances in the development of built-in diagnostic system for filament wound composite structures. **Composites Science and Technology**, v. 66, 2006, p. 1694-1702.

42 CHOI, J.C.; KIM, C.; JUNG, S.Y. Development of an automated design system of a CNG composite vessel using a steel liner manufactured using the DDI process. **J. Adv. Manuf. Technol.**, **24** (2004) 781-788.

43 MALLICK, A; CRONIN, J.; RYAN, K.; ARZBERGER, S.; MUNSHI, N.; PAUL C.; WELSH, J.S. An Integrated Systematic Approach to Linerless Composite Tank Development. Air Force Research Laboratory and Composite Technology Inc., **American Institute of Aeronautics and Astronautics**, USA , 2004, p. 1-17.

44 KAW, K.A. **Mechanics of Composite Materials**, London: Taylor & Francis, 2006.

45 SPRINGER, G.S. Filament Winding Process Model for Thermosetting Matrix Composites, In: GUTOWSKI, T. G.(Ed.). **Advanced Composites Manufacturing**. New York: Wiley Inter-Science, 1997, p. 373-392.

46 CAMPBELL, F.C. Filament Winding. In: CAMPBELL, F.C. (Ed.). **Manufacturing Processes for Advanced Composites**. New York: Elsevier, 2004, p. 148-158.

47 KOUSSIOS, S.; BERGSMA, O.K.; BEUKERS, A. Filament winding. Part 1: determination of the wound body related parameters. **Composites: Part A**, v. 35, 2004, p. 181-195.

48 ADDAX, USA, 2007. Disponível em: <<http://www.addax.com>>. Acesso em: 01 ago. 2010.

49 MFTECH FR. **Robot para filament winding**. Disponível em: <www.mftech.fr> Acesso em: 01 out. 2010.

50 COHEN, D. Influence of filament winding parameters on composite vessel quality and strength. **Composites: Part A**, v. 28, 1997, p.1035-1037.

51 LIANG, C.C.; H.W., CHEN; WANG, C.H. Optimum design of dome contour for filament-wound composite pressure vessels based on a shape factor. **Composite Structures**, v. 58, 2002, p. 469–482.

52 CHAPELLE, D.; PERREUX, D. Optimal design of a Type 3 hydrogen vessel: Part I-Analytic modelling of the cylindrical section. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, 2006, p. 627-638.

53 CHEN, W.; YU, Y.; LI, P.; WANG, C.; ZHOU, T.; YANG, X. Effect of new epoxy matrix for T800 carbon fiber/epoxy filament wound composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, 2007, p. 2261–2270.

54 AMARAL, T.P.; LEYVA, M.E.; BARRA, G.M.; BARCIA, F.L.; SOARES, B.G. Estudo das propriedades de compósitos de polianilina e resina epoxídica. In: **6º Congresso Brasileiro de Polímeros CBPOL**, 2001, Gramado, RS.

55 LEE, D.H.; KIM, S.K.; LEE, W.I.; HA, S.K.; TSAI, S.W. Smart cure of thick composite filament wound structures to minimize the development of residual stresses. **Composites: Part A**, v. 37, 2006, p. 530-537.

56 ANSI/CSA NGV2-2000: Basic requirements for compressed natural gas vehicle (NGV) fuel containers.

57 MITLITSKY, F.; WEISBERG, A. H.; MYERS, B. **Proceedings of the U.S. DOE Hydrogen Program nº UCRL-JC-134540: Vehicular Hydrogen Storage Using Lightweight Tanks (Regenerative Fuel Cell Systems)**, Lawrence Livermore National Laboratory, In: ANNUAL REVIEW MEETING, LAKEWOOD, CO, May 4-6, 1999. Disponível em: <<http://www.osti.gov/energycitations>>. Acesso em: 18 mai. 2010.

58 LI, Y.; ZHANG, Z.; LI, M.; GU, Y. Numerical Simulation of Flow and Compaction During the Cure of Laminated Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 26, 2007, p.251-268.

59 ORIFICI, A.C.; HERSZBERG, I.; THOMSON, R.S. Review of methodologies for composite material modelling incorporating failure. **Composite Structures**, v. 86, 2008, p. 194–210.

60 CAMARGO, M.; FORTE, M.M.C.; WOLF, C.R.. Linear Low Density Polyethylene Thermal Fractionation by DSC Technique, Intern. **Journal of Polymer Anal. Charact**, 13, 2008, 49–65.

61 BARBOZA, E.S.; CHLUDZINSKI, M.; COSTA, A.D.; FERREIRA, C.A.; AMICO, S.C. Comportamento em ensaio hidrostático de liners poliméricos (blendas PEMD/PEAD) para vasos de pressão. In: **10^o CBPOL Congresso Brasileiro de Polímeros CBPOL**, 2009, Foz do Iguaçu, PR.

62 CANEVAROLO, S. V., Técnicas de caracterização de Polimeros **Artiber**. São Paulo. 2004, p. 246.

63 TELLES, P.C.S. **Vasos de Pressão**: LTC. Rio de Janeiro, 1996.

64 WONG, J.; GAMBONE, L.; WEBSTER, C. Powertech project 9081-32: Lucas Aerospace CNG cylinder 3600 psi, 16.3 inch diameter design summary, U.S. Department of Energy Office of Advanced Automotive Technologies: Washington, 1997.

65 LIU, P.F.; ZHENG, J.Y. Strength reliability analysis of aluminum and carbon fiber/epoxy composite laminates. **J. Loss Prev. Proc. Ind.**, 23, 2010, 421- 27.

66 BRUNETTI, C.; LEITE, M.V.; PINTAUDE, G. Models for determination of the elastic modulus of metallic alloys using instrumented indentation tests. **Tech. Mat. Metal**, 3, 2006, 13-17.

67 TCR. **Composites USA**: cilindros GNV4. Disponível em: <www.tcrcomposites.com>. Acesso em: 01 ago. 2010.

68 GAY, D., HOA, S. V. Composite Materials: Design and Applications, Second Edition, London: CRC Press, 2007.

69 COHEN, D.; MANTELL, S.C.; ZHAO, L. The Effect of Fiber Volume Fraction on Filament Wound Composite Pressure Vessel Strength. **Composite: Part B**, v. 32, 2001, p. 413-429.

70 LEITAO, E. S.; MARINUCCI, G.; CARVALHO, O. Mechanical characterization of polymeric composites winding in diverse reinforced orientation of the reinforcement. In: ECCM13 - 13th European Conference on Composite Materials, 2008, Estocolmo. Proceedings of the 13th European Conference on Composite Materials, 2008.

71 PARNAS, L.; KATIRCI, N. Design of fiber-reinforced composite pressure vessels under various loading conditions. **Composite Structures**, v. 58, 2002, p. 83-90.

72 DANIELETTO, J. R. B. **Manual de Tubulações de Polietileno e Polipropileno: Caracterização. Dimensionamento e Instalação Linha Aberta.** São Paulo, 2007.

73 FRANK, A.; PINTER, G.; LANG, R.W. Prediction of the remaining lifetime of polyethylene pipes after up to 30 years in use. **Pol. Test.**, 28, 2009, 737-745.

74 DE MATTOS, G.B.; LOPES, L.C.R.; VILLANI, A.P.G.; SILVA, T.C.; GOUVEIA, J.P.; MOREIRA, L.P.; DE SENNE, A. Modelamento numérico de um cilindro do tipo 2 para armazenamento de GNV. **Revista Matéria**, v. 13, n.1, 2008, p. 136-146.

75 HU, J.; SUNDARARAMAN, S.; CHANDRASHEKHARA, K.; CHERNICOFF, W. Analysis of composite hydrogen storage cylinders subjected to localized flame impingements. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, 2008, p. 2738-2746.