



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER COM FIBRAS DE
CAROÁ *Neoglaziovia variegata*: CARACTERIZAÇÃO
MECÂNICA E SORÇÃO DE ÁGUA**

Autor: Múcio Marcos Silva Nóbrega

Orientadores: Dr^a. Laura Hecker de Carvalho

Dr. Antônio Gilson Barbosa de Lima

Campina Grande, dezembro de 2007

PB – Brasil

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER COM FIBRAS DE
CAROÁ *Neoglaziovia variegata*: CARACTERIZAÇÃO
MECÂNICA E SORÇÃO DE ÁGUA**

AUTOR: Múcio Marcos Silva Nóbrega

ORIENTADORES: Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho

Prof. Dr. Antônio Gilson Barbosa de Lima

Curso: Doutorado em Engenharia de Processos

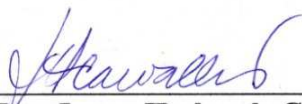
Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos - Novos Materiais

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

Campina Grande, dezembro de 2007
PB - Brasil

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
MÚCIO MARCOS SILVA NÓBREGA APRESENTADA AO PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO
DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
CAMPINA GRANDE.

Tese de Doutorado **Aprovada** em 21 de dezembro de 2007.



Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho
ORIENTADORA - UFCG/CCT/UAEMa



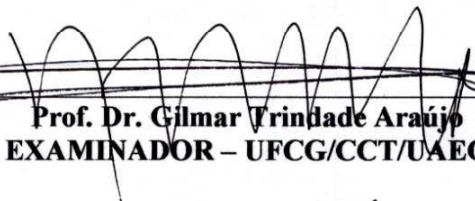
Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima
ORIENTADOR - UFCG/CCT/UAEM



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
EXAMINADOR - UEPB/CCT/DQ

Maria Roberta de Oliveira Pinto

Profa. Dra. Maria Roberta de Oliveira Pinto
EXAMINADORA - UEPB/CCT/DQ



Prof. Dr. Gilmar Trindade Araújo
EXAMINADOR - UFCG/CCT/UAEQ



Prof. Dr. Wilton Pereira da Silva
EXAMINADOR - UFCG/CCT/UAUF

Campina Grande, dezembro de 2007.
PB, Brasil

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, defendida por MÚCIO MARCOS SILVA NÓBREGA e aprovada pela banca examinadora em 21 de dezembro de 2007.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke at the bottom, positioned above a thin horizontal line.

Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima
Orientador

Aos meus filhos

Vinicius, Júlia e Arthur

AGRADECIMENTOS

A professora Dr^a. Laura Hecker de Carvalho, pela orientação e pelos conhecimentos transmitidos por toda esta jornada.

Ao professor Dr. Antônio Gilson Barbosa de Lima, pela orientação, dedicação e principalmente pelo apoio para realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Fernando Fernandes Vieira pelas valiosas contribuições e sugestões.

Ao professor Gilmar Trindade Araújo pelas contribuições prestadas a este trabalho.

A professora Dr^a. Maria Roberta de Oliveira Pinto pelas sugestões e contribuições valiosas para este trabalho.

Ao professor Dr. Wilton Pereira da Silva pelas significativas contribuições a este trabalho, que também serão muito úteis para os trabalhos seguintes.

A Dr^a. Wilma Sales Cavalcante um agradecimento especial pela contribuição efetiva e decisiva na preparação deste trabalho, assim como a amizade e companheirismo fundida nestes vários anos de convivência.

Aos meus pais e irmão pela contribuição e apoio nos momentos difíceis desta jornada.

A minha esposa Aparecida pela contribuição, companheirismo e apoio.

A Unidade acadêmica de Engenharia de Materiais/UFCG pelo uso de seus laboratórios e equipamentos e aos funcionários Fernando e Marcos (in memória).

A Unidade acadêmica de Engenharia Mecânica pelo uso de seus laboratórios e equipamentos.

Ao Sr. José Adelino, Sr. Constâncio e Sra. Rosália, pela doação das fibras de Caroá.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPQ, CTPETRO, FINEP pelos recursos disponibilizados.

A todos que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1	Compósitos reforçados.....	23
Figura 2.2	Corte transversal de um compósito reforçado por fibra.....	24
Figura 2.3	Compósitos com diferentes reforços: a) fibras curtas aleatórias; b) partículas; c) laminados; d) partículas lamelares; e) fibras longas desalinhadas.....	25
Figura 2.4	Representação da reação de obtenção do poliéster insaturado.	31
Figura 2.5	Estrutura química do ácido ortoftálico.....	32
Figura 2.6	Estrutura química da resina poliéster ortoftálico.....	33
Figura 2.7	Esquema da parede celular.....	37
Figura 2.8	Diagrama da estrutura em camadas da parede celular de uma fibra vegetal.....	38
Figura 2.9	Estrutura da celulose.....	39
Figura 3.1	Planta de Caroá <i>Neoglaziovia variegata</i>	54
Figura 3.2	Fibras de Caroá obtidas de forma manual.....	54
Figura 3.3	Confecção dos compósitos com teores de fibras variados.....	56
Figura 3.4	Compósito produzido com fibras de caroá, para ensaios mecânicos.....	57
Figura 3.5	Corpos de prova para ensaio de sorção de água, com 3 e 6mm de espessura.....	58
Figura 3.6	Corpos de prova imersos em água a temperaturas de: (a) 25 °C, (b) 50 °C e (c) 70 °C.....	59
Figura 3.7	Configuração geométrica do problema físico.....	60
Figura 3.8	Configuração geométrica do problema físico usado na solução numérica.....	64
Figura 3.9	Posição da interface i entre os pontos P e E.....	67
Figura 4.1	Micrografias das fibras de Caroá: a) 900x; b) 200x.....	72
Figura 4.2	Micrografia da fibra de Caroá com aumento de 3000x.....	73
Figura 4.3	Resistência à tração dos compósitos secos em função do teor de fibras de caroá.....	74

Figura 4.4	Resistência à tração de compósitos reforçados com 30% de fibras de Caroá: compósito seco e saturado com água, em temperaturas de 25° e 50°C.....	75
Figura 4.5	Resistência ao impacto dos compósitos em função do teor de fibras de Caroá.....	76
Figura 4.6	Alongamento na ruptura dos compósitos em função do teor de fibras de Caroá.....	77
Figura 4.7	Módulo de elasticidade do compósito em função do teor de fibras de Caroá.....	78
Figura 4.8	Cinética de sorção de água da resina poliéster insaturado.....	80
Figura 4.9	Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras de Caroá. Temperatura do ensaio 25°C, espessura do corpo de prova 3mm.....	80
Figura 4.10	Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperatura do ensaio 25°C, espessura do corpo de prova 6mm.....	81
Figura 4.11	Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperatura do ensaio 50°C, espessura do corpo de prova 3mm.....	81
Figura 4.12	Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperatura do ensaio 50°C, espessura do corpo de prova 6mm.....	82
Figura 4.13	Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperatura do ensaio 70°C, espessura do corpo de prova 3mm.....	82
Figura 4.14	Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperatura do ensaio 70°C, espessura do corpo de prova 6mm.....	83
Figura 4.15	Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Espessuras de 3 e 6mm. Temperatura do ensaio 25°C.....	83
Figura 4.16	Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Espessuras de 3 e 6mm. Temperatura do ensaio 50°C.....	84
Figura 4.17	Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Espessuras de 3 e 6mm. Temperatura do ensaio 70°C.....	84

Figura 4.18	Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperaturas de ensaios 25, 50 e 70°C, espessura do corpo de prova 3mm.....	85
Figura 4.19	Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperaturas de ensaios 25, 50 e 70°C, espessura do corpo de prova 6mm.....	85
Figura 4.20	Comparação entre teores de umidade médios da matriz, experimental e predito pela equação (3.21).....	87
Figura 4.21	Comparação entre teores de umidade experimental e predito pela equação (3.21), para compósito reforçado com 30% de fibras de caroá, 3mm de espessura e temperatura de 25°C....	87
Figura 4.22	Comparação entre teores de umidade experimental e predito pela equação (3.21), para compósito reforçado com 30% de fibras de caroá, 6mm de espessura e temperatura de 25°C....	88
Figura 4.23	Comparação entre teores de umidade experimental e predito pela equação (3.21), para compósito reforçado com 30% de fibras de caroá, 3mm de espessura e temperatura de 50°C....	88
Figura 4.24	Comparação entre teores de umidade experimental e predito pela equação (3.21), para compósito reforçado com 30% de fibras de caroá, 6mm de espessura e temperatura de 50°C....	89
Figura 4.25	Comparação entre teores de umidade experimental e predito pela equação (3.21), para compósito reforçado com 30% de fibras de caroá, 3mm de espessura e temperatura de 70°C....	89
Figura 4.26	Comparação entre teores de umidade experimental e predito pela equação (3.21), para compósito reforçado com 30% de fibras de caroá, 6mm de espessura e temperatura de 70°C....	90
Figura 4.27	Comparação entre o resultado teórico (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do poliéster insaturado.....	91
Figura 4.28	Comparação entre os resultados teóricos (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do compósito poliéster insaturado reforçado com 30% de fibras de caroá, 3mm de espessura e temperatura de 25°C.....	91
Figura 4.29	Comparação entre o resultado teórico (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do compósito poliéster insaturado reforçado com 30% de fibras de caroá, 3mm de espessura e temperatura de 50°C.....	92

Figura 4.30	Comparação entre o resultados teórico (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do compósito poliéster insaturado reforçado com 30% de fibras de caroá, 3mm de espessura e temperatura de 70°C.....	92
Figura 4.31	Comparação entre o resultado teórico (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do compósito poliéster insaturado reforçado com 30% de fibras de caroá, 6mm de espessura e temperatura de 25°C.....	93
Figura 4.32	Comparação entre o resultado teórico (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do compósito poliéster insaturado reforçado com 30% de fibras de caroá, 6mm de espessura e temperatura de 50°C.....	93
Figura 4.33	Comparação entre o resultado teórico (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do compósito poliéster insaturado reforçado com 30% de fibras de caroá, 6mm de espessura e temperatura de 70°C.....	94
Figura 4.34	Distribuição do teor de umidade no interior do poliéster insaturado no plano $x = 5\text{mm}$ ($R_1/2$) em tempos variados.....	95
Figura 4.35	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, à temperatura de 25°C e espessura de 3mm, no plano $x = 5\text{mm}$ ($R_1/2$), em tempos variados.....	96
Figura 4.36	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, à temperatura de 50°C e espessura de 3mm, no plano $x = 5\text{mm}$ ($R_1/2$), em tempos variados.....	97
Figura 4.37	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, à temperatura de 70°C e espessura de 3mm, no plano $x = 5\text{mm}$ ($R_1/2$), em tempos variados.....	98
Figura 4.38	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, à temperatura de 25°C e espessura de 6mm, no plano $x = 5\text{mm}$ ($R_1/2$), em tempos variados.....	99
Figura 4.39	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, à temperatura de 50°C e espessura de 6mm, no plano $x = 5\text{mm}$ ($R_1/2$), em tempos variados.....	100
Figura 4.40	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, à temperatura de 70°C e espessura de 6mm, no plano $x = 5\text{mm}$ ($R_1/2$), em tempos variados.....	101

Figura 4.41	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, às temperaturas de 25, 50 e 70 °C e espessura de 3mm, no plano $x = x/R=0,5$, em tempos variados.....	102
Figura 4.42	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, às temperaturas de 25, 50 e 70 °C e espessura de 6mm, no plano $x = x/R=0,5$, em tempos variados.....	103
Figura 4.43	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, à temperatura de 70 °C e espessura de 3 e 6mm, no plano $x = 5\text{mm} (R_1/2)$, no tempo de 44 horas.....	103
Figura 4.44	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, à temperatura de 50 °C e espessura de 3 e 6mm, no plano $x = x/R=0,5$, no tempo de 44 horas.....	104
Figura 4.45	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, à temperatura de 25 °C e espessura de 3 e 6mm, no plano $x = 5\text{mm} (R_1/2)$, no tempo de 44 horas.....	104
Figura 4.46	Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do poliéster insaturado.....	107
Figura 4.47	Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do compósito com 3mm de espessura e temperatura de 25 °C.....	107
Figura 4.48	Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do compósito com 3mm de espessura e temperatura de 50 °C.....	108
Figura 4.49	Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do compósito com 3mm de espessura e temperatura de 70 °C.....	108
Figura 4.50	Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do compósito com 6mm de espessura e temperatura de 25 °C.....	109
Figura 4.51	Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do compósito com 6mm de espessura e temperatura de 50 °C.....	109
Figura 4.52	Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do compósito com 6mm de espessura e temperatura de 70 °C.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Análise química de fibras vegetais.....	40
Tabela 4.1	Características mecânicas médias das fibras de Caroá.....	73
Tabela 4.2	Propriedades mecânicas dos compósitos com reforço de fibras de Caroá. Pós-curado por 48 horas a 50°C.....	75
Tabela 4.3	Apresentação das condições de umidificação, composição e dimensões das amostras usadas para cada experimento.....	79
Tabela 4.4	Apresentação dos teores de umidade, dados geométricos e tempo final de absorção de cada amostra.....	79
Tabela 4.5	Parâmetros da Equação (3.21) ajustados aos dados experimentais.....	86
Tabela 4.6	Parâmetros estimados pelo modelo numérico, erro, variância, tempo total de processo.....	105
Tabela 4.7	Dados obtidos do coeficiente de difusão e teores de umidade inicial e final.....	106
Tabela 4.8	Coeficiente de difusão em função do teor de umidade e temperatura para o compósito com 3 e 6mm de espessura.....	111
Tabela 4.9	Parâmetros da Equação (4.1) ajustados aos dados experimentais.....	111

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1 COMPÓSITOS.....	23
2.1.1 Características Gerais.....	23
2.1.2 Classificação dos Compósitos.....	25
2.2 REFORÇO.....	27
2.3 MATRIZ POLIMÉRICA.....	28
2.3.1 Resina Poliéster.....	30
2.3.2 Estrutura do Poliéster Insaturado.....	31
2.3.3 Poliéster Ortoftálico.....	32
2.4 INTERFACE MATRIZ - FIBRA.....	33
2.5 FIBRAS VEGETAIS.....	34
2.5.1 Microestrutura e Composição Química das Fibras Vegetais.....	36
2.5.2 Fibras de Caroá.....	39
2.6 COMPÓSITOS REFORÇADOS POR FIBRAS VEGETAIS.....	40
2.7 SORÇÃO DE ÁGUA.....	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 MATERIAIS.....	53
3.1.1 Matriz Polimérica.....	53
3.1.2 Fibras de Caroá.....	53
3.2 MÉTODOS.....	55
3.2.1 Caracterização Morfológica das Fibras	55
3.2.2 Preparação dos Compósitos.....	55

3.2.3 Confeção dos Corpos de Prova e Experimento.....	56
3.2.3.1 Ensaio Mecânico.....	56
3.2.3.2 Ensaio de Sorção de Água.....	57
3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	60
3.3.1 O Modelo.....	60
3.3.2 Solução Numérica.....	63
3.3.2.1 Discretização da Equação de Difusão.....	63
3.3.2.2 Geração da Malha.....	68
3.3.2.3 Estimativa dos Pontos de Simetria.....	69
3.3.3 Tratamento Estatístico dos Dados.....	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
4.1 MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE CAROÁ	72
4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	73
4.3 ENSAIOS DE SORÇÃO DE ÁGUA.....	78
4.4 APLICAÇÃO DOS MODELOS EMPÍRICOS E NUMÉRICO À UMIDIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	85
4.4.1 Estimativa Não-Linear dos Parâmetros.....	85
4.4.2 Aplicação do Modelo Numérico.....	90
4.4.2.1 Cinética de Sorção e Distribuição da Umidade.....	90
4.5 ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE MASSA.....	104
CONCLUSÕES	112
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	114
REFERÊNCIAS	115
ANEXO A.....	122
ANEXO B.....	123

NOMENCLATURA

Letras Latinas

A_i – Constantes $i=1,2,n$	[-]
A_i – Constantes $i=0,1,2$.	[-]
A_{ij} – Constantes determinadas pela condição inicial e a propriedade de ortogonalidade das funções trigonométricas	[-]
$A_E, A_W, A_N, A_S, A_T, A_F, A_p^o$ - constante	[-]
B_n – Constante	[-]
D – Coeficiente de difusão efetivo	[m ² /s]
dM/dt – Taxa de difusão	[1/s]
dM/dy – Gradiente de concentração medido normalmente a seção	[kg/kg.m]
$\partial M/\partial t$ – Taxa de difusão	[1/s]
ERMQ – Erro médio quadrático	[(kg/kg) ²]
E, W, N, S, F, T – Pontos nodais	[-]
e,w,s,n,f,t – Faces dos pontos nodais	[-]
exp – Exponencial	[-]
\bar{f}_i - Fator de interpolação	[-]
i, j – Posição do ponto nodal na malha	[-]
m – Massa	[kg]
M – Teor de umidade em base seca	[kg/kg]]
M^* - Razão de umidade	[-]

M_0 – Teor de umidade inicial em base seca	[kg/kg]
M_e – Teor de umidade de equilíbrio em base seca	[kg/kg]
\bar{M} - Teor de umidade médio	[kg/kg]
\bar{M}^* - Razão de umidade médio	[kg/kg]
R – Comprimento relacionado às dimensões do sólido, R_1 , R_2 e R_3	[m]
R_1 – Dimensão do sólido em relação ao comprimento	[m]
R_2 – Dimensão do sólido em relação à profundidade (largura)	[m]
R_3 – Dimensão do sólido em relação à altura (espessura)	[m]
L/d – Relação Comprimento/Diâmetro da fibra	[L/d]
t – Tempo	[s]
V – Volume	[m ³]
x, y, z – Coordenadas cartesianas	[m]

Letras Gregas

ρ – Densidade - (massa específica)	[kg/m ³]
∇ - Operador nabla	[-]
Γ^Φ - Propriedade do material	[-]
$\zeta = \rho$ - Densidade do sólido seco	[kg/m ³]
σ - Tensão	[MPa]
δ - Deformação	[%]

Sobrescritos

- * Adimensional
- o Anterior

Subscritos

e - Equilíbrio

e, w, n, s, f, t - Faces dos pontos nodais

i - Material i

o - Inicial

P - Ponto nodal P

t - Tempo

m - matriz

b.s – base seca

Abreviações

Exp - Experimental

Num - Numérico

ASTM - American Standards for Testing and Materials

FNV - Fibras Naturais Vegetais

MPa - Mega Pascal

GPa - Giga Pascal

MEK - Metil Etil Cetona

mm - Milímetro

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

RESUMO

Nóbrega, Múcio Marcos Silva. **Compósitos de Matriz Poliéster com Fibras de Caroá *Neoglaziovia variegata*: Caracterização Mecânica e Sorção de Água.** Campina Grande, Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande – Campus I, 2007 – Tese (Doutorado)

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de compósitos poliméricos reforçados com fibras de Caroá *Neoglaziovia variegata* para avaliação de seu desempenho mecânico, bem como suas características de sorção de água. Foi utilizado como matriz polimérica uma resina de poliéster insaturado e fibras de Caroá originárias do cariri paraibano. Os compósitos foram confeccionados com diferentes teores de fibras, cortadas em tamanhos de aproximadamente 3 cm, e moldados por compressão em molde metálico para avaliação das propriedades mecânicas. A composição de amostras de melhor desempenho mecânico foi escolhida para os ensaios de sorção de água, com amostras de 20x20mm² com 3cm e 6cm de espessura na temperatura de 25°C, 50°C e 70°C. Uma modelagem matemática tridimensional transiente foi usada para prever a transferência de massa durante a sorção de água destes compósitos.

Os resultados indicam que as propriedades mecânicas em tração dos compósitos estudados aumentam com o teor de fibras acima de 24% em massa até um volume crítico, em torno de 30%. Resistência ao impacto aumentou para todas as composições em virtude da eficiência de transferência de tensão para as fibras. Os resultados obtidos para o módulo de elasticidade dos compósitos evidenciam que estes são superiores ao da matriz, para todos os teores abaixo de 45% de fibras, o que é associado às características das fibras. A cinética de sorção de água nos compósitos mostrou ser influenciada pela relação área/volume. Pôde-se observar que em tempos curtos, aproximadamente 100 horas, os corpos com menor relação apresentam uma maior velocidade de sorção. Em tempos longos os compósitos com maior relação área/volume apresentam maiores teores de água sorvida. O teor de umidade de equilíbrio dos compósitos com 30% de fibras de caroá apresentaram valores de 14,48% à 25°C e 16,52% à 70°C, para as espessuras de 3 e 6 mm, respectivamente. A modelagem matemática utilizada para a obtenção da solução numérica de sorção de água nos compósitos reforçados por fibras de caroá foi adequada e satisfatória e a técnica de volumes finitos mostrou-se eficiente para discretizar a equação de difusão no sistema de coordenadas cartesianas para um sólido paralelepípedo, possibilitando a análise de fenômenos difusivos transientes nestes sólidos.

Palavras-chave: compósito polimérico; sorção de água; fibras vegetais; fibra de Caroá; método numérico; propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Nóbrega, Múcio Marcos Silva. **Compósitos de Matriz Poliéster com Fibras de Caroá *Neoglaziovia variegata*: Caracterização Mecânica e Sorção de Água.** Campina Grande, Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande – Campus I, 2007 – Tese (Doutorado)

This research has the objective of developing polymeric composites enhanced with Caroá fibers *Neoglaziovia variegata*, in order to evaluate its mechanical performance and water sorption. It was used as polymeric matrix an unsaturated polyester resin and Caroá fibers originated from Paraíba state. The composites were made with different fiber contents, cut approximately with 3cm length and molded by compression in a metallic mould in order to evaluate its mechanical properties. The better mechanical composition of the sample was chosen to water sorption test in sample with dimension 20x20mm² and 3cm and 6cm thickness in the temperature of 25°C, 50°C and 70°C. A tri-dimensional transient mathematical modeling was used to predict mass transfer during the water sorption by these composites.

Results indicates enhancement of mechanical properties of composites with 24% of mass made of the fibers until a critical volume of 30%. For the impact resistance this increases occurred for all compositions because of the transference of tension for the fibers. The results for elasticity modulus of composite shows that are higher than to the matrix for all fiber contents lower than 45%, which is related with the fiber properties. The water sorption kinetic was related with the area/volume relationship. We can observe that in short period of time, 100 hours, that composites with lower area/volume relationship absorbs water faster. On the order hand, the ones with higher area/volume relationship show more sorption in longer periods of time. The equilibrium moisture content for 30% fiber composite show results of 14.48% in 25°C and 16.52% in 70°C, for 3mm and 6mm thickness respectively. Mathematical models used to obtain numerical solution of water sorption in composites enhanced with Caroá fibers were satisfactory and the finite volume techniques was adequated to discretize the diffusion equation in Cartesian coordinate system for a parallelepiped solids, permitting the analyze of transient diffusive phenomena in this solids.

Keywords: polymer composite; water sorption; vegetal fiber; Caroá fiber; numerical method; mechanical properties.

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais ecologicamente corretos, visando minimizar os problemas ambientais, tem se tornado uma grande preocupação nos últimos anos. O novo paradigma do desenvolvimento econômico está voltado para propiciar a melhoria de vida das futuras gerações, incorporando na sua concepção modos de produção menos poluentes e impactantes. A utilização das fibras vegetais como substitutas de diversos reforços sintéticos, ou de cargas minerais em compósitos poliméricos, tem apresentado um grande potencial de aplicação tecnológica. A busca por novos materiais tem levado os cientistas a desenvolverem compósitos utilizando fibras naturais como cargas reforçantes (ISHIZAKI et al., 2006; D'ALMEIDA et al., 2006).

Além da grande importância sócio-econômica, ligada à cultura de fibras vegetais no Brasil, tais como o sisal e a juta, existem outros fatores que motivam os estudos visando à aplicação destas fibras. Dentro desta visão ecológica a utilização de fibras vegetais como reforço em polímeros tem despertado grande interesse da indústria de produtos ecologicamente corretos devido à possibilidade de substituição de fibras sintéticas pelas fibras naturais, a busca de novas aplicações através do entendimento da correlação entre estrutura e propriedades dos compósitos e a redução de custo devido ao baixo preço destas fibras vegetais (MARTINS et al., 2004; TANOBE et al., 2003).

O desenvolvimento de materiais dentro de padrões ecológicos aceitáveis e uma melhor adequação dos processos tem sido uma necessidade para minimizar os problemas ambientais no mundo. O uso de matérias-primas de fontes renováveis vem sendo objeto de diversos estudos e pesquisas, devido ao seu potencial na substituição de derivados petroquímicos. Neste contexto as fibras naturais apresentam um grande potencial de aplicação na indústria. Nos últimos anos, o uso de fibras naturais como curauá, coco, sisal, rami, bagaço de cana-de-açúcar, juta, abacaxi, dentre outras, como reforço em materiais poliméricos teve um acelerado crescimento. O uso de fibras vegetais como reforço em compósitos poliméricos, com o objetivo de substituir total ou parcialmente as fibras sintéticas, tem recebido muita atenção dos pesquisadores. Isto porque as fibras vegetais apresentam importantes

vantagens como: baixo custo, baixa densidade, resistência, baixa abrasividade aos equipamentos de processo, são biodegradáveis, não são tóxicas ou poluentes diminuindo assim problemas ambientais, além de serem originárias de fontes renováveis e serem disponíveis em todo o mundo (NÓBREGA et al., 2005; CAVALCANTI et al., 2004; MOTHÉ et al., 2004; MEDEIROS et al., 2003; BLEDZKI e GASSAN, 1999).

As principais desvantagens no emprego dessas fibras em compósitos poliméricos são relacionadas à natureza polar e hidrofílica bem como à susceptibilidade destas fibras a ataques de fungos e bactérias. A natureza hidrofílica das fibras vegetais proporciona baixa molhabilidade e adsorção da matriz polimérica em sua superfície, resultando em fraca adesão interfacial polímero-fibra no compósito final. A qualidade da interface fibra-matriz é significativa para a aplicação de fibras vegetais como reforço para plásticos (CARVALHO et al., 2006; NÓBREGA et al., 2006; MEDEIROS et al., 2003; BLEDZKI e GASSAN, 1999).

A alta absorção de umidade das fibras vegetais é outro obstáculo considerável. Absorção de umidade pode resultar em inchamento das fibras afetando a matriz por iniciação de trincas ou enfraquecimento das interações da interface fibra-matriz. Em compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais, a absorção de umidade pela fibra não tratada, com baixa molhabilidade e adesão insuficiente entre matriz polimérica hidrofóbica e a fibra hidrofílica, tanto diminui as propriedades mecânicas do sistema como leva à delaminação com o tempo (ROUISSON et al., 2005; WANG et al., 2005; WAMBUA et al., 2003; GASSAN, 2002).

Vários trabalhos sobre a cinética de absorção de água e/ou umidade em sistemas compósitos apresentando soluções analíticas e/ou numéricas foram encontrados na literatura. No entanto, todos os trabalhos se resumem em considerar a difusão de sólido como sendo uni-dimensional. Em alguns casos para levar em consideração a tridimensionalidade do problema alguns pesquisadores têm utilizado soluções analíticas para o problema tridimensional aplicada para tempos longos, o que simplifica bastante o problema (TANG et al., 2005; PEGORETTI e PENATI, 2004; MARCOVICH, 1999).

Devido a importância do tema, alguns pesquisadores têm estudado numericamente o problema usando modelo tridimensional transiente (CAVALCANTI, 2006; NASCIMENTO, 2002).

As fibras utilizadas neste trabalho foram extraídas da planta Caroá *Neoglaziovia variegata*, nome derivado do tupi *Kara'wã* que significa talo com espinhos, é uma planta de caule terrestre, da família das bromeliáceas, de poucas folhas e flores variegadas. O Caroá, planta originária do Cariri Velho no Estado da Paraíba, teve o apogeu econômico da utilização de suas fibras entre as décadas 40 e 60, onde foram utilizadas principalmente na fabricação de barbantes, linhas de pesca, tecidos e cordas.

Diante do exposto a motivação principal deste trabalho é o fato das fibras de Caroá serem nativas do Nordeste Brasileiro, apresentem propriedades mecânicas que indicam boas aplicações em compósitos poliméricos e serem fator de desenvolvimento regional. Seu uso como reforço em compósitos de matriz polimérica, praticamente não foi referenciado por pesquisadores da área e a investigação da absorção de umidade por parte deste compósito também não foi encontrado na literatura.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivos: a) desenvolver novos compósitos a base de poliéster insaturado, reforçados por fibras curtas de Caroá e estudar suas propriedades mecânicas; b) apresentar um estudo da sorção de água (numérica e experimental), observando o efeito temperatura e variação das dimensões do compósito; c) comparar os resultados experimentais e numéricos de sorção de água para validar a metodologia numérica e determinar os coeficientes de transporte de massa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 COMPÓSITOS

2.1.1 Características Gerais

Um compósito pode ser definido como sendo uma combinação de dois ou mais materiais, onde está presente uma fase contínua, constituída pela matriz, e a fase descontínua, o reforço, sob forma de fibras, partículas esféricas ou plaquetas, embebidas na matriz, sendo que cada qual permanece com suas características individuais (Figura 2.1), (KAW, 2006; SHACKELFORD, 2005; CALLISTER, JR. 2003, LARANJEIRA, 2004; FLINN e TROJAN, 1981).

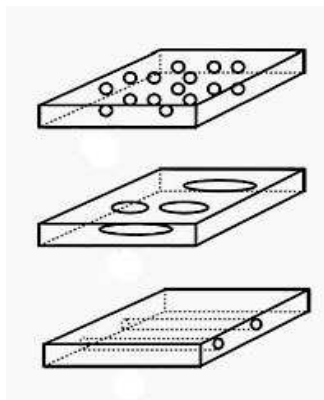


Figura 2.1 Compósitos reforçados.
Fonte: KAW (2006).

As propriedades dos compósitos são controladas, principalmente, pelas propriedades de seus materiais constituintes, teor de reforço, grau de dispersão, geometria do reforço, razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro) e orientação das fibras. Estas propriedades controlam a homogeneidade do produto. As características de anisotropia de um compósito são influenciadas enormemente pela orientação do reforço. Compósitos longitudinalmente orientados são anisotrópicos por natureza e o máximo na resistência é obtido quando o material é testado na direção do alinhamento das fibras. Na direção transversal ao alinhamento das fibras, o reforço é virtualmente inexistente e, portanto, o material falha já em tensões muito

baixas (KAW, 2006; SHACKELFORD, 2005; CALLISTER, JR. 2003; HULL & CLYNE, 1996; JOSEPH e CARVALHO, 1999; STAAB, 1999).

Um dos fatores mais importantes em materiais compósitos, com uma ou mais fases contínuas, é a interface entre o reforço e a matriz (Figura 2.2). A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. As propriedades finais dos compósitos dependem fundamentalmente da forma como os componentes individuais interagem entre si, ou seja, dependem da interface entre as fases descontínua e contínua. Esta região é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início de falhas, comprometendo o desempenho do compósito. Portanto, além das propriedades individuais de cada componente do compósito, a interface deve ser a mais adequada possível para otimizar a combinação das propriedades envolvidas (CAVALCANTI, 2006; KAW, 2006; SHACKELFORD, 2005; MITCHELL, 2004; CALLISTER, 2003 NÓBREGA, 2000; HULL e CLYNE, 1996; HAGE, 1989).

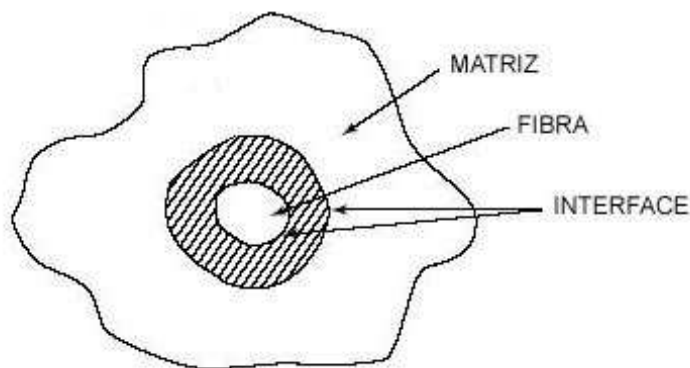


Figura 2.2 Corte transversal de um compósito reforçado por fibra.

Fonte: MITCHEL, 2004.

Embora possuam propriedades mecânicas inferiores quando comparado aos compósitos com fibras contínuas, os compósitos com fibras descontínuas oferecem maior facilidade de processamento a um menor custo. Nos compósitos com fibras descontínuas, as propriedades do compósito dependem da quantidade e comprimento das fibras. Os extremos das fibras são geralmente pontos concentradores de tensões, que induzem tensões cisalhantes na interface. Assim

como o comprimento das fibras, a sua orientação é de igual importância e depende essencialmente do processo de fabricação. As propriedades mecânicas variam consideravelmente de acordo com a mudança na distribuição de orientação das fibras (SHACKELFORD, 2005; SILVA, 2003; CALLISTER, JR. 2003).

2.1.2 Classificação dos Compósitos

Os compósitos podem ser classificados de acordo com o tipo de matriz polimérica, tipo do reforço utilizado e com a geometria ou a forma dos reforços presentes. Materiais com características orgânicas podem ser conjugados com aqueles de natureza inorgânica. Componentes na forma de fibras (longas ou curtas), partículas globulares, plaquetárias ou escamas (Figura 2.3), podem ser incorporadas a matrizes dúcteis ou frágeis de maneira aleatória ou em laminados orientados, gerando compósitos com diferentes estruturas e propriedades (CAVALCANTI, 2006; MITCHELL, 2004; CALLISTER, JR. 2003).

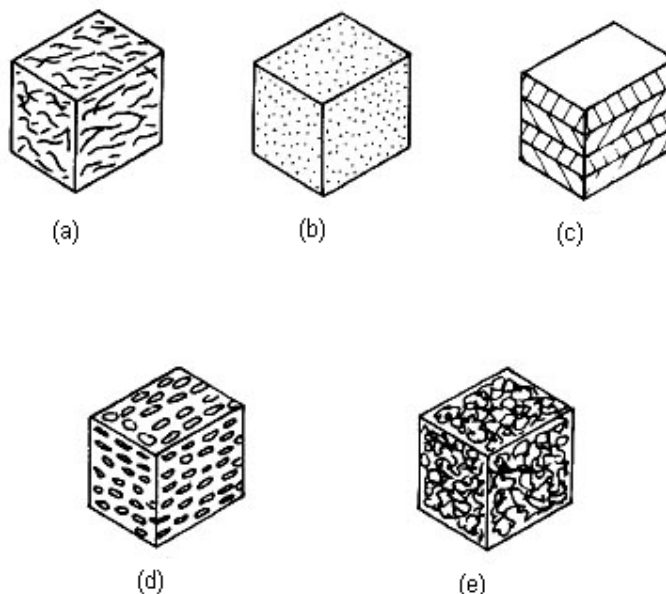


Figura 2.3 Compósitos com diferentes reforços: a) fibras curtas aleatórias; b) partículas; c) laminados; d) partículas lamelares; e) fibras longas desalinhadas.

Fonte: MITCHELL, (2004).

Os materiais compósitos também são convencionalmente classificados de acordo com a sua natureza química e física da matriz em: cerâmicos, metálicos e poliméricos. Os materiais cerâmicos são inorgânicos e têm, como características principais, elevada resistência ao calor e sua extrema fragilidade; os materiais metálicos apresentam, como características gerais, ductilidade e excelentes condutividades térmica e elétrica. A grande limitação do uso de metais em compósitos é a sua elevada densidade e custo do processo de fabricação. Os materiais poliméricos, por sua vez destacam-se pela sua baixa densidade, fácil conformação e elevada resistividade elétrica (SHACKELFORD, 2005; CALLISTER, Jr. 2003).

O componente de reforço no compósito pode estar na forma particulada, na forma de laminados ou de fibras. O maior volume de aplicação de reforço envolve fibras, filamentos ou monofilamentos. O aspecto unidirecional da fibra permite a fabricação da estrutura do reforço, através das facilidades têxteis a que as fibras podem ser submetidas, como: tecidos; não-tecidos (nonwoven); mechas (roving); fios e outros (CAVALCANTI, 2006; CRAWFORD, 1999).

As propriedades físico-químicas e mecânicas dos componentes de um compósito são combinadas para proporcionar as características desejadas ao produto final; esta mudança deve ser realizada conhecendo as propriedades individuais de cada componente. Uma propriedade física dos materiais que afeta diretamente a estrutura dos compósitos é o coeficiente de expansão térmica. Uma discrepância muito acentuada nesta propriedade entre os componentes do compósito dificulta a adesão entre os componentes, pois a dilatação ou a contração diferencial favorece a separação das fases na região interfacial. Quanto maior o coeficiente de expansão térmica mais fraca será a interação atômica ou molecular na estrutura do material (SHACKELFORD, 2005; MITCHELL, 2004; LARANJEIRA, 2004; HAGE, 1989). Este efeito será mais acentuado quando o material for submetido a elevados gradientes de temperatura.

2.2 REFORÇO

Reforços são os constituintes que aumentam determinadas propriedades do compósito em relação à matriz polimérica. Podem ser considerados reforços desde cargas minerais, muitas vezes incorporadas aos polímeros com o intuito de reduzir custos, até fibras de ultra-alta resistência. As cargas minerais proporcionam aumentos na rigidez, dureza e, algumas vezes, na resistência e temperatura de distorção térmica; os elastômeros proporcionam aumento na resistência ao impacto de matrizes poliméricas frágeis; as fibras, pelas suas características de elevada razão L/d , são os principais responsáveis pelo aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos (SHACKELFORD, 2005; CALLISTER, JR. 2003).

Os reforços podem ser classificados como segue:

a) Quanto à sua natureza:

- duros para promover aumento à dureza e a resistência à abrasão;
- resistentes à ruptura para proporcionar elevada resistência à tração, à flexão e ao cisalhamento;
- rígidos para incrementar o módulo elástico;
- flexíveis para aumentar a resistência ao impacto;
- resistentes termicamente para aumentar a estabilidade térmica.

b) Quanto às características geométricas:

- particulados;
- fibrosos;
- laminados.

As características do reforço que têm maior influência sobre as propriedades de compósitos são: constituição química, tamanho e razão de aspecto. A adesão entre os componentes de um compósito é de fundamental importância para que o

reforço possa exercer sua função de forma efetiva e os esforços aplicados sejam divididos entre as duas fases (CAVALCANTI, 2006; PETERS, 1998; RICHARDSON, 1997).

A quantidade do reforço é uma das principais variáveis a ser considerada no desenvolvimento do compósito. A qualidade do compósito final é função, dentre outros requisitos, do comprimento, razão de aspecto e dispersão do reforço na matriz polimérica e do grau de cristalinidade do compósito. No caso de compósitos reforçados por fibras longas ou contínuas, a qualidade do produto final também depende do método e condições de moldagem dos componentes (CAVALCANTI, 2006).

Quando se utilizam cargas fibrosas, as tensões aplicadas ao sistema são transferidas pelo polímero à fibra por um mecanismo de transferência de tensão por cisalhamento. Para que haja transferência efetiva de tensões é necessário que a interface seja forte, ou seja, que haja boa adesão entre os componentes (BRYDSON, 1999; PETERS, 1998).

Fibras podem ser usadas como reforço em plásticos sempre que há a necessidade de propriedades mecânicas elevadas combinadas com baixo peso. No que diz respeito ao uso de fibras vegetais como reforço em compósitos poliméricos, o interesse maior é a substituição parcial ou total das fibras de vidro, extensamente usadas, além da obtenção de vantagens do ponto de vista de peso, custo e adesão fibra-matriz, especificamente com matrizes polares (BRYDSON, 1999; WOLLERDORFER e BADER, 1998).

2.3 MATRIZ POLIMÉRICA

As matrizes poliméricas podem ser termofixas, termoplásticas ou elastoméricas. Para os compósitos avançados a maior parte das matrizes poliméricas é à base de resinas termofixas, destacando-se as resinas epóxi, fenólicas e poliéster (HULL e CLYNE, 1996).

Resinas termofixas têm sido utilizadas como matrizes em compósitos devido as suas características químicas, propriedades mecânicas, resistência a solventes, e estabilidade à temperaturas elevadas. Estima-se que mais de três quartos de todas as matrizes de compósitos poliméricos sejam constituídas por polímeros termofixos (PAIVA e FROLLINI, 1999). Já que estas, em geral, são mais resistentes e menos sensíveis a ataques químicos e mais resistentes termicamente do que os termoplásticos.

A matriz é responsável pelo aspecto externo do compósito e pela proteção do reforço contra ataques químicos e físicos, no entanto, a principal função da matriz polimérica é dispersar ou aglomerar a fase reforçante, e, quando submetida a uma tensão, deve deformar o necessário a fim de distribuir e transferir as tensões para o componente de reforço. A escolha de uma matriz para uma aplicação estrutural deve ser limitada, inicialmente, ao nível de deformação que ela sofre em relação ao reforço, quando submetida a uma solicitação. A deformação da matriz deve ser compatível com a deformação máxima do reforço (CHEREMISINOFF, 1998; GOODMAN, 1998; HAGE, 1989).

A maior parte das matrizes poliméricas utilizadas em compósitos de alto desempenho é de resinas termofixas, destacando-se as resinas epóxi, poliéster, fenólicas. Mais recentemente, compósitos reforçados a base de poliamidas. O uso de termoplásticos, convencionais e de engenharia, como matriz polimérica tem se restringido à compósitos de médio desempenho. A limitada estabilidade térmica dos termoplásticos à elevadas temperaturas tem tornado seu uso restrito. Entretanto, a incorporação de reforços em matrizes termoplásticas tem crescido bastante para aplicações até 150 °C (HAGE, 1989).

As resinas epóxi, apesar de apresentarem excelentes propriedades mecânicas, são penalizadas por custos elevados e baixa resistência a intempéries. O processo de cura destas resinas é bem mais complexo do que o da resina poliéster. No caso das resinas fenólicas, sua principal desvantagem perante as resinas poliéster e epóxi é que, durante a sua cura, forma-se água como subproduto. Portanto, sua aplicação em compósitos é mais complexa, pois a retirada da umidade

passa a ser um importante fator durante o processo de fabricação (CHEREMISINOFF, 1998).

As resinas poliéster são usadas em compósitos devido ao baixo custo e propriedades mecânicas satisfatórias. Depois de curadas, apresentam boas propriedades elétricas e oferecem boa resistência à corrosão e a ataques químicos. Por outro lado, a resina pura é pouco resistente e quebradiça. A cura da resina de poliéster é um processo exotérmico e exige um sistema de cura à base de peróxido orgânico como catalisador (CHEREMISINOFF, 1998; GOODMAN, 1998).

2.3.1 Resina Poliéster

As resinas poliéster possuem grupos éster como elementos fundamentais em suas cadeias moleculares. Resultam da reação de condensação de um diol com um diácido e, dependendo do tipo do ácido empregado, o poliéster pode ser saturado (termoplástico) ou insaturado (termofixo) (GOODMAN, 1998).

Os poliésteres saturados são obtidos pela reação entre um diol e um diácido saturado, resultando num produto termoplástico, cuja cadeia molecular é composta apenas por ligações simples entre átomos de carbono. Possuem moléculas longas e lineares, e não são sujeitos a reações de reticulação, podendo ser encontrados em forma de fibras ou filmes (CHEREMISINOFF, 1998; GOODMAN, 1998).

Os poliésteres insaturados são obtidos a partir de diácidos insaturados, um diácido saturado e um diol, resultando num pré-polímero, cuja cadeia molecular é composta por ligações simples e duplas entre os átomos de carbono. O pré-polímero é diluído num monômero vinílico inibido para facilitar sua estocagem e posterior utilização. Inicialmente o sistema encontra-se no estado líquido e após a adição de um agente de cura, as ligações duplas no pré-polímerosão ativadas e o monômero vinílicos polimeriza formando “pontes” entre as cadeias do pré-polímero se solidificam formando uma estrutura termofixa irreversível, reticulada e infusível. (CHEREMISINOFF, 1998; GOODMAN, 1998).

2.3.2 Estrutura do Poliéster Insaturado

Um poliéster insaturado apresenta uma estrutura composta geralmente de três componentes básicos: ácidos saturados, ácidos insaturados e glicóis. No caso de um poliéster de uso geral, estes componentes consistem de ácido ou anidrido ftálico, ácido fumárico ou anidrido maléico, propileno glicol e um monômero vinílico, comumente o estireno (Figura 2.4). Cada um desses componentes tem uma função básica na obtenção da resina poliéster. O ácido insaturado fornece os pontos reativos para as ligações cruzadas; o ácido saturado determina o grau de espaçamento ou concentração das moléculas do ácido insaturado ao longo da cadeia do poliéster, e o glicol, naturalmente, proporciona os meios para a esterificação e a ponte entre os ácidos para formar o polímero. O monômero vinílico dissolve o polímero formado durante a reação de esterificação e serve de ponte de ligação (reticulação) entre os pontos de insaturação presentes na cadeia do poliéster (GOODMAN, 1998).

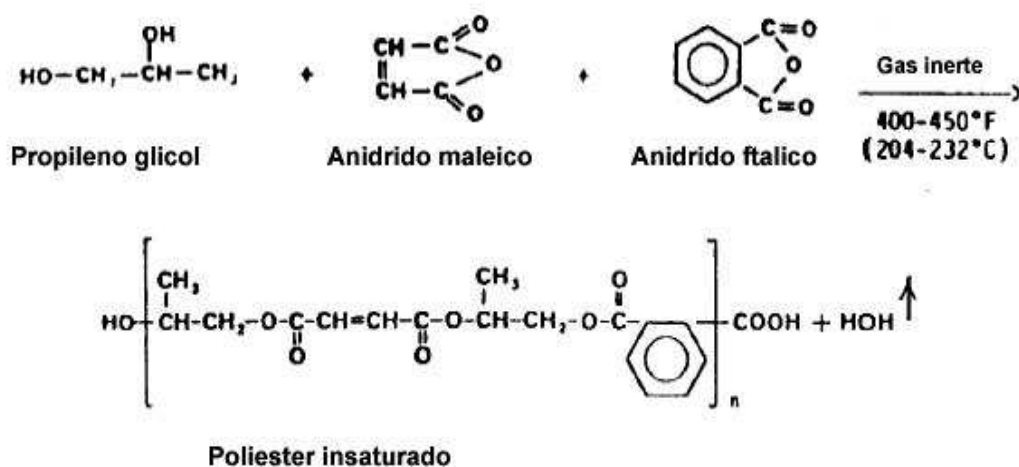


Figura 2.4 Representação da reação de obtenção do poliéster insaturado.
Fonte: GOODMAN, (1998).

2.3.3 Poliéster Ortoftálico

Os poliésteres denominados ortoftálicos são considerados, do ponto de vista de aplicação, como de uso geral, e são assim chamados, por terem como ácido, o ácido ortoftálico (Figura 2.5).

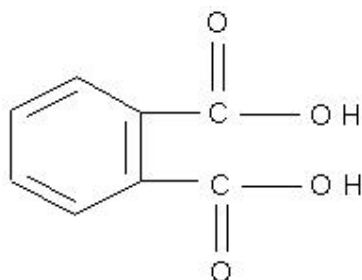


Figura 2.5 Estrutura química do ácido ortoftálico.

A resistência química de um poliéster está ligada principalmente ao seu índice de acidez, quantidade de grupos ésteres formados e densidade das ligações cruzadas. Quando se produz uma resina poliéster insaturada partindo-se do ácido ortoftálico (Figura 2.5), os dois radicais ácidos interferem entre si na cadeia do polímero em formação, fazendo com que essa cadeia seja mais curta. Essa interferência ocorre com o ácido ortoftálico em razão da proximidade desses radicais ácidos na molécula do material. Além disso, uma resina com presença de ácido é muito difícil de ser produzida com baixo índice de acidez, sem usar o artifício de adicionar um excesso de glicol no momento da reação. Esta adição de glicol em excesso prejudica a resistência química do polímero final em razão da afinidade que este tem pela água. A Figura 2.6 mostra a estrutura química da resina poliéster ortoftálico (CAVALCANTI, 2006; CHEREMISINOFF, 1998; GOODMAN, 1998).

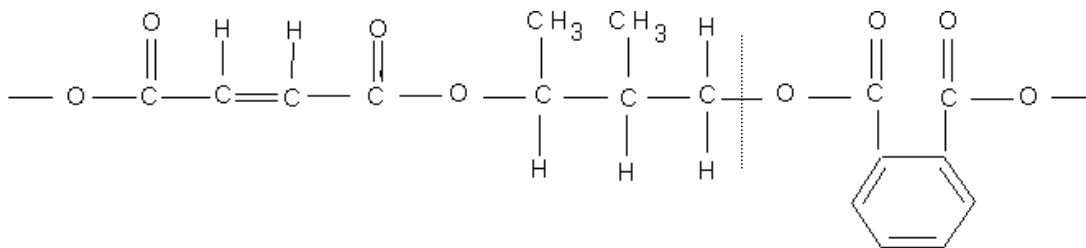


Figura 2.6 Estrutura química da resina poliéster ortoftálico.

2.4 INTERFACE MATRIZ-FIBRA

É bem conhecido que o comportamento de diversos sistemas multicomponentes tais como materiais compósitos, blendas poliméricas e camadas pigmentadas, depende não somente da composição, morfologia e das propriedades dos constituintes, mas também da natureza da região interfacial (SHACKELFORD, 2005; MITCHELL, 2004; HAGE, 1989).

A adesão entre carga-matriz é um dos principais fatores que caracterizam o comportamento físico e mecânico de um compósito. A adesão inadequada entre as fases envolvidas poderá provocar o início de falhas interfaciais, comprometendo o desempenho do compósito (SHACKELFORD, 2005; MITCHELL, 2004).

Em compósitos com matrizes poliméricas a falha deveria ocorrer na matriz. Na prática, a adesão nunca é perfeita e o processo de ruptura é gerado na interface. Portanto, na maioria dos casos, a falha do polímero reforçado ocorre por cisalhamento na região interfacial. A falha ocorre em função de debilidade das ligações atômicas ou intermoleculares entre a superfície da matriz e a superfície do reforço.

Um dos fatores que favorece a interação interfacial é o fenômeno de contração que a matriz polimérica sofre durante a sua cura ou a sua solidificação. Para que ocorra uma melhor distribuição de tensões sobre a superfície do reforço, durante o fenômeno de contração, é necessário que ocorra um molhamento perfeito do reforço pela resina (CAVALCANTI, 2006).

2.5 FIBRAS VEGETAIS

As fibras naturais podem ser divididas, de acordo com sua natureza, em três grupos:

- a) Fibras de origem mineral – ex: asbesto.
- b) Fibras de origem animal – ex: seda, lã.
- c) Fibras de origem vegetal – ex: celulósicas.

As fibras vegetais, por serem compostas principalmente de celulose, são também chamadas de fibras celulósicas ou lignocelulósicas.

As propriedades apresentadas pelas fibras vegetais são dependentes da idade da planta, tipo de solo, condições climáticas, do local e das condições de processamento, bem como de sua estrutura e composição química (CARVALHO e CAVALCANTI, 2006; GOWDA et al., 1999).

As fibras vegetais são classificadas em:

- a) Fibras de gramínea – ex: bambu, bagaço de cana-de-açúcar, junco.
- b) Fibras de folhas – ex: abacá, abacaxi, sisal, banana.
- c) Fibras de caule – ex: juta, rami, linho.
- d) Fibras de fruto - ex: coco.
- e) Fibras de semente - ex: algodão, sumaúma.
- f) Fibras de raiz – ex: zacatão.
- g) Fibras de madeira – ex: eucalipto, pinho.

Embora quase todas as fibras vegetais possam ser usadas como agente de reforço em plásticos, as fibras de folha são as mais empregadas, pois, em geral, elas são mais duras do que as fibras de caule. As fibras de folhas são geralmente conhecidas como “fibras duras” enquanto que as fibras de caule são conhecidas como “fibras macias”.

As fibras vegetais estão em todas as partes do mundo. A disponibilidade de grandes quantidades destas fibras com propriedades bem definidas é um pré-requisito para o uso bem sucedido destes materiais. Para algumas aplicações técnicas, as fibras devem ser especialmente preparadas ou modificadas com relação a:

- Homogeneização das propriedades das fibras;
- Grau de polimerização e cristalização;
- Boa adesão entre a fibra e a matriz;
- Resistência à absorção de umidade;
- Propriedade anti-chama.

As fibras vegetais oferecem algumas vantagens sobre as fibras de vidro tais como:

- As fibras vegetais são matérias-primas renováveis e sua disponibilidade é quase ilimitada.
- Em plásticos reforçados com fibras vegetais quando sujeito ao processo de combustão, a quantidade de CO₂ liberada das fibras é neutra com respeito à quantidade absorvida durante o crescimento.
- A natureza abrasiva das fibras vegetais é muito menor quando comparada com as fibras de vidro, e conduz a vantagens com respeito à técnica, a reciclagem do material ou processo do compósito em geral.

As fibras vegetais quando introduzidas na matriz como reforço, melhoram consideravelmente as propriedades mecânicas em tração, impacto e flexão mas esta melhora é muito menor do que a obtida pela introdução da fibra de vidro. Portanto as fibras vegetais podem ser usadas em compósitos poliméricos onde as propriedades mecânicas exigidas não são muito altas (MOHANTY e MISRA, 1995).

Em relação às fibras sintéticas, as fibras vegetais apresentam como vantagens: o baixo custo; baixa densidade; são recursos renováveis e biodegradáveis; possuem baixa abrasividade, e apresentam boa resistência à

quebra durante o processamento. Além disso, possui módulo e resistência que as tornam viáveis para reforço em matrizes poliméricas. As desvantagens observadas no uso das fibras vegetais dizem respeito à sua incompatibilidade com muitas matrizes poliméricas, elevada susceptibilidade ao ataque por fungos, baixa resistência em meios alcalinos e ácidos e à alta absorção de água (MOHANTY e MISRA, 1995).

A absorção de umidade por parte das fibras vegetais pode resultar em inchamento das fibras e o interesse na estabilidade dimensional dos reforços em compósitos não pode ser ignorado. No compósito, a absorção de umidade é minimizada devido ao recobrimento da fibra pelo polímero. A absorção de umidade das fibras pode ser reduzida através de modificações químicas, mas, isto implica em acréscimo no custo do produto. Uma boa adesão fibra/matriz também pode diminuir a razão e quantidade de água absorvida pelo compósito.

Outro obstáculo no uso de fibras vegetais em compósitos poliméricos está associado à baixa temperatura de processamento permitida devido à degradação da fibra lignocelulósica e/ou à possibilidade de emissões de voláteis que poderiam afetar as propriedades dos compósitos. A temperatura de processamento é, portanto, limitada a aproximadamente 200 °C, embora seja possível usar altas temperaturas por períodos curtos. Isto limita o tipo de termoplástico que pode ser usado como matrizes em compósitos reforçados por fibras vegetais, de modo que, para estes compósitos, as matrizes termoplásticas mais utilizadas são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poli cloreto de vinila (PVC) e poliestireno (PS) (ROWELL et al., 1996).

2.5.1 Microestrutura e Composição Química das Fibras Vegetais

As fibras naturais de origem vegetal podem diferir significativamente na sua aparência física, mas possuem similaridades que as identificam como uma família. As características das fibras dependem das propriedades dos seus constituintes individuais, da estrutura fibrilar e da matriz lamelar. O composto predominante na

parede da célula vegetal é a celulose, formada por cadeias de moléculas de glicose, $C_6H_{10}O_5$, unidas entre si por átomos de oxigênio. Estas cadeias são agrupadas em feixes, formando as micelas. As micelas são agregadas em unidades maiores, as microfibrilas, que possuem uma largura aproximada de 250 Å e reúnem cerca de 2000 moléculas de celulose na seção transversal. As microfibrilas agregam-se em fibrilas mais grossas, ditas macrofibrilas, com largura de 0,4 μm e 5×10^5 moléculas de celulose na seção transversal. A Figura 2.7 mostra a estrutura da parede celular (d'ALMEIDA, 1991).

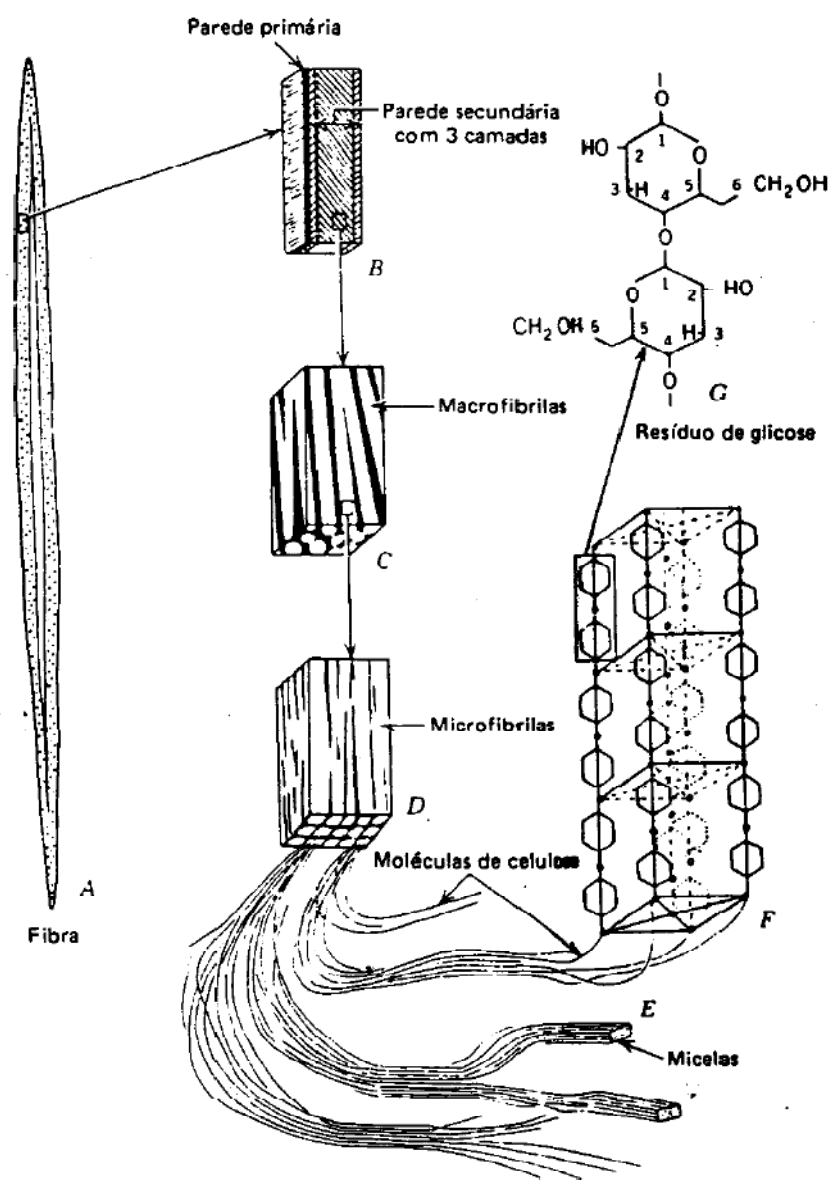


Figura 2.7 - Esquema da parede celular.
Fonte: d'ALMEIDA, (1981).

Após a divisão celular, as células ou fibro-células, como também são chamadas, permanecem unidas por uma camada intercelular, denominada lamela média (LM), constituída principalmente pela substância lignina. Cada fibro-célula é constituída por parede primária (PP), parede secundária (PS) e o lúmen. Nas paredes primárias, as fibrilas apresentam uma estrutura reticulada. De acordo com a orientação das microfibrilas, a parede secundária pode ser dividida em três camadas: S1, S2 e S3. Na camada mais próxima da parede primária que é denominada S1, as microfibrilas são arranjadas em espirais formando ângulos com o eixo longitudinal da fibra e possui espessura aproximada de 2 μm . A camada seguinte, a S2, é bem mais espessa e as microfibrilas são arranjadas na forma de uma espiral mais íngreme. A camada S3 é semelhante à camada S1 e suas microfibrilas estão dispostas, aproximadamente, na direção perpendicular ao eixo da fibra e, às vezes apresenta-se revestida por outra, a camada verrugosa. O lúmen é o canal central existente na parte interna da fibra que contém resíduos do protoplasma da célula. A Figura 2.8 mostra um esquema da organização da parede celular de uma fibra vegetal (d'ALMEIDA, 1981).

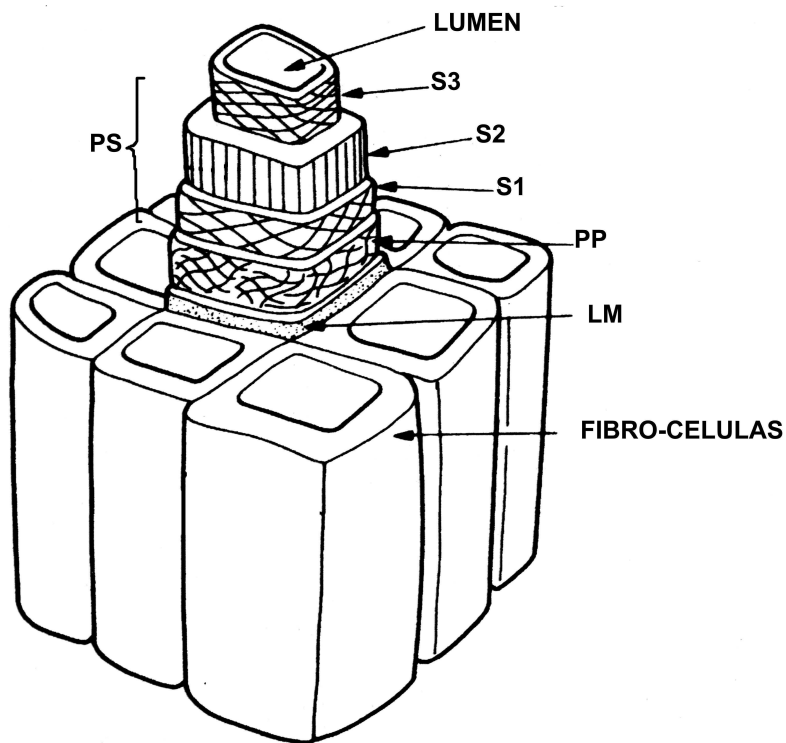


Figura 2.8 - Diagrama da estrutura em camadas da parede celular de uma fibra vegetal.

Fonte: ASHBY e JONES, (1998).

2.5.2 Fibras de Caroa

A celulose, principal componente da parede celular da fibra vegetal, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar (1,4-β-D-glucopyranose). As propriedades mecânicas das fibras vegetais dependem do tipo de celulose, uma vez que, cada tipo de celulose tem sua geometria celular particular e as condições geométricas é que determinam as propriedades mecânicas. A Figura 2.9 mostra a estrutura da celulose.

As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém diferem da celulose por serem constituídas de vários tipos de unidades de açúcares, além de serem polímeros ramificados e de cadeias mais curtas.

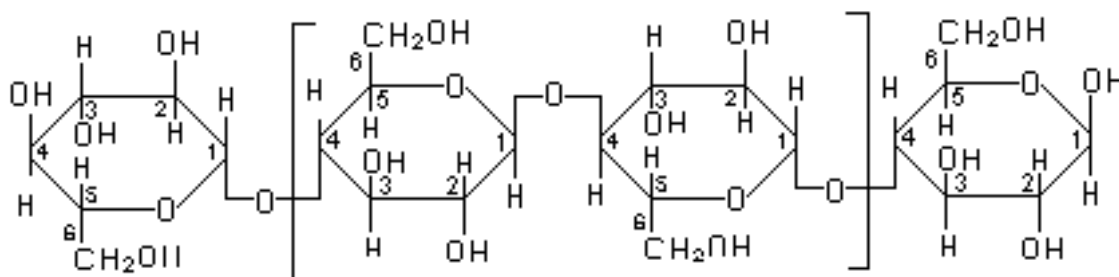


Figura 2.9 – Estrutura da celulose.

Fonte: BLEDZKI e GASSAN, (1999).

A lignina é um polímero amorfo, de composição química complexa e de estrutura ainda não totalmente caracterizada; confere firmeza e solidez ao conjunto de fibras de celulose; difere dos polissacarídeos pela sua resistência à hidrólise ácida e pela sua alta reatividade com agentes oxidantes.

As fibras vegetais também contêm materiais que incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e compostos inorgânicos, em menor quantidade. Estes, solúveis em solventes orgânicos, em água, ou ainda em ambos, são normalmente denominados extrativos (BLEDZKI e GASSAN, 1999; d'ALMEIDA, 1987).

Estudos recentes mostram a composição química das fibras de Caroá, onde é possível observar o baixo teor de celulose das fibras de caroá quando comparado com outras fibras vegetais (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Análise química de fibras vegetais.

Fibras	Celulose	Hemi-celulose	Lignina	Água
Sisal ¹	65,8	12,0	9,9	10,0
Juta ¹	64,4	12,0	11,8	10,0
Algodão ¹	82,7	5,7	-	10,0
Caroá ²	35,5	17,9	30,1	-

Fonte: ¹ BLEZKI e GASSAN (1999), ² d'ALMEIDA et al. (2006).

2.6 COMPÓSITOS REFORÇADOS POR FIBRAS VEGETAIS

Questões ambientais estão assumindo cada vez mais um papel de destaque em nossa sociedade, inclusive condicionando o desenvolvimento tecnológico. Na engenharia dos materiais, este papel se traduz na maior importância atribuída aos materiais cuja fabricação envolva baixo consumo de energia, além de poderem ser renováveis e biodegradáveis. Fibras naturais, tanto de origem animal quanto de origem vegetal lignocelulósicas, atendem a estes requisitos. Ou seja, suas utilizações as caracterizam como ambientalmente corretas em comparação com as fibras sintéticas como o náilon, vidro e carbono. Por esta razão, compósitos reforçados com fibras naturais, sobretudo as lignocelulósicas facilmente cultivadas, têm sido objeto de recentes investigações (MONTEIRO e LOPES 2007).

A utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais não é recente e as primeiras patentes datam da década de 60. A partir da década de 90, uma visão mais realística ou “ecológica” do processo industrial fez ressurgir o interesse em materiais renováveis, tais como as fibras e os óleos vegetais, principalmente na indústria automotiva. Associado aos aspectos ecológicos há também os aspectos tecnológicos e as vantagens econômicas no uso destes materiais. A questão social é também um forte argumento para o incentivo da

produção destes compósitos, uma vez que estes materiais são geralmente oriundos de regiões economicamente pobres (SILVA, 2003).

As fibras vegetais mais utilizadas como material de reforço em compósitos poliméricos são as fibras de sisal, coco, juta e banana, além de fibras de madeira, bagaço e bambu (ROWELL et al., 1997).

As propriedades mecânicas destes compósitos dependem de alguns fatores, tais como fração volumétrica, razão de aspecto, distribuição e orientação das fibras, adesão matriz-fibra e composição química da matriz polimérica e das fibras. As resinas termorrígidas mais utilizadas nestes compósitos são as fenólicas, poliésteres, epóxi e poliamidas. Dentre as resinas termoplásticas, o destaque é para o polietileno de baixa densidade e o polipropileno.

As matrizes termorrígidas apresentam um enorme potencial para a utilização das fibras vegetais, pois, neste caso, podem utilizar métodos de processamento bastante simples e de baixo custo, além de utilizar com vantagem, fibras contínuas, sem a necessidade de se promover alterações nos procedimentos e/ou equipamentos de processamento. Estima-se que mais de três quartos de todas as matrizes de compósitos poliméricos sejam constituídas por polímeros termorrígidos (MATTEWS e RAWLINGS, 1994; PAIVA e FROLLINI 1999).

Entre outras inúmeras aplicações, os compósitos com fibras vegetais possuem um enorme potencial de aplicação estrutural e não-estrutural na indústria automotiva. A indústria automotiva europeia se destaca neste ramo, principalmente a Alemanha, que trabalha no intuito de produzir veículos com todos os componentes recicláveis ou biodegradáveis. Além dos aspectos “ecológicos”, o principal incentivo para a utilização destes compósitos é a redução de custo e peso dos veículos. Uma importante característica destes materiais é a capacidade de fraturar sob impacto sem soltar lascas. Outras vantagens são: estabilidade dimensional e resistência às intempéries ambientais (SILVA, 2003; SUDELL et al., 2002).

Dando continuidade as discussões sobre este termo e visando melhorar este trabalho, apresenta-se a seguir uma revisão bibliográfica sobre compósitos reforçados por fibras vegetais e seus resultados quanto à propriedades mecânicas.

MONTEIRO e LOPES (2007) estudaram a resistência ao impacto de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de Curauá (*Ananas erectifolius*). Foram produzidos corpos de prova na forma de barras e seção quadrada, com percentuais de até 40% em peso de fibras alinhadas ao longo de todo o comprimento. Os resultados mostraram que a resistência ao impacto aumentou sensivelmente com o aumento da quantidade relativa de fibra de curauá reforçando o compósito. Este desempenho pode ser diretamente associado à dificuldade de ruptura imposta pelas fibras bem como ao tipo de trincas resultantes da interação fibra de curauá/matriz de poliéster que ajudam a absorver a energia do impacto.

LOPES et al. (2007) avaliaram o efeito do tratamento de alcalinização, conhecido como mecerização, sobre o desempenho mecânico e as características de fratura de compósitos com matriz poliéster reforçada com fibras de curauá mecerizadas sob condições (tempo, concentração de NaOH) por tempos distintos. Os resultados mostraram um decréscimo da resistência dos compósitos, embora não expressivo, com a mercerização das fibras. A análise da fratura revelou que a mercerização tende a causar degradação parcial da fibra de curauá, comprometendo o desempenho mecânico do compósito. Quantidades de fibra superiores a 20% em peso compensam as trincas que causam ruptura em virtude da elevada resistência de cada fibra que, no conjunto, oferecem condição de reforço.

MONTEIRO e RANGEL (2007) investigaram o efeito da micromorfologia da fibra de curauá (*Ananas erectifolius*), constituída de um feixe natural de filamentos paralelos, sobre as propriedades mecânicas de compósitos de matriz poliéster com fibras de curauá como reforço contínuo e alinhado. Os autores concluíram que as propriedades dos compósitos foram afetadas pela micromorfologia das fibras. Reentrâncias agudas na superfície da fibra agem como concentradores de tensão do lado da resina, reduzindo a resistência do compósito. Resultados experimentais, em confronto com a estimativa teórica baseada na Regra das Misturas, para a

resistência mecânica dos compósitos mostraram reduções de até 2,1 vezes o valor experimental. Para o valor experimental esta discrepância foi interpretada como consequência da impossibilidade de se ter absoluta penetração da resina nas partes mais agudas das reentrâncias entre os filamentos da fibra de curauá.

SILVA et al. (2007) realizaram um estudo comparativo das propriedades mecânicas em flexão de compósitos reforçados com fibras de vidro, fibras de Curauá (*Ananas erectifolius*) e compósito híbrido vidro/Curauá. Também foram realizados ensaios de absorção de água para os três laminados e analisado a influência da absorção nas propriedades mecânicas dos compósitos. Os resultados mostraram que as propriedades do compósito híbrido foram muito próximas do compósito de fibra de vidro, enquanto que o compósito de curauá teve um desempenho bastante inferior. Nos ensaios de absorção de água, os autores observaram que a hibridização foi eficiente no sentido de diminuir a absorção de água do compósito de curauá. O compósito híbrido desenvolvido mostrou ser um promissor substituto para os laminados de fibra de vidro mesmo em aplicações de contato direto com água, como em reservatórios e tubulações.

ISHIZAKI et al. (2006) estudaram as propriedades mecânicas de compósitos poliméricos, com matriz de polipropileno reforçados com fibras de coco verde em diferentes proporções e obtidos em diferentes temperaturas de processamento e velocidade de rotação, assim como suas características morfológicas. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que o uso da câmara de mistura Haake para a obtenção dos compósitos de polipropileno e fibra do coco verde não foi eficiente, já que o desempenho dos compósitos foi semelhante ao polipropileno puro. Dentre as condições de processamento, à temperatura de 170 °C, a velocidade do rotor de 60rpm e o teor de fibra de coco verde de 30% forneceram o melhor desempenho quanto a flexão, conforme corroborado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

NÓBREGA et al. (2005) estudaram as propriedades mecânicas de compósitos poliméricos com matriz poliéster insaturado, reforçados por fibras curtas de Caroá e Macambira provenientes da região de Pocinhos - PB. Os resultados indicaram que as resistências à tração dos compósitos reforçados com fibras de

Caroá e Macambira apresentam desempenhos superiores à da matriz para teores acima de 24% e 34%, respectivamente. Acreditam os autores que o desempenho superior apresentado pelos compósitos reforçados com fibras de Caroá em relação aos reforçados com Macambira, esteja associado tanto ao menor diâmetro médio das fibras de Caroá que promove aumento na área de contato fibra/matriz, quanto às propriedades individuais daquelas fibras. Os módulos e resistências ao impacto dos compósitos investigados foram superiores ao da matriz o que foi associado às propriedades mecânicas individuais das fibras de reforço e às suas razão de aspecto.

SILVA e FROLLINI (2005) estudaram as propriedades de compósitos com matriz fenólica e reforçada com fibras naturais (lignocelulósicas de sisal e celulose de algodão). Os resultados mostraram que a resistência ao impacto, dos compósitos fenólicos com celulose microcristalinas e lignocelulósicas, são superiores ao da matriz termorrígida. Os autores concluíram que as fibras não agem simplesmente como carga e sim como reforço da matriz, assim como a fibra lignocelulósica também apresenta um desempenho superior ao compósito celulósico.

RAZERA et al. (2005) estudaram a influência da variação do comprimento e quantidade das fibras de coco e banana nas propriedades mecânicas de compósitos fenólicos reforçados com as fibras naturais. Os autores concluíram que a variação do comprimento e a quantidade de fibra nos compósitos de matriz termorrígida fenólica reforçados com fibra de banana são bastante influenciados por esses parâmetros, e exercem menor influência nos compósitos reforçados com fibra de coco. Nos ensaios de resistência ao impacto dos compósitos, fibras de coco apresentaram um desempenho inferior aos da fibra de banana, muito provavelmente devido ao maior teor de celulose desta última. As cadeias de celulose são responsáveis pela cristalinidade das fibras, o que por sua vez exerce grande influência nas propriedades mecânicas apresentadas pelas fibras e conseqüentemente pelos compósitos por elas reforçados.

CARVALHO et al. (2004) investigaram o comportamento mecânico em tração de compósitos poliéster/fibras das folhas de abacaxi (*Ananas comosus*) em função do tipo e tempo de tratamento das fibras. Os resultados mostraram que as

propriedades de tração foram pouco afetadas pelo tratamento com detergente e que o tratamento com solução aquosa de NaOH promoveu melhoras na resistência à tração e, principalmente, no módulo dos compósitos. A elevação das propriedades mecânicas dos compósitos com o tempo de imersão alcalina foi atribuída à melhor impregnação da fibra pela resina e, conseqüentemente, da interface fibra/matriz o que aponta para uma boa perspectiva de aplicação comercial.

MEDEIROS et al. (2003) estudaram o comportamento mecânico em tração de compósitos de matriz fenólica reforçado por tecidos híbridos de juta e algodão em função das características dos tecidos e da orientação das fibras para desenvolver um material que seja adequado em aplicações estruturais leves. Os autores concluíram que, dentre as propriedades medidas, a propriedade mais sensível ao ângulo de teste e ao tipo de tecido usado é a resistência à tração. Concluíram ainda que, melhores propriedades mecânicas foram obtidas na direção das fibras de juta e a caracterização por MEV das amostras possibilitou constatar que as fibras de juta possuem maior adesão com a resina fenólica do que as fibras de algodão.

LARANJEIRA e CARVALHO (2002) investigaram o efeito do teor de fibras nas propriedades mecânicas em tração de compósitos de poliéster insaturado reforçados com fibras singelas unidirecionais de juta. Os autores concluíram que as propriedades em tração aumentam com o teor de fibras para os compósitos testados na direção das fibras e que este aumento foi bem mais significativo que os observados para compósitos semelhantes reforçados por tecidos de juta. As propriedades dos compósitos testados transversalmente às fibras foram bem inferiores às da matriz e quase que independentes do teor de fibras. A incorporação das fibras aumentou a resistência ao impacto transversal dos compósitos.

2.7 SORÇÃO DE ÁGUA

Estudos mostram que a absorção de água em compósitos depende de vários fatores, tais como temperatura, orientação do reforço, fração volumétrica da fibra,

natureza da fibra (permeável ou não), área de superfície exposta, difusão e proteção superficial (MARCOVICH et al., 1999; ANDREPOULOS e TARANTILI, 1998).

RAO et al. (1981) estudaram as características de absorção de compósitos de matriz poliéster e epóxi reforçados com fibras de juta. Os estudos foram conduzidos sob umidade constante e temperatura ambiente. Compósitos com fibras de juta unidirecionais não tratadas e resinas poliéster e epóxi foram fabricados usando a técnica de bobinagem. Foram curados à temperatura ambiente por 24 horas sob pressão de 40 psi (275,8 kPa), seguido de pós-cura à 100°C por 1 hora. As amostras foram cortadas e as bordas seladas e, em seguida, secas à 100°C. As amostras secas foram imersas em água à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), periodicamente retiradas da água, secas com tecido de baixa absorção e seu peso registrado em balanças de alta precisão. Os autores observaram que a absorção aumenta com o aumento da fração volumétrica de fibra, ao passo que o tempo necessário para atingir o equilíbrio de absorção diminuiu com o teor de fibra, o que foi atribuído ao aumento da difusividade no compósito sob tais condições.

SENSARZADEH e AMIRI (1985) estudaram o efeito interfacial no compósito poliéster insaturado reforçado com fibra de juta. O pré-tratamento da fibra com tetrahydrofurano, poliacetato de vinila e ácido acrílico nas propriedades de impacto, tração e absorção de água, bem como as reações químicas ocorridas no sistema, foram estudadas. Os autores concluíram que o tratamento com tetrahydrofurano levou a um decréscimo nas propriedades de impacto e absorção de água. As propriedades dos compósitos pré-tratados com poliacetato de vinila tiveram uma melhora limitada, enquanto que os tratados com ácido acrílico apresentaram altas propriedades mecânicas e baixa absorção de água.

IDRISS et al. (1994) estudaram as propriedades mecânicas e físicas de filmes curados com radiação ultra-violeta, produzidos a partir de formulações com acrilato de uretano em combinações com monômeros, fotoiniciador e plastificantes. Seis formulações foram preparadas com acrilato de uretano e os aditivos, para cobrir os tecidos de juta e curá-los com radiação Ultra-Violeta. Os filmes preparados com essas formulações foram caracterizados para se determinar as formulações capazes de melhorar as propriedades da juta. Os autores concluíram que a resistência tênil

aumentou em torno de 80%, a alongação mais de 300% e a redução da absorção de água ficou em torno de 60%.

SONI e SONI (1999) estudaram laminados de 12 mm de espessura, à base de resina fenólica modificada (resol) reforçados por tecidos de juta ou de algodão. As propriedades físicas, mecânicas e elétricas dos laminados foram determinadas. Os resultados mostraram que a resistência à tração e flexão dos compósitos fenólicos reforçados por tecidos de juta foram cerca de 10 a 20% mais altas e a resistência à punção e à delaminação foi 15 a 20 % menor que a dos compósitos reforçados por tecidos de algodão. Uma menor resistência ao isolamento elétrico foi observada nos compósitos reforçados por tecidos de juta. A resistência dielétrica, a densidade específica e absorção de água foram equivalentes para os compósitos fabricados com os dois tipos de reforço estudados.

MARCOVICH et al. (1999) investigaram a difusão de umidade em compósitos de matriz poliéster insaturado e pó de madeira exposto em ambiente mantido a temperatura ambiente e diferentes umidades relativas. Equações obtidas pelo balanço de massa microscópico para difusão de vapor em sólidos foram usadas para determinar o coeficiente de difusão efetivo no pó de serra, resina pura e dos compósitos. Os autores também investigaram o efeito do tamanho e forma das amostras dos compósitos no teor de umidade final. Diferentes modelos foram usados para prever o coeficiente de difusão efetivo em função da concentração dos enchimentos. Os autores concluíram que os teores de umidade no equilíbrio dos componentes estudados foram dependentes do tamanho e forma das amostras testadas. Este é um aspecto importante a ser levado em conta quando a aplicação prática destes materiais está sendo considerada. Os autores também concluíram que o coeficiente de difusão dos enchimentos foi aproximadamente 3 ordens de grandeza menor do que a difusividade na matriz. Este comportamento foi atribuído à formação de pontes de hidrogênio entre grupos polares do pó de serra e as moléculas de água, que retardam a difusão dentro das partículas de madeira.

SREEKALA et al. (2002) estudaram a cinética de sorção de compósitos de fenol-formaldeído reforçado por fibras de palma e nos híbridos fenol-formaldeído/palma/fibra de vidro em função do teor e do tratamento superficial das

fibras e da variação da temperatura (30, 50 e 70°C). As amostras foram tratadas superficialmente com uma solução de hidróxido de sódio (5% por 48h, à temperatura ambiente) e com agentes de acoplamento do tipo silano e isocianato. De acordo com os resultados verificou-se que o valor máximo de sorção foi para o compósito com fibras não tratadas e no teor de 10%, e submetidas à temperatura de 30°C. O tratamento alcalino diminuiu a sorção de água dos compósitos, o que foi atribuído a uma reação química entre os grupos hidroxilas da celulose e da lignina com as fibras tratadas, reduzindo seu caráter hidrofílico devido a diminuição de umidade das mesmas. O tratamento com os agentes de acoplamento aumentou a sorção de água nos compósitos, tendo em vista que não houve uma boa interação fibra-matriz. Dessa forma os autores concluíram que a sorção de água depende não só da estrutura da fibra e do polímero, mas também da interação entre a fibra e matriz.

SRIHARI et al. (2002) estudaram o comportamento da absorção de umidade de amostras de compósitos epóxi/vidro e de resina epóxi imersas em água do mar preparadas artificialmente (segundo norma ASTM D1141) e água destilada mantida à 333 K. Os resultados mostraram que tanto a absorção de umidade no equilíbrio quanto a taxa de difusão foram mais altas nas amostras imersas em água destilada do que os da água do mar artificial. Tanto as amostras de compósitos quanto de resina pura imersas em água destilada e em água do mar artificial exibiram comportamento Fickiano. Também foi observado que o tempo de saturação para as amostras imersas em água do mar foi mais alto do que das imersas em água destilada, confirmando que o processo de difusão é mais lento para amostras imersas em água do mar. A regra das misturas para estimar a absorção de umidade foi verificada para ambos ambientes de imersão. O desvio entre os valores obtidos experimentalmente foi de 4% mais baixo do que os valores calculados teoricamente para imersão em água destilada e de 7% mais alto do que os valores calculados teoricamente para imersão em água do mar.

THWE e LIAO (2002) estudaram o efeito do teor de fibra, comprimento da fibra e do polipropileno anidrido maléico (PPAM) como agente compatibilizante nas propriedades tênsis e de flexão de compósitos de polipropileno reforçado com fibras curtas de bambu e compósitos híbridos de polipropileno reforçado por fibra de vidro-bambu, sendo ambos os sistemas fabricados pelo método de moldagem por

compressão. O comportamento de sorção e efeito do envelhecimento ambiental nas propriedades tênses de ambos os sistemas foram estudados em amostras imersas em água à 25°C por 1200 h. Os autores concluíram que um aumento de até 40% (em peso) no teor de fibra de bambu no compósito polipropileno reforçado com fibra de bambu resultou no aumento de 60% no módulo de flexão. Segundo os autores, depois do envelhecimento em água por 1200 h, a redução nas propriedades do sistema híbrido foi quase 2 vezes menor do que o sistema não híbrido. Também foi observado, que o agente compatibilizante (PPMA) usado na resina de polipropileno resultou no decréscimo do nível de absorção na saturação e melhorou as propriedades mecânicas de ambos os sistemas, e que o envelhecimento em água a 25°C causou degradação nas propriedades mecânicas de ambos os sistemas, degradação da fibra de bambu e da adesão interfacial. Em geral, foi mostrado que a hibridização com fibra sintética tanto melhorou as propriedades mecânicas e o comportamento de resistência à umidade, como também aumentou a durabilidade do compósito com fibra vegetal.

PAVLIDOU e PAPASPYRIDES (2003) estudaram a absorção e reabsorção de água em compósito poliéster insaturado e tecido de vidro caracterizado por diferentes resistências interfaciais, usando teste de cisalhamento para indicar a degradação interfacial e conseqüentemente a contribuição interfacial durante a absorção. Os resultados mostraram que uma interface forte conduz a um comportamento de absorção dominado pela matriz onde, em cada sucessiva etapa de sorção, o material absorve grande quantidade de água. Isto é atribuído a danos na matriz decorrentes de absorção de água de ciclos anteriores. Por outro lado, a interface fraca, muitas vezes, facilita o caminho de penetração de água nos compósitos. Deste modo, a absorção é dominada pela interface, fenômeno mais reversível, já que neste caso, a matriz contribui menos no processo de absorção.

PEGORETTI e PENATI (2004) estudaram o efeito do envelhecimento higrotérmico em água a 70°C, e 80% de umidade relativa, na massa molar e nas propriedades térmicas de compósitos de polietileno tereftalato (PET) e fibras curtas de vidro. Os autores observaram que durante o período inicial de exposição, a absorção de água aumenta linearmente com a raiz quadrada do tempo e a difusividade aparente diminui com o aumento do teor de fibra e com o decréscimo da

umidade relativa. Compósitos absorvem mais água do que o esperado considerando somente difusão dentro da matriz polimérica. Os autores sugeriram que outros mecanismos, como capilaridade e/ou transporte por microtrincas, ficam ativos quando os compósitos são imersos em água.

KUMOSA et al. (2004) investigaram a absorção de água em compósitos unidirecionais a base de fibra de vidro com poliéster modificado, epóxi e resina vinil éster a serem usados como isolantes de alta voltagem. Os compósitos foram expostos em ambiente úmido com umidade relativa de 80% a 50°C, e sua resistência à absorção de umidade ao que se refere à taxa de absorção de umidade, teor de umidade máximo e difusividade aparente, foram determinados. Neste trabalho foi utilizada a técnica de elementos finitos para estudar numericamente a absorção de água. Os autores encontraram uma diferença significativa na propriedade de absorção de umidade dos compósitos, indicando que o efeito da umidade nas propriedades mecânicas e elétricas dos isolantes depende do tipo de compósito usado. Os resultados evidenciaram que materiais a base de vinil éster apresentaram difusão de umidade mais favorável para o uso em compósitos isolantes de alta voltagem e que os compósitos a base de poliéster modificado exibiram uma menor absorção de umidade. Os compósitos à base de epóxi apresentaram taxas de absorção adequadas, porém, estes materiais não alcançaram o equilíbrio e continuaram absorver mais umidade de maneira não-Fickiana.

ESPERT et al (2004) estudaram os efeitos da sorção de água em compósitos de matriz polipropileno reforçados com fibras vegetais de sisal, polpa de celulose e esponja (Luffa sponge). Os estudos da sorção de água foram realizados em diferentes temperaturas 23, 50 e 70 °C e diferentes composições. A cinética de sorção de água foi determinada pela teoria de Fick e os coeficientes de difusão calculados pela lei de Arrhenius. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas dos compósitos são drasticamente afetadas pela sorção de água e pelo teor de reforço. A resistência à tração e o módulo de elasticidade apresentaram queda mais significativa para teores acima de 20% de fibras. A difusão de água no compósito é rápida nas primeiras 50 horas de processo, reduzindo sua velocidade para tempos maiores.

ROUISON et al. (2005) determinaram a absorção de água de compósitos poliéster insaturado/fibra de cânhamo por imersão de amostras em água ou por exposição ao ar com uma umidade relativa de 94%. Foi encontrado que a absorção de água aumenta com o aumento do teor de fibra, mas o processo de absorção de água foi relativamente lento e a saturação foi alcançada somente após muitos meses de imersão. O sistema de ressonância magnética por imagem confirma que o processo de absorção de água é governado por difusão. O coeficiente de difusão da água nas amostras aumentou com o aumento do teor de fibra. Os autores observaram também que o tratamento com agentes químicos não melhoraram significativamente a resistência a água dos compósitos investigados. Foi observado que a melhor maneira de reduzir a taxa de absorção de água é mantendo as fibras corretamente seladas dentro da matriz.

WAN et al. (2005) estudaram o comportamento de absorção e desorção de umidade, como também a degradação mecânica de compósitos tridimensionais de epoxi e fibras trançadas de carbono. Foi realizado também um estudo comparativo com compósitos unidirecionais de epóxi e fibra de carbono para avaliar a influência da arquitetura da fibra. Os autores concluíram que, tal como nos compósitos unidirecionais, os compósitos 3D exibiram comportamento de difusão Fickiana durante o processo de absorção e desorção. A semelhança entre os compósitos 3D e unidirecional sugere que a estrutura complexa do tecido 3D não alterou a difusão de umidade padrão. Comparada aos compósitos unidirecionais, porém, os compósitos 3D mostraram uma menor taxa de difusão, sugerindo que a estrutura da fibra afeta a absorção de umidade. Durante a desorção, a estrutura da fibra não mostrou efeitos evidentes no comportamento da difusão. Os autores observaram uma redução nas propriedades mecânicas dos compósitos 3D e unidirecionais após absorção de umidade. Os compósitos 3D demonstraram menores perdas nas propriedades mecânicas do que compósitos unidirecionais após alcançar a saturação, indicando que os compósitos 3D foram menos sensíveis ao ataque de umidade. As perdas de propriedades mecânicas foram dominadas principalmente por falha na interface.

CAVALCANTI et al. (2005) estudaram a difusão de água em compósitos de matriz poliéster reforçado com tecidos híbridos de fibras juta e vidro. Os autores aplicaram uma modelagem matemática tridimensional transiente para prever a transferência de massa durante a absorção de água pelo compósito. A formulação matemática foi resolvida numericamente utilizando o método dos volumes finitos e o esquema de interpolação totalmente implícito. Os resultados, da evolução da umidade média dentro do material foram comparados com dados experimentais e analisados. Os autores concluíram que a modelagem matemática utilizada para a obtenção da solução numérica foi adequada, a difusão de água no interior do sólido é rápida nas primeiras 50 h de processo, reduzindo sua velocidade para tempos posteriores, o modelo de volumes finitos mostrou-se eficiente para discretizar a equação de difusão no sistema de coordenadas cartesianas para um sólido paralelepípedo, possibilitando a análise de fenômenos difusivos transientes nestes sólidos e o coeficiente de difusão mostrou-se dependente do teor de umidade do compósito estudado variando de 22×10^{-13} à $14,86 \times 10^{-13}$ m²/s, para uma variação de teor de umidade de 0 a 0,0934 kg de água /kg de matéria seca.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Matriz Polimérica

Para a confecção dos compósitos, foi usada como material polimérico uma resina poliéster insaturada (Resapol 10-116), do tipo ortoftálica pré-acelerada, fornecida pela RESANA S.A. Esta resina foi reticulada por estireno, utilizando como iniciador Peróxido de Metil Etil Cetona (MEK-P) em concentração de 1% em peso.

3.1.2 Fibras de Caroá

As fibras de Caroá (Figura 3.1), provenientes da região de Pocinhos - PB foram obtidas pelo método tradicional de extração de fibras da região, utilizando uma máquina desfibradeira. As fibras foram secas ao ar, penteadas e cortadas no comprimento de aproximadamente 3cm para a confecção de mantas pelo método de compressão, conforme mostrado na Figura 3.2.



Figura 3.1 – Planta de Caroá *Neoglaziovia variegata*.



Figura 3.2 - Fibras de Caroá obtidas de forma manual.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização Morfológica das Fibras

Os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizados em microscópio eletrônico com detector de retroespalhamento, sistema de baixo vácuo e microanálise por EDX, marca Shimadzu, modelo SSX-550. No ensaio foram empregadas fibras singelas de Caroá, as quais foram recobertas com carbono. As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida do Departamento de Tecnologia Mecânica do CT/UFPB.

3.2.2 Preparação dos Compósitos

Compósitos com teores variados de fibra foram preparados por moldagem por compressão com 8 toneladas de força de fechamento do molde por 8 horas, a temperatura ambiente. As placas obtidas foram submetidas a pós-cura por 48h a 50°C, para posterior usinagem dos corpos de prova.

O teor de fibras foi determinado por gravimétrica, utilizado o seguinte procedimento: pesou-se as fibras de caroá previamente secas (cortado nas dimensões de aproximadamente 3 cm) e depois pesou-se a placa do compósito. Com os pesos obtidos determinou-se o teor de fibras (em massa) da seguinte forma:

$$T_f (\%) = \frac{P_T}{P_L} \times 100 \quad (3.1)$$

onde T_f é o teor de fibras, P_T é o peso (g) das fibras e o P_L Peso da placa (g).

O molde foi untado com cera para auxiliar a desmoldagem. O catalisador (MEK) foi misturado à resina e parte desta mistura vertida no molde. As fibras de caroá previamente pesadas foram colocados no molde e pressionado com auxílio de uma espátula para garantir a sua impregnação. Por fim, verteu-se um excesso de resina e, quando a resina estava próxima do ponto de gelificação, o molde foi fechado, e colocado na prensa e mantido sob força de 8 toneladas à temperatura ambiente durante 8 horas. Após este período foi efetuada a desmoldagem (Figura 3.3).

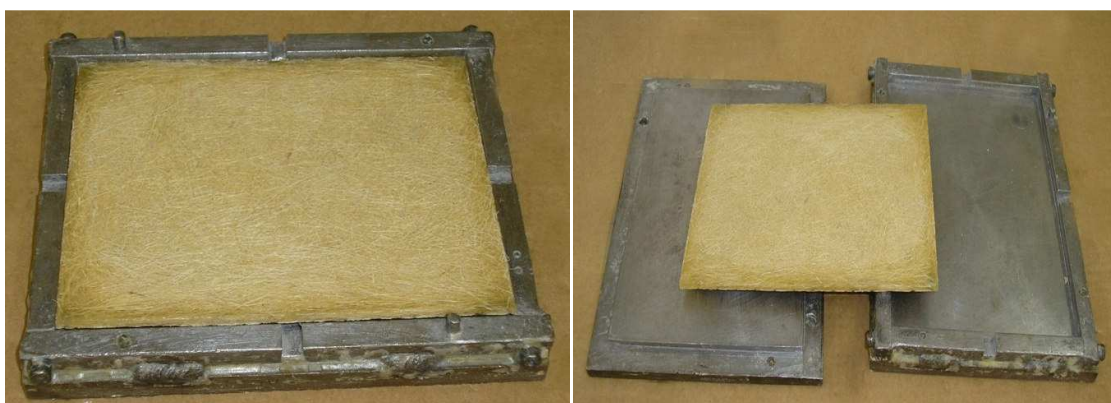


Figura 3.3 – Confeccção dos compósitos com teores de fibras variados.

3.2.3 Confeccção dos Corpos de Prova e Experimento

3.2.3.1. Ensaio Mecânicos

Para a avaliação da influência do teor de fibra nas propriedades mecânicas foram realizados ensaios mecânicos de tração e impacto. Os corpos de prova foram serrados manualmente a partir de placas produzidas por compressão (Figura 3.4).

O ensaio de tração foi conduzido em uma máquina universal Loyd LR 10KN, em temperatura ambiente com uma velocidade de 1mm/min tendo como base a norma ASTM D-3039. Para avaliação da influência da sorção de água na resistência do compósito foi realizado um ensaio com os compósitos saturados de água, a 25 e 50°C.

O ensaio de impacto Izod foi realizado em uma máquina Ceast Resil 5.5 operando com um martelo de 5.5 J segundo a norma ASTM D-256. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliação da morfologia superficial das fibras.



Figura 3.4 – Compósito produzido com fibras de caroá, para ensaios mecânicos.

3.2.3.2 Ensaio de Sorção de Água

Para os ensaios de sorção de água foi escolhida a composição de 30% de fibras como reforço, devido este teor apresentar o melhor conjunto de propriedades mecânicas do compósito. Corpos de prova medindo 20,0 x 20,0 mm e com espessuras variando de 3,00 e 6,00mm, foram usinados a partir das placas moldadas por compressão e preparados para o ensaio de sorção. As bordas das amostras foram seladas, isto é, foram recobertas por resina para evitar o contato direto da água com as fibras e, portanto, sorção por capilaridade (Figura 3.5).

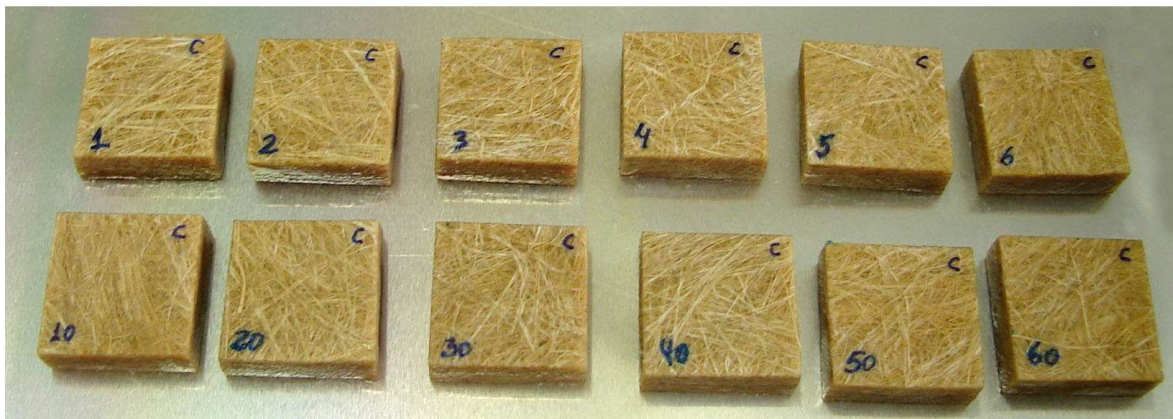
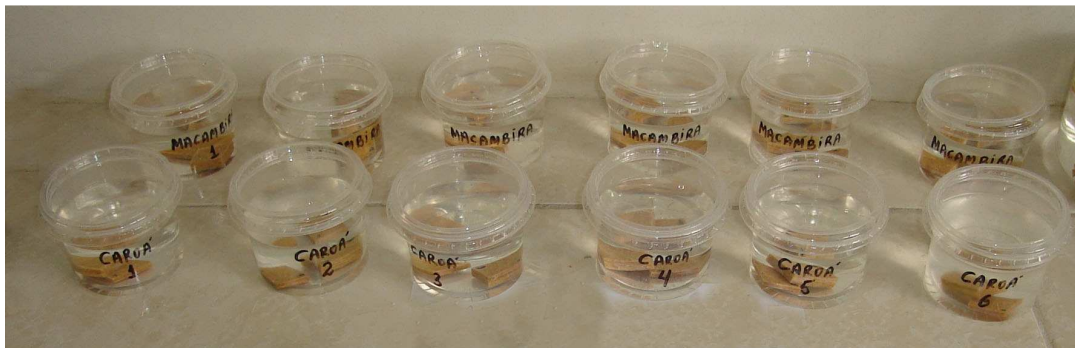


Figura 3.5 – Corpos de prova para ensaio de sorção de água, com 3 e 6 mm de espessura.

No ensaio de sorção de água, os corpos-de-prova foram inicialmente colocados em estufa a 105°C por 24 horas. Imediatamente após a secagem as amostras foram pesadas e, em seguida, imersas em água destilada às temperaturas de 25°, 50° e 70°C, (Figura 3.6 a-c). Em tempos pré-determinados as amostras eram retiradas da água, secas rapidamente com papel ou tecido de baixa absorção e pesadas em balança analítica, com precisão de $\pm 0,1\text{mg}$. O teor de água absorvido foi calculado comparando-se a massa inicial e após a exposição, de acordo com a equação:

$$\text{Abs}(\%) = \left(\frac{P_u - P_s}{P_s} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

onde: P_u é a massa do material úmido e P_s – massa do material seco



(a)



(b)



(c)

Figuras 3.6 - a) Corpos de prova imersos em água a temperaturas de: (a) 25°C, (b) 50°C e (c) 70°C.

3.3. MODELAGEM MATEMÁTICA

Soluções analíticas e numéricas para o problema da difusão transiente para várias geometrias têm sido reportadas na literatura, contudo são escassos os trabalhos relacionados a problemas tridimensionais, particularmente aqueles relacionados a materiais compósitos híbridos (fibra vegetal e fibra sintética). Este trabalho apresenta uma modelagem matemática para prever o fenômeno de difusão transiente em sólidos paralelepípedos conforme discutido por Cavalcanti (2006). Neste trabalho foi aplicado e estudado a solução numérica tridimensional transiente, para descrever a transferência de massa no interior de paralelepípedos sólidos, considerando propriedades termo-físicas variáveis, condição de contorno constante e direcionando o estudo para compósitos poliméricos.

3.3.1. O Modelo

Considere o problema de difusão de uma propriedade $\Phi(x, y, z, t)$ em um paralelepípedo sólido de dimensões $2R_1 \times 2R_2 \times 2R_3$, de acordo com a Figura 3.7.

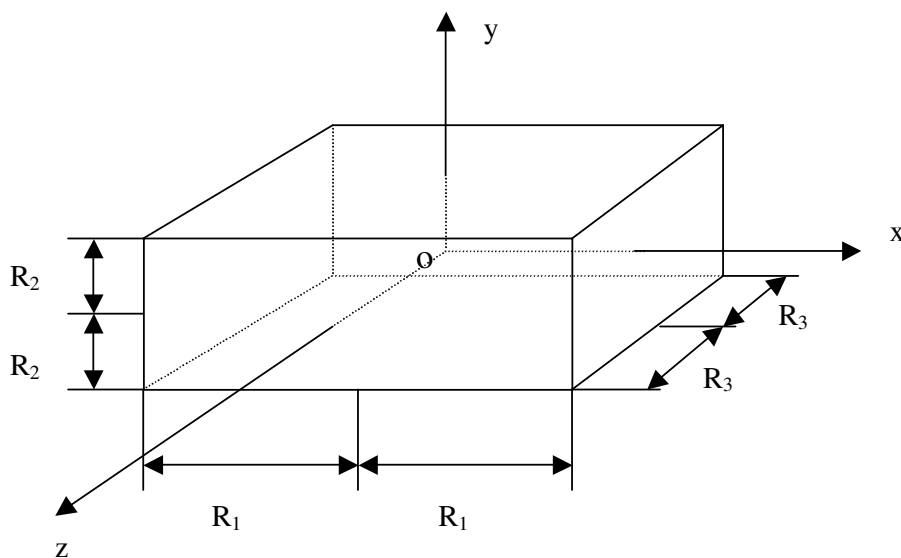


Figura 3.7 - Configuração geométrica do problema físico.

Para este caso, a equação diferencial que descreve o fenômeno de difusão é da forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\lambda\Phi) = \nabla(\Gamma^{\Phi}\nabla\Phi) \quad (3.3)$$

onde na equação (3.3) tem-se para transferência de massa, $\lambda = \rho$; $\Phi = M$; $\Gamma^{\Phi} = \rho D$; sendo ρ , M e D a densidade, teor de umidade e coeficiente de difusão no sólido, respectivamente.

Para descrever a transferência de massa no sólido com forma de paralelepípedo (Figura 3.7), as seguintes considerações foram adotadas, no modelo matemático:

- O coeficiente de difusão é variável durante todo o processo de difusão;
- o sólido é homogêneo e isotrópico;
- o efeito de capilaridade é desprezível;
- existe simetria nos planos centrais do sólido;
- a condição de contorno é de equilíbrio com o meio exterior, na superfície do sólido;
- a densidade do sólido seco é considerada constante;
- nenhuma geração de massa de água proveniente, por exemplo de uma reação química no interior do sólido ocorre;
- o sólido é considerado totalmente seco no início do processo.

Neste caso, para ρ constante, a equação (3.3) assume a forma:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla M) \quad (3.4)$$

onde o operador Nabla ∇ é dado por:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k} \quad (3.5)$$

Desde que a Equação (3.4) é uma equação tridimensional transiente, necessita-se de seis condições de contorno na posição e uma no tempo. Devido à simetria existente no sólido, particularmente nos planos $(x=0,y,z)$, $(x,y=0,z)$, $(x,y,z=0)$ considera-se como volume de trabalho, apenas 1/8 do volume do sólido.

As condições inicial, de simetria e de contorno para o problema são as seguintes:

➤ Condição inicial:

$$M(x,y,z,t=0) = 0 \quad (3.6)$$

➤ Condições de simetria

$$\frac{\partial M(x=0, y, z, t)}{\partial x} = \frac{\partial M(x, y=0, z, t)}{\partial y} = \frac{\partial M(x, y, z=0, t)}{\partial z} = 0, \quad t > 0 \quad (3.7)$$

➤ Condições de contorno na superfície:

$$M(x=R_1, y, z, t) = M(x, y=R_2, z, t) = M(x, y, z=R_3, t) = M_e, \quad t > 0 \quad (3.8)$$

O teor de umidade médio foi obtido como segue (WHITAKER, 1980).

$$\bar{M} = \frac{1}{V} \int_V M dV \quad (3.9)$$

3.3.2 Solução Numérica

A solução numérica de uma equação diferencial parcial pode ser usada nos casos, por exemplo, onde existem não-linearidades, uma vez que a obtenção de uma solução analítica é de notável complexidade.

O estudo de novas técnicas computacionais para solução de problemas diversos em engenharia é de suma importância. Várias técnicas de soluções de equações diferenciais parciais não-lineares são propostas, tais como: diferenças finitas, elementos finitos e volumes finitos entre outros. Diversos autores descrevem estes métodos (PATANKAR, 1980; SHIH, 1984; MINKOWICZ et al., 1988; COTTA, 1993; MALISKA, 2004).

Neste trabalho, as equações que governam o problema, juntamente com suas condições de contorno, são resolvidas pelo método numérico dos volumes finitos. Neste método qualquer quantidade contínua pode ser aproximada por um modelo discreto composto de um conjunto de funções contínuas em degraus ou lineares, definidas sob um número finito de subdomínios. Os subdomínios são chamados de volumes de controle e os pontos nodais de centróides dos volumes de controle.

No método de volumes finitos, a equação diferencial parcial que governa o fenômeno é discretizada numericamente através da integração da mesma em volumes elementares e no tempo, obtendo-se assim um sistema de equações algébricas, que devem ser resolvidos através de técnicas específicas. No contexto deste trabalho, é descrito a seguir a metodologia para solução numérica do problema de difusão transiente tridimensional, num sólido com forma de paralelepípedo.

3.3.2.1 Discretização da Equação de Difusão

A equação diferencial parcial geral, em coordenadas cartesianas, que governa um fenômeno difusivo aplicada a um volume de controle infinitesimal (Figura 3.8), é dada por:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial M}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial M}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial M}{\partial z} \right) \quad (3.10)$$

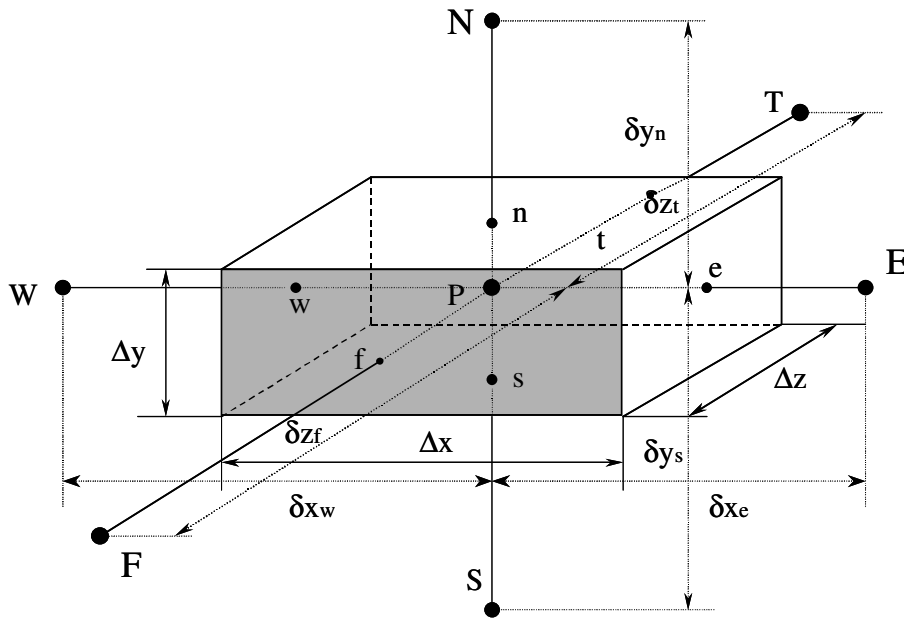


Figura 3.8 - Configuração geométrica do problema físico usado na solução numérica.

Aplicando-se a integral em todos os termos da equação (3.10) no volume de controle tridimensional da Figura 3.8 e no tempo, tem-se:

$$\int_V \int_t \frac{\partial M}{\partial t} dv dt = \int_V \int_t \frac{\partial}{\partial t} \left(D \frac{\partial M}{\partial x} \right) dv dt + \int_V \int_t \frac{\partial}{\partial t} \left(D \frac{\partial M}{\partial y} \right) dv dt + \int_V \int_t \frac{\partial}{\partial t} \left(D \frac{\partial M}{\partial z} \right) dv dt \quad (3.11)$$

Para o problema físico proposto têm-se apenas efeitos difusivos, então é mais simples utilizar uma função linear como função de interpolação espacial entre os pontos nodais. Assim as derivadas diretas relativas ao fluxo difusivo, referentes à Figura 3.8, são dadas por:

$$\begin{aligned}
\text{a) } \frac{\partial M}{\partial x} \Big|_e &= \frac{M_E - M_P}{\delta x_e} & \text{b) } \frac{\partial M}{\partial x} \Big|_w &= \frac{M_P - M_W}{\delta x_w} & \text{c) } \frac{\partial M}{\partial y} \Big|_n &= \frac{M_N - M_P}{\delta y_n} \\
\text{d) } \frac{\partial M}{\partial y} \Big|_s &= \frac{M_P - M_S}{\delta y_s} & \text{e) } \frac{\partial M}{\partial z} \Big|_f &= \frac{M_F - M_P}{\delta z_f} & \text{f) } \frac{\partial M}{\partial z} \Big|_t &= \frac{M_P - M_T}{\delta z_t}
\end{aligned} \tag{3.12a-f}$$

Realizando a integração da Equação (3.11), termo a termo, e usando suas derivadas aproximadas, e uma formulação totalmente implícita, onde os termos são estimados nos tempos $t+\Delta t$, (MALISKA, 2004), obtém-se:

$$\begin{aligned}
(M_P - M_P^o) \Delta x \Delta y \Delta z &= \left[D_e \left(\frac{M_E - M_P}{\delta x_e} \right) - D_w \left(\frac{M_P - M_W}{\delta x_w} \right) \right] \Delta y \Delta z \Delta t \\
&+ \left[D_n \left(\frac{M_N - M_P}{\delta y_n} \right) - D_s \left(\frac{M_P - M_S}{\delta y_s} \right) \right] \Delta x \Delta z \Delta t + \left[D_f \left(\frac{M_F - M_P}{\delta z_f} \right) - D_t \left(\frac{M_P - M_T}{\delta z_t} \right) \right] \Delta x \Delta y \Delta t
\end{aligned} \tag{3.13}$$

ou ainda:

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \frac{D_e \Delta y \Delta z}{\delta x_e} + \frac{D_w \Delta y \Delta z}{\delta x_w} + \frac{D_n \Delta x \Delta z}{\delta y_n} + \frac{D_s \Delta x \Delta z}{\delta y_s} + \frac{D_f \Delta x \Delta y}{\delta z_f} + \frac{D_t \Delta x \Delta y}{\delta z_t} \right) M_P \\
&= \frac{D_e \Delta y \Delta z}{\delta x_e} M_E + \frac{D_w \Delta y \Delta z}{\delta x_w} M_W + \frac{D_n \Delta x \Delta z}{\delta y_n} M_N + \frac{D_s \Delta x \Delta z}{\delta y_s} M_S + \frac{D_f \Delta x \Delta y}{\delta z_f} M_F \\
&+ \frac{D_t \Delta x \Delta y}{\delta z_t} M_T + \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} M_P^o
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Reorganizando os termos que são comuns, pode-se escrever a equação (3.14), na forma linear como segue (PATANKAR, 1980; MALISKA 2004):

$$A_P M_P^* = A_E M_E^* + A_W M_W^* + A_N M_N^* + A_S M_S^* + A_T M_T^* + A_F M_F^* + B \tag{3.15}$$

onde:

$$\begin{aligned}
A_E &= \frac{D_e \Delta y \Delta z}{\delta x_e} & A_W &= \frac{D_w \Delta y \Delta z}{\delta x_w} & A_N &= \frac{D_n \Delta z \Delta x}{\delta y_n} & A_S &= \frac{D_s \Delta z \Delta x}{\delta y_s} \\
A_T &= \frac{D_t \Delta x \Delta y}{\delta z_t} & A_F &= \frac{D_f \Delta x \Delta y}{\delta z_f} & A_P^o &= \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} & B &= A_P^o M_P^o \\
A_P &= A_E + A_W + A_N + A_S + A_T + A_F + A_P^o & M^* &= \frac{M - M_e}{M_o - M_e}
\end{aligned}$$

Na equação (3.15) os coeficientes A_E , A_W , A_N , A_S , A_T e A_F refletem as contribuições do transporte difusivo de M^* , que vem dos pontos nodais vizinhos em direção ao ponto nodal P. O termo A_P^o significa a influência do valor da variável M no tempo anterior, sobre seu valor no tempo atual. Logicamente seu efeito decresce no tempo ao longo do processo e será igual a zero no final do processo, se o regime permanente for alcançado. Nesta equação $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$, é o volume do elemento infinitesimal considerado na Figura 3.8 e os valores de δx_e , δx_w , δy_n , δy_s , δz_t , δz_f , podem assumir valores distintos dependendo da posição do volume de controle.

A equação (3.15), aplicada a todos os pontos internos do sólido gera um conjunto de equações algébricas. Este conjunto de equações foi resolvido iterativamente, pelo método Gauss-Seidel. Os cálculos foram iniciados com as condições iniciais dadas e só terminaram quando o critério de convergência apresentado na equação (3.16) foi satisfeito, em cada ponto do domínio computacional.

$$|M^{*n-1} - M^{*n}| \leq 10^{-8} \quad (3.16)$$

onde n representa a n -ésima iteração em cada instante de tempo. Este critério do ponto de vista físico e numérico é suficientemente preciso para garantir o realismo físico das respostas obtidas (NASCIMENTO, 2000). Para obter os resultados foi adaptado um programa computacional em linguagem de programação C++, desenvolvido por NASCIMENTO (2002), considerando uma malha numérica de 20 x 20 x 20 pontos nodais e um $\Delta t = 20$ s. Estes parâmetros foram obtidos depois que um

refino de malha e de tempo foi realizado em trabalhos anteriores por (CAVALCANTI, 2006).

Nos problemas de difusão com D variável, de acordo com a Figura 3.9, o procedimento para obter o seu valor nas interfaces do volume de controle é assumir uma variação D entre os pontos P e seus vizinhos em qualquer direção (W,E,N,S,F,T), (PATANKAR, 1980). Para os pontos P e E ; por exemplo, pode-se escrever:

$$D_i = \left(\frac{1 - \hat{f}_i}{D_P} - \frac{\hat{f}_i}{D_E} \right)^{-1} \quad (3.17)$$

onde \hat{f}_i é o fator de interpolação, dado por $\hat{f}_i = \frac{(\delta d)_i^+}{(\delta d)_i^-}$

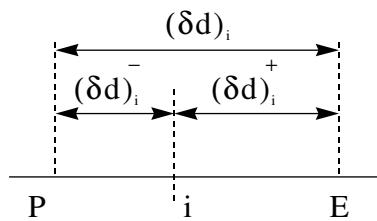


Figura 3.9 – Posição da interface i entre os pontos P e E .

Se a interface i está situada no ponto médio que une os pontos P e E (malha uniforme), então $\hat{f}_i = 0,5$, e portanto D_i é dado pela média harmônica de D_P ou D_E . Isto é:

$$D_i = \frac{2D_P D_E}{D_P + D_E} \quad (3.18)$$

Esta é uma formulação mais efetiva, uma vez que, se D_P ou D_E forem zero, não haverá fluxo de M , e, portanto D_i será nulo, o que é fisicamente realista.

3.3.2.2 Geração da Malha

A malha numérica utilizada é uma malha regular em coordenadas cartesianas. A posição dos pontos nodais no interior do domínio é obtida por:

$$\begin{aligned}
 x_i = y_i = z_i = 0, & \quad \text{para } i=1; \\
 x_i = \frac{\Delta x}{2}, & \quad \text{para } i=2; \\
 y_j = \frac{\Delta y}{2}, & \quad \text{para } j=2; \\
 z_k = \frac{\Delta z}{2}, & \quad \text{para } k = 2 \\
 x_i = x_{i-1} + \Delta x, & \quad \text{para } i = 3, \dots, \text{np}x-1; \\
 y_j = y_{j-1} + \Delta y, & \quad \text{para } j = 3, \dots, \text{np}y-1; \\
 z_k = z_{k-1} + \Delta z, & \quad \text{para } k = 3, \dots, \text{np}z-1; \\
 x_i = R_1, & \quad \text{para } i = \text{np}x; \\
 y_j = R_2, & \quad \text{para } j = \text{np}y; \\
 z_k = R_3, & \quad \text{para } k = \text{np}z.
 \end{aligned}
 \tag{3.19a-j}$$

3.3.2.3 Estimativa dos Pontos de Simetria

Os pontos de simetria não entram no conjunto de equações a serem resolvidas. Após o sistema de equações ter sido resolvido, sua estimativa é feita. Assim, assume-se que o fluxo de M (transferência de massa) que sai do ponto adjacente ao ponto de simetria é igual ao fluxo de M que chega neste ponto. Neste caso tem-se a seguinte condição, por exemplo:

Para os pontos situados no plano ($x=0$, y , z) e válida para os intervalos ($0 \leq z \leq R_3$) e ($0 \leq y \leq R_2$):

$$-D_w \left. \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right|_w = -D_e \left. \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right|_e \quad (3.20a)$$

Na forma discretizada, tem-se:

$$-D_w \left(\frac{M_P - M_W}{\delta x_w} \right) = -D_e \left(\frac{M_E - M_P}{\delta x_e} \right) \quad (3.20.b)$$

ou ainda:

$$M_w = \left(\frac{D_e}{D_w} \frac{\delta x_w}{\delta x_e} + 1 \right) M_P - \frac{D_e}{D_w} \frac{\delta x_w}{\delta x_e} M_E \quad (3.20c)$$

Para os demais planos o procedimento é semelhante.

3.3.3. Tratamento Estatístico dos Dados

Com respeito aos dados do teor de umidade ao longo do processo de umidificação, é conhecido que no período inicial, as taxas de ganho de umidade são

mais elevadas, requerendo do pesquisador a leitura destes dados em intervalos de tempo menores, podendo ser ampliado, à medida que o processo vai se desenvolvendo. Sob o aspecto físico, esta metodologia é extremamente satisfatória, em virtude de possibilitar a descrição do fenômeno com grande precisão. Contudo, sob o aspecto de tratamento estatístico dos dados não é satisfatório, tendo em vista que uma grande densidade de pontos ocorre nos tempos iniciais em comparação à que existe para tempos maiores. É estatisticamente mais adequado realizar o ajuste de parâmetros a partir de uma distribuição uniforme de pontos ao longo do processo; desta forma, propõe-se um ajuste destes dados experimentais a uma equação exponencial a 3 termos e 6 parâmetros. A equação tem a forma:

$$\bar{M}^* = A_1 \exp(-K_1 t) + A_2 \exp(-K_2 t) + A_3 \exp(-K_3 t) \quad (3.21)$$

onde t é dado em horas. A estimação não-linear dos parâmetros da equação 3.21 foi realizada utilizando o Software Statistica® e o método numérico de Hooke-Jeeves e quasi-Newton, com critério de convergência de 0,00001. A escolha da forma desta equação foi baseada nos trabalhos de CAVALCANTI (2006) e NASCIMENTO (2002), onde verificou que equações exponenciais com maior número de termos se ajustam muito bem aos dados experimentais.

Com a equação ajustada, estabeleceram-se instantes de “tomada de dados” ao longo do processo em que o teor de umidade médio pudesse ser determinado, de forma que a distribuição destes pontos ficasse aproximadamente uniforme.

Neste trabalho, o coeficiente de difusão foi considerado dependente do teor de umidade médio do material de acordo com a seguinte equação:

$$D = D_0 \text{Exp}(\eta \bar{M}) \quad (3.22)$$

com D dado em m^2/s . Nesta equação D_0 e η são constantes (CAVALCANTI, 2006).

O coeficiente de difusão foi obtido variando as constantes D_0 e η para minimizar a soma dos desvios quadráticos entre os resultados preditos e

experimentais. O desvio relativo e a variância são definidos como segue (FIGLIOLA e BEASLEY, 1995):

$$\text{ERMQ} = \sum_{i=1}^n (\bar{M}_{i,\text{Num}}^* - \bar{M}_{i,\text{Exp}}^*)^2 \quad (3.23a)$$

$$S^2 = \frac{\text{ERMQ}}{(\hat{n} - 1)} \quad (3.23b)$$

onde \hat{n} é o número de pontos experimentais.

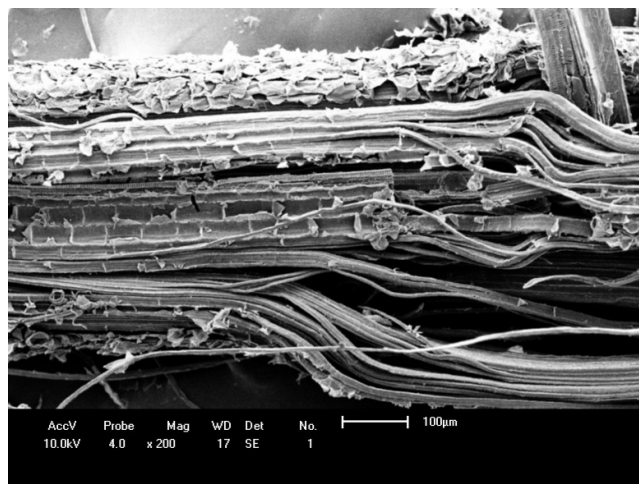
Inicialmente considerou-se $\eta=0$ e $D_0=10^{-12}$ m²/s (arbitrário) e pelo critério do ERMQ obteve-se um novo D_0 . Em seguida fixou-se o D_0 obtido e variou-se η até que o menor ERMQ fosse obtido. Posteriormente, fixou-se o η obtido na etapa anterior e variou-se D_0 até que um novo ERMQ fosse obtido, obtendo-se um novo D_0 . Este procedimento foi executado até obter-se o menor ERMQ e com ele, o par η e D_0 , de forma a completar a equação (3.22).

Vale salientar que o ERQM, desde a condição de $\eta=0$, vai decrescendo até atingir seu valor mínimo.

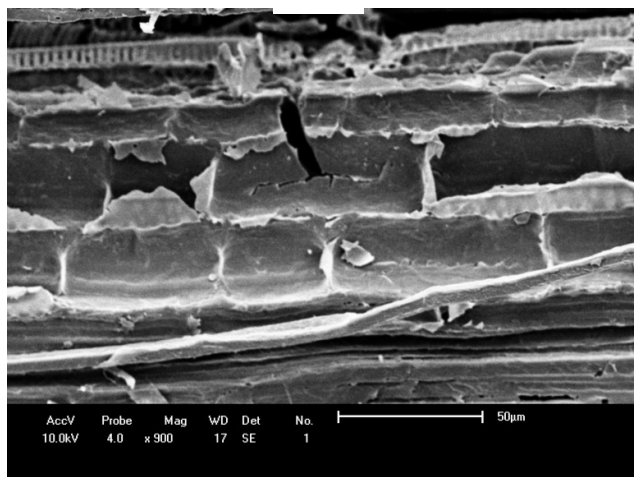
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE CAROÁ

As Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV) das fibras de caroá são mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2. As fibras apresentam estrutura fibrilar de cadeias longas compostas por de moléculas de celulose com lignina e polioses agindo como ligantes, conferindo características típicas de fibras vegetais.



(a)



(b)

Figura 4.1 - Micrografias das fibras de caroá: a) aumento de 200 vezes; b) aumento de 900 vezes.

Na Figura 4.2 é possível visualizar as microfibrilas unidas entre si pela lignina e polioses, de maneira a formar filamentos contínuos em todo o sentido do comprimento da fibra o que proporciona a rigidez da fibra de Caroá.

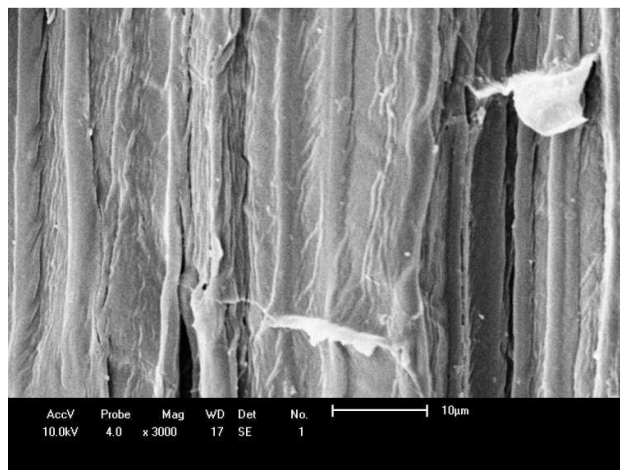


Figura 4.2 - Micrografia da fibra de caroá com aumento de 3000 vezes.

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Ensaio em tração das fibras singelas de Caroá foram realizados na Companhia Shimadzu-Japão. Os resultados dos testes são mostrados na Tabela 4.1. Os cálculos das propriedades mecânicas das fibras de Caroá foram realizados considerando que os diâmetros das fibras variam de 50 a 300µm, conforme microscopia ótica mostrada no anexo A (Figuras A1 e A2), e a média da força de ruptura das fibras, apresentada na Figura B1 do anexo B.

Tabela 4.1 - Características mecânicas médias das fibras de Caroá.

Fibra	Resistência a Tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento (%)
Caroá	20 – 300	20 – 70	0,8 – 1,3

Os resultados obtidos nos ensaios dos compósitos em tração estão ilustrados na Figura 4.3 e listados na Tabela 4.2. Os resultados indicam que as resistências à

tração dos compósitos reforçados com fibras de Caroá apresentam desempenhos superiores à da matriz para teores de fibra acima de 24%. A resistência à tração dos compósitos com teores contendo até 24% de fibras foi inferior à da matriz. Este fato pode ser atribuído a orientação aleatória das fibras e ao fato deste percentual de fibras atuar como defeito (ou impureza) no compósito, ou seja, um volume crítico de fibras não ter sido atingido para que as fibras atuassem como reforço. Acredita-se que o desempenho superior apresentado pelos compósitos reforçados com fibras de Caroá em relação à matriz polimérica, a partir da incorporação de 24% de fibras, esteja associado tanto ao menor diâmetro médio das fibras, que promovem aumento nas áreas de contato fibra/matriz, quanto às propriedades mecânicas individuais das fibras. A resistência à tração dos compósitos atingiu o valor máximo em torno de 32,5% de reforço, quando a relação em massa fibras/matriz é otimizada e foi neste percentual que as fibras de Caroá atuam com a máxima eficiência de reforço. A partir dos 37,5% de fibras a resistência começa a diminuir até o percentual de 50%, que foi o máximo teor possível de fibras capaz de incorporar no molde disponível. Esse fato é atribuído a maior dificuldade de molhamento das fibras, levando uma maior interação entre as fibras e conseqüentemente diminuição nas propriedades mecânicas do compósito.

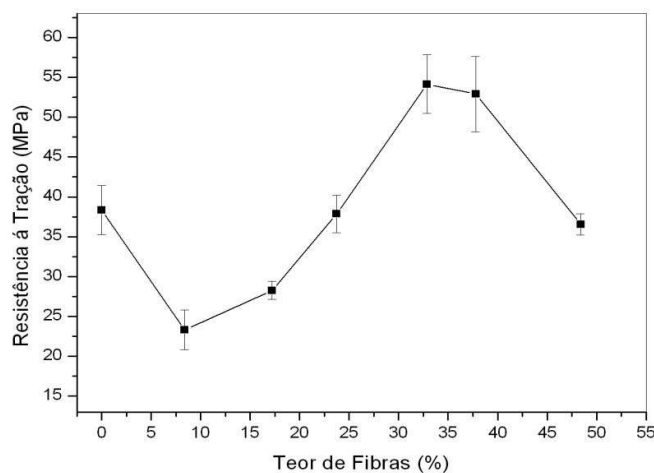


Figura 4.3 – Resistência à tração dos compósitos secos em função do teor de fibras de Caroá.

Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas dos compósitos com reforço de Fibras de Caroá. Pós-cura por 48 horas a 50°C.

Teor de fibra de caroá (%)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo Young (GPa)	Resistência ao Impacto (J/m)	Alongamento na Ruptura (%)
0	38,36 ± 3,08	2,15 ± 0,07	60,22 ± 8,77	2,57 ± 0,60
8,4	23,32 ± 1,33	2,50 ± 0,09	58,00 ± 12,13	1,77 ± 0,50
17,23	28,26 ± 1,14	2,49 ± 0,12	138,65 ± 37,42	2,03 ± 0,48
23,74	37,86 ± 2,35	2,61 ± 0,15	183,80 ± 42,91	2,76 ± 0,56
32,87	54,15 ± 3,68	3,24 ± 0,12	275,77 ± 26,25	3,32 ± 0,43
37,80	52,88 ± 4,71	2,78 ± 0,15	278,66 ± 29,22	4,05 ± 0,55
48,40	36,57 ± 2,50	1,74 ± 0,13	973,49 ± 54,98	5,00 ± 0,48

A Figura 4.4 apresenta uma comparação dos valores de resistência à tração para compósito seco e saturados a temperaturas de 25 e 50 °C; fica evidente a perda de resistência a tração dos compósitos quando estes absorvem água. ESPERTet al. (2004) atribuem este efeito a diminuição da adesão interfacial da fibra e matriz, provocada pela absorção de água pelo compósito.

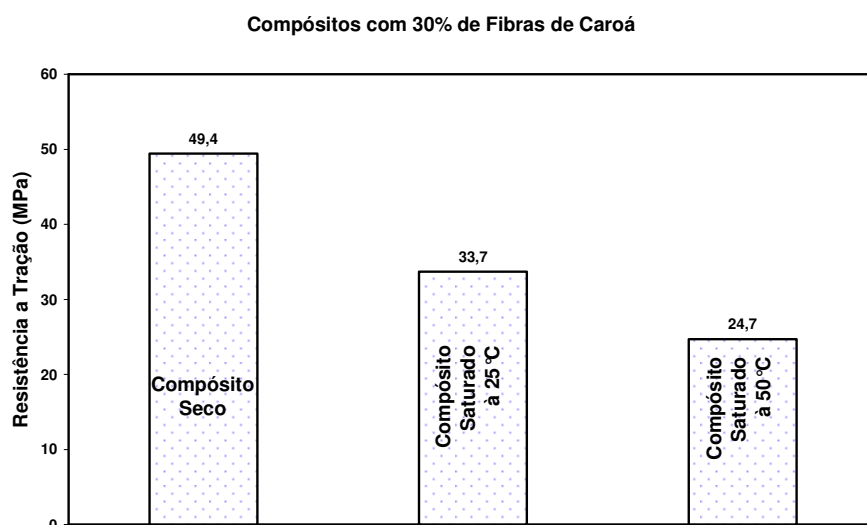


Figura 4.4 – Resistência à tração de compósitos reforçados com 30% de fibras de Caroá: compósito seco e saturado com água, em temperaturas de 25° e 50°C.

A Figura 4.5 mostra o comportamento da resistência ao impacto dos compósitos em função do teor de fibras. Fica evidenciado o aumento da resistência ao impacto para teores de fibras acima de 8,4%, chegando ao máximo valor com teor de 48%. Os resultados indicam uma boa adesão das fibras pela matriz, provocando um aumento da eficiência de transferência de tensão para as fibras durante o impacto, conseqüentemente elevando a resistência do compósito. Estes resultados são coerentes com os apresentados para as propriedades em tração.

A Figura 4.6 evidencia que a incorporação das fibras de caroá aumenta a propriedade de alongamento para teores acima de 23% de fibras. Isto é atribuído à maior rigidez da fibra, elevando a rigidez do compósito.

Em geral, a incorporação de fibras reduz o alongamento na ruptura em relação à matriz principalmente se a fibra deformar menos que a matriz. O aumento aqui foi de 2,5% a 5,0%, comportamento semelhante foi obtido em compósitos poliéster/juta e foi atribuído a uma adesão fibra-matriz satisfatória, capaz de aumentar a tenacidade do sistema com o teor de fibra, que foi confirmado no teste de impacto (LARANJEIRA, 2004).

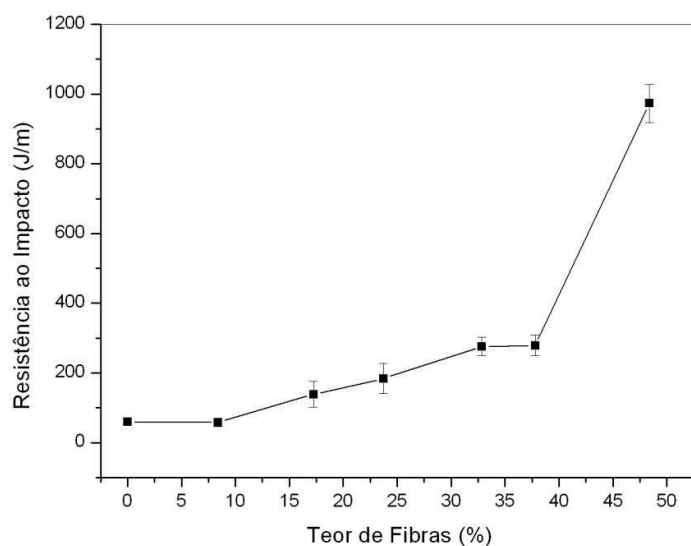


Figura 4.5 – Resistência ao impacto dos compósitos em função do teor de fibras de caroá.

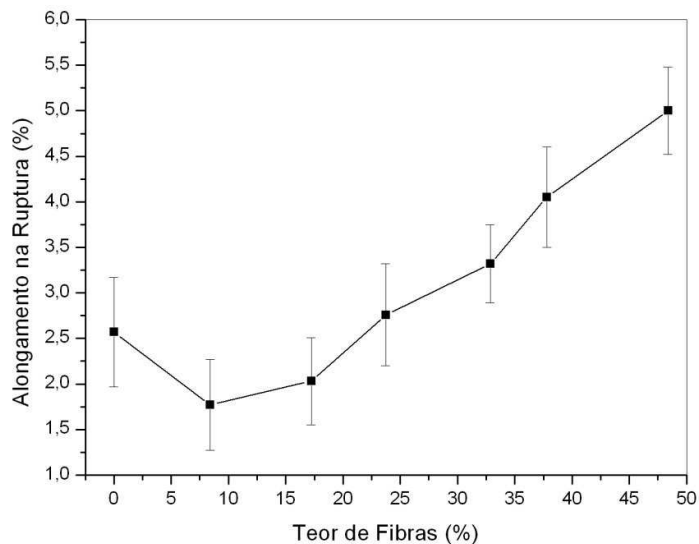


Figura 4.6 – Alongamento na ruptura dos compósitos em função do teor de fibras de caroá.

Os resultados obtidos para o módulo de elasticidade dos compósitos, são mostrados na Figura 4.7. Os resultados evidenciam que os módulos de elasticidade dos compósitos investigados são superiores ao da matriz, atingindo um máximo de 35% de fibras e decrescendo em teores elevados, o que foi atribuído a dificuldades de impregnação das fibras pela matriz em teores de fibra muito elevados (>40%). Os dados obtidos estão de acordo com os reportados na literatura para sistemas afins reforçados por fibras curtas de Abacaxi *Ananas comosus* (LIU, 2005) e de Sisal *Agave sisalana* (LI, 2000), e podem ser associados ao fato das propriedades mecânicas das fibras serem superiores às da matriz poliéster. Isto demonstra que a inclusão das fibras eleva a rigidez do compósito. Além disto, as fibras diminuem o movimento livre das cadeias poliméricas resultando num aumento no módulo de elasticidade do compósito com o teor de fibras (D'ALMEIDA, 1987).

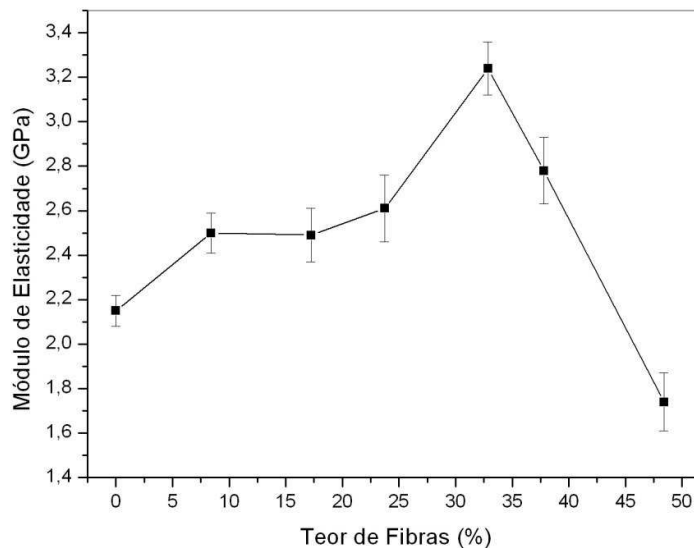


Figura 4.7 – Módulo de elasticidade do compósito em função do teor de fibras de caroá.

4.3 ENSAIOS DE SORÇÃO DE ÁGUA

É crescente o interesse no uso de fibras vegetais como reforço em polímeros, uma vez que estas fibras são de baixo custo, baixa densidade, resistentes, abundantes no país e constituem fonte renovável de matéria-prima. Um dos problemas associados a compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais é a presença de água, que geralmente enfraquece a interação fibra/matriz afetando as propriedades mecânicas e podendo acelerar o envelhecimento. A alta resistência à umidade e boa propriedade ao envelhecimento são melhorias fundamentais requeridas para estes materiais no intuito de ampliar mais a faixa de aplicações e competir mais eficazmente contra compósitos com fibras sintéticas (ROUISSON et al., 2005).

Em função das propriedades mecânicas dos compósitos apresentarem melhores resultados com teores de fibras em torno de 30%, em massa, esta composição foi escolhida para os ensaios de sorção de água.

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam as características, tipo de material, condições de umidificação, composição, dimensões, valores dos teores de umidade de equilíbrio, bem como as áreas, volumes e relações área/volume e o tempo total de absorção das amostras para cada experimento.

Tabela 4.3 - Apresentação das condições de umidificação, composição e dimensões das amostras usadas para cada experimento.

Amostra	T °C	Composição (%)	R ₁	R ₂	R ₃
Poliéster	Ambiente	100%Poliéster	20,00	3,00	20,00
Compositos	25°		20,00	3,00	20,00
	25°		20,00	6,00	20,00
	50°	30% Caroá +	20,00	3,00	20,00
	50°	70% Poliéster	20,00	6,00	20,00
	70°		20,00	3,00	20,00
	70°		20,00	6,00	20,00

Tabela 4.4 - Apresentação dos teores de umidade, dados geométricos e tempo final de absorção de cada amostra.

Amostra	M _e (base seca)	S _o x 10 ⁴ (m ²)	V _o x 10 ⁶ (m ³)	S _o /V _o (m ² /m ³)	Tempo (horas)
Poliéster	1,255	5,20	1,20	433,33	600
25°C / 3mm	14,488	5,20	1,20	433,33	1100
25°C / 6mm	14,810	6,40	2,40	266,66	1623
50°C / 3mm	15,162	5,20	1,20	433,33	1022
50°C / 6mm	16,067	6,40	2,40	266,66	1022
70°C / 3mm	15,609	5,20	1,20	433,33	796
70°C / 6mm	16,523	6,40	2,40	266,66	796

A Figura 4.8 representa a curva de sorção de água em função do tempo para amostra da matriz de poliéster insaturado. Nas Figuras 4.9 a 4.14 estão representadas as curvas de sorção de água em função do tempo e temperatura,

para amostras de compósitos de matriz poliéster insaturado reforçados por 30% de fibras de Caroá.

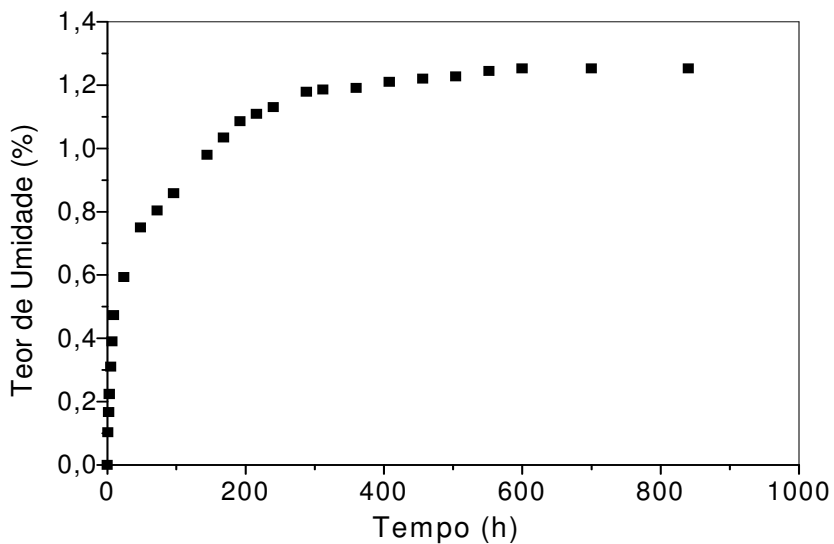


Figura 4.8 - Cinética de sorção de água da resina poliéster insaturado.

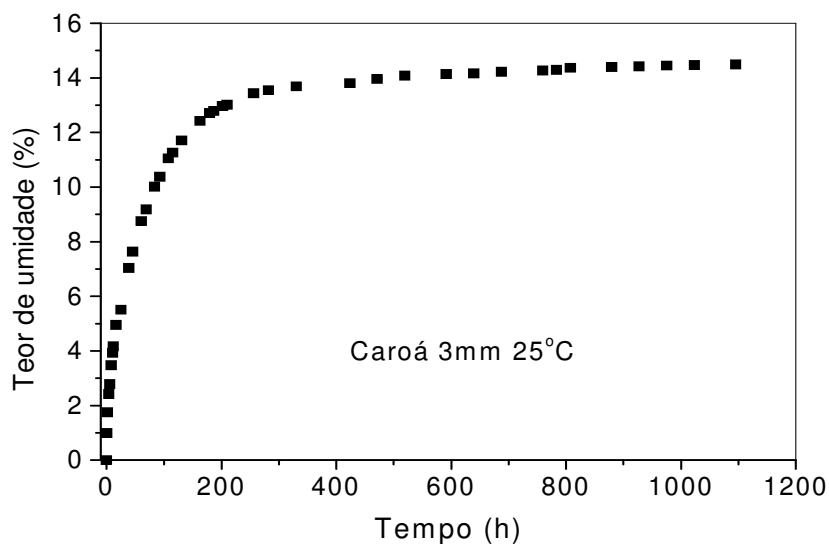


Figura 4.9 - Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperatura do ensaio 25°C, espessura do corpo de prova 3mm.

Verifica-se, após análise das Figuras 4.9 à 4.14 que a sorção de água é rápida nos estágios iniciais (primeiras 50 horas), diminuindo e tendendo ao equilíbrio

em tempos mais longos de exposição. Obviamente, o aumento no teor de umidade apresentado por estes compósitos foi atribuído ao fato que as fibras de Caroá serem higroscópicas quando comparado com a resina pura (poliéster insaturado).

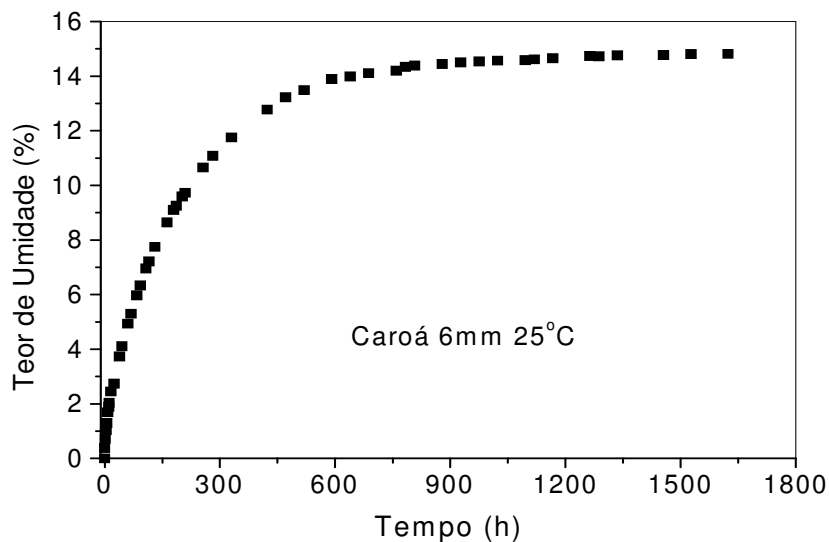


Figura 4.10 - Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperatura do ensaio 25°C, espessura do corpo de prova 6mm.

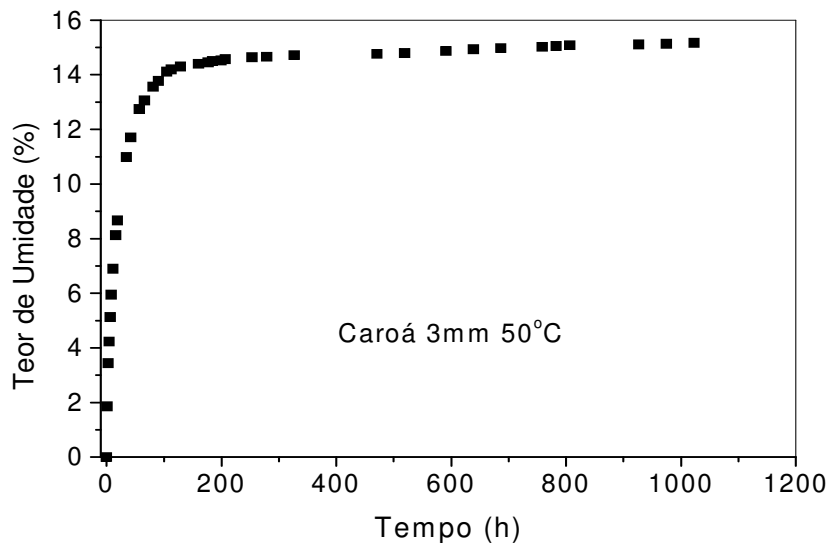


Figura 4.11 - Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperatura do ensaio 50°C, espessura do corpo de prova 3mm.

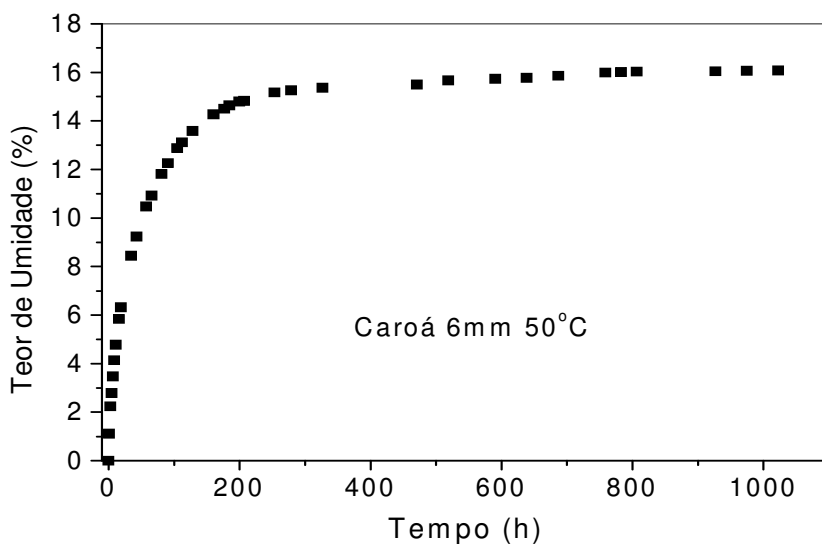


Figura 4.12 - Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperatura do ensaio 50°C, espessura do corpo de prova 6mm.

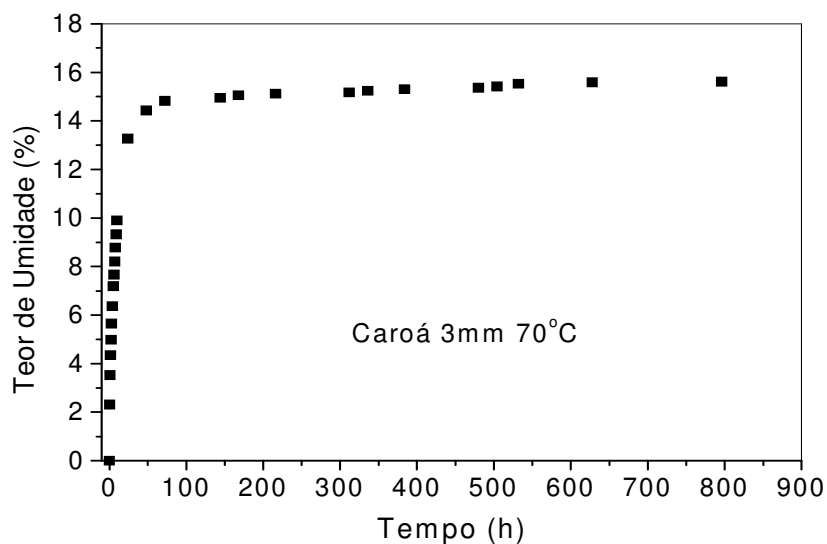


Figura 4.13 - Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperatura do ensaio 70°C, espessura do corpo de prova 3mm.

As Figuras 4.15 a 4.17 mostram as comparações de sorção de água para diferentes espessuras de corpo de prova. Observa-se que a sorção de água ocorre mais rapidamente em corpos de prova com maior relação área/volume, tendendo para o equilíbrio em tempos longos. Este efeito é mais pronunciado em temperaturas mais baixas. Para temperaturas elevadas, a cinética de sorção de água é dominada

por efeitos térmicos apenas, implicando que o coeficiente de difusão de massa no interior do material é fortemente dependente da temperatura.

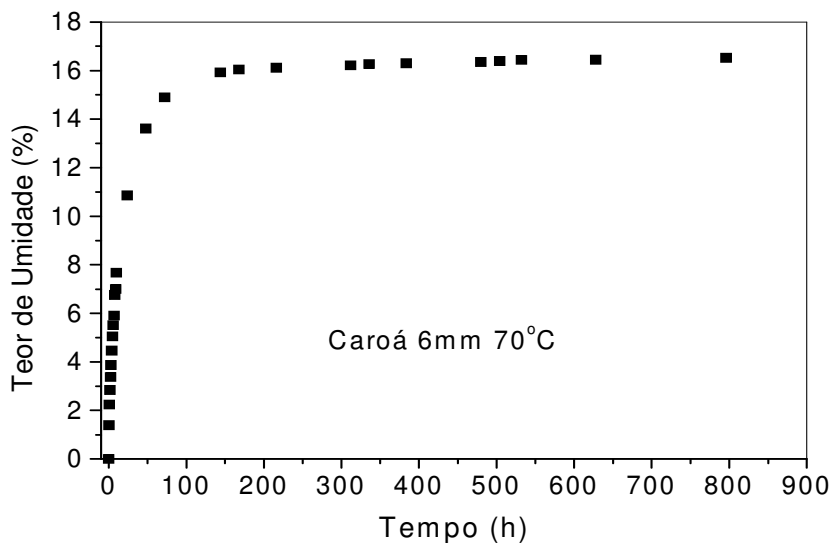


Figura 4.14 - Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperatura do ensaio 70°C, espessura do corpo de prova 6mm.

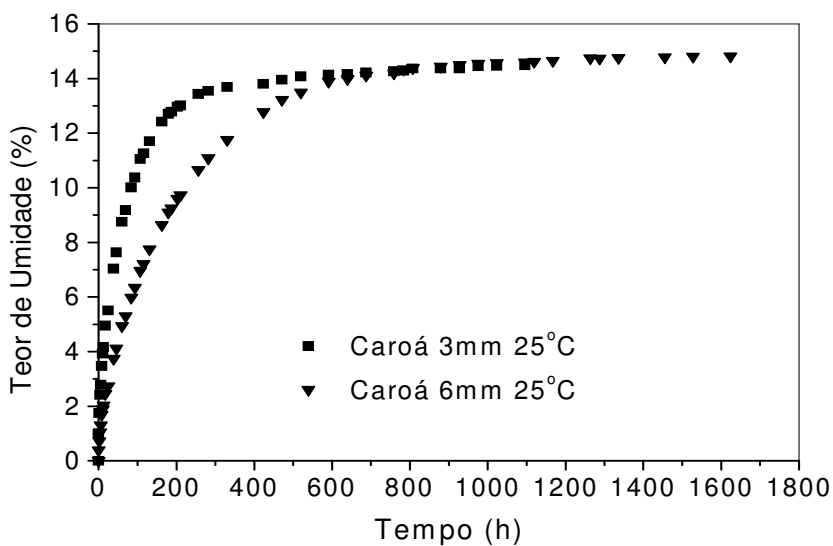


Figura 4.15 - Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Espessuras de 3 e 6mm. Temperatura do ensaio 25°C.

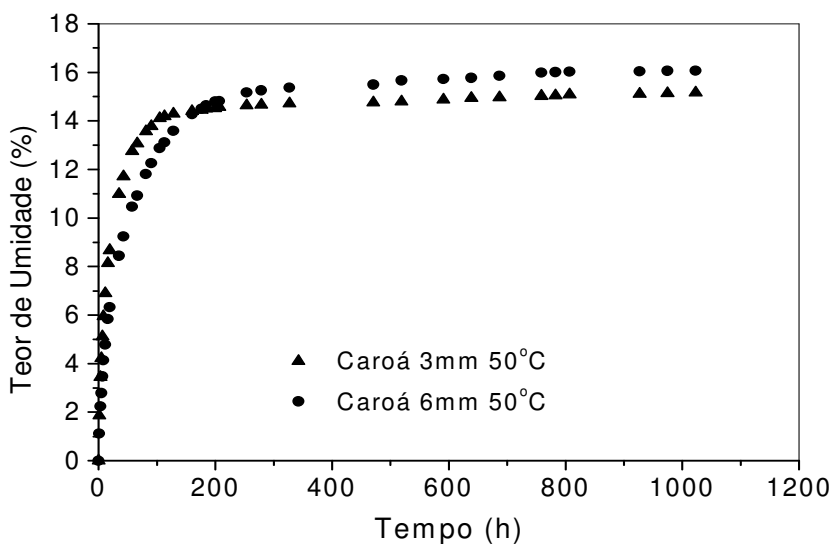


Figura 4.16 - Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Espessuras de 3 e 6mm. Temperatura do ensaio 50°C.

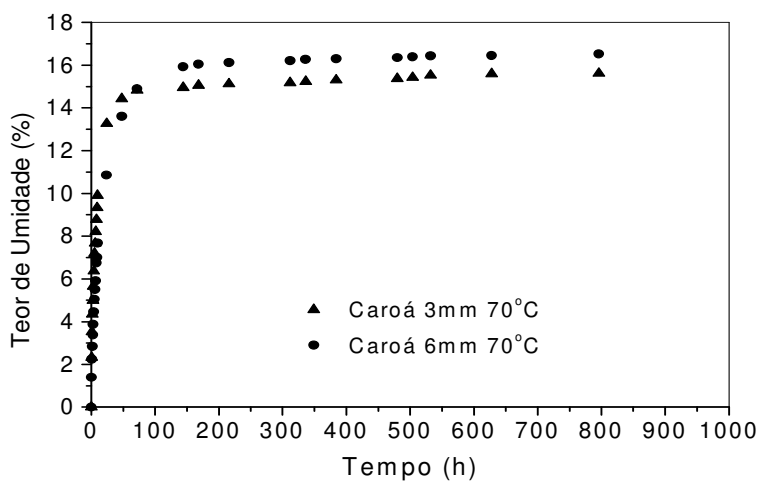


Figura 4.17 - Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Espessuras de 3 e 6mm. Temperatura do ensaio 70°C.

As Figuras 4.18 e 4.19 mostram as comparações de sorção de água para diferentes temperaturas e mesmo volume de corpo de prova. Observa-se que a sorção de água ocorre mais rapidamente em temperaturas elevadas, tendendo para o equilíbrio em tempos longos. O valor máximo do teor de água no compósito atingiu 16,523% na condição de $T=70^{\circ}\text{C}$ e espessura de 6mm, enquanto que em $T=25^{\circ}\text{C}$ e espessura do corpo de prova de 3mm, este valor atingiu 14,488%.

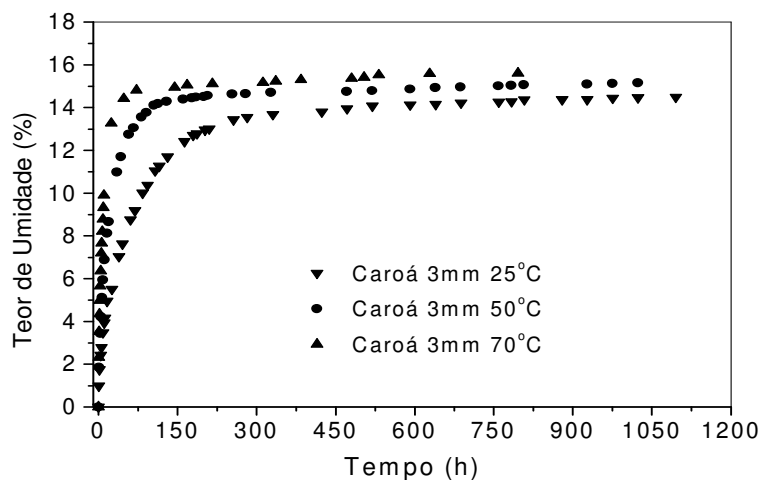


Figura 4.18 - Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperaturas de ensaios 25, 50 e 70°C, espessura do corpo de prova 3mm.

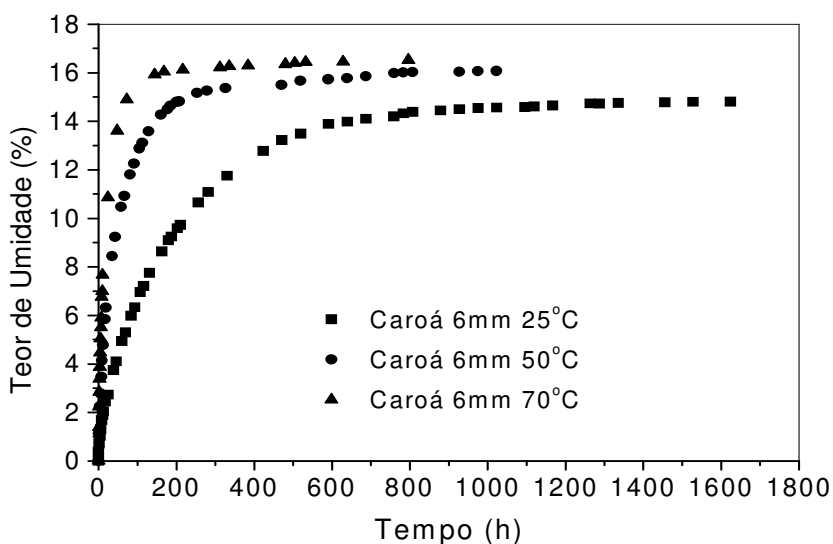


Figura 4.19 - Cinética de sorção de água dos compósitos reforçados com 30% de fibras curtas de caroá. Temperaturas de ensaios 25, 50 e 70°C, espessura do corpo de prova 6mm.

4.4 APLICAÇÃO DOS MODELOS EMPÍRICOS E NUMÉRICO À UMIDIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.4.1 Estimação Não-Linear dos Parâmetros

Para obter os coeficientes de difusão durante o processo de absorção de água no sólido, tornou-se necessário obter a equação que se ajustasse aos pontos

experimentais do teor de umidade ao longo do processo. A Tabela 4.5 apresenta os valores dos parâmetros obtidos bem como os coeficientes de correlação para todos os testes realizados. É evidenciado, a excelente concordância entre os pontos preditos e experimentais caracterizados pelo coeficiente de correlação e variância encontrados. Neste sentido, é possível determinar os valores dos coeficientes de difusão de massa para os experimentos realizados, utilizando-se o modelo de parâmetros concentrado proposto.

A Figura 4.20 ilustra a cinética de sorção de água obtida para matriz poliéster insaturado. As Figuras 4.21 a 4.26 ilustram as cinéticas de sorção de água obtidas dos compósitos produzidos experimentalmente comparadas com a curva ajustada pela equação (3.21) proposta.

Tabela 4.5 - Parâmetros da Equação (3.21) ajustados aos dados experimentais

Amostras	PARÂMETROS							
	A_1	k_1	A_2	k_2	A_3	k_3	S^2	R
Poliéster	0,289245	-0,007461	0,318749	-0,007527	0,388658	-0,184294	0,99909	0,99955
25% 3mm	0,136647	-1,054260	0,683182	-0,015922	0,166545	-0,004012	0,99929	0,99965
25% 6mm	0,134804	-0,016241	0,792025	-0,004098	0,062458	-0,362017	0,99953	0,99977
50% 3mm	0,173886	-4,32548	0,091752	-0,003373	0,734562	-0,047492	0,99810	0,99905
50% 6mm	0,190745	-0,151645	0,105855	-0,003126	0,673530	-0,016301	0,99937	0,99968
70% 3mm	0,174880	-2,19235	0,752789	-0,091170	0,072562	-0,003706	0,99979	0,99990
70% 6mm	0,106218	-1,68255	0,600263	-0,070373	0,293022	-0,013598	0,99937	0,99968

Observa-se uma pequena variação nos dados obtidos para tempos longos, que pode ser atribuída a vários fatores como: natureza do compósito estudado, isto é, a fibra vegetal que foi utilizado é de natureza higroscópica, a falta de uniformidade no diâmetro das fibras de Caroá usada na confecção do compósito, e as variações de temperatura durante as medições, mesmo os testes sendo realizados à temperaturas controladas.

$$\bar{M}^* = 0,2892455\exp(-0,0074614t) + 0,3187493\exp(-0,0075275t) + 0,388658\exp(-0,184294t)$$

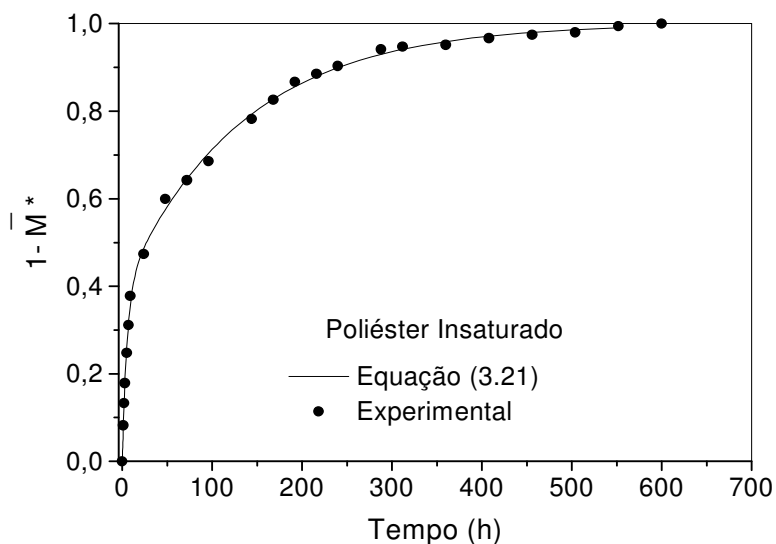


Figura 4.20 – Comparação entre teores de umidade médios da matriz, experimental e predito pela equação (3.21).

$$\bar{M}^* = (0,136647)\exp((-1,05426)t) + (0,683182)\exp((-0,015922)t) + (0,166545)\exp((-0,004012)t)$$

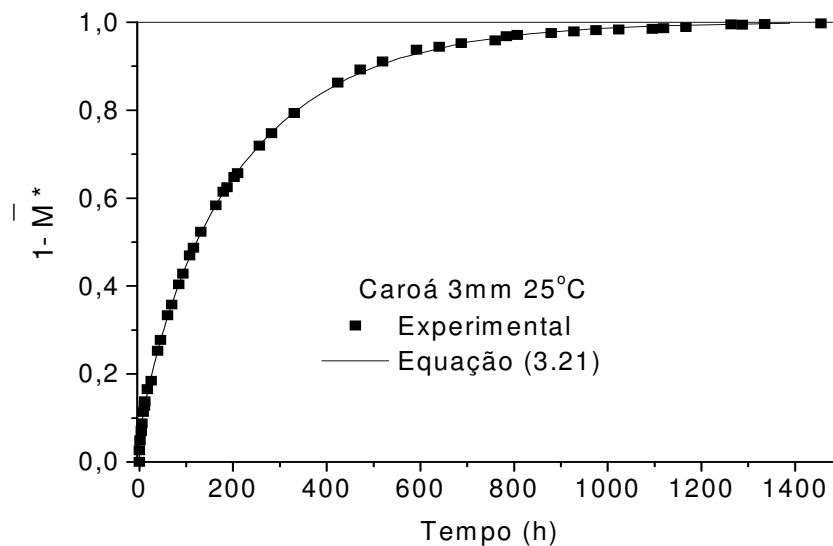


Figura 4.21 – Comparação entre teores de umidade experimental e predito pela equação (3.21), para composto reforçado com 30% de fibras de carvão, 3mm de espessura e temperatura de 25°C.

$$\bar{M}^* = (0,134804)\exp((-0,016241)t) + (0,792025)\exp((-0,004098)t) + (0,062458)\exp((-0,362017)t)$$

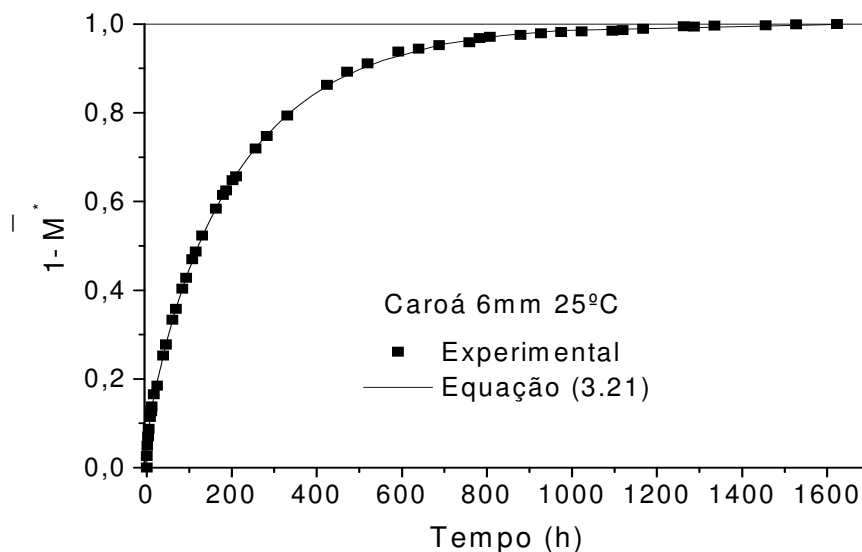


Figura 4.22 – Comparação entre teores de umidade experimental e predito pela equação (3.21), para compósito reforçado com 30% de fibras de caroá, 6mm de espessura e temperatura de 25°C.

$$\bar{M}^* = (0,173886)\exp((-4,32548)t) + (0,091752)\exp((-0,003373)t) + (0,734562)\exp((-0,047492)t)$$

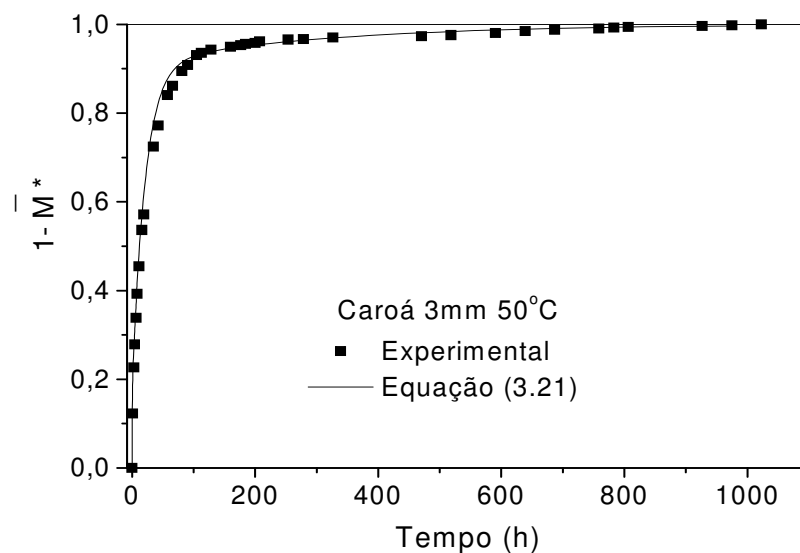


Figura 4.23 – Comparação entre teores de umidade experimental e predito pela equação (3.21), para compósito reforçado com 30% de fibras de caroá, 3mm de espessura e temperatura de 50°C.

$$\bar{M}^* = (0,190745)\exp((-0,151645)t) + (0,105855)\exp((-0,003126)t) + (0,673530)\exp((-0,016301)t)$$

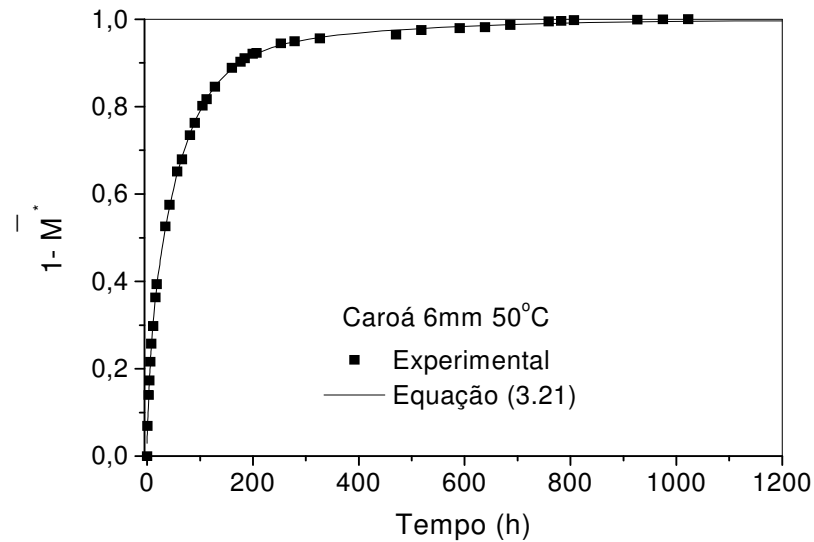


Figura 4.24 – Comparação entre teores de umidade experimental e predito pela equação (3.21), para compósito reforçado com 30% de fibras de caroá, 6mm de espessura e temperatura de 50°C.

$$\bar{M}^* = (0,174880)\exp((-2,19235)t) + (0,752789)\exp((-0,091170)t) + (0,072562)\exp((-0,003706)t)$$

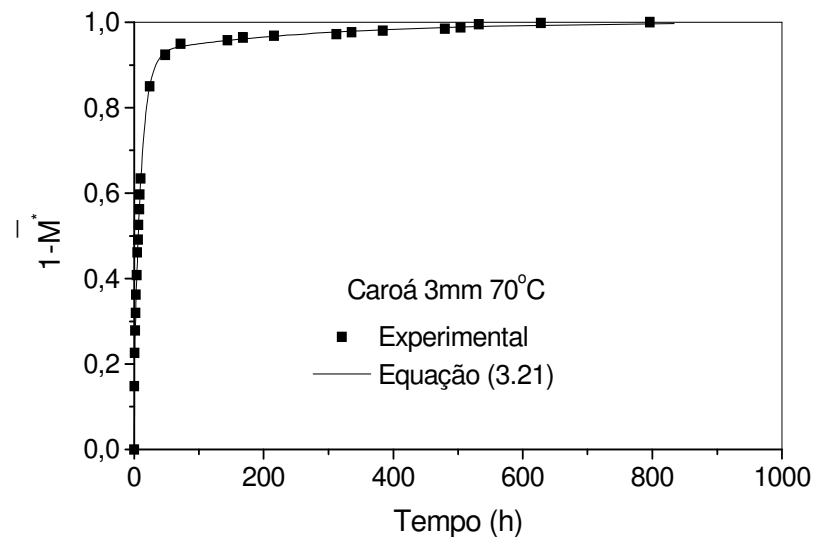


Figura 4.25 – Comparação entre teores de umidade experimental e predito pela equação (3.21), para compósito reforçado com 30% de fibras de caroá, 3mm de espessura e temperatura de 70°C.

$$\bar{M}^* = (0,106218)\exp((-1,68255)t) + (0,600263)\exp((-0,070373)t) + (0,293022)\exp((-0,013598)t)$$

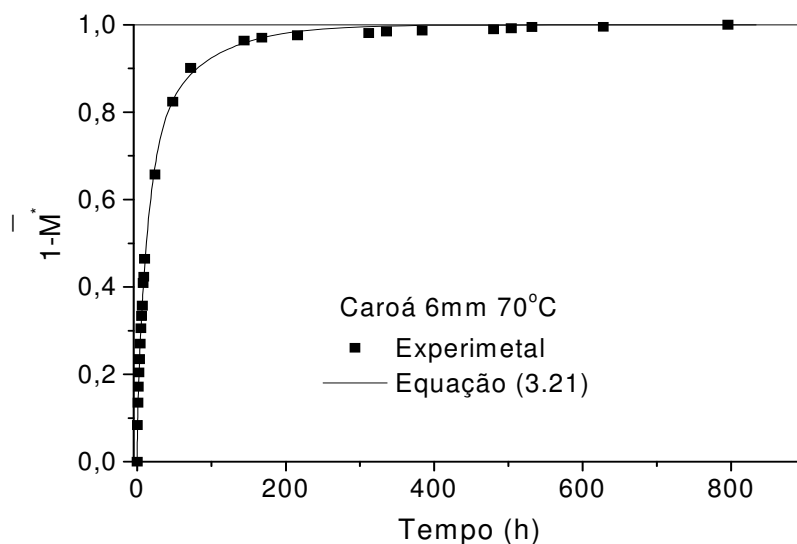


Figura 4.26 - Comparação entre teores de umidade experimental e predito pela equação (3.21), para compósito reforçado com 30% de fibras de caroá, 6mm de espessura e temperatura de 70°C.

4.4.2 Aplicação do Modelo Numérico

4.4.2.1 Cinética de Sorção e Distribuição da Umidade

Os resultados numéricos obtidos com o modelo matemático dependem muito das condições de contorno, propriedades termo-físicas e geometria do produto analisado. Discrepâncias observadas entre resultados experimentais e numéricos, muitas vezes estão concentradas na falta de condições de contorno adequadas para o modelo.

Diante da explanação, as Figuras 4.27 a 4.32 apresentam os resultados da comparação entre os valores do teor de umidade médio adimensional experimental e predito pelo modelo numérico proposto. Analisando estas figuras, observa-se a adequação do modelo matemático à curva experimental obtida a partir da umidificação do poliéster insaturado (Figura 4.27), e do compósito de poliéster insaturado reforçado por fibras de Caroá (Figura 4.28-4.32). Logo pode-se afirmar

que o modelo é versátil e pode ser usado para descrever a umidificação de compósitos, comprovado em prévios trabalhos (CAVALCANTI,2006)

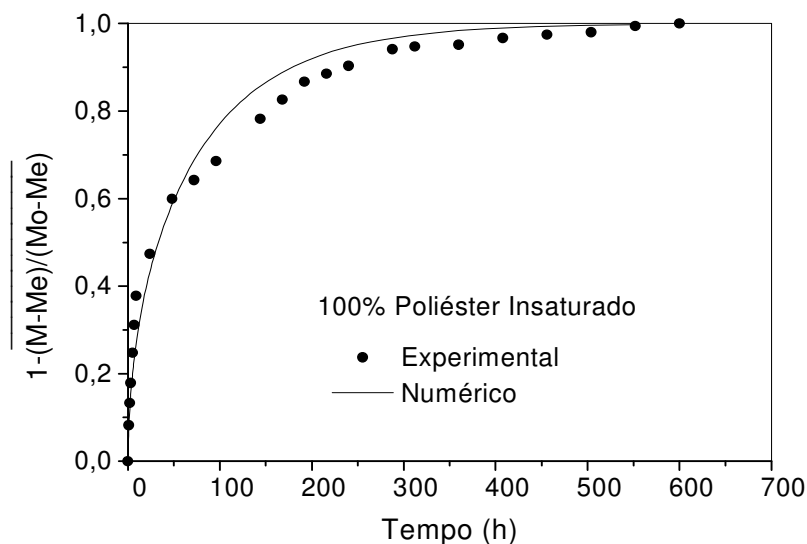


Figura 4.27 - Comparação entre o resultado teórico (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do poliéster insaturado.

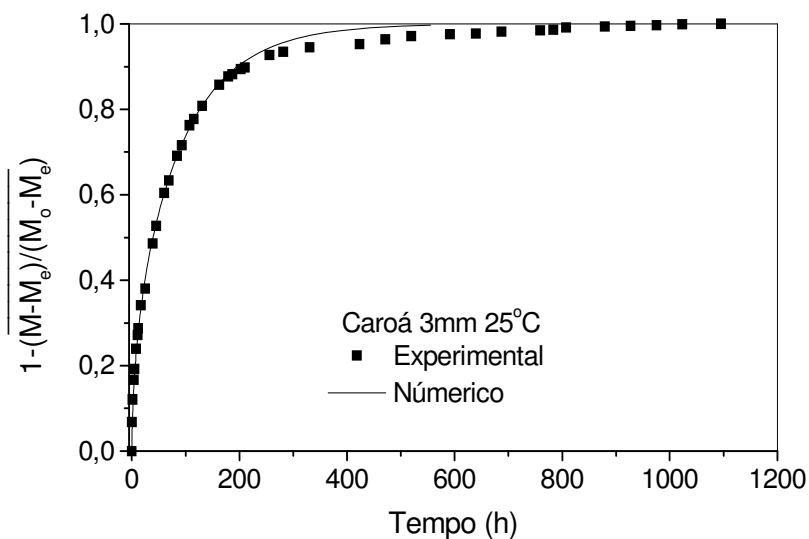


Figura 4.28 - Comparação entre o resultado teórico (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do compósito poliéster insaturado reforçado com 30% de fibras de caroá, 3mm de espessura e temperatura de 25°C.

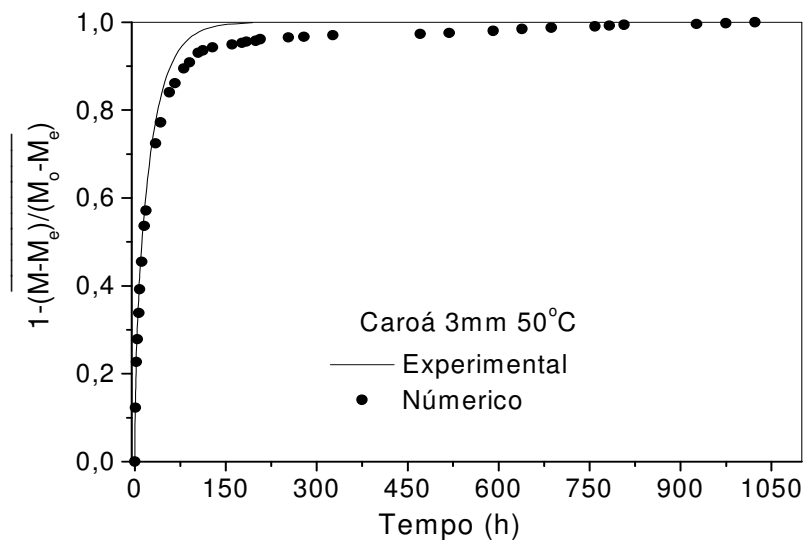


Figura 4.29 - Comparação entre o resultado teórico (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do compósito poliéster insaturado reforçado com 30% de fibras de caroá, 3mm de espessura e temperatura de 50°C.

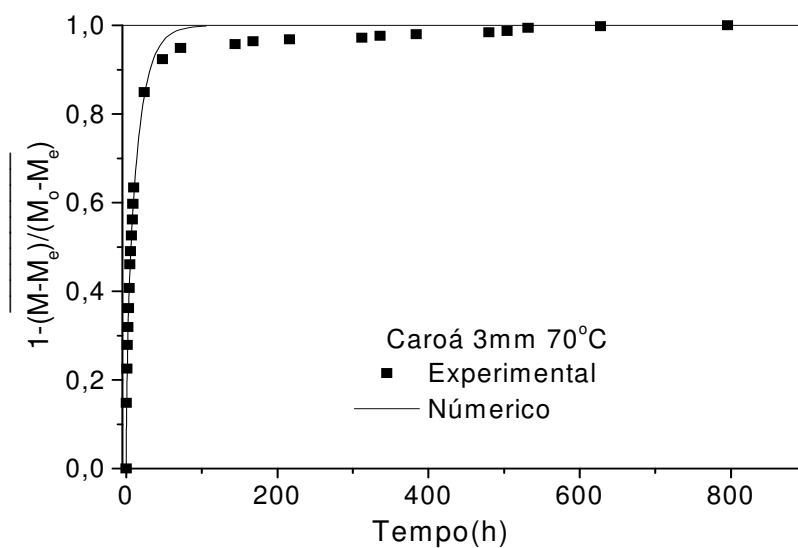


Figura 4.30 - Comparação entre o resultado teórico (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do compósito poliéster insaturado reforçado com 30% de fibras de caroá, 3mm de espessura e temperatura de 70°C.

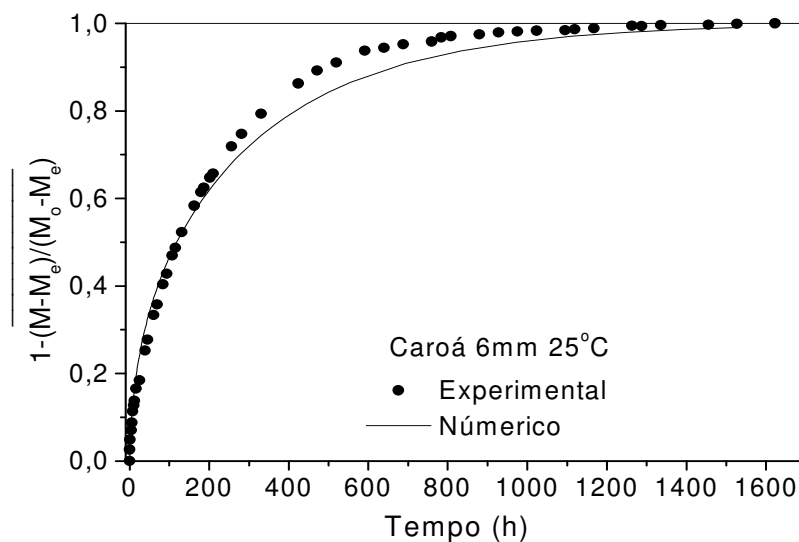


Figura 4.31 - Comparação entre o resultado teórico (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do compósito poliéster insaturado reforçado com 30% de fibras de Caroá, 6 mm de espessura e temperatura de 25°C.

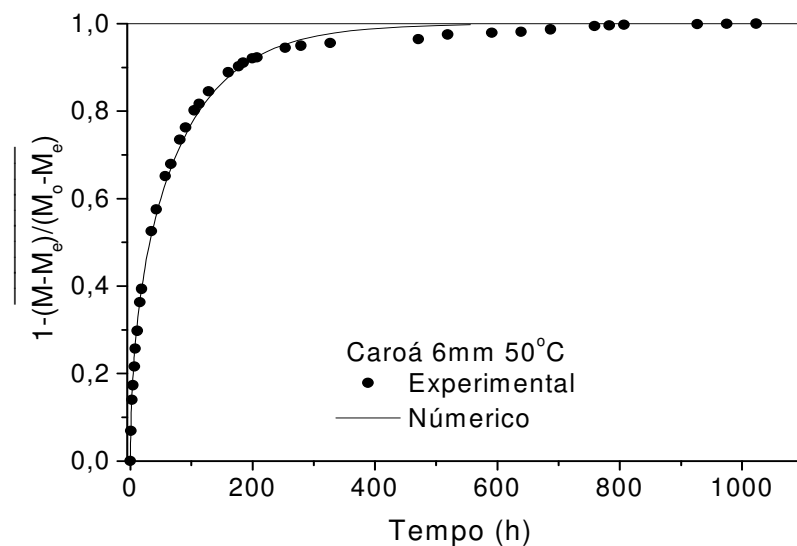


Figura 4.32 - Comparação entre os resultados teóricos (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do compósito poliéster insaturado reforçado com 30% de fibras de caroá, 6 mm de espessura e temperatura de 50°C.

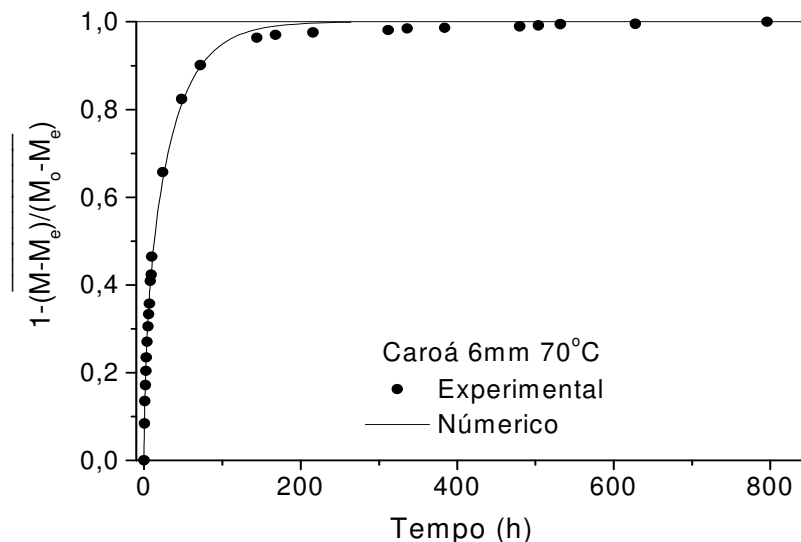


Figura 4.33 - Comparação entre os resultados teóricos (modelo proposto) e experimental do teor de umidade médio adimensional, durante a umidificação do compósito poliéster insaturado reforçado com 30% de fibras de caroá, 6 mm de espessura e temperatura de 70°C.

A distribuição do teor de umidade do poliéster insaturado, e do compósito poliéster insaturado reforçados com 30% de fibras de Caroá, para as espessuras de 3 e 6 mm e temperaturas de ensaio de 25, 50 e 70°C, no plano $x=5$ mm nos tempos 3, 20, 44, 133 e 208 horas estão representados nas Figuras 4.34 à 4.45. A existência de alto gradiente de umidade na região próximo aos vértices dos sólidos é observado e a distribuição do teor de umidade mostrou-se ser não-uniforme com aumento do teor de umidade, com o tempo de imersão e variação da temperatura. Nas áreas próximas aos pontos $(x=R_1, y=R_2, z=R_3)$ o sólido umidifica mais rapidamente por está em contato direto com a água. Esta umidade ao penetrar no compósito gera gradiente bem acentuado no interior do sólido, decrescendo com o aumento do tempo de imersão até atingir o equilíbrio.

Uma comparação entre a distribuição de umidade dentro da matriz poliéster insaturado e os compósitos reforçados com fibras de Caroá, com diferentes espessuras e temperatura de ensaios, mostram que o processo de umidificação é mais acelerado nos compósitos reforçados com fibras, e mais ainda, se o processo ocorre em temperaturas elevadas e com compósitos de menor espessura.

Analisando as Figuras 4.35 a 4.40 observa-se um aumento no gradiente de umidade com o tempo, aumento da temperatura de ensaio e variação da relação área/volume dos corpos de prova. Este fato pode ser atribuído à diminuição da densidade e viscosidade da água, assim como a dilatação térmica sofrida pela matriz, o que favorece a penetração de água no compósito.

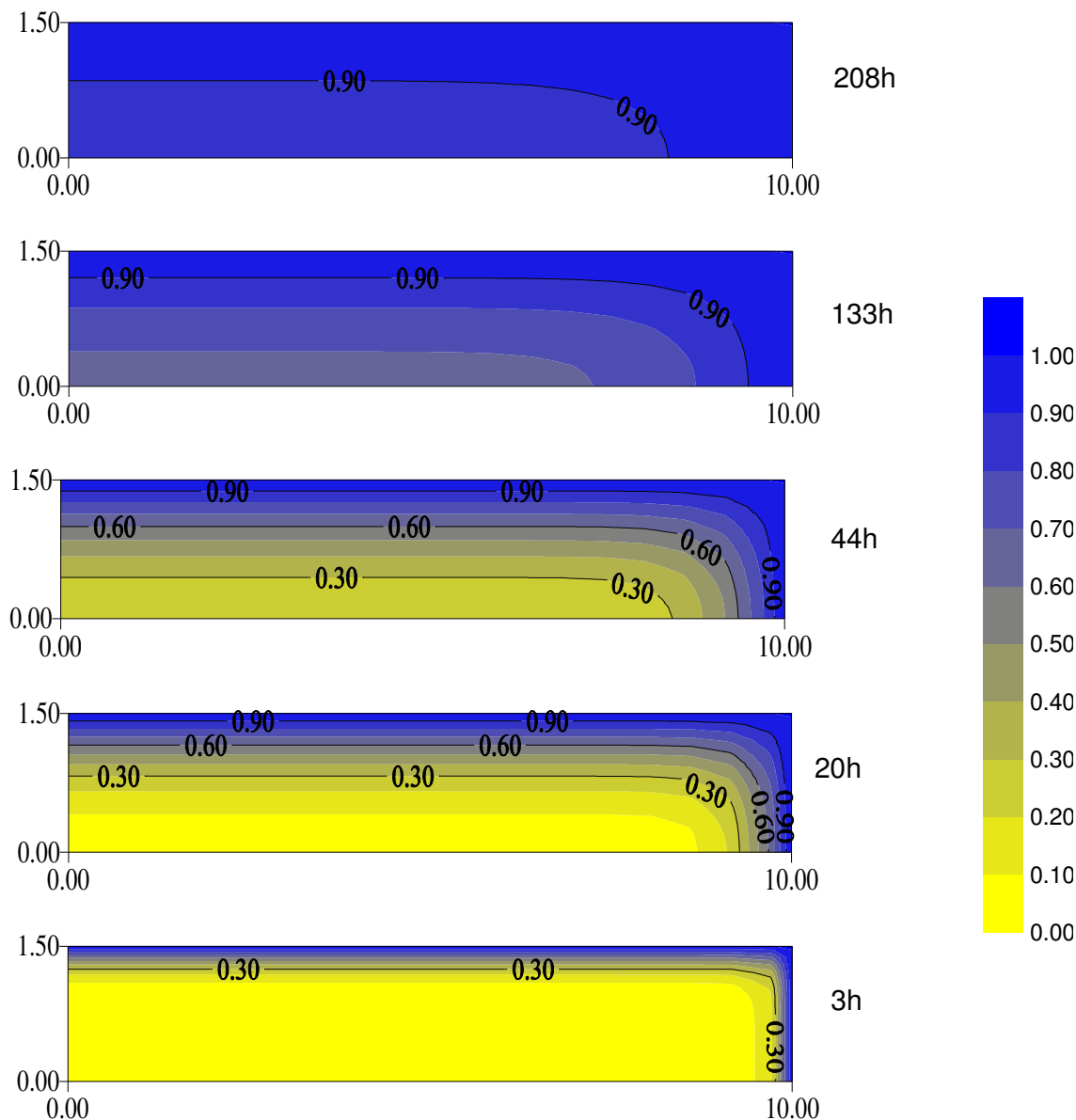


Figura 4.34 – Distribuição do teor de umidade no interior do poliéster insaturado no plano $x=5\text{mm}$ ($R_1/2$), em tempos variados.

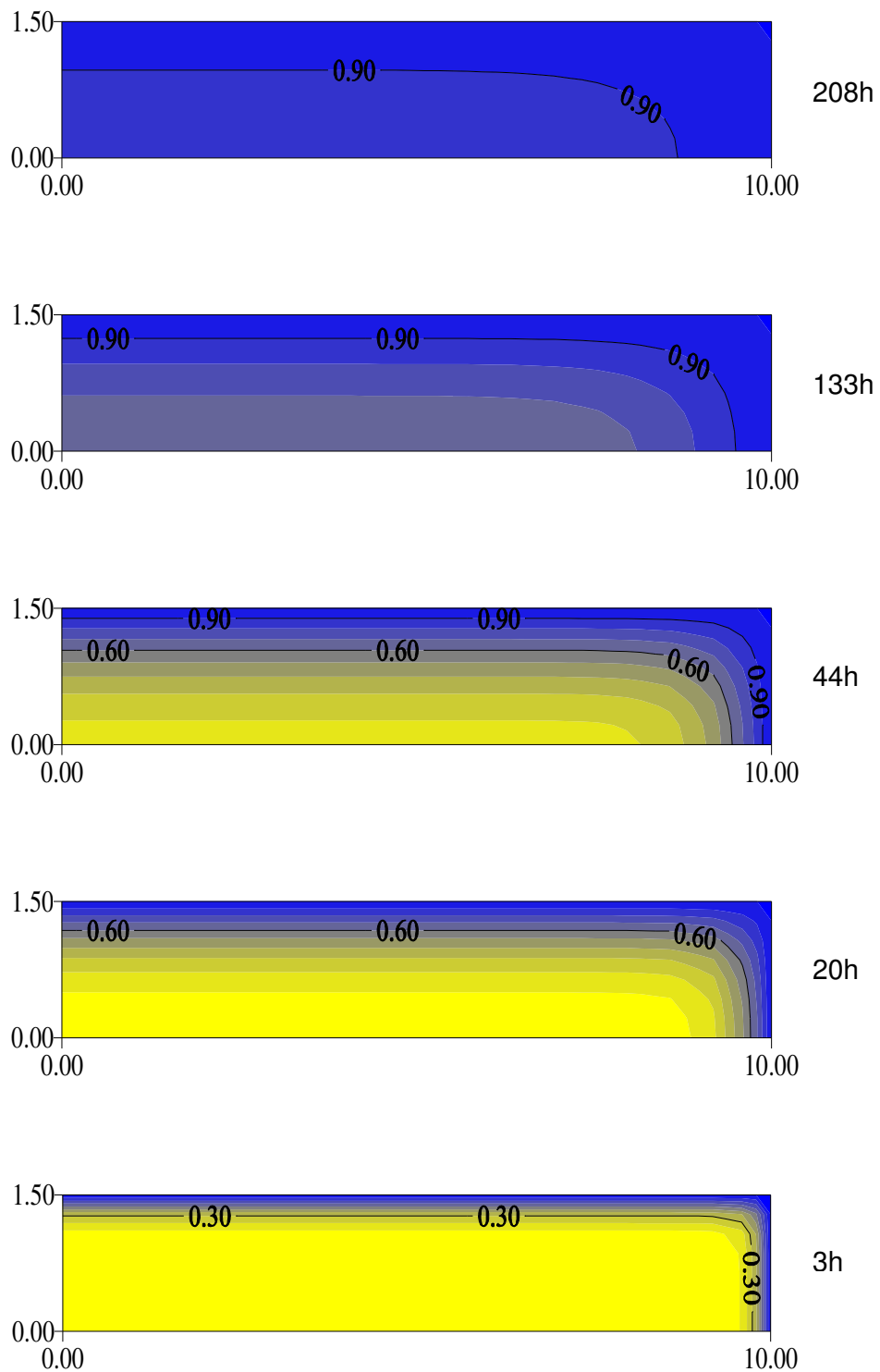


Figura 4.35 – Distribuição do teor de umidade no interior do composto, com reforço de 30% de fibra de caroá, à temperatura de 25°C e espessura de 3mm, no plano $x=5\text{mm}$ ($R_1/2$), em tempos variados.

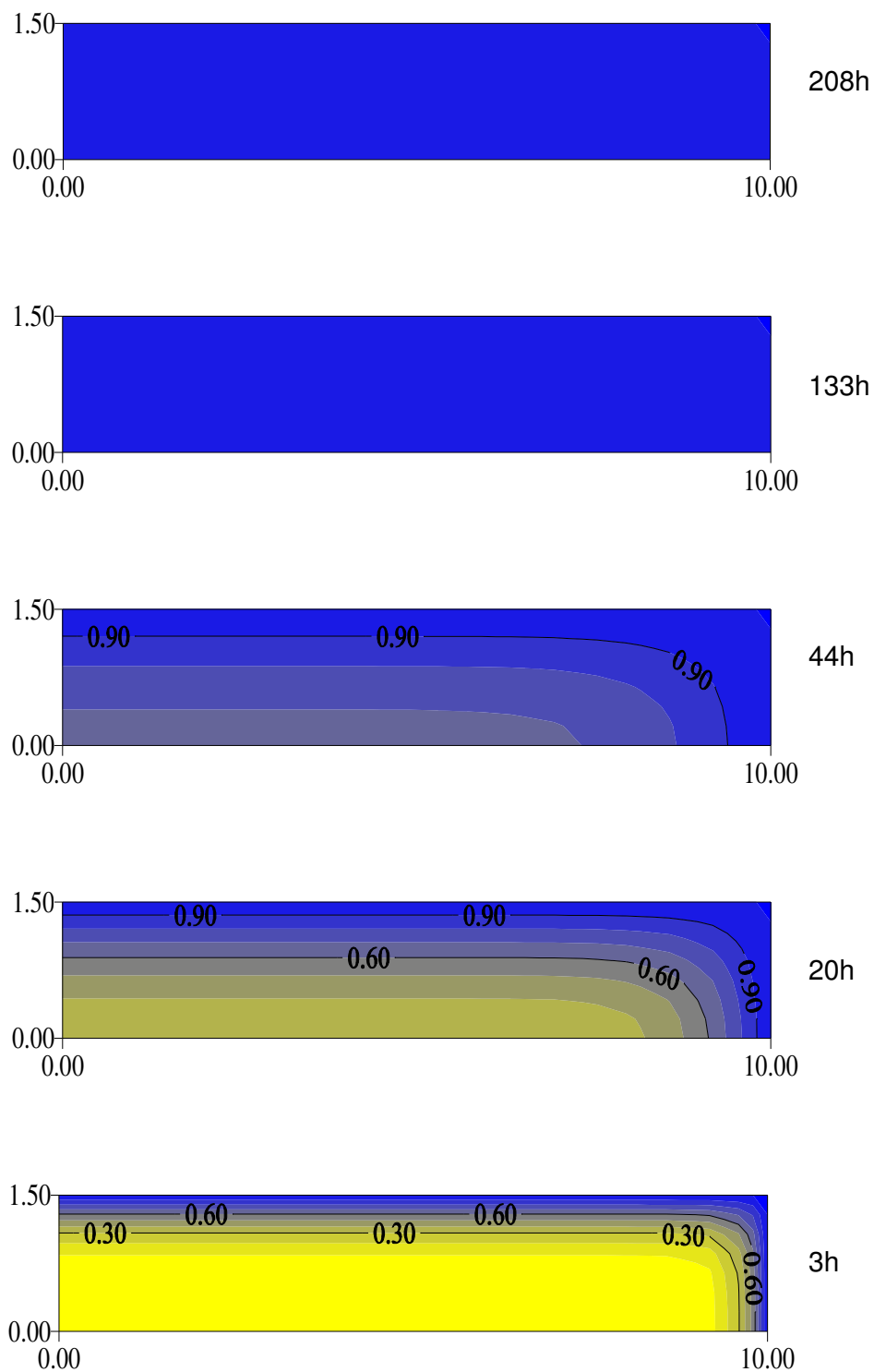


Figura 4.36 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 30% de fibra de caroá, à temperatura de 50°C e espessura de 3mm, no plano $x=5\text{mm}$ ($R_1/2$), em tempos variados.

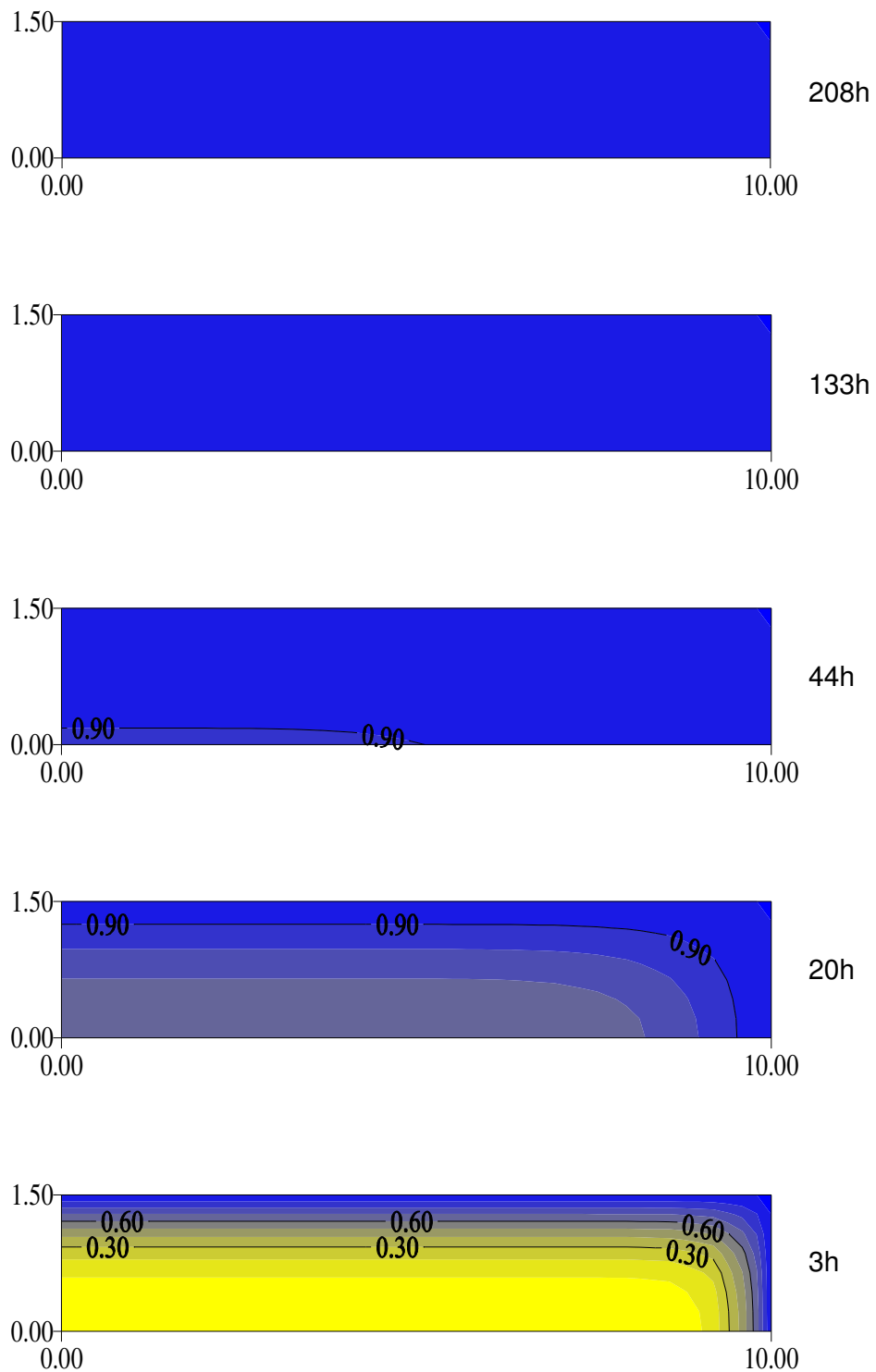


Figura 4.37 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 30% de fibra de caroá, à temperatura de 70°C e espessura de 3mm, no plano $x=5\text{mm}$ ($R_1/2$), em tempos variados.

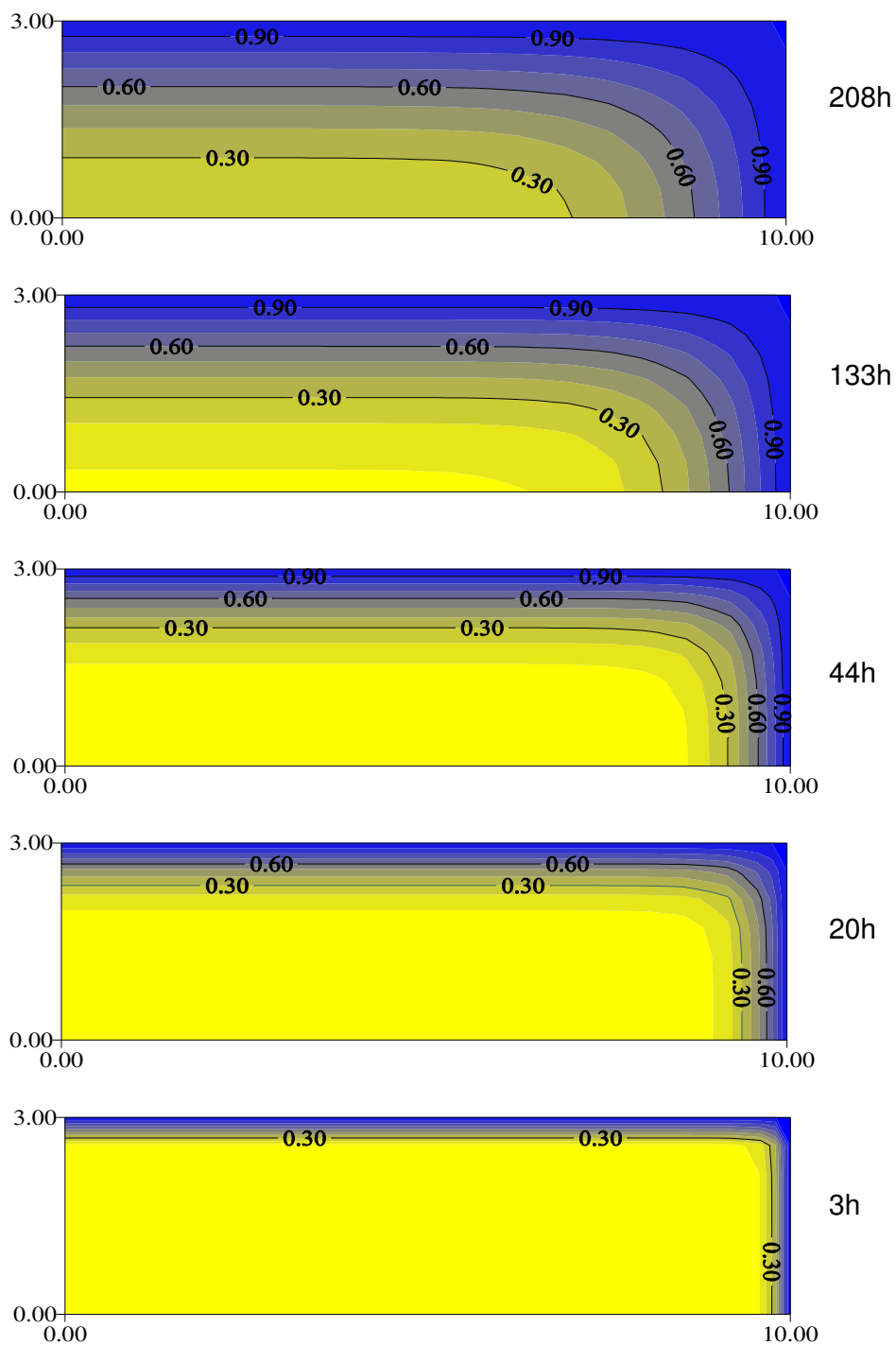


Figura 4.38 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 30% de fibra de caroá, à temperatura de 25°C e espessura de 6mm, no plano $x=5\text{mm}$, em tempos variados.

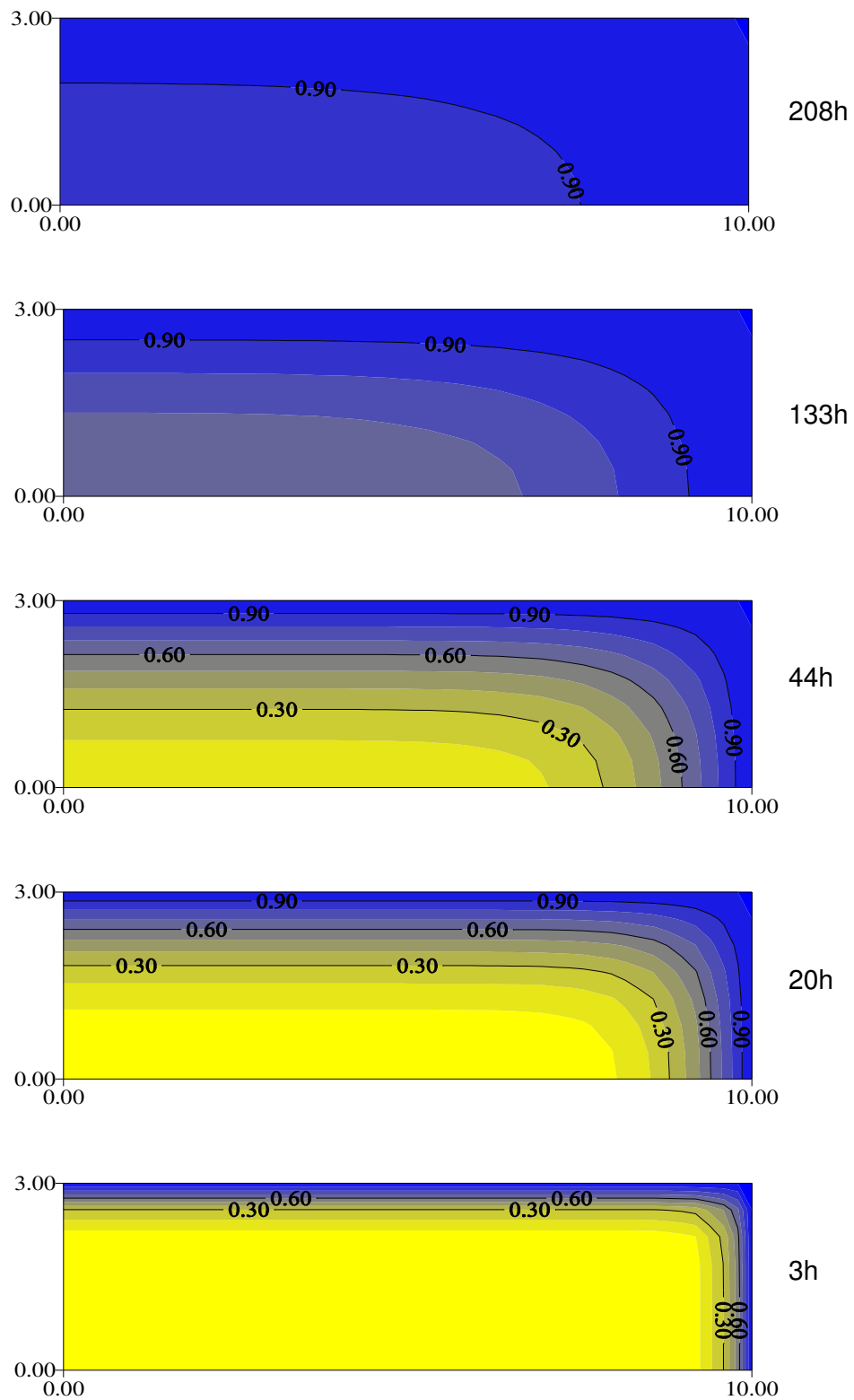


Figura 4.39 – Distribuição do teor de umidade no interior do composto, com reforço de 30% de fibra de caroá, à temperatura de 50°C e espessura de 6mm, no plano $x=5\text{mm}$ ($R_1/2$) em tempos variados.

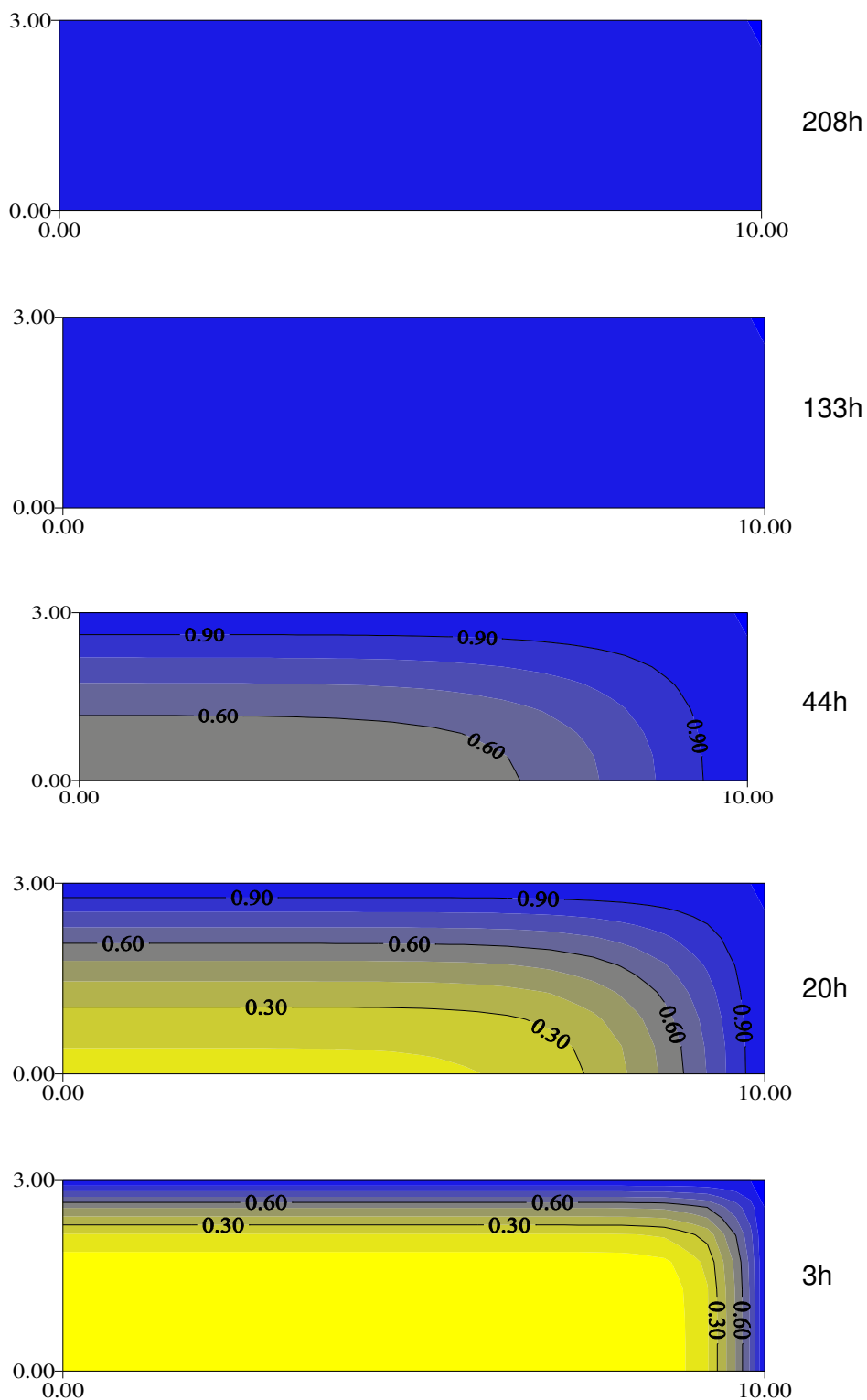


Figura 4.40 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 30% de fibra de caroá, à temperatura de 70°C e espessura de 6mm, no plano $x=5\text{mm}$ ($R_1/2$), em tempos variados.

As Figuras 4.41 e 4.42 mostram a influência da temperatura no processo de sorção de água. Pode-se observar que 44 horas após o ensaio ter iniciado o gradiente de umidade em temperatura mais elevado é significativamente maior, em ambas as espessuras estudadas.

É muito importante conhecer os perfis e o teor de umidade dentro do material para prever quais são as áreas mais sensíveis à tensão mecânica, que pode causar trincas e deformações, e conseqüentemente diminuir a qualidade do produto (Nascimento, 2002).

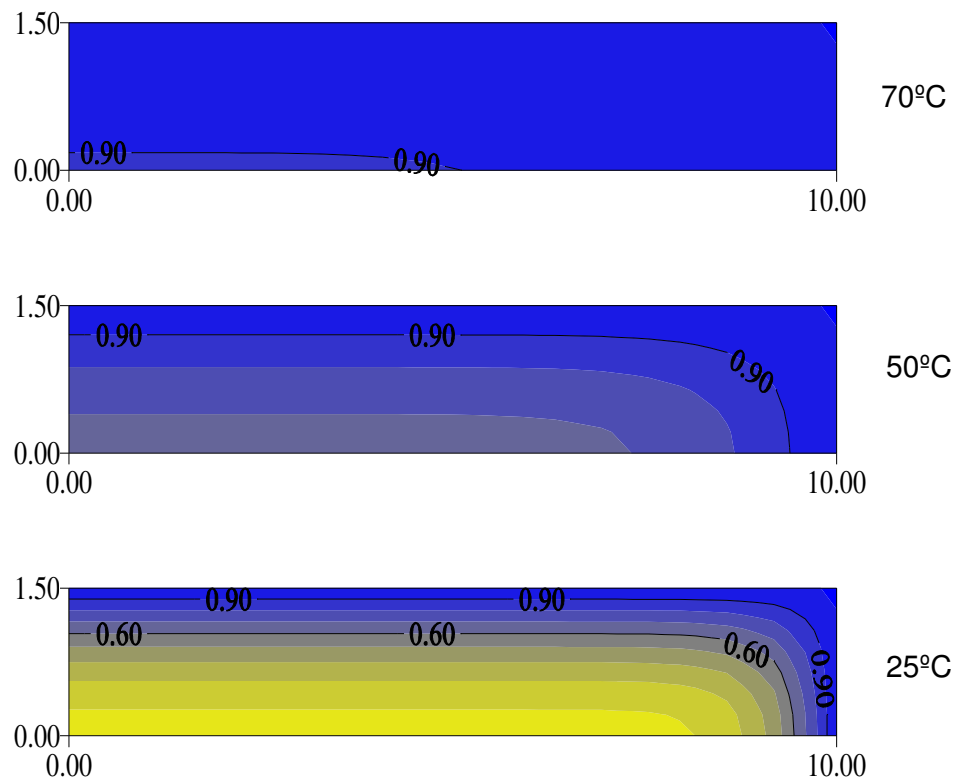


Figura 4.41 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 30% de fibra de caroá, às temperaturas de 25, 50 e 70°C e espessura de 3mm, no plano $x=5\text{mm}$ ($R_1/2$), no tempo de 44h.

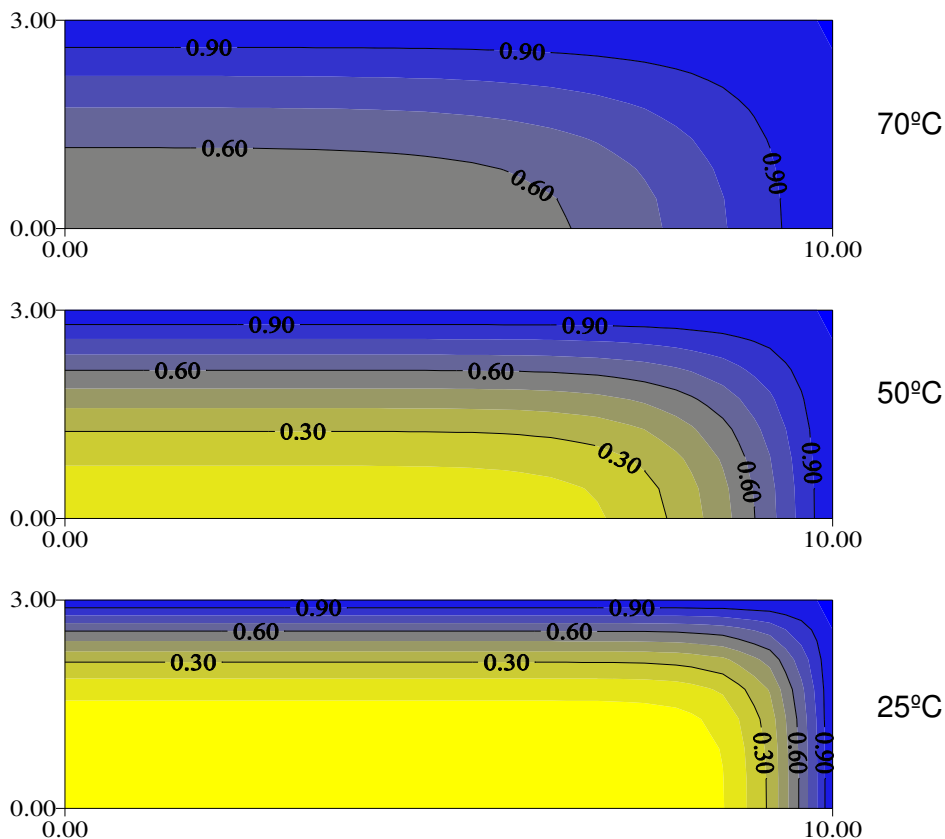


Figura 4.42 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 30% de fibra de caroá, às temperaturas de 25, 50 e 70°C e espessura de 6mm, no plano $x=5\text{mm}$ ($R_1/2$), no tempo de 44h.

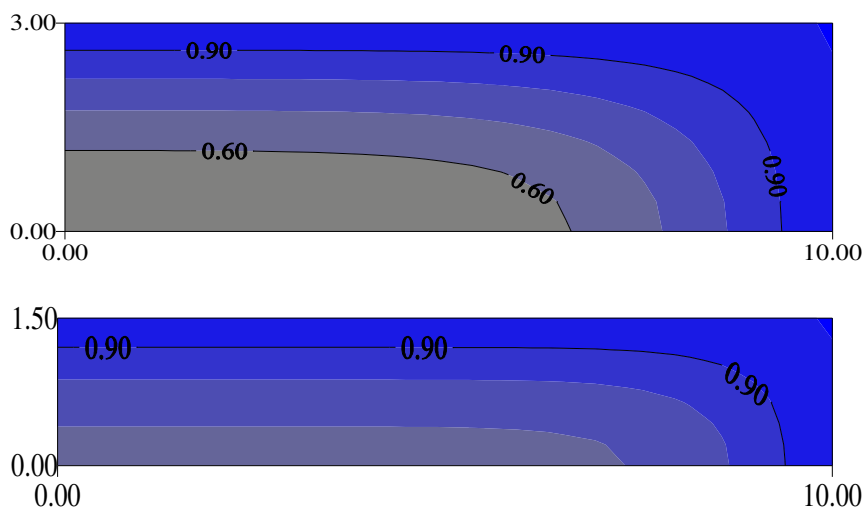


Figura 4.43 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 30% de fibra de caroá, à temperatura de 70°C e espessuras de 3 e 6mm, no plano $x=5\text{mm}$ ($R_1/2$), no tempo de 44h.

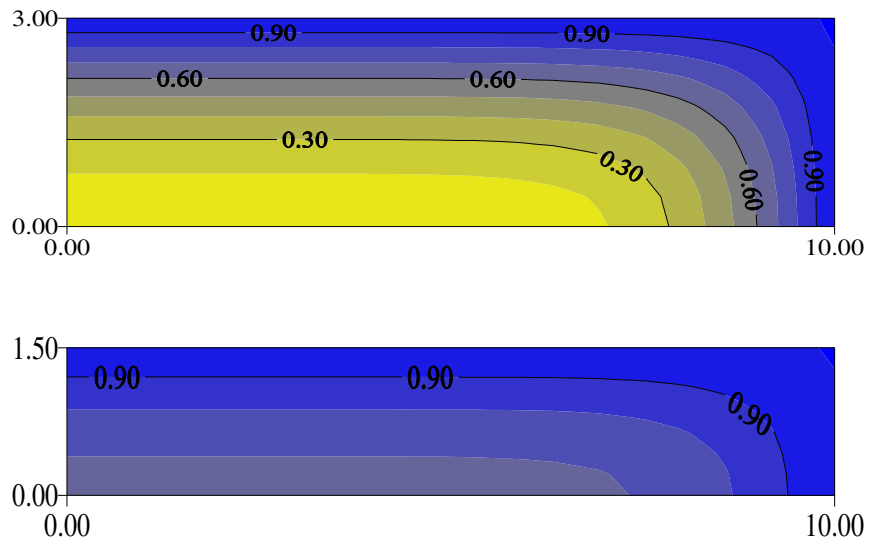


Figura 4.44 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 30% de fibra de caroá, à temperatura de 50°C e espessuras de 3 e 6mm, no plano $x=5\text{mm}$ ($R_1/2$), no tempo de 44h.

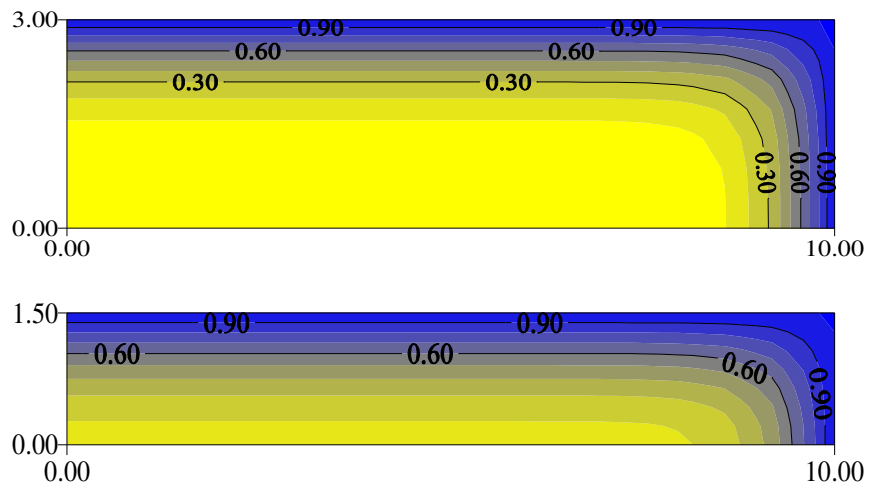


Figura 4.45 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 30% de fibra de caroá, à temperatura de 25°C e espessuras de 3 e 6mm, no plano $x=5\text{mm}$ ($R_1/2$), no tempo de 44h.

4.5 ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE MASSA

O coeficiente de transporte de massa foi estimado através da minimização da soma dos quadrados dos resíduos. A Tabela 4.6 mostra os valores dos coeficientes de transporte de massa bem como o erro relativo associado a cada

teste experimental obtido com o modelo numérico apresentado. A Tabela 4.7 apresenta os dados obtidos do coeficiente de difusão e teores de umidade inicial e final dos compósitos. As Figuras 4.46 à 4.52 mostram o comportamento do coeficiente de difusão da matriz poliéster e do compósito reforçado com 30% de fibras, nas espessuras de 3 e 6mm, ensaiados nas temperaturas de 25, 50 e 70 °C.

Como esperado, todos os coeficientes de transporte de massa diminuí com o tempo e conseqüentemente variam com o aumento do teor de umidade do material. Neste sentido, decidiu-se ajustar a difusividade de massa como função do teor de umidade médio do material. A difusividade de massa em função desta variável gerou dados numéricos que se ajustaram muito bem aos resultados experimentais essencialmente melhor do que aqueles obtidos assumindo propriedades constantes, como são utilizados por diversos pesquisadores.

Tabela 4.6 - Parâmetros estimados pelo modelo numérico, erro, variância, tempo total do processo.

Amostra	Nº de pontos		$D_o \times 10^{+12}$ m ² /s	η	ERMQ	$S^2 \times 10^{-3}$	Tempo total (h)
	Exp*	Num*					
Poliéster	29	94	2,8	-26,0	0,267	9,54	600
Caroá 3mm	41	93	2,2	-0,4	0,045	1,12	1095
Caroá 6mm	49	100	2,3	-0,1	0,093	1,94	1623
Caroá 3mm	37	96	8,0	-0,4	0,086	2,39	1022
Caroá 6mm	37	93	8,5	-0,1	0,022	0,61	1022
Caroá 3mm	27	70	15,0	-0,4	0,035	1,35	796
Caroá 6mm	27	81	21,0	-0,1	0,043	1,65	796

* Exp – experimental; Num – numérico

Sendo o coeficiente de difusão de massa fortemente influenciado pelos teores de umidade inicial, de equilíbrio e médio (atingidos nos vários tempos de umidificação), verificou-se que os valores de η obtidos foram coerentes com a difusividade de massa durante todo o processo de umidificação.

Tabela 4.7 - Dados obtidos do coeficiente de difusão e teores de umidade inicial e final.

Amostra	Teor Total de Fibra (%) / T(°C)	$D_o \cdot 10^{-12} - D_f \cdot 10^{-12}$ (m ² /s)	Teor de Umidade kg/kg de massa seca
Poliéster	0	2,80 – 2,31	0 - 0,01252
Caroá 3mm	30 / 25°	2,20 – 2,07	0 - 0,14488
Caroá 6mm		2,30 - 2,26	0 – 0,14810
Caroá 3mm	30 / 50°	8,00 - 7,53	0 - 0,15162
Caroá 6mm		8,50 – 8,36	0 - 0,16067
Caroá 3mm	30 / 70°	15,0 – 14,1	0 - 0,15609
Caroá 6mm		21,00 – 20,65	0 - 0,16523

Vale ressaltar que no caso do poliéster insaturado não foi possível obter um valor de ERMQ baixo usando apenas o primeiro termo da equação, sendo necessário adicionar um termo constante para minimizar o ERMQ (Figura 4.46).

A comparação entre as difusividades de massa reportadas na literatura é muito difícil em virtude de diferentes métodos de estimação, variação da composição do sólido e sua estrutura física e química. De uma forma geral, é importante ressaltar que diferenças no coeficiente de difusão de massa podem ser atribuídas aos seguintes fatores (CAVALCANTI, 2006; LIMA, 1999):

- a) considerações geométricas diferentes;
- b) teores de umidade inicial e de equilíbrio diferentes;
- c) variação na estrutura física do material utilizado;
- d) porosidade do material;
- e) modificação da estrutura interna do material devido a expansão do produto durante a umidificação;
- f) dimensões das amostras;
- g) composição do material;
- h) teores de fibras higroscópicas presente;
- i) temperatura de trabalho.

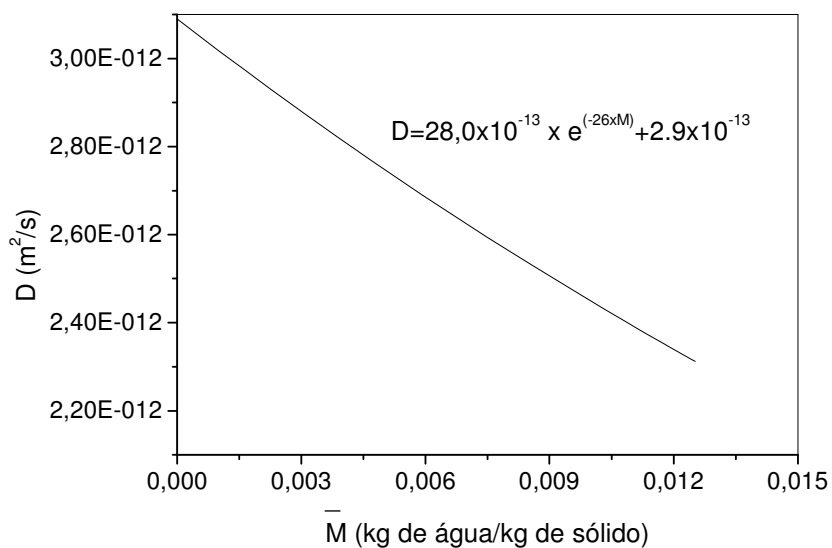


Figura 4.46 - Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do poliéster insaturado.

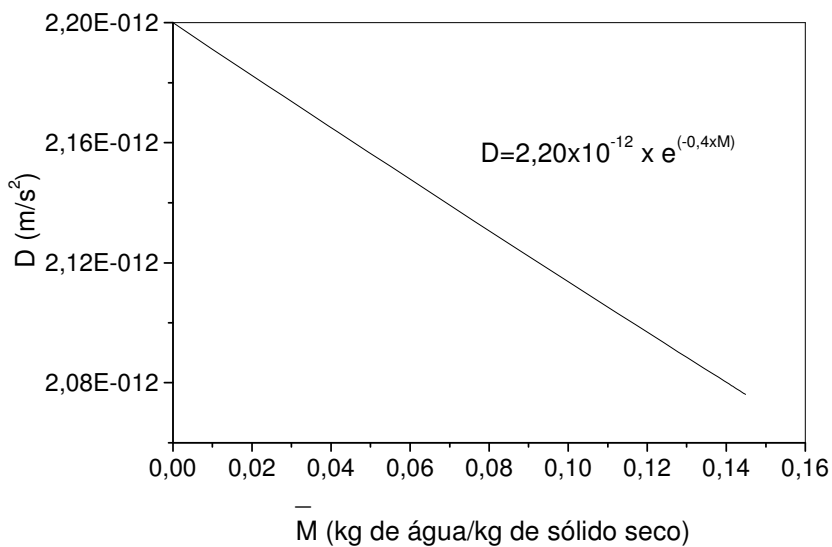


Figura 4.47 - Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do composto reforçado com 30% de fibras, 3mm de espessura e temperatura de 25 °C.

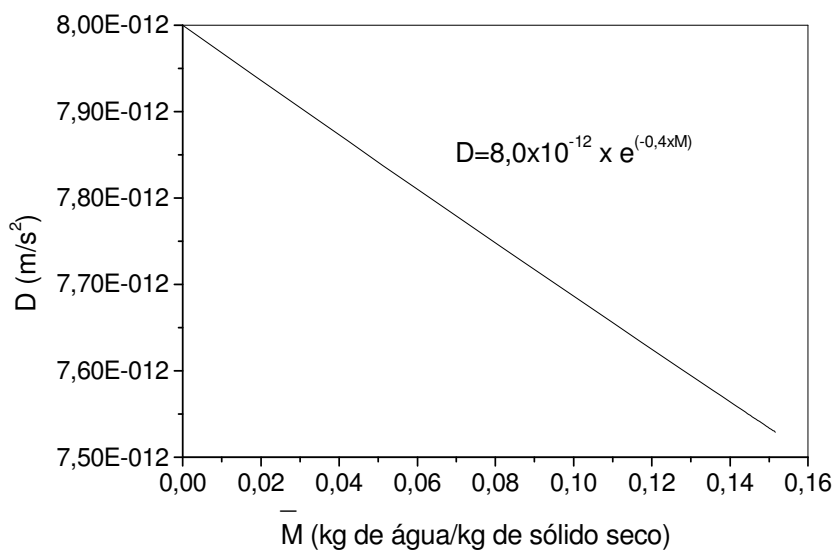


Figura 4.48 - Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do compósito reforçado com 30% de fibras, 3mm de espessura e temperatura de 50 °C.

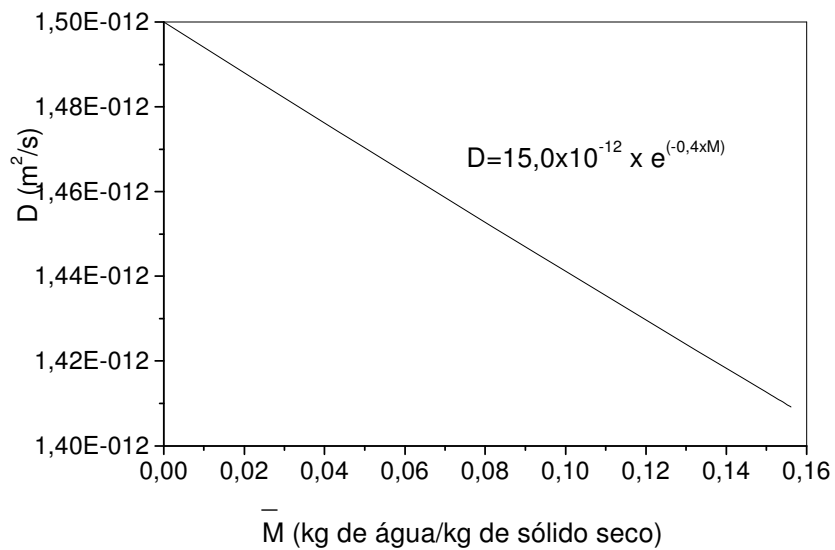


Figura 4.49 - Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do compósito reforçado com 30% de fibras, 3mm de espessura e temperatura de 70 °C.

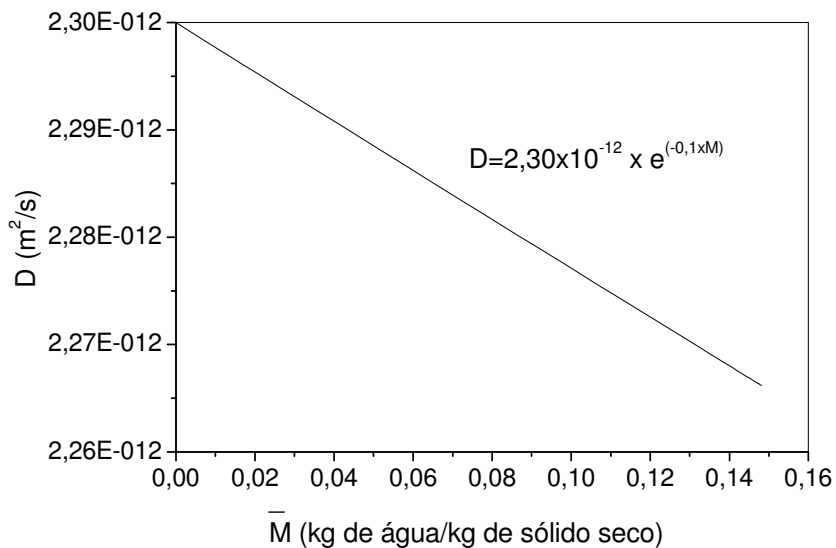


Figura 4.50 - Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do compósito reforçado com 30% de fibras, 6mm de espessura e temperatura de 25°C.

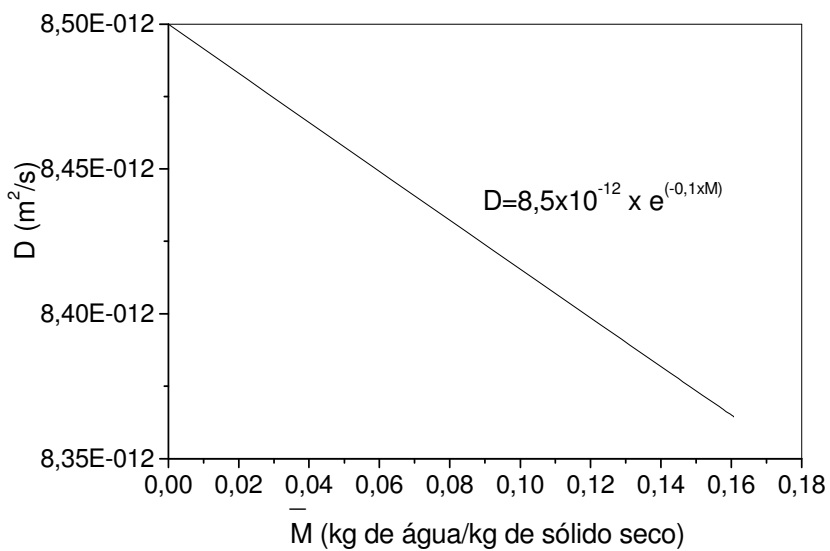


Figura 4.51 - Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do compósito reforçado com 30% de fibras, 6mm de espessura e temperatura de 50°C.

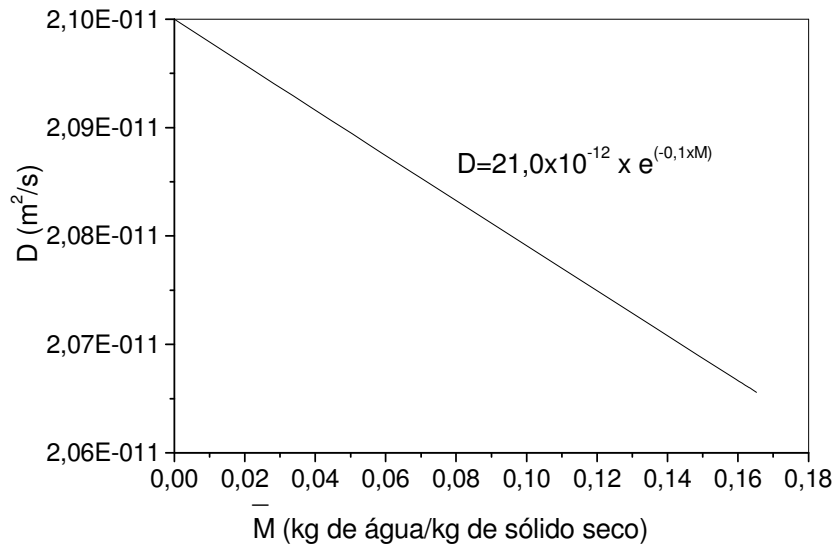


Figura 4.52 - Evolução do coeficiente de difusão em função do teor de umidade médio do compósito reforçado com 30% de fibras, 6mm de espessura e temperatura de 70 °C.

Baseando-se nos resultados obtidos, verifica-se que o coeficiente de difusão decresce com o aumento do teor de umidade e cresce com o aumento da temperatura, sendo assim propõe-se a seguinte equação para este parâmetro.

$$D = A_4 \exp(-A_5 \bar{M}) * \exp[-A_6 / (T + 273)] \quad (4.1)$$

Para determinar os parâmetros A_4 , A_5 e A_6 tomou-se por base o conjunto de dados contido nas Tabelas 4.8.

A estimação não-linear dos parâmetros da equação acima foi realizada utilizando um software e o método numérico de Hooke-Jeeves e quasi-Newton, com critério de convergência de 0,00001

A Tabela 4.10 apresenta os valores dos parâmetros obtidos bem como os coeficientes de correlação para todos os testes realizados. É evidenciada, a excelente concordância entre os pontos preditos e experimentais caracterizados pelo coeficiente de correlação e variância encontrado.

Tabela 4.8 – Coeficiente de difusão em função do teor de umidade e temperatura para o compósito com 3 e 6mm de espessura.

\bar{M} (kg/kg)	T (°C)	$D \cdot 10^{+12}$ (m ² /s)	\bar{M} (kg/kg)	T (°C)	$D \cdot 10^{+12}$ (m ² /s)
Caroá 3mm			Caroá 6mm		
0,00	25	2,200	0,00	25	2,300
0,02	25	2,182	0,02	25	2,295
0,04	25	2,165	0,04	25	2,291
0,06	25	2,147	0,06	25	2,286
0,08	25	2,130	0,08	25	2,282
0,10	25	2,113	0,10	25	2,277
0,12	25	2,096	0,12	25	2,272
0,14	25	2,080	0,14	25	2,268
0,16	25	2,063	0,16	25	2,263
0,00	50	8,000	0,00	50	8,500
0,02	50	7,936	0,02	50	8,483
0,04	50	7,873	0,04	50	8,466
0,06	50	7,810	0,06	50	8,449
0,08	50	7,748	0,08	50	8,432
0,10	50	7,686	0,10	50	8,415
0,12	50	7,625	0,12	50	8,398
0,14	50	7,564	0,14	50	8,382
0,16	50	7,504	0,16	50	8,365
0,00	70	15,00	0,00	70	21,00
0,02	70	14,88	0,02	70	20,96
0,04	70	14,76	0,04	70	20,92
0,06	70	14,64	0,06	70	20,87
0,08	70	14,52	0,08	70	20,83
0,10	70	14,41	0,10	70	20,79
0,12	70	14,29	0,12	70	20,75
0,14	70	14,18	0,14	70	20,71
0,16	70	14,07	0,16	70	20,67

Tabela 4.9 - Parâmetros da Equação (4.1) ajustados aos dados experimentais

PARÂMETROS					
Amostras	$A_4 \cdot 10^{12}$	A_5	A_6	S^2	R
Caroá 3mm	1236734	0,400742	3879,532	0,99311	0,99665
Caroá 6mm	46952515	0,099653	5014,682	0,99999	0,99999

CONCLUSÕES

Foram confeccionados compósitos como reforços de fibras de caroá em matriz poliéster insaturado. As propriedades mecânicas destes compósitos secos foram testadas em função do teor de fibras e também realizado um teste de resistência a tração com o compósito saturado de água, com reforço de 30% de fibras, a temperatura de 25 e 50°C. As propriedades de sorção de água deste compósito foram testadas para uma composição de 30% de reforço, em massa nas temperaturas de 25, 50 e 70°C, e foi apresentada uma modelagem matemática tridimensional transiente para prever a transferência de massa durante a absorção de água. Os resultados encontrados mostraram que:

- ▶ houve um aumento nas propriedades de resistência a tração dos compósitos para teores acima de 24% de fibras em relação à matriz, até um volume crítico, em torno de 30%, onde começaram a decrescer os valores da resistência à tração. O decréscimo foi atribuído a dificuldades na impregnação das fibras em teores elevados.
- ▶ a resistência à tração dos compósitos saturados com água apresentou resultados compatíveis com a literatura consultada, estes valores diminuem consideravelmente com a sorção de água pelo compósito.
- ▶ os resultados do alongamento na ruptura mostram que os compósitos secos reforçados com teores acima de 25% de fibras apresentam valores acima da matriz.
- ▶ as propriedades mecânicas em impacto dos compósitos reforçados com fibras de caroá aumentaram com o teor de fibras empregadas, o que foi associado a capacidade das fibras de divergirem a frente de fratura.
- ▶ os resultados obtidos para o módulo de elasticidade dos compósitos evidenciam que estes são superiores ao da matriz, para todos os teores abaixo de 45% de fibras, o que foi associado às características das fibras

- ▶ a morfologia das fibras de caroá mostraram característica típicas de fibras vegetais;

- ▶ a cinética de sorção de água nos compósitos reforçados com fibras de Caroá mostrou ser influenciada pela relação área/volume. Pôde-se observar que em tempos curtos, aproximadamente 100 horas, os corpos com menor relação apresentam uma maior velocidade de sorção. Em tempos longos os compósitos com maior relação área/volume apresentam maiores teores de água sorvida;

- ▶ o teor de umidade de equilíbrio (saturado em água) dos compósitos com 30% de fibras de caroá apresentaram valores de 14,48% a 25°C e 16,52% a 70°C, para as espessuras de 3 e 6 mm, respectivamente.

- ▶ a cinética de sorção de água é fortemente influenciada pela temperatura, sendo mais acentuada em temperaturas mais elevadas;

- ▶ a proposta de ajustar uma equação exponencial com 3 termos e 6 parâmetros (equação 3.21) aos dados experimentais foi satisfatória, apresentando coeficiente de correlação superior a 99% em todos caso testados.

- ▶ a modelagem matemática utilizada para a obtenção da solução numérica de sorção de água em compósitos de poliéster insaturado reforçados por fibras de caroá de 20,00x20,00 mm e espessura 3 e 6mm foi adequada;

- ▶ a técnica de volumes finitos mostrou-se eficiente para discretizar a equação de difusão no sistema de coordenadas cartesianas para um sólido paralelepípedo, possibilitando a análise de fenômenos difusivos transientes nestes sólidos;

- ▶ os gradientes de umidade são maiores nos planos superficiais e nos vértices do sólido, que estão em contato diretos com a água;

- ▶ o coeficiente de difusão do compósito com 30% de fibra de caroá mostrou-se ser dependente do teor de umidade e da temperatura para espessura de 3 e 6mm.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Aplicar os modelos apresentados neste trabalho à umidificação de outros sistemas;
- Estudar a difusão de água nos compósitos com fibras vegetais levando em consideração a variação dimensional das fibras, isto é, o aumento da espessura do compósito durante o processo;
- Estudar o efeito da sorção de água nas propriedades mecânicas de compósitos poliéster/fibra vegetal e aplicar modelagem e simulação na sorção de água;
- Estudar o efeito da variação de espessura dos corpos-de-prova na sorção de água, aplicando a modelagem e simulação.

REFERÊNCIAS

ANDREOPOULOS, A.G.; TARANTILI, P.A., Water sorption characteristics of epoxy resin – UHMPE fibers composites, **Journal Applied Polymer Science**, v.70, p. 747-755, 1998.

ASHBY, Michael F.; JONES, David R. H. **Engineering Materials 2 - An Introduction to Microstructures, Processing and Design**. Butterworth-Heinemann, 2^aed. UK, 1999.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composite reinforced with cellulose based fiber. **Progress in Polymer Science**, v.24: p.221-274, 1999.

BRYDSON, J. A., **Plastics Materials**, Butterworth-Heinemann, 7^aed. London, UK, 1999.

CALLISTER Jr, WILLIAM D. **Materials Science and Engineering an Introduction**. 6.ed. USA: John Wiley & Sons, Inc, 2003.

CARVALHO, LAURA H.; CAVALCANTI, WILMA S. Propriedades Mecânicas de Tração de Compósitos Poliéster/Tecidos Híbridos Sisal/Vidro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n° 1, p. 33-37, 2006.

CARVALHO, L. H.; LADCHUMANANANDASIVAM, R.; ALEXANDRE, M. E.O.; CAVALCANTI, W. S. Propriedades de Compósitos Poliéster/Fibra da Folha do Abacaxi. Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul. Joinville/SC – BRASIL, 2004.

CAVALCANTI, W. S. Compósitos Poliéster/tecidos tramados vegetal-vidro: caracterização mecânica e simulação da sorção de água. 2006. 122f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande. Paraíba.

CAVALCANTI, W. S.; CARVALHO, L.H.; LIMA, A.G.B de. Difusão de Água em Compósitos Poliéster Insaturado Reforçados por Tecido Híbrido de Juta-Vidro: Modelagem e Simulação. **Revista Matéria**, v. 10, n.1, 2005.

CAVALCANTI, W. S., CARVALHO, L.H., ALSINA, O.L.S. LIMA, A.G.B. DE. Sorção de Água de Compósito Poliéster Insaturado Reforçados por Tecido de Juta e Tecido Híbrido Juta/Vidro. XVI CBECIMAT, Porto Alegre, 2004.

CHEREMISINOFF, Nicholas P., **Advanced Polymer Processing Operations**. Noyes Publications. New Jersey. USA, 1998.

COTTA, R. M. **Integral Transform in Computational Heat and Flow**. CRC Press, Boca Raton, FL, EUA, 1993.

- CRAWFORD, R.J., **Plastics Engineering**. Butterworth-Heinemann, 3^a ed. Oxford, UK, 1999.
- CUNDURÚ, MARISE T.; PEREIRA, JOSÉ A. R. **Elaboração de Trabalhos Acadêmicos**. 2.ed. Belém: Editora Universitária UFPA, 2006.
- D'ALMEIDA, M. L. O. Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica, **SENAI, IPT**, vol. 1, São Paulo, 1981.
- D'ALMEIDA, J. R. M., Propriedades Mecânicas de Fibras de Juta, **Ciência e Cultura**, 39, p.1025-1032, 1987.
- D'ALMEIDA, A.L.F.S.; CARVALHO, L.H.; D'ALMEIDA, J.R.M. Characterization of caroá (*Neoglaziovia variegata*) fibers. World Polymer Congress – 41st International Symposium on Macromolecules. Anais...Rio de Janeiro – Brazil, 2006.
- ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S.. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. **Composites: Part A**. v.35, p.1267–1276, 2004.
- FIGLIOLA, R. S.; BEASLEY, D. E. **Theory and Design for Mechanical Measurements**, New York: John Wiley & Sons, 1995, 607p.
- FLINN, R.; TROJAN, P., **Engineering Materials and their Applications**, Houghton Mifflin Company, Boston, 1981.
- FURASTÉ, Pedro A. **Normas Técnicas para o Trabalho Científico**. 11.ed. Porto Alegre: Dáctilo Plus, 2002.
- GASSAN, J. A Study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behaviour of natural fibre composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, p. 369-374, 2002.
- GOWDA, T. M.; NAIDU, A. C. B.; CHHAYA, R. Some Mechanical properties of Untreated Jute Fabric-Reinforced Polyester Composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, p. 277-248, 1999.
- GOODMAN, S. H. **Handbook of Thermoset Plastics**. Noyes Publications. New Jersey. USA, 1998.
- HAGE, Jr., E.; **Compósitos e Blendas Poliméricas**, Campinas, Instituto Latino Americano e IBM, 1989.
- HULL, D.; CLYNE, T. W. **An Introduction to Composite Materials, Cambridge Solid State Science Series**, Second Edition, Cambridge, 1996.

IDRISS ALI, K. M.; UDDIN, M. K.; BHUTYAN, M. I. U. & KHAN, M. A. Improvement of Jute fiber through ultraviolet-cured film of urethane acrylate, **Journal of Applied Polymer Science**, v.54, p.303-308, 1994.

ISHIZAKI, M.H.; LEILA L. Y. VISCONTE; CRISTINA R. G. FURTADO; MÁRCIA C. A. M.; LEITE JEAN L. LEBLANC. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n° 3, p. 182-186, 2006.

JOSEPH, K.; CARVALHO, L. H. Propriedades de Compósitos Poliéster Insaturado/tecido híbrido de juta-algodão. In. 5° Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia. Anais.... São Paulo, p. 834-839. 1999.

LARANJEIRA, E. e CARVALHO, L. H. Compósito Poliéster/Fibras Unidirecionais de Juta. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. p. 1637-1643. Natal – RN, 2002.

LARANJEIRA, E., Propriedades de Compósitos Poliéster/Juta. Influência da Adição de Carga Mineral Nanoparticulada e Sistema Antichama. 2004. 159f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande. Paraíba.

LIMA, A. G. B. Fenômeno de difusão em sólido esferoidais prolatos. Estudo de caso: Secagem de banana. Campinas, 1999, 239f. Tese de Doutorado –Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Y.LI, Y-W; MAI, L. Ye. **Composites Science and Technology**. v.60, p.2037-2055, 2000.

LIU, W.; MISRA, M.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K. 'Green' composites from soy based plastic and pineapple leaf fiber: fabrication and properties evaluation. **Polymer**, v.46. p. 2710–2721, 2005.

LOPES, F. P.D.; SANTOS, L. F.L.; MONTEIRO, S. N. Efeito do Tratamento das Fibras de Carauá nas Propriedades Mecânicas de Compósitos com Matriz Poliéster. p.861-870. 62º Congresso Anual da ABM / 62nd ABM International Annual Congresso. Vitória – ES, 2007.

MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. Rio de Janeiro, 424p 2004.

MARTINS, G. S.; IOZZI, M. A.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C. Caracterização Mecânica e Térmica de Compósitos de Poli (Cloro de Vinila) Reforçados com Fibras de Sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, n° 5, p. 326-333, 2004.

MATTHEWS, F.L. e RAWLINGS, R.D. **Composite Materials: Engineering and Science**. Chapman & Hall. London, 1994.

MEDEIROS, E.S.; AGNELLI, J.A.M.; JOSEPH, K.; CARVALHO, L.H.; MATTOSO, L.H.C.; **Journal Applied Polymer Science**, 90, p.1678, 2003.

MITCHELL, BRIAN S. **An Introduction to Materials Engineering and Science**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. USA, 2004.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M., Studies on jute composites - A Literature Review, **Polymer Plastic Technology. Engineering**. v. 34, n. 5, p.729-792, 1995.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, nº 4, p. 274-278, 2004.

MARCOVICH, N. E.; REBOREDO, M. M.; E ARANGUREN, M. I., Moisture Diffusion in Polyester - Woodflour Composites. **Polymer**, v.40, p. 7313-7320, 1999.

MINKOWYCZ, W. J.; SPARROW, E. M.; SCHNEIDER, G. E.; PLETCHER, R. H. **Handbook of Numerical Heat Transfer**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1024p., 1988.

MONTEIRO, S. N.; LOPES, F. P.D. Ensaio em Compósitos Poliméricos reforçados com Fibras. p.871-879. 62º Congresso Anual da ABM / 62nd ABM International Annual Congress. Vitória – ES, 2007.

MONTEIRO, S. N.; RANGEL, J. J.A. Efeito da Micromorfologia das Fibras de Carauá como Reforço em Compósitos de Matriz Polimérica. p.748-756. 62º Congresso Anual da ABM / 62nd ABM International Annual Congress. Vitória – ES, 2007.

NASCIMENTO, J. J. S. Fenômenos de Difusão Transiente em Sólidos Paralelepípedos. Estudo de caso: Secagem de Materiais Cerâmicos. 2002. 207f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba. Paraíba.

NÓBREGA, M.M.S., BRAZ, C.J.F., ALVES, T.S., FONSECA, V.M., CARVALHO, L.H. Tensile and Impact Properties of Macambira and Caroá fiber reinforced Unsaturated Polyester Composites. International Conference on Science & Technology for Sustainable Development. New Delhi, 2006.

NÓBREGA, M.M.S., FONSECA, V.M.; CARVALHO, L.H. Uso de Fibras de Caroá e Macambira em Compósitos de Matriz Poliéster. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, **Anais...** pg.1231-1232. Águas de Lindóia – São Paulo, 2005.

NÓBREGA, M. M. S. Propriedades mecânicas de compósitos de matriz poliéster reforçados por tecidos híbridos juta/vidro. 2000. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, Paraíba.

PAIVA, J. M .F.; FROLLINI, E. Matriz Termofixa Fenólica em Compósitos Reforçados com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros : Ciência e Tecnologia**, n.2, p.78-87, abr./jun. 1999.

PATANKAR, S. V. **Numerical Heat Transfer and Fluid Flow**. New York, Hemisphere Publish. Coop, 197p, 1980.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D., The effect of hygrothermal history on water sorption and interlaminar shear strength of glass/polyester composites with different interfacial strength, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 34, p. 1117- 1124, 2003.

PEGORETTI, A.; PENATI, A. Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibre composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 233-243, 2004.

PETERS, S. T. **Handbook of Composites**. Chapman & Hall, Cambridge University Press. England, 1998.

PINTO, M.R. O., Desenvolvimento de Compósitos à Base de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona, Sisal e Bentonita 2004. 165f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande. PB.

KAW, A. K. **Mechanics Composite Materials**. 2^a ed. Taylor & Francis Group, LLC, New York, 2006.

KUMOSA, L.; BENEDIKT, B.; ARMENTROUT, D.; KUMOSA, M. Moisture absorption properties of unidirectional glass/polymer composites used in composite (non-ceramic) insulators, **Composites Part: A**, v. 35, p. 1049-1063, 2004.

RAZERA, I.A.T.; PARDINI, L.C.; FROLLINI, E. Influência da Variação da Porcentagem e Comprimento de Fibras nas Propriedades Mecânicas de Compósitos reforçados com Fibras de Côco e Banana. 8^o Congresso Brasileiro de Polímeros, **Anais...** pg.1186-1187. Águas de Lindóia – São Paulo, 2005.

RICHARDSON, H., **Polymer Engineering Composites**, Applied Science Publishers, London, 1997.

ROUISSON, D.; COUTURIER, M.; SAIN, M.; MACMILLAN, B.; BALCON, B.J. Water absorption of hemp fiber/unsaturated polyester composites. **Polymer Composites**, p.510-524, 2005.

RAO, R. M. V. G. K.; BALASUBRAMANIAN, N.; CHANDA, M., Moisture absorption phenomenon in permeable fiber polymer composites. **Journal Applied Polymer Science**, v. 26, p.4069-4079, 1981.

ROWELL, R. M.; SANADI, A. R.; CAULFIELD, D.F.; JACOBSON, R.E. Utilization of natural fibers in plastic composites: Problems and opportunities. 1^a International Lignocellulosics Plastics Composites. São Paulo, p.23-51, 1996.

SEMSARZADEH, M. A.; AMIRI, D. Binder for jute-reinforced unsaturated polyester resin, **Polymer Engineering and Science**, v. 25, p. 618-619, 1985.

SILVA, R. V.; AQUINO, E. M. F.; RODRIGUES, L.P.S.; BARROS, A.R.F. Desenvolvimento de um Compósito Laminado Híbrido com Fibras Natural e Sintética. p.613-620. 62º Congresso Anual da ABM / 62nd ABM International Annual Congress. Vitória – ES, 2007.

SILVA, R. V.; FROLLINI, E.. Propriedades de Compósitos de Matriz Termorrígida Fenólica Reforçada com Material de Origem Natural. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, **Anais...** Águas de Lindóia – São Paulo, 2005.

SILVA, R. V, Compósito de Resina Poliuretana Derivada de óleo de Mamona e Fibras Vegetais. 2003. 157f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo. São Carlos – SP.

SHACKELFORD, J. F. **Materials Science for Engineers**. 6.ed. Peason Prentice Hall. New Jersey – USA, 2005.

SHIH, T. **Numerical Heat Transfer**. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1984, 536p.

SONI, R. P.; SONI, M. Studies on natural fibre reinforced phenolic composites. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v.58, p.34-36, 1999.

STAAB, G. H., **Laminar Composites**. Butterworth-Heinemann, Wobum - USA, 1999.

SREEKALA, M. S.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. Water sorption in oil palm fiber reinforced phenol formaldeyde composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, p. 763-777, 2002.

SRIHARI, S; REVATHI, A.; RAO, R. M. V. G. K. Hygrothermal effects on RT-cured glass-epoxi composites in immersion environments. Part A: Moisture absorption characteritics. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.21, n.11, p. 983-991, 2002.

SUDDLELL, B. C.; EVANS, W. J.; ISAAC, D. H.; CROSKY, A. A. Survey into the application of natural fibre composites in the automotive industry. In: International Symposium on Natural Polymer and Composites. p. 455-460. São Carlos, 2002.

TANG, X.; WHITCOMB, J. D.; LI, Y.; SUE, H, J. Micromechanics modeling of moisture diffusion in woven composites. **Composites Science and Technology**, v.65, p. 817-826, 2005.

TANOBE, V. O. A.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Caracterização de Compósitos de Matriz Poliéster por fibras de Luffa Cilíndrica. 2º COBEF – Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. Uberlândia – MG, 2003.

THWE, M.M.; LIAO, K. Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.33, p.43-52, 2002.

WAMBUA, P., IVENS J., VERPOEST, I., Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, 63 (2003) 1259–1264.

WAN, Y. Z.; WANG, L. Y.; HUANG, Y.; ZHOU, F.G., He, B. M.; CHEN, G. C.; HAN, K. Y., Moisture sorption and mechanical degradation of VARTMed three-dimensional braided carbon-epoxy composites. **Composites Science and Technology**, V. 65 p. 1237-1243, 2005.

WANG, W.; SAIN, M.; COOPER, P. A. Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 379-386, 2005.

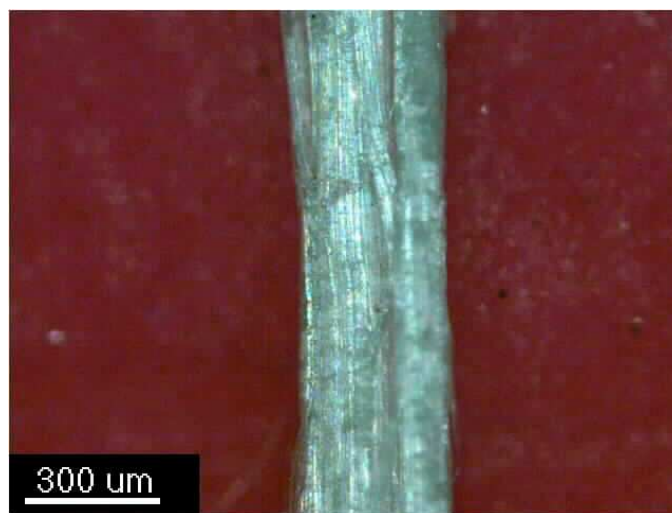
WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural Fibres: Can They Replace Glass in Fibre Reinforced Plastics? **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1259-1264, 2003.

WHITAKER, S., **Heat and Mass Transfer in Granular Porous Media**, Chapter Two, In *Advances in drying*, Editor Arun S. Mujumdar, Hemisphere Publishing Corporation, v. 1, New York, 1980.

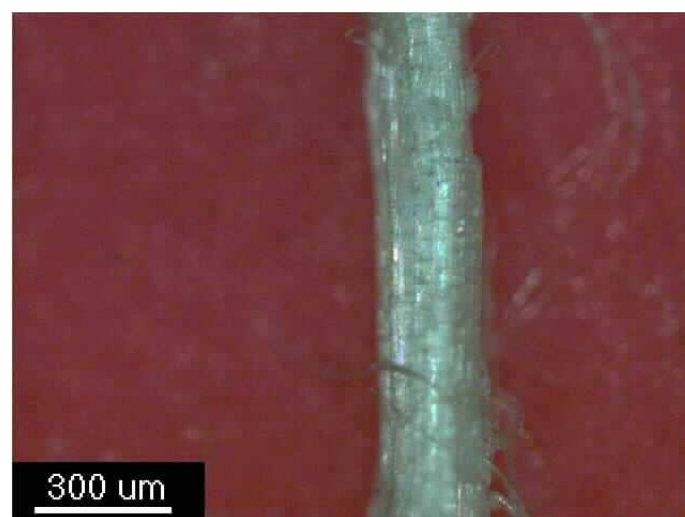
WOLLERDORFER, M.; BADER, H. Influence of natural fibers properties of biodegradable Polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 8, p.105-112, 1998.

ANEXO A

Microscopia ótica com aumento de 80 vezes, para determinação do diâmetro médio das fibras de Caroá.



(a)



(b)

ANEXO B

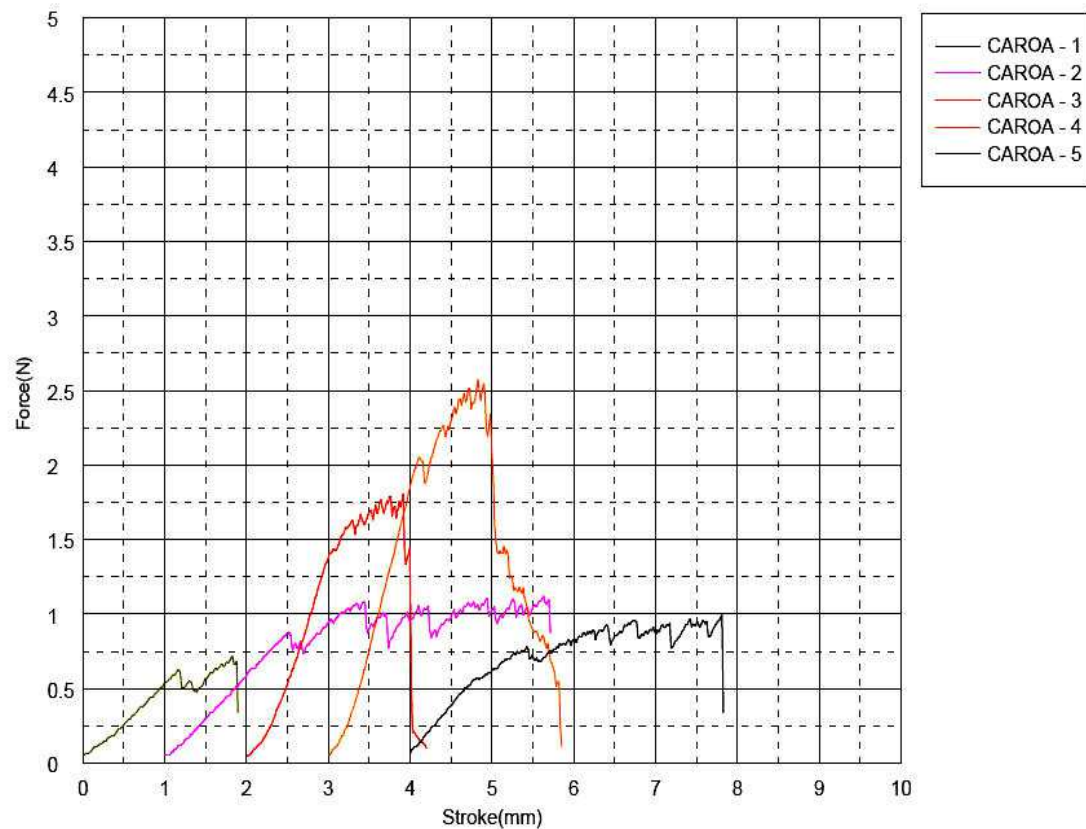
Gráfico da resistência mecânica das fibras de Caroá

Tensile

Sampul :
V1 : 20 mm/min
Machinery : EZTest-100N

Date : 2005/06/08
Disp. Origin : Force
Gauge Length : 100mm

Name	Max Force	Max Disp
Units	N	mm
CARUA - 1	0.720	1.830
CARUA - 2	1.125	4.632
CARUA - 3	1.810	1.914
CARUA - 4	2.575	1.829
CARUA - 5	0.995	3.811
Mean	1.445	2.803
Standard Deviation	0.74844	1.32731



Comment