

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA** 

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**TESE DE DOUTORADO** 

## ESTUDO TERMO-HÍDRICO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADOS COM FIBRA VEGETAL: SIMULAÇÃO 3D E EXPERIMENTAÇÃO

Aluno: Danielton Gomes dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima

Campina Grande - PB, Março de 2017.

## UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

# ESTUDO TERMO-HÍDRICO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADOS COM FIBRA VEGETAL: SIMULAÇÃO 3D E EXPERIMENTAÇÃO

Aluno: Danielton Gomes dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima

Doutorado em Engenharia de Processos, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

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

Campina Grande - PB, Março de 2017.

#### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S237e Santos, Danielton Gomes dos.

Estudo termo-hídrico e caracterização mecânica de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra vegetal: simulação 3D e experimentação / Danielton Gomes dos Santos. – Campina Grande, 2017.

172 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima". Referências.

1. Fibras de sisal. 2. Poliéster Insaturado. 3. Propriedades Mecânicas. 4. Sorção de água. I. Lima, Antonio Gilson Barbosa de. II. Título.

CDU 691.15-037.1(043)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE DANIELTON GOMES DOS SANTOS 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 03 de março de 2017.

Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima

UFCG/CCT/UAEM (Orientador)

Profª. Dra. Laura Hecker de Carvalho

UFCG/CCT/UAEMa (Examinadora Externa)

malley

Prof. Dr. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior UFCG/CCT/ UXEM (Examinador Externo)

Ana Cheine bamara Bezena

Prof<sup>a</sup>. Dra. Ana Flávia Câmara Bezerra UFCG/CCT/ UAEM (Examinadora Externa)

Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira UEPB/CCT/DESA (Examinador Externo)

Campina Grande - PB, 03 de Março de 2017.

"Mas agora, ó SENHOR, tu és nosso Pai; nós o barro e tu o nosso oleiro; e todos nós a obra das tuas mãos"

Is - 64, v. 8.

# DEDICATÓRIA

À minha amada esposa **Paula de Sousa Costa,** por todo incentivo, compreensão e apoio incondicional em todos os momentos.

Aos meus pais **Ivanildo Batista dos Santos e Maria Zeneide Gomes dos Santos**, pelo bom exemplo que sempre me deram, e por todo incentivo.

### AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Agradeço a **Deus** pelo milagre da vida, pelo seu grande amor com que nos amou, proporcionando tão grande salvação em Cristo Jesus nosso Senhor.

A minha amada esposa **Paula de Sousa Costa** pelo seu amor, carinho e compreensão nas inúmeras viagens entre Iguatu-CE e Campina Grande-PB, para a realização do Doutorado e por sempre acreditar que é possível ir mais além.

Aos meus amados pais **Ivanildo Batista dos Santos** e **Maria Zeneide Gomes dos Santos**, pelo amor, incentivo e por sempre me orientarem no caminho da vida e a todos os meus irmãos e familiares pelo apoio que sempre me concederam.

Ao estimado orientador **Antonio Gilson Barbosa de Lima** pela amizade e oportunidade de realizar este trabalho, pelos ensinamentos não apenas acadêmicos, mas também para a vida, e por todo o incentivo recebido; meu respeito e minha admiração.

A todos os amigos pesquisadores do Laboratório de Térmica e Fluidos (LTF) da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG, Edna, Célia, Paulo, Rodrigo, Vera, Verônica, Tony, Vieira, Evaldo, Jackeline, Alisson, Daniel, Fernando, João Paulo, Iran, pelas ricas conversas e pelo apoio durante todo o período em que passamos juntos.

A professora **Laura Hecker de Carvalho** da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG por disponibilizar os equipamentos necessários para confecção das amostras, assim como o laboratório de ensaios mecânicos, e por fim pela sua orientação; minha imensa gratidão.

Ao professor **Marco Antonio dos Santos**, pelos ensinamentos durante a minha carreira profissional e caminhada acadêmica; meus agradecimentos.

As amigas Ana Flávia Câmara Bezerra e Wilma Sales Cavalcanti, pela dedicação e valiosas contribuições prestadas.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da UFCG e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pela orientação, em especial ao professor **Wanderley Ferreira de Amorim Júnior** pela sua disponibilidade, apoio, contribuições e por alargar nossa visão a cerca dos compósitos.

A UFCG, CAPES, FINEP e CNPq pelo apoio a realização deste trabalho.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará (IFCE) pelo apoio e a todos os colegas de trabalho pelo encorajamento tão fundamental para a realização desse trabalho.

A todos que de alguma forma ou outra, contribuíram para a realização e conclusão desta tese.

### **RESUMO**

ESTUDO TERMO-HÍDRICO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADOS COM FIBRA VEGETAL: SIMULAÇÃO 3D E EXPERIMENTAÇÃO

Fibras vegetais são altamente higroscópicas, e quando usadas como reforço em compósitos poliméricos podem afetar as propriedades mecânicas do compósito. Neste trabalho avaliou-se a sorção de água e caracterização mecânica de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de sisal nas condições seco e saturado com água em diferentes temperaturas (25, 50, 70°C). A matriz polimérica utilizada foi a resina poliéster insaturada (Resapol 10-316). Foram moldados por compressão corpos de prova de tração de seção transversal retangular (ASTM D 3039), corpos de prova de impacto (ASTM D 256) e corpos de prova de dimensões 20x20x3mm<sup>3</sup> e 20x20x6mm<sup>3</sup> para os ensaios de sorção em água (ASTM D 570). Utilizou-se compósitos na condição seco com teores de fibras em massa de: 20; 25,5; 37; 44,6 e 50%. Os compósitos confeccionados com 44,6% de fibras de sisal apresentaram as melhores propriedades mecânicas; logo novas amostras foram submetidas a testes de imersão em água nas temperaturas de 25, 50 e 70°C e suas propriedades mecânicas avaliadas na condição saturada. Foi desenvolvido um modelo matemático (Lei de Fick) e sua solução analítica para predizer a distribuição de umidade no interior do compósito ao longo do processo e estimar o coeficiente de difusão de massa. Resultados do teor de umidade médio e distribuição do teor de umidade no sólido foram apresentados e analisados. Verificou-se que quanto maior a temperatura do banho de água, menor o tempo para atingir a saturação máxima, menor o valor das propriedades mecânicas em tração e impacto, e maior o coeficiente de difusão de massa no interior do sólido. Os estudos também indicaram que as amostras com maior relação área/volume apresentaram maiores taxas de difusão.

**Palavras chave**: Fibras de sisal, poliéster insaturado, propriedades mecânicas, sorção de água, experimentos, modelagem.

### ABSTRACT

### THERMO-HYDRIC STUDY AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH VEGETABLE FIBER: 3D SIMULATION AND EXPERIMENTATION

Vegetables fibers are highly hygroscopic, and when used as reinforcement in polymeric composites can affect the mechanical properties of the composite. This study was carried out to evaluate the mechanical characterization and water sorption of polymeric matrix composites reinforced with sisal fibers in the dry and water saturated conditions at different temperatures (25, 50, 70°C). It was used an unsaturated polyester resin matrix (Resapol 10-316). Samples were made in rectangular cross section for tensile test (ASTM D 3039) and impact test (ASTM D 256), and others samples with dimensions of 20 x 20 x 3 mm<sup>3</sup> and 20 x 20 x 6 mm<sup>3</sup> for water sorption tests (ASTM D 570). With the aim of analyzing the tensile strength and the impact of the composite (dry conditions), samples were fabricated with fiber content (by weight): 20; 25.5; 37; 44.6 and 50%. The composites made with 44.6% sisal fibers presented the best mechanical properties, and new samples were subjected to water baths at different temperatures  $(25, 50 \text{ and } 70^{\circ}\text{C})$ , and their mechanical properties evaluated in the saturated condition. A mathematical model (Fick's Law) and its analytical solution were developed to predict the distribution of moisture inside the composite throughout the process and to estimate the mass diffusion coefficient. Results of the average moisture content and distribution of the moisture content in the solid are presented and analyzed. The results exhibited how higher water bath temperature the sample takes less time to reach maximum saturation, lowest value of the mechanical properties of tensile and impact, and larger is the mass diffusion coefficient inside the solid. The studies also indicated that the samples with larger area/volume ratio presented higher diffusion rates.

**Keywords:** Sisal fiber, unsaturated polyester, mechanical properties, water sorption, experiments, modeling.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades físicas e mecânicas de típicos poliésteres insaturado comercial41
Tabela 2.2 - Propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras naturais
Tabela 2.3 - Propriedades de tração dos compósitos híbridos. 60
Tabela 4.1 - Propriedades mecânicas das fibras de sisal secas. 107
Tabela 4.2 - Propriedades mecânicas dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras
de sisal secas, espessura de 3(três) mm. Pós-cura por 48 horas a 60°C108
Tabela 4.3 - Temperatura do banho e dimensões das amostras de 3 mm de espessura antes e
depois da saturação no banho térmico120
Tabela 4.4 - Temperatura do banho e dimensões das amostras de 6 mm de espessura antes e
depois da saturação no banho térmico121
Tabela 4.5 - Temperatura do banho, volumes iniciais e finais, teor de umidade e tempo de
processo dos compósitos com 3 mm de espessura submetidos ao ensaio de sorção em água 121
Tabela 4.6 - Temperatura do banho, volumes iniciais e finais, teor de umidade e tempo de
processo dos compósitos com 6 mm de espessura submetidos ao ensaio de sorção em água 121
Tabela 4.7 - Teores de umidade e relação área/volume de cada amostra
Tabela 4.8 - Parâmetros estimados pelo modelo analítico, coeficiente de difusão, erro e
variância das amostras com 3 mm de espessura
Tabela 4.9 - Parâmetros estimados pelo modelo analítico, coeficiente de difusão, erro e
variância das amostras com 6 mm de espessura
Tabela 4.10 - Coeficiente de difusão de compósitos para várias temperaturas da água de
imersão

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Formação de um compósito (Fibras + Matriz)	.26
Figura 2.2 - Ilustração esquemática de constituintes do compósito	.27
Figura 2.3 - Tipos de reforços nos compósitos: a) fibras curtas e aleatórias; b) particulados	;; c)
laminados; d) partículas lamelares; e) fibras longas desalinhadas	.29
Figura 2.4 - Esquema da moldagem por compressão	.32
Figura 2.5 - Mecanismos de falhas em materiais compósitos	.34
Figura 2.6 – Classificação dos polímeros: a) cadeia linear, b) cadeia linear com ramificação	), c)
cadeia tridimensional ou reticulada.	.38
Figura 2.7 - Molécula do poliéster insaturado. O asterisco (*) denota pontos de instauração	.40
Figura 2.8 - Classificação das fibras naturais.	.42
Figura 2.9 - Representação esquemática da estrutura da fibra vegetal: S1 - parede secunda	ária
externa, S2 - parede secundária mediana e S3 parede secundária interna	.44
Figura 2.10 - Água livre e água ligada em matrizes poliméricas.	.45
Figura 2.11 - Efeito da água na interface fibra – matriz	.46
Figura 2.12 - Celulose e lignina da fibra de coco, tamareira, cânhamo e fibras de sisal	.47
Figura 2.13 - Estrutura química da celulose.	.48
Figura 2.14 - Planta do sisal - Agave sisalana.	. 50
Figura 2.15 - Diagrama esquemático dos níveis e critérios que afetam a seleção do compó	sito
reforçado com fibras naturais	. 53
Figura 2.16 - Efeito do comprimento da fibra na resistência à tração de vários compósito	os à
base de fibras naturais	. 59
Figura 2.17 - Resistência à tração x comprimento de fibras de sisal.	.61
Figura 2.18 - Resistência à tração do compósito híbrido banana/sisal – direção longitudinal	. 62
Figura 2.19 - Curva de sorção de água de compósitos de poliestireno reforçados com fibras	s de
sisal em função do tempo e do teor de fibra	.65
Figura 2.20 - Efeito das diferentes condições de envelhecimento sobre a resistência à tração	dos
compósitos de poliestireno reforçados com fibras de sisal em função do teor de fibras	.66
Figura 2.21 - Microscopia eletrônica de varredura para o compósito de polipropileno reforç	ado
com fibras de sisal após o envelhecimento hidrotérmico a 50°C	68

Figura 2.22 - Curva de absorção de água para compósitos de polipropileno reforçados com 30%
de fibras de sisal em diferentes temperaturas
Figura 2.23 - Curvas de tensão x deformação dos compósitos SF / PP nas condições tratados
secos e em água69
Figura 2.24 - Imagens da superfície de fratura dos compósitos tracionados de polipropilence
reforçados com (20%) de fibras de sisal submetidas ao tratamento de imersão em água em
diferentes tempos: (a) 0 h; e (b) 72 h70
Figura 2.25 - Efeito de absorção de umidade na resistência à flexão de compósitos poliéster
reforçados com fibras de kenaf71
Figura 3.1 - Fibras do sisal
Figura 3.2 - Placas laminadas do compósito no molde
Figura 3.3 - Balança eletrônica digital com tara automática
Figura 3.4 - Estufa de secagem com renovação/circulação de ar
Figura 3.5 - Termômetro infravermelho digital tipo pistola. Modelo TI – 890
Figura 3.6 - Termo-higrômetro digital
Figura 3.7 - Esquema da montagem da fibra para ensaio de tração
Figura 3.8 - Dimensões (mm) dos corpos de prova de tração
Figura 3.9 - Dimensões (mm) dos corpos de prova de impacto90
Figura 3.10 - a) Corpos de prova de tração, b) corpos de prova de impacto91
Figura 3.11 - Corpos de prova para absorção de umidade a) 3mm e b) 6mm91
Figura 3.12 - Amostras no interior do banho térmico durante ensaio de sorção de água92
Figura 3.13 - Configuração geométrica do problema físico93
Figura 4.1 - Perda de umidade das fibras de sisal em função do tempo durante a secagem a
60°C104
Figura 4.2 - Taxa de secagem das fibras de sisal durante a secagem a 60°C
Figura 4.3 - Temperatura superficial das fibras de sisal durante a secagem a 60°C105
Figura 4.4 - Aspecto das fibras de sisal a) antes e b) depois da secagem a 105°C 106
Figura 4.5 - Micrografia da fibra de sisal. a) aumento de 100X e b) aumento de 500X 107
Figura 4.6 - Resistência à tração dos compósitos secos com 3 mm de espessura em função do
teor de fibra de sisal
Figura 4.7 - Micrografia das amostras fraturadas no ensaio de tração (compósito seco)
espessura de 3 mm. Aumento de 100X (a) e (b)

Figura 4.8 - Módulo de elasticidade dos compósitos secos com 3 mm de espessura em função
do teor de fibra de sisal111
Figura 4.9 - Alongamento na ruptura dos compósitos secos com 3 (três) mm de espessura em
função do teor de fibra de sisal
Figura 4.10 - Resistência ao impacto dos compósitos secos com 3 (três) mm de espessura em
função do teor de fibra de sisal
Figura 4.11 - Resistência à tração de compósitos reforçados com 44,6% de fibras de Sisal:
compósito seco e saturado com água, em temperaturas de 25°C, 50°C e 70°C114
Figura 4.12 - Módulo de Young de compósitos reforçados com 44,6% de fibras de Sisal:
compósito seco e saturado com água, em temperaturas de 25°C, 50°C e 70°C115
Figura 4.13 - Alongamento na ruptura de compósitos reforçados com 44,6% de fibras de Sisal:
compósito seco e saturado com água, em temperaturas de 25°C, 50°C e 70°C116
Figura 4.14 - Resistência ao impacto de compósitos reforçados com 44,6% de fibras de Sisal:
compósito seco e saturado com água, em temperaturas de 25°C, 50°C e 70°C117
Figura 4.15 - (a) e (b) - Micrografia das amostras fraturadas no ensaio de tração (compósito
saturado a 70°C), espessura de 3 (três) mm. Aumento de 100X
Figura 4.16 - (a) e (b) - Micrografia das amostras fraturadas no ensaio de tração (compósito
saturado a 70°C), espessura de 6 (seis) mm. Aumento de 100X
Figura 4.17 - Corpos de provas submetidos aos banhos em água nas temperaturas de a) 25°C, b)
50°C e c) 70°C. Espessuras de 3 (três) e 6 (seis) mm
Figura 4.18 - Comparação entre teores de umidade experimentais para o compósito poliéster
reforçado com 44,6% de fibras de sisal, saturados a 25, 50 e 70°C e espessura de 3 (três) mm
Figura 4.19 - Comparação entre teores de umidade experimentais para o compósito poliéster
reforçado com 44,6% de fibras de sisal, saturados a 25, 50 e 70°C e espessura de 6 (seis) mm
Figura 4.20 - Comparação entre o resultado analítico e o experimental do teor de umidade
médio adimensional do compósito poliéster/sisal, temperatura de 25°C, espessura de 3 e 6 mm.
Figura 4.21 - Comparação entre o resultado analítico e o experimental do teor de umidade
médio adimensional, do compósito poliéster/sisal, temperatura de 50°C, espessura de 3 e 6 mm.

Figura 4.22 - Comparação entre o resultado analítico e o experimental do teor de umidade
médio adimensional, do compósito poliéster/sisal, temperatura de 70°C, espessura de 3 e 6 mm.
Figura 4.23 - Distribuição do teor de umidade no interior da matriz de poliéster insaturado no
plano ( $z = R_3/2$ ) à temperatura de 25°C em tempos variados. Espessura de 3 mm 129
Figura 4.24 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 44,6%
de fibras de sisal no plano ( $z = R_3/2$ ), à temperatura de 25°C em tempos variados. Espessura de
3 mm
Figura 4.25 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 44,6%
de fibras de sisal no plano ( $z = R_3/2$ ), à temperatura de 50°C em tempos variados. Espessura de
3 mm
Figura 4.26 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 44,6%
de fibras de sisal no plano ( $z = R_3/2$ ), à temperatura de 70°C em tempos variados. Espessura de
3 mm
Figura 4.27 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, plano (z = $R_3/2$ ), à
temperatura de 25°C em tempos variados. Espessura de 6 mm
Figura 4.28 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, plano (z = $R_3/2$ ), à
temperatura de 50°C em tempos variados. Espessura de 6 mm134
Figura 4.29 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, plano (z = $R_3/2$ ), à
temperatura de 70°C em tempos variados. Espessura de 6 mm
Figura 4.30 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito de poliéster insaturado
reforçado com fibras de sisal no plano y = $R_2/2$ , à temperatura de 25°C em tempos variados.
Espessura de 3 mm
Figura 4.31 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito de poliéster insaturado
reforçado com fibras de sisal no plano y = $R_2/2$ , à temperatura de 50°C em tempos variados.
Espessura de 3 mm
Figura 4.32 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito de poliéster insaturado
reforçado com fibras de sisal no plano y = $R_2/2$ , à temperatura de 70°C em tempos variados.
Espessura de 3 mm
Figura 4.33 - Distribuição do teor de umidade no interior da matriz de poliéster insaturado no
plano y = $R_2/2$ , à temperatura de 25°C em tempos variados. Espessura de 3 mm

Figura 4.34 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, plano y = $R_2/$	'2, à
temperatura de 25°C em tempos variados. Espessura de 6mm	140
Figura 4.35 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, plano y = $R_2/$	'2, à
temperatura de 50°C em tempos variados. Espessura de 6mm	141
Figura 4.36 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, plano y = $R_2/$	'2, à
temperatura de 70°C em tempos variados. Espessura de 6mm	142
Figura 4.37 - Evolução do coeficiente de difusão em função da temperatura da água de imer	são,
para os compósitos com espessura de 3 e 6 mm.	145

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs - Teor de água absorvido	[-]
ASTM - American Standards for Testing and Materials (Norma Americana para	
Teste de Materiais)	[-]
$\beta_n$ - Autovalores das equações transcendentais	[-]
Bi - Número de Biot de transferência de calor	[-]
D <sub>0</sub> - Coeficiente de difusão inicial	$[m^2/s]$
ERMQ - Erro médio quadrático	$[(kg/kg)^2]$
h - Coeficiente convectivo de massa	$[W/m^2 K]$
$\overline{\mathrm{M}}$ - Teor de umidade médio	[kg/kg]
M - Teor de umidade em base seca	[kg/kg]
M <sup>*</sup> - razão de umidade	[kg/kg]
$\overline{M}^*$ - razão de umidade médio	[kg/kg]
M <sub>o</sub> - Teor de umidade inicial em base seca	[kg/kg]
M <sub>e</sub> - Teor de umidade de equilíbrio em base seca	[kg/kg]
m - Massa	[kg]
MEV - Microscópio eletrônico de varredura	[-]
$\partial M/\partial t$ - Taxa de difusão	[kg/kg/s]
∂M/∂y - Gradiente de concentração medido normalmente a seção MEK - Peróxido Metil Etil Cetona	[kg/kg/m] [-]
Pf - Massa do tecido	[kgr]

Pl - Massa do laminado	[kgr]
R - Diagonal principal do paralelepípedo	[m]
2xR <sub>1</sub> - Dimensão do sólido em relação ao comprimento	[m]
2xR2 - Dimensão do sólido em relação à profundidade (largura)	[m]
2xR <sub>3</sub> - Dimensão do sólido em relação à altura (espessura)	[m]
S - Termo fonte	[-]
Tf - Teor de fibras	[-]
t - Tempo	[s]
V - Volume	[m <sup>3</sup> ]
x, y, z - Coordenadas cartesianas	[m]
$\Gamma^{\Phi}$ - Propriedade do material	[-]
$\nabla$ - Gradiente	[-]
$\rho$ - Densidade do sólido seco	[kg/m <sup>3</sup> ]
σ - Tensão	[MPa]

# SUMÁRIO

CAPÍTULO I	22
INTRODUÇÃO	22
CAPÍTULO II	26
REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1 Compósitos	26
2.1.1 Fundamentos Gerais	26
2.1.2 Processos de fabricação de compósitos	30
2.1.3 Os constituintes do compósito	35
2.1.3.1 Reforço	35
2.1.3.2 Matriz polimérica	37
2.2 Fibras vegetais	42
2.2.1 Características gerais	42
2.2.2 Componentes das fibras vegetais	46
2.2.3 Influência da interface, orientação, comprimento e teor de fibras nas propried	lades
mecânicas dos compósitos	48
2.2.4 Fibras de sisal	50
2.3 Materiais compósitos reforçados com fibras naturais	52
2.3.1 Fundamentos	52
2.3.2 Avaliação de propriedades mecânicas	54
2.3.3 Sorção de água de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais	63
2.3.4 Modelos de difusão	78
2.3.4.1 Modelo de Fick	79
2.3.4.2 Modelo de Jacob's-Jones	80
2.3.4.3 Modelo com difusividade variável	81

2.3.4.4 Modelo de Langmuir	
CAPÍTULO III	
MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 Metodologia experimental	
3.1.1 Materiais	
3.1.2 Testes experimentais	
3.1.2.1 Secagem das fibras	
3.1.2.2 Ensaios mecânicos dos compósitos	
3.1.2.3 Ensaios de sorção de água dos compósitos	91
3.2 Metodologia teórica	
3.2.1 Modelo matemático	93
3.2.2 Estimativa do coeficiente de difusão de massa	103
CAPÍTULO IV	104
RESULTADOS E DISCUSSÕES	104
4.1 Experimentais	
4.1.1 Fibras de sisal	
4.1.1.1 Secagem das fibras	
4.1.1.2 Morfologia das fibras de sisal	
4.1.2 Compósitos	
4.1.2.1 Propriedades mecânicas	
4.1.2.2 Aumento de volume dos compósitos	
4.1.2.3 Ensaios de sorção de água	
4.2 Resultados da solução analítica	
4.2.1 Compósito	
4.2.1.1 Cinética de sorção e distribuição da umidade	
4.2.1.2 Estimativa do coeficiente de difusão de massa	144

CAPÍTULO V	. 148
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	. 148
5.1 Conclusões	. 148
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	. 150
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 151
APÊNDICES	. 170
Apêndice 1 - Regra das misturas para o compósito	.171

### **CAPITULO I**

### INTRODUÇÃO

Um compósito consiste em dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material de engenharia útil, com algumas propriedades não encontradas nos materiais isoladamente (ASTM D3878 - 2015), o que possibilita diversas aplicações nas indústrias naval, aeronáutica, automobilística, etc. Os compósitos são cada vez mais utilizados como substitutos aos materiais convencionais, como metais, cerâmicas e polímeros.

As fibras sintéticas são muito utilizadas como reforço para os compósitos de matriz polimérica. Contudo problemas relacionados ao custo e a busca por materiais que não ofereçam riscos ambientais são desafios a serem superados. O estudo de outras fibras de alta resistência, baixo custo e menos poluentes torna-se imprescindível para atender as atuais necessidades tecnológicas.

As fibras vegetais eram utilizadas na fabricação de cordas, fios, carpetes e outros produtos decorativos. Devido ao potencial para substituir produtos derivados do petróleo e o crescente apelo ecológico, as fibras naturais voltaram ao cenário com muita intensidade na produção de compósitos poliméricos, pois são provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis, leves, fortes, relativamente duráveis, de fácil secagem e de baixo custo (CAVALCANTI, 2000).

Compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, também chamados de *Green composites*, são materiais ecológicos e economicamente viáveis, que minimizam a geração de poluição. Referem-se à combinação de fibras totalmente degradáveis, materiais celulósicos e resinas naturais. Nas últimas décadas, a dependência excessiva por produtos petrolíferos (polímeros sintéticos, resinas, etc.) tem propiciado pesquisas com materiais poliméricos reforçados com fibras vegetais como alternativa às fibras sintéticas.

Fibras vegetais em comparação com fibras de vidro, são muito eficientes na absorção de som, tem baixo custo, são leves, não estilhaçam em caso de acidentes, são biodegradáveis e podem ser obtidas utilizando-se 80% menos de energia que as fibras de vidro (SILVA, 2010; TRINDADE *et al.*, 2005). 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 (ISHIZAKI *et al.*, 2006; D'ALMEIDA *et al.*, 2006).

As principais desvantagens das fibras vegetais usadas como reforço polimérico são: elevada absorção de umidade, baixa estabilidade térmica e propriedades mecânicas inferiores às das fibras sintéticas. A máxima temperatura de aplicação das fibras vegetais é relativamente baixa, em torno de 200°C, o que faz com que as propriedades mecânicas das fibras fiquem abaixo de suas propriedades à temperatura ambiente. Para os compósitos com resinas termorrígidas essa característica não é limitante, uma vez que a cura das resinas ocorre, geralmente, em temperaturas inferiores a 200°C, (SILVA, 2003).

A natureza hidrofílica das fibras vegetais, que faz com que elas inchem quando absorvem água, promove o aumento das tensões internas do compósito resultando na sua fragilização. Por isso, torna-se importante o estudo do comportamento dos compósitos quando presentes em ambientes úmidos e, principalmente, aquecidos em temperaturas superiores à ambiente.

Outra questão importante, em se tratando de fibras vegetais utilizadas como reforço de matriz polimérica, é o efeito que a secagem tem sobre as fibras. Nos trabalhos encontrados na literatura, a secagem é feita apenas dispondo-se as mesmas em estufa, mas sem acompanhamento da temperatura da fibra ao longo do tempo no interior da estufa. Significativas alterações na temperatura das fibras geram tensões termomecânicas que, dependendo de sua intensidade, podem provocar o enfraquecimento da fibra, contribuindo para a perda de aderência entre fibra e matriz. Desse modo, torna-se imprescindível analisar o efeito que a temperatura de secagem tem sobre as fibras.

Entre as fibras vegetais que podem ser utilizadas como reforço polimérico encontra-se a fibra de sisal, utilizada como reforço nesse trabalho de pesquisa. Essas fibras apresentam propriedades mecânicas que indicam boas aplicações em compósitos poliméricos. Além do Brasil ser o seu maior produtor mundial (EMBRAPA), pode-se ressaltar ainda que atualmente o

preço médio da fibra do sisal, por exemplo, é 1,5% do preço da fibra de carbono e 10% do preço da fibra de vidro, o que torna o seu uso economicamente viável.

A utilização das fibras de sisal como reforço polimérico tem uma importância não somente tecnológica, mas também socioeconômico, pelo fato das mesmas serem usadas por diversas comunidades para o artesanato e para confecção de cordas. Isto contribui para o desenvolvimento regional, valorizando o cultivo das fibras e garantindo uma maior demanda para as mesmas, bem como evitando o êxodo rural.

Muito embora se encontrem inúmeros trabalhos de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais e de estudos relacionados com a absorção de água, vale ressaltar que o estudo da absorção de água tem se limitado ao âmbito experimental. Em se tratando da transferência de massa, esses trabalhos consideram a difusão através do compósito como sendo unidimensional transiente para determinação do coeficiente de difusão, distribuição de umidade no interior do sólido e teor de umidade médio ao longo do processo. Poucos trabalhos abordam uma metodologia tridimensional para simular o processo de absorção de água.

O presente trabalho visa complementar as pesquisas sobre absorção de água, através de uma análise analítica do processo da difusão, considerando-a através do compósito como sendo tridimensional transiente, baseando-se no modelo de Fick, além de analisar a influência que o efeito termo-hídrico tem sobre a deterioração e as propriedades mecânicas do compósito sisal/poliéster. Como estudo de caso, avaliou-se compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de sisal. A metodologia tridimensional torna-se mais realista, uma vez que representa de maneira mais adequada o que acontece com o compósito, sólido com forma de paralelepípedo, quando exposto em ambientes úmidos. Esta abordagem aumenta consideravelmente a confiabilidade dos resultados obtidos.

Diante do exposto, visando contribuir na área de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, esta pesquisa tem como objetivo geral estudar teórica e experimentalmente a sorção de água e propriedades mecânicas de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de sisal em diferentes temperaturas. Como objetivos específicos, pode-se citar:

- a) Realizar um estudo da secagem das fibras de sisal nas temperaturas de 60, 80, 105°C e avaliar seus efeitos sobre a qualidade da mesma, visando seu uso como reforço em compósitos poliméricos;
- b) Desenvolver compósitos à base de poliéster insaturado com espessuras de 3 e 6 mm, reforçados com diferentes teores de fibras de sisal (20; 25,5; 37; 44,6 e 50%) e estudar suas propriedades mecânicas (tração e impacto);
- c) Analisar a resistência mecânica à tração, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura, e resistência ao impacto dos compósitos em função dos teores de fibra, teor de umidade, espessura da amostra e da temperatura do banho de água;
- d) Apresentar um estudo da sorção de água (analítica e experimental) em compósitos com teor de fibras que apresentaram melhor desempenho mecânico, observando o efeito do tempo de imersão e da temperatura da água (25, 50 e 70°C), em compósitos com diferentes espessuras;
- e) Apresentar uma modelagem matemática tridimensional transiente e sua solução analítica para predizer a sorção de água, em compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de sisal, em diferentes espessuras e temperaturas da água;
- f) Comparar os resultados experimentais e analíticos do teor de umidade médio durante a sorção de água com diferentes espessuras e temperaturas para validar a metodologia e estimar o coeficiente de difusão de massa em diferentes condições operacionais.

### **CAPITULO II**

### **REVISÃO DA LITERATURA**

### 2.1 Compósitos

#### 2.1.1 Fundamentos Gerais

Os materiais, dependendo de suas características, química e estrutura atômica, podem ser divididos em quatro categorias: metais, cerâmicos, polímeros e compósitos. Um compósito consiste na combinação física de dois ou mais materiais com características individuais distintas. Compõe-se de uma fase chamada de matriz, e outra chamada de reforço, (Figura 2.1). Segundo Callister Jr (2012) compósito é qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades.



Figura 2.1 - Formação de um compósito (Fibras + Matriz). Fonte: Autoria própria

Os compósitos têm sido utilizados há muito tempo, por exemplo, como concreto armado e paredes com reforço de feixes de palha, com a finalidade de aumentar a integridade estrutural. Porém só na década de 1960 esses materiais começaram a se tornar mais comuns com a introdução de materiais compósitos à base de polímeros. Desde então, materiais compósitos passaram a serem projetados e fabricados para várias aplicações como, componentes automotivos, artigos esportivos, peças para aeronaves, etc.

Os constituintes de um compósito mantêm a sua identidade de tal modo que eles podem ser fisicamente identificados e exibem uma interface entre um e outro. Este conceito está graficamente apresentado na Figura 2.2. O constituinte que dá forma ao compósito é a matriz, cuja função é proteger o reforço. O outro constituinte que é um componente estrutural, o reforço, determina a estrutura interna do compósito. A região entre os constituintes do compósito é chamada de interface. A interface é onde as tensões mecânicas são transferidas entre a matriz e o reforço (MITCHELL, 2004). As propriedades da interface desempenham um papel muito importante na determinação das propriedades finais do compósito.



Figura 2.2 - Ilustração esquemática de constituintes do compósito. Fonte: Autoria própria

As propriedades finais dos compósitos dependem de como os componentes individuais estão interagindo entre si, ou seja, dependem da interface entre as fases constituintes do compósito. Dessa forma, além das propriedades individuais de cada componente do compósito, a interface deve ser a melhor possível para otimizar a combinação das propriedades envolvidas.

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos são controladas, principalmente, pelas propriedades de seus constituintes, quantidade de reforço, grau de dispersão, geometria do reforço, razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro), e orientação do reforço. Estas propriedades controlam a homogeneidade do produto. As características de anisotropia de um compósito fibroso 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 do reforço. Na direção transversal ao alinhamento, o reforço é virtualmente inexistente e, portanto, o material falha em tensões muito baixas (KAW, 2006).

Os materiais compósitos são convencionalmente classificados de acordo com a natureza físico-química 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., 2012).

A fase denominada de reforço, também pode ser composta de materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos, podendo ser de formato particulado ou fibroso. Os componentes do reforço podem ser aleatoriamente arranjados ou organizados em algum tipo de padrão. Industrialmente, as fibras mais tradicionais são as sintéticas, onde se destaca a fibra de vidro por suas propriedades químicas, mecânicas e térmicas, e pela sua viabilidade econômica em relação às outras fibras artificiais (MOUZAKIS *et al.*, 2008; SOUTIS, 2005).

O reforço proporciona resistência e rigidez ao compósito, enquanto a matriz protege o reforço contra ataques ambientais, além de transferir as cargas aplicadas ao reforço. As fibras usadas como reforço são encontradas em diferentes formas. Cada configuração resulta em propriedades diferentes. As propriedades dependem fortemente da forma como as fibras são dispostas nos compósitos. O reforço presente no compósito pode ser contínuo ou descontínuo

(fibras curtas), particulado, alinhado ou com distribuição aleatória, podendo ser obtidos em uma variedade de formas e direções, (Figura 2.3).



Figura 2.3 – Tipos de reforços nos compósitos: a) fibras curtas e aleatórias; b) particulados; c) laminados; d) partículas lamelares; e) fibras longas desalinhadas. Fonte: MITCHELL (2004)

Todas as combinações da Figura 2.3, podem ser utilizadas em um compósito, contudo quando a fibra suporta a carga, a sua resistência é maior ao longo do eixo da fibra. Dependendo do tipo de aplicação (estrutural ou não estrutural) e método de fabricação, a forma como a fibra será disposta na matriz é selecionada. Para aplicações estruturais, fibras contínuas ou fibras longas são recomendadas, enquanto que para aplicações não estruturais, fibras curtas são recomendadas (MALLICK, 2007).

Os materiais compósitos estão sendo empregados cada vez mais em substituição aos materiais tradicionais, cujas características individuais não atendem às crescentes exigências de melhor desempenho, segurança, economia e durabilidade. Outra característica marcante dos compósitos é sua versatilidade quanto ao largo espectro de propriedades físicas, químicas e

mecânicas que podem ser obtidas pela combinação de diferentes tipos de matriz e pelas várias opções de reforço (SMITH *et al.*, 1996; IDICULA *et al.*, 2006).

#### 2.1.2 Processos de fabricação de compósitos

Um dos principais pontos no sucesso do processamento de um material é o custo e a confiabilidade da técnica de processamento empregada. Geralmente após o processamento, os materiais metálicos necessitam de desbaste na usinagem para adequação de geometria, no caso dos compósitos, o processamento é feito de tal forma que no final do processo tem-se um sólido com uma geometria já em condições de uso, assim, a necessidade de usinagem pósprocesso é mínima, o que também diminui custos de fabricação. Devido a maior facilidade na confecção dos compósitos poliméricos, seu custo no final do processo é bem menor que os compósitos de matriz metálica ou cerâmica.

Dentre os processos de manufatura de compósitos a base de resina termofixa, destacamse (LEVY NETO e PARDINI, 2006):

#### a) Moldagem manual (*hand lay-up*)

O processo caracteriza-se pela simplicidade de procedimentos para a manufatura de compósitos. Este processo é realizado pela disposição do reforço em orientações predeterminadas sobre o molde. O processo se inicia pelo tratamento da superfície do molde, com aplicação de um produto desmoldante, para remoção da peça após o processo de cura. A cada camada de reforço é efetuada a impregnação com a resina pré-formulada com o catalizador. A espessura do compósito moldado é obtida pelo número de camadas sobrepostas. A cura se processa a temperatura ambiente ou em estufa, dependendo do tipo de resina utilizada ou da necessidade de cura.

b) Moldagem por aspersão (*spray-up*)

Compreende a utilização de um dispositivo que realiza a aspersão de uma mistura de fibras curtas e resina, envolvendo toda a superfície do molde onde se deseja a manufatura do compósito. A quantidade de material aspergida sobre o molde fornece a espessura do componente.

### c) Moldagem a vácuo (*vacuum bag*)

O processo de moldagem de compósitos a vácuo é um melhoramento dos processos de moldagem manual e por aspersão. Neste processo, a qualidade do componente melhora, devido a uma maior eficiência na retirada de bolhas de ar que porventura possam comprometer as propriedades mecânicas do componente.

A *Vaccum bag* pode ser usada para retirada do excesso de resina da moldagem manual. O processo é usado mais convencionalmente na fabricação de laminados de alta qualidade para a indústria aeroespacial utilizando materiais pré-preg (RUDD *et al.*, 1997).

### d) Moldagem em autoclave

Nesta técnica, o pré-impregnado é transformado em compósitos por meio de empilhamento e compactação das lâminas que o formam. Essa compactação pode ser realizada tanto em prensas quanto em autoclaves, equipamentos que usam um meio gasoso como meio físico de compactação. A moldagem de compósitos em prensa apresenta limitações quanto ao tamanho do molde que a prensa comporta. Em autoclaves a pressurização é realizada por meio de gás inerte, o que eleva o custo de produção.

### e) Moldagem por compressão

Neste processo utiliza-se molde constituído de duas partes, ou seja, macho-fêmea na fabricação de compósitos. Os compósitos moldados por compressão podem ser obtidos pela

moldagem da pré-misturas de reforço e matriz apropriadamente formuladas. O processo tem início pela disposição do reforço com a orientação apropriada no molde, previamente tratado com produto desmoldante. O fechamento do molde se processa pelo abaixamento da parte superior da prensa resultando na consolidação do material pela pressão aplicada.

O material no molde é submetido a calor (quando necessário) e pressão simultaneamente, usando uma prensa hidráulica com aquecimento. Quantidade suficiente de material deve ser colocada de modo que a cavidade fique cheia. À medida que o molde fecha, sob pressão, o material é comprimido entre as duas metades, e o material em excesso flui para fora do molde como um filme fino (RATNA, 2009). O molde é resfriado e o produto removido, conforme esquema da Figura 2.4.



Figura 2.4 – Esquema da moldagem por compressão. Fonte: RATNA (2009)

#### f) Enrolamento de filamento (*filament winding*)

Nesse processo, os cabos de filamento são apropriadamente impregnados pelo polímero e submetidos à bobinagem sobre um mandril rotatório. A cura pode se processar à temperatura ambiente, mas, em muitos casos um estágio de pós cura a temperatura elevada é necessário, dependendo da formulação utilizada. O processo de bobinagem exige investimento inicial alto em equipamento e ferramental, mas os materiais usados na manufatura e a mão-de-obra tem pouco impacto no custo final do componente a ser obtido. É muito utilizado na fabricação de peças cilíndricas que serão submetidas a pressões internas.

#### g) Pultrusão

O processo de pultrusão inicia-se pela impregnação do reforço, em forma de fibras contínuas, com a resina que está previamente formulada. O parâmetro mais importante é a adequação do tempo de gel da resina que deve ser controlado para evitar a cura prematura do material ao adentrar no molde. Após a impregnação, o conjunto fibra/matriz polimérica, é introduzido no molde que vai conferir uma geometria definida. Estufas são normalmente utilizadas, para assegurar uma perfeita cura e aumentar a velocidade do processo. O reforço é unidirecional, longo e orientado na direção do fluxo.

Este processo é usado com uma variedade de resina e tipos de fibras, para produzir seções prismáticas contínuas, como perfis e vigas. Seções pultrudadas oferecem vantagens como, alta resistência e rigidez, bem como apresentam um alto grau de automatização. A principal desvantagem é a geometria limitada (RUDD *et al.*, 1997).

### h) RTM (Resin Transfer Molding)

A técnica de RTM tem início pelo posicionamento do reforço, ou pré-forma, com formato e orientação definidos no interior do molde. O molde contendo a pré-forma e o ar úmido é fechado e a resina injetada na cavidade do molde até que o reforço seja completamente impregnado. Após a cura da resina, o molde é aberto e o compósito é removido do molde. O compósito pode ainda exigir operações de acabamento e/ou passar por um processo de póscura. O molde para RTM deve ter pelo menos um orifício de entrada para injeção de resina e um de saída para permitir a escape de ar do interior do molde durante a injeção da resina (OLIVEIRA, 2014).

Para obter uma boa moldagem por RTM, é necessário conhecer e controlar diferentes parâmetros de processo, tais como a viscosidade, pressão de injeção, fração volumétrica das fibras, temperatura e a permeabilidade do meio. A pressão de injeção e o gradiente de temperatura são os principais fatores, de modo que as suas otimizações são desejáveis para o preenchimento correto do molde, bem como para se obter uma alta produtividade. O RTM é

usado por muitos setores industriais, tais como, automotivo, aeroespacial, civil e equipamentos esportivos (OLIVEIRA, 2014).

Além do conhecimento dos processos de fabricação para materiais compósitos, também é necessário uma compreensão mais plena acerca do comportamento dos compósitos reforçados com fibras quando em atuação. Torna-se essencial o conhecimento do efeito que o carregamento mecânico tem sobre os compósitos, como por exemplo, que tipos de falhas poderiam ocorrer quando solicitados mecanicamente. Dependendo do tipo de falha presente, algumas ações podem ser realizadas para otimizar as propriedades mecânicas, como por exemplo, tratamentos superficiais na superfície da fibra para melhorar a adesão entre fibra e matriz.

A Figura 2.5, ilustra os vários mecanismos de falha em compósitos reforçados por fibras.



Figura 2.5 – Mecanismos de falhas em materiais compósitos. Fonte: ANDERSON (2005)

Os carregamentos mecânicos podem produzir os seguintes tipos de falhas em compósitos reforçados por fibras: arrancamento de fibras dentro da matriz após a propagação da trinca (pull

out), ponte de fibras (onde as superfícies de uma trinca são interligadas por fibras), descolamento das fibras na matriz (provocado, por exemplo, pela absorção de umidade que promove queda na adesão da fibra na matriz), ruptura das fibras e o trincamento da matriz. Esses mecanismos de falhas podem estar atuando simultaneamente durante o processo de fratura de um compósito.

A fratura de um compósito reforçado com fibras é muitas vezes controlada por numerosas microfissuras distribuídas ao longo do material, em vez de uma única fenda microscópica. Uma vantagem dos materiais compósitos é que raramente a fratura ocorre catastroficamente, mas tende a ser progressiva, com danos subcríticos dispersos através do material (ANDERSON, 2005).

### 2.1.3 Os constituintes do compósito

### 2.1.3.1 Reforço

São denominados reforços aqueles constituintes que, de uma maneira ou de outra, aumentam determinadas propriedades do compósito em relação à matriz polimérica. Podem ser considerados reforços desde simples cargas minerais, muitas vezes incorporadas aos polímeros com o intuito de reduzir custos, até fibras de alta resistência, elastômeros e fibras. 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 entre comprimento e diâmetro, incrementam acentuadamente a maior parte das propriedades mecânicas na direção longitudinal ao reforço (SHACKELFORD, 2005; CALLISTER JR., 2012).

Os reforços podem ser classificados:

a) Quanto à sua natureza.

• Resistentes à abrasão, para suportar maior desgaste;

- Resistente à ruptura, para proporcionar elevada resistência à tração, à flexão e ao cisalhamento;
- Rígidos, para incrementarem o módulo de elasticidade;
- Flexíveis para aumentarem a resistência ao impacto;
- Resistentes termicamente para aumentar a estabilidade térmica.

b) Quanto à disposição do reforço.

- Particulados;
- Fibrosos;
- Laminados.

As características do reforço que têm maior influência sobre as propriedades dos compósitos são: constituição química, fração volumétrica, 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 serem divididos entre as duas fases (PETERS, 1998; CAVALCANTI, 2006).

Alguns fatores contribuem para o desempenho mecânico de um compósito, um deles é a orientação da fibra. Existem várias maneiras que as fibras podem ser orientadas no interior da matriz, contudo quando o reforço é unidirecional, ou seja, quando as fibras estão orientadas na direção de aplicação da carga, o compósito oferece uma resistência mecânica máxima ao longo do eixo de orientação, mas resulta em compósitos anisotrópicos. Reforço com orientação aleatória das fibras cria um compósito isotrópico, em que as propriedades são as mesmas em todas as direções, mas o valor das propriedades mecânicas são frequentemente menores quando comparados com as fibras alinhadas. Dessa forma, dependendo da condição de uso a que o compósito será submetido, escolhe-se a melhor orientação das fibras.

A quantidade do reforço é uma das principais variáveis a ser considerada no desenvolvimento do compósito. O desempenho final do compósito é função, dentre outros requisitos, do comprimento, razão de aspecto e dispersão do reforço na matriz polimérica e do grau de cristalinidade da matriz polimérica. 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).

Compósitos poliméricos reforçados com fibras são uma excelente maneira de se combinar as propriedades mecânicas dos materiais base para atender a uma determinada finalidade tecnológica. Em se tratando do uso de fibras vegetais como reforço em compósitos poliméricos, como já mencionado, o interesse é reduzir a dependência excessiva de produtos petrolíferos, como por exemplo, as fibras sintéticas, além de atender a importante relação custo benefício, tão necessária para o desenvolvimento da indústria.

# 2.1.3.2 Matriz polimérica

### a) Fundamentos gerais

A matriz polimérica envolve o reforço, protege as fibras contra ataques químicos e ambientais que circundam o compósito, protege a superfície das fibras contra a abrasão mecânica e transfere a carga para o reforço quando o compósito é solicitado mecanicamente. Dessa forma, a escolha adequada de uma matriz depende da aplicação a que a mesma será utilizada.

As resinas que são usadas como matrizes em compósitos reforçados com fibras podem ser classificadas em dois tipos: termorrígidas e termoplásticas, de acordo com a influência da temperatura nas suas características. Termoplásticos, como os metais, amolecem com o aquecimento e eventualmente fundem, endurecendo novamente com o resfriamento. Nylon e polipropileno são exemplos típicos de resinas termoplásticas. Materiais termorrígidos (ou termofixos) são formados por uma reação química onde a resina e endurecedor ou resina e catalisador são misturados e então sofrem uma reação química não reversível para formar um produto duro e infusível (PILATO e MICHNO, 1994). A baixa estabilidade térmica dos termoplásticos em ambientes com altas temperaturas tem limitado sua utilização como matriz polimérica.

As resinas termoplásticas possuem ligações secundárias, mais fracas, como as forças de van der Waals e pontes de hidrogênio, mas com aplicação de calor e pressão as ligações intermoleculares das resinas termoplásticas podem ser quebradas e as moléculas se reorganizarem ocupando novas posições. Assim, as resinas termoplásticas podem ser aquecidas, fundidas e remoldadas muitas vezes. Nas resinas termofíxas, as moléculas são quimicamente unidas por ligações cruzadas formando uma rígida estrutura tridimensional. Essas ligações são formadas durante a reação de polimerização (reação de cura), as resinas termofíxas não podem ser fundidas e remoldadas por aplicação de calor e pressão (MALLICK, 2007).

As três principais formas nas quais as moléculas de polímeros podem ser obtidas são a linear, ramificada e a reticulada (LUCAS *et al.*, 2001). As cadeias lineares ou ramificadas encontram-se nos termoplásticos, e a cadeia tridimensional ou reticulada encontra-se nos termorrígidos com ligações cruzadas que após a estrutura encontrar-se no estado sólido não consegue mais voltar à forma original. A Figura 2.6 apresenta a classificação dos polímeros quanto à forma molecular fixada pelas ligações químicas.



Figura 2.6 - Classificação dos polímeros: a) cadeia linear, b) cadeia linear com ramificação, c) cadeia tridimensional ou reticulada. Fonte: LUCAS *et al.* (2001).

Entre as principais vantagens dos termoplásticos está a sua alta resistência ao impacto e alongamento na ruptura. Em se tratando dos termofixos, suas principais vantagens consistem na estabilidade térmica, resistência mecânica e resistência química (MALLICK, 2007). Algumas características das matrizes nos compósitos poliméricos merecem atenção redobrada do usuário, como por exemplo, as propriedades mecânicas dos polímeros são fortemente afetadas pela temperatura e pela taxa de aplicação da carga. Próximo à temperatura de transição vítrea o

material muda de um comportamento rígido para um comportamento flexível; por outro lado o efeito do carregamento nas propriedades mecânicas dos polímeros é o oposto da temperatura. Em altas taxas de carregamento, o polímero apresenta-se como rígido, devido ao curto tempo para que as cadeias possam se deformar. Em baixas taxas de carregamento, o polímero comporta-se de maneira dúctil com maiores valores de tenacidade.

A resina mais comumente utilizada nas matrizes de compósitos poliméricos é a resina termofixa, e entre as resinas termofixas destacam-se as resinas epóxi, poliéster, vinylester e as fenólicas. As resinas epóxi, apesar de apresentarem excelentes propriedades mecânicas, são penalizadas por custos mais elevados. O processo de cura destas resinas é 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, ocorre o surgimento de 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. As resinas poliéster são usadas em compósitos de uso geral, tem baixo custo e oferecem excelente resistência a corrosão.

Depois de curadas, as resinas poliéster 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 poliéster é um processo exotérmico e exige um sistema de cura a base de peróxido orgânico como catalisador (CAVALCANTI, 2006).

### b) Resina poliéster

Dentre as matrizes poliméricas utilizadas para a produção de compósitos, a matriz de poliéster tem se destacado devido às suas propriedades mecânicas, baixa viscosidade, alta molhabilidade e baixo custo. O poliéster pode ser saturado ou insaturado, termoplástico ou termofixo. O poliéster insaturado é amplamente produzido industrialmente e possui muitas vantagens comparadas às outras resinas termofixas, incluindo capacidade de cura a temperatura ambiente, boas propriedades mecânicas e transparência. Poliésteres insaturados, por exemplo, são extremamente versáteis em suas propriedades e aplicações, além de ser um popular termofixo usado como matriz polimérica em compósitos (AZIZ *et al.*, 2005, COSTA, 2012).

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 termofixos são preparados pela reação de anidrido maleico e etileno ou propileno glicol. Ácidos saturados como o isofitálico ou o ortoftálico, também são adicionados para modificar a estrutura química entre as ligações cruzadas. O líquido resultante é dissolvido em um diluente como o estireno que atua como um agente de ligações cruzadas (MALLICK, 2007).

O poliéster insaturado é composto geralmente de três componentes básicos: ácidos saturados, diácidos insaturados e glicóis. O poliéster de uso geral consiste de ácido ou anidrido ftálico ou anidrido maléico, propileno glicol e um monômero vinílico, comumente o estireno. 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; o glicol 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. A Figura 2.7 apresenta os componentes de um poliéster insaturado.



Figura 2.7 – Molécula do poliéster insaturado. O asterisco (\*) denota pontos de instauração. Fonte: MALLICK (2007).

A reação de cura de uma resina poliéster é iniciada quando se adiciona pequenas quantidades de catalizador. O catalizador decompõe-se rapidamente em radicais livres que reagem com a molécula de estireno quebrando as ligações duplas do carbono. O material resultante é uma resina poliéster sólida (MALLICK, 2007). A resistência química de um poliéster está ligada principalmente aos ácidos, quantidade de grupos ésteres formados e densidade das ligações cruzadas. O tipo de ácido utilizado (ortoftálico, isoftálico e teraftálico) influencia as propriedades finais da resina, assim como, a proporção do ácido influencia a reatividade da resina. Ressalta-se também o tratamento pós-cura das resinas, pois tratamentos desse tipo geralmente são necessários pelo fato do polímero no momento da cura não ter reticulado completamente. Dessa forma, com esse tratamento pode-se ter um aumento na resistência, bem como no módulo de elasticidade da matriz.

Fornecimentos de calor são necessários para iniciar e manter a reação química que transforma o polímero de parcialmente curado para completamente curado (MALLICK, 2007). A cura de uma resina depende de fatores como: temperatura, química da resina, catalisador e a presença de inibidores e aceleradores. Outro ponto importante em se tratando das resinas é a formação de vazios, a principal causa de formação de vazios em compósitos é a inabilidade da resina de deslocar o ar da superfície das fibras durante o revestimento com a resina líquida, bem como, a eliminação do solvente presente na resina, os vazios também podem ser causados pela entrada de bolhas de ar na resina. O ar pode ser removido pela aplicação do vácuo durante a moldagem. A presença de vazios aumenta a quantidade de absorção de umidade dos compósitos em ambientes úmidos, o que reduz as propriedades mecânicas dos mesmos, bem como aumentam as dimensões do compósito.

As propriedades mais importantes dos poliésteres insaturados incluem facilidades de manipulação, cura rápida sem liberação de substâncias voláteis e tóxicas, cores claras, estabilidade dimensional e, geralmente, um bom balanço de propriedades mecânicas (Tabela 2.1), elétricas e químicas.

Tabela 2.1 - Propriedades físicas e mecânicas de típicos poliésteres insaturados comerciais

Resina	Densidade	Resistência à	Módulo Young	Alongamento
	$(g/cm^3)$	Tração (MPa)	(GPa)	(%)
 Poliéster	1,1 – 1,4	35 -95	1,6-4,1	2,0
	1,1 = 1,4	55-95	1,0 - 4,1	2,0

Fonte: MAZUMDAR, (2002).

As principais aplicações de resinas poliéster reforçadas por fibras são: armações de barcos (remos e objetos recreativos); meios de transportes (carcaça, cabinas de caminhões, etc); bens de consumo (diversos artigos de bagagens, vara de pesca, cadeiras, carcaças de eletrodomésticos, etc.) e materiais de construção como calhas entre outros (CAVALCANTI, 2006; CARVALHO, 1998).

# 2.2 Fibras vegetais

# 2.2.1 Características gerais

As fibras naturais, de acordo com a sua natureza, e dependendo da parte e do tipo de vegetal da qual foi extraída, podem ser classificadas conforme a Figura 2.8.



Figura 2.8 - Classificação das fibras naturais. Fonte: Autoria própria

As fibras naturais são do tipo orgânica ou inorgânica. As fibras orgânicas são divididas em vegetais e animais. As fibras inorgânicas se referem às fibras minerais. As fibras minerais têm a sua origem em rochas com estrutura fibrosa e são constituídas, essencialmente, por silicatos, exemplo de fibra de origem mineral é o amianto.

As fibras vegetais apresentam vantagens em comparação às fibras sintéticas, por serem renováveis, recicláveis, de baixo custo, biodegradáveis e neutras em relação à emissão de CO<sub>2</sub>. Já entre as desvantagens e limitações pode-se citar: acentuada variabilidade nas propriedades mecânicas e baixa estabilidade dimensional; alta sensibilidade a efeitos ambientais, tais como variações de temperatura e umidade; as fibras vegetais sofrem significativa influência referente ao solo, época da colheita, ao processamento após a colheita, localização relativa no corpo da planta e temperaturas de processamento (LEVY NETO e PARDINI, 2006).

As fibras vegetais, por serem compostas principalmente de celulose, são também chamadas de fibras celulósicas ou lignocelulósicas. O principal componente das microfibrilas é a celulose. As microfibrilas de celulose estão interligadas por uma rede de moléculas de hemicelulose. A hemicelulose é constituída por polissacáridos altamente ramificados incluindo a glicose, galactose e xilose. A hemicelulose contém diferentes tipos de unidades de açúcar. A rede celulose-hemicelulose é permeada por pectinas. Outro importante constituinte das paredes é a lignina, substância hidrofóbica impregnada principalmente nas camadas próximas à superfície, e que tem função de sustentação (FAGURY, 2005). A lignina é amorfa, de estrutura altamente complexa e principalmente aromática. Por causa da sua rigidez, a lignina atua como uma barreira protetora para a celulose. Durante a síntese da parede celular das plantas, a lignina preenche os espaços entre as fibras de polissacarídeos, de modo a proteger as paredes das células de danos químicos e físicos (HODZIC e SHANKS, 2014).

A estrutura química básica da celulose em todas as fibras vegetais é semelhante, mas apresentam diferentes graus de polimerização, visto que geometria das células de cada tipo de celulose varia com as fibras. Esses fatores contribuem para as diversas propriedades das fibras vegetais (HO *et al.*, 2012).

As fibras vegetais apresentam comprimento bem maior que a largura; e estes comprimentos são variados. Comercialmente as fibras são os filamentos constituídos de feixes de fibro-células. As fibras-celulares individuais são unidas entre si e com as partes vizinhas da

planta por pectina. Cada fibra-celular individual possui uma estrutura complexa formada por paredes celulares que circundam o lúmen. Essas paredes recebem denominações sucessivas da parte externa para interna: primária, secundária, terciária, e assim por diante. As paredes são constituídas de camadas formadas por feixes de microfibrilas que crescem no vegetal em forma de espiral, com diferentes orientações angulares. Na Figura 2.9 tem-se uma representação esquemática da estrutura da fibra vegetal.



Figura 2.9 - Representação esquemática da estrutura da fibra vegetal: S1 - parede secundária externa, S2 - parede secundária mediana e S3 parede secundária interna. Fonte: PEREIRA *et al.* (2015).

A capacidade de absorção de água dos compósitos reforçados com fibras vegetais em relação aos compósitos reforçados com fibras sintéticas é maior. Considerando-se que estes materiais podem estar expostos à umidade ou mesmo estarem submersos em água durante a sua utilização, estudos de absorção de água tem constante interesse acadêmico (ESPERT *et al.,* 2004; POTHAN e THOMAS, 2004).

Devido às características hidrofílicas e alta capilaridade das fibras naturais, seu uso em compósitos poliméricos de matriz predominantemente hidrofóbica, pode ocasionar baixo desempenho na interface entre matriz e fibra. Esta baixa adesão interfacial esta associada à baixa polaridade e afinidade química entre a matriz e a fibra, e ocasiona a formação de vazios na interface e iniciação de falhas que comprometem o desempenho mecânico dos compósitos (PAUL *et al.*, 2008).

A água absorvida pelos polímeros consiste tanto de água livre como de água ligada (CHEN *et al.*, 2009). A água livre são moléculas de água que são capazes de se mover independentemente através de espaços vazios, enquanto a água ligada são moléculas de água que estão delimitadas a grupos polares dos polímeros. A Figura 2.10 mostra as condições de umidade numa matriz polimérica.



Figura 2.10 - Água livre e água ligada em matrizes poliméricas. Fonte: AZWA et al. (2013)

Quando um compósito reforçado com fibras naturais é exposto à umidade, a água penetra e se liga com grupos hidrofílicos da fibra, estabelecendo ligações de hidrogênio intermoleculares com a fibra e reduzindo a adesão interfacial da fibra com a matriz. O processo de deterioração ocorre com o inchaço das fibras de celulose que desenvolvem tensões nas regiões de interface levando a micro trincas na matriz em torno das fibras que incharam. Isso promove capilaridade e transporte de umidade via microfissuras, provocando a deterioração das fibras e eventualmente, levam a descolagem definitiva entre fibras e matriz. Este processo está esquematizado na Figura 2.11. Depois de longos períodos, atividades biológicas, tais como os crescimentos de fungos acabam por degradar as fibras naturais (CHEN et al., 2009; AZWA et al., 2013).



Figura 2.11 – Efeito da água na interface fibra – matriz. Fonte: AZWA et al. (2013)

As características dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais imersos em água são influenciadas pela natureza das fibras e do material da matriz, pela umidade relativa e por técnicas de manufatura, que determinam fatores tais como a porosidade e o volume de fração de fibras (DHAKAL *et al.,* 2007). A maneira pela qual os materiais compósitos absorvem água depende de vários fatores, como temperatura, volume de fração de fibras, orientação do reforço, permeabilidade natural da fibra, área de superfícies expostas, difusividade e a existência de proteção na superfície (JOSEPH *et al.,* 2002).

### 2.2.2 Componentes das fibras vegetais

As fibras vegetais são polímeros de alta complexidade formados, por celulose, hemicelulose, pectinas e lignina (CLEMONS e CAULFIELD, 2005). Eles possuem diferentes propriedades mecânicas e de absorção de água, devido à diferença na composição molecular e estrutura. O teor dos três componentes é altamente variável entre as fibras vegetais (MADSEN, 2004), em que a hemicelulose e a lignina funcionam como agente de reforço para as microfibrilas da celulose (FARUK *et al.,* 2012). 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 (GOWDA *et al.,* 1999). O teor de celulose e lignina de algumas fibras vegetais é mostrado na Figura 2.12.



Figura 2.12 - Celulose e lignina da fibra de coco, tamareira, cânhamo e fibras de sisal. Fonte: AL-OQLA *et al.* (2014)

Dos três maiores constituintes das fibras vegetais, a celulose é a que apresenta a menor variação na sua estrutura química e é considerado o maior componente estrutural da fibra (CLEMONS e CAULFIELD, 2005). Ela é um  $\beta$ -1,4-poliacetal de celobiose isotático. A unidade básica, celobiose, é composta de duas moléculas de glicose. Como resultado, a celulose também pode ser chamada de poliacetal de glicose (BLEDZKI e GASSAN, 1997).

A celulose é formada por 44,4% de carbono, 6,2% de hidrogênio e 49,4% de oxigênio BLEDZKI e GASSAN (1997). A estrutura química da celulose é mostrada na Figura 2.13.



Figura 2.13 - Estrutura química da celulose. Fonte: MADSEN (2004)

# 2.2.3 Influência da interface, orientação, comprimento e teor de fibras nas propriedades mecânicas dos compósitos

As propriedades de um compósito não dependem apenas da natureza dos constituintes, ou seja, matriz e fibras, mas também dependerá em grande parte da interface. A interface (Figura 2.2) é uma fronteira que delimita as fases distintas entre matriz e fibra. Na interface, pode haver interações químicas e físicas entre fibra e matriz, e também pode haver espaços vazios e gases. A interface é a região onde a fibra e a resina são química e mecanicamente combinadas. Dependendo das condições de processamento, reações químicas, alterações volumétricas provocando tensões, a interface resultante será muito complexa. Para uma boa resistência interfacial, a superfície das fibras deve ser bem molhada ou envolvida pela resina (RATNA, 2009).

A interface é de grande importância na determinação das propriedades finais dos compósitos. As tensões que atuam na matriz são transmitidas às fibras através da interface. A adesão inadequada entre as fases envolvidas poderá provocar o início de falhas interfaciais, comprometendo o desempenho global do compósito. A adesão entre carga-matriz é um dos principais fatores que caracterizam o comportamento físico e mecânico de um compósito. 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 (NOBREGA, 2007).

Um dos fatores que favorecem 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). A contração volumétrica também pode ser reduzida pela adição de fibras (MALLICK, 2007).

A orientação das fibras tem uma importância fundamental na resistência e em outras propriedades dos compósitos. Compósitos com fibras alinhadas longitudinalmente apresentam propriedades anisotrópicas e neste caso, a maior resistência ocorre na direção das fibras. Já na direção transversal, o reforço provocado pelas fibras praticamente não existe. A fratura normalmente ocorre à baixas tensões, em geral menores do que a resistência à tração da matriz. Por outro lado, a resistência à compressão na direção longitudinal tende a ser baixa devido ao dobramento das fibras. A resistência à compressão na direção transversal nestes compósitos é limitada pela resistência da matriz e é menor que a resistência à compressão na direção longitudinal. Em compósitos fibrosos, normalmente, a resistência se encontra entre dois extremos, isto é, entre a resistência da fibra e a da matriz.

Os compósitos com fibras desalinhadas ou laminados com fibras orientadas em diferentes direções, apresentam propriedades isotrópicas, isto é, praticamente as mesmas propriedades em todas as direções (GEORGE e THOMAS, 1997). A resistência dos compósitos fibrosos não depende somente da resistência das fibras, mas também da quantidade de carga que é transmitida para as fibras. A extensão da carga transmitida é função do comprimento da fibra e da magnitude da interação fibra/matriz (GEORGE e THOMAS, 1997). As propriedades dos compósitos também são afetadas pelo teor de fibras presente na matriz, essa quantidade deve ser superior ao volume crítico de fibras. O volume crítico é o percentual de fibras a partir do qual as propriedades do compósito passam a ser dominadas pelo reforço. A fração de volume crítico é dada pela equação 2.1 (BRESCANSIN, 2003).

$$V_{f} = \frac{\sigma_{m}}{\sigma_{f} - \sigma_{f, m} + \sigma_{m}}$$
(2.1)

onde  $V_f$  é o volume crítico,  $\sigma_m$  tensão máxima na matriz,  $\sigma_f$  é a tensão máxima suportada pela fibra e  $\sigma_{f,m}$  é a tensão na fibra quando a matriz rompe.

Dentre as fibras vegetais que podem ser utilizadas, destacam-se: sisal, rami, juta, malva, curauá, fibra de coco, entre outras. A fibra de sisal se destaca entre as fibras foliares, em termos de qualidade e de aplicação comercial, e também por possuírem excelentes propriedades mecânicas (VARGHESE *et al.*, 1994, JOSEPH *et al.*, 1995).

## 2.2.4 Fibras de sisal

A fibra do sisal (Figura 2.14) é extraída da folha do *agave sisalana*, planta originária do México e que foi introduzida no Brasil por volta de 1900, na região Nordeste, onde, hoje em dia tem como seus maiores produtores os estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte (SILVA *et al.*, 2009).



Figura 2.14 - Planta do sisal - Agave sisalana. Fonte: EMBRAPA

A fibra de sisal é um tipo de fibra natural, que possui alta resistência, preço baixo, reciclabilidade e fácil disponibilidade. A planta do sisal produz uma fibra dura muito utilizada

na fabricação de cordas. A planta do sisal tem entre 7 e 10 anos de tempo de vida e produz tipicamente 200-250 folhas comercialmente utilizáveis. Cada folha contém uma média de cerca de 1000 fibras. O sisal é muito utilizado na fabricação de cordas por causa de sua resistência, durabilidade, capacidade de esticar e afinidade com certos corantes. Além de cordas e fios a fibra do sisal também é usada para fabricação de colchões, tapetes, artesanato, chinelos e móveis. Devido ao seu alto teor de celulose também é utilizado para fabricação de papéis especiais.

A extração de fibras a partir das folhas de sisal envolve o corte e a descorticação das mesmas, seguidos de lavagem, secagem e da limpeza das fibras. As folhas de sisal são estruturas tipo sanduíche, e cada fibra varia de 0,5 a 1 metro de comprimento (OLKSMAN apud LEVY NETO e PARDINI, 2006). A fibra de sisal possui seção transversal arredondada, porém irregular e variável, decrescendo em direção às extremidades livres das folhas. Além disso, a resistência à tração das fibras de sisal não é uniforme ao longo das mesmas. Todos estes fatores contribuem para elevar a variação das propriedades mecânicas das fibras, influenciando, consequentemente, a qualidade dos compósitos (LEVY NETO e PARDINI, 2006). Na Tabela 2.2, pode-se verificar as propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras vegetais.

Fibras	Densidade	Módulo de	Resistencia à	Elongação	Referência
Vegetais	$(g/cm^3)$	Young	Tração	na Ruptura	
		(GPa)	(MPa)	(%)	
Coco	1,25	6	220	15-25	Wambua <i>et al.</i> (2003)
Banana	1,35	22	550	3-4	Idicula <i>et al.</i> (2009)
Sisal	1,37	15,2	327-378	3-7	Savastano <i>et al.</i> (2009)
Juta	1,30	26,5	393-773	1,5-1,8	Taj <i>et al.</i> (2007)
Algodão	1,6	5,5-12,6	287-597	7-8	Ahmad <i>et al.</i> (2015)
Abacá	1,50	12	400	3-10	Ahmad <i>et al.</i> (2015)

Tabela 2.2 - Propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras naturais.

Fonte: Autoria própria

O sisal foi escolhido como reforço nesse estudo devido ao seu excelente desempenho mecânico (Tabela 2.2), bem como pela sua disponibilidade, devido à sua rigidez, associado ao elevado teor de celulose, Figura 2.12, o sisal pode ser utilizado de maneira bastante satisfatória para o reforço de peças plásticas com diferentes aplicações na indústria automobilística.

Várias indústrias fornecedoras de peças plásticas para as montadoras de automóveis, ônibus e caminhões já vêm utilizando fibras vegetais em suas formulações, dentre os quais se destacam fibras vegetais nas seguintes peças (MORASSI, 1994): revestimentos internos da cabina (teto, parede traseira e portas), apoio de cabeça e encosto de banco, pára-sol, painel de instrumentos e bolsa de ferramentas. A fibra de sisal também é utilizada no artesanato de bolsas, caixas etc., além da fabricação de barbantes, cordas, tapetes, sacos, vassouras.

# 2.3 Materiais compósitos reforçados com fibras naturais

### 2.3.1 Fundamentos

Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais possuem vantagens como, baixo custo, boas propriedades de isolamento térmico e acústico, disponibilidade e desgaste reduzido da ferramenta de usinagem em operações de desbaste.

Esse tipo de compósito é ambientalmente atraente, além de ser uma alternativa aos materiais compósitos de polímeros reforçados com fibras de vidro ou de carbono (KALIA *et al.*, 2011). A escolha correta de um compósito para uma dada aplicação depende, entre outros fatores, das características da fibra e da matriz utilizadas e do método de fabricação.

Para AL - OQLA *et al.* (2014) esses critérios de seleção dos compósitos com fibras naturais podem ser categorizados conforme apresentado na Figura 2.15.



Figura 2.15 – Diagrama esquemático dos níveis e critérios que afetam a seleção do compósito reforçado com fibras naturais. Fonte: AL-OQLA *et al.* (2014)

Os critérios a serem analisados em cada item são:

- Propriedades da fibra natural: Propriedades mecânicas, biológicas, térmicas, físicas, químicas, além da disponibilidade, qualidade e custo da fibra.
- Propriedades da matriz: Propriedades térmicas, química, mecânica, física, ambiental, além da toxicidade e o custo do polímero;
- Características do compósito: Requisitos estruturais, mecânicos, físicos, térmicos, custo geral;
- Desempenho geral do compósito: Resistência mecânica, resistência ao tempo e as condições ambientais, absorção de água e durabilidade;
- Desempenho específico do compósito: Requisitos específicos com base na função desejada ou aplicação devem ser considerados, por exemplo, para a indústria automotiva, peso, propriedades de isolamento térmico, isolamento acústico, impacto social, segurança, etc.

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais são materiais extremamente valiosos. Nestes compósitos, fibras vegetais, como cânhamo, sisal, juta, kenaf, etc. podem ser utilizados como reforço para matrizes poliméricas. À luz da ênfase governamental sobre novos regulamentos ambientais e de conceitos de sustentabilidade, além do crescimento da consciência ecológica, social e econômica, bem como o alto custo dos recursos petrolíferos tem aumentado o uso de recursos naturais (FARUK *et al.*, 2012). A utilização de fibras naturais, em especial, não só irá diminuir os problemas de eliminação de resíduos, mas também irá reduzir a poluição ambiental (KALIA *et al.*, 2011).

Scopel e Gregolin (2013) realizaram uma análise de patentes associadas ao sisal entre 1960-2009, onde verificaram a importância crescente dessa fibra vegetal na área de reforço de compósitos plásticos, havendo um grande interesse dos países desenvolvidos, sendo a Alemanha e os Estados Unidos os maiores depositantes na área. Relataram ainda que o Brasil detém apenas a 9<sup>a</sup> posição no patenteamento e apesar de ser o maior produtor mundial dessa fibra, nenhuma empresa ou instituição de origem brasileira se encontra entre os 10 principais titulares mundiais.

# 2.3.2 Avaliação de propriedades mecânicas

As fibras vegetais têm sido utilizadas como reforço em polímeros, tanto pelas razões ambientais e sociais, quanto por suas características físicas e mecânicas. Para se obter as melhores propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos é fundamental uma boa adesão entre fibra e matriz. Muitos métodos podem ser utilizados para aumentar essa adesão e consequentemente melhorar as propriedades mecânicas, bem como reduzir a absorção de umidade dos compósitos. Dessa forma, as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais dependem de fatores, como composição química da matriz e das fibras, comprimento e teor do reforço, interface fibra-matriz, distribuição e orientação das fibras. A seguir, apresenta-se uma revisão sobre compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais mecânicas.

Joseph *et al.* (1999) trabalharam com poliéster insaturado reforçado com fibras de sisal estudando os seguintes parâmetros: teor de fibra, comprimento da fibra e orientação da fibra.

As fibras foram lavadas com água, secas ao ar e cortadas nas dimensões desejadas antes de serem utilizadas como reforço em compósitos de matriz poliéster Resapol 10-225. As fibras de sisal, em quantidade e tamanho pré-determinados foram espalhadas ao acaso no molde e a resina, catalisada por MEK a 1%, vertida sobre as fibras e pressionada com o auxílio de um bloco de madeira para garantir o molhamento das fibras e remoção de bolhas. O molde foi fechado e mantido sob pressão de 8 toneladas de força por 8 horas. Para os ensaios realizados em função do comprimento de fibras, o teor mássico de fibras presentes na matriz foi fixado em 30% do volume. Os resultados mostraram que, para os compósitos investigados, a resistência à tração aumentou com o comprimento das fibras (5-45 mm), atingiu melhores resultados para (45 - 55 mm) e então decresceu (55 - 75 mm). A resistência de compósitos reforçados por fibras curtas dependem principalmente da eficiência de transferência de tensões da matriz às fibras. A eficiência desta transferência de tensões, por sua vez, depende do comprimento das fibras e da magnitude das interações na interface fibra-matriz. Em compósitos reforçados por fibras curtas há um comprimento crítico de fibras necessário para que a resistência máxima (transferência de tensões) possa ser alcançada. Quando o comprimento das fibras é maior do que o comprimento crítico, a transferência de tensões torna-se eficiente e haverá rompimento das fibras. O motivo pelo qual a resistência não segue crescendo com o comprimento das fibras foi atribuído a um emaranhamento e enrolamento mais severo do reforço a comprimentos maiores, reduzindo o seu comprimento efetivo. No caso de compósitos reforçados por fibras mais curtas do que este comprimento crítico, as fibras são sacadas da matriz durante o esforço mecânico e o compósito falha sob tensões relativamente baixas.

Para os ensaios em função do teor de fibras, as frações mássicas de reforço usadas por Joseph *et al.* (1999) variaram de 10, 20, 30, 40, 50 e 60% do volume, fixando o comprimento de fibra para essas situações em 35 mm. Observou-se nesse caso, que a resistência à tração dos compósitos aumentou com o teor de fibras até 50% em peso e, a partir daí, tendeu a decrescer. Quando se tem baixa fração mássica do reforço, às fibras influenciam pouco a resistência do compósito que é dominada pela matriz. O fato da resistência dos compósitos, a baixos teores de fibras, ser inferior à da matriz é atribuído ao carregamento ineficiente, de modo que as fibras agem como defeitos e fragilizam a matriz, reduzindo a resistência mecânica do compósito. Assim, para baixos teores de fibras, a matriz não é ancorada suficientemente pelas fibras e ocorrem deformações locais elevadas na matriz, o que faz com que a ligação fibra-matriz se rompa e as fibras sacadas. A medida que o teor de fibras aumenta, as tensões passam a ser mais uniformemente distribuídas e a resistência do compósito aumenta. Os resultados indicam que para teores de fibras superiores a 50% em peso, a resistência dos compósitos tende a decrescer indicando a existência de um volume crítico acima do qual se observa um decréscimo nos valores de resistência, provavelmente devendo-se a uma excessiva interação entre as fibras.

Joseph *et al.* (1999) também relataram que a resistência à tração de compósitos reforçados por fibras orientadas e testadas longitudinalmente ao reforço foi 10 vezes maior do que a sua resistência transversal e 3 vezes maior do que a resistência de compósitos reforçados por fibras dispostas ao acaso. Compósitos com fibras orientadas são anisotrópicos 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 mínimo e, portanto o material falha a tensões muito baixas. Compósitos reforçados por fibras dispostas ao acaso apresentam propriedades intermediárias às exibidas por compósitos unidirecionais.

Joseph et al. (2002) avaliaram as propriedades mecânicas de tração e impacto em função do comprimento de fibras de compósitos de fenol formaldeído reforcados com fibras de bananeira e fibras de vidro; para ambos os tipos de fibras utilizou-se 30% do volume do compósito para o reforço. A técnica utilizada para a confecção do compósito foi a hand lay-up. Para os compósitos reforçados com fibras de bananeira, utilizaram-se os comprimentos de fibras de 10, 20, 30 e 40 mm, já para os reforçados com fibras de vidro os comprimentos usados foram de 20, 30, 40 e 50 mm. Observou-se que a resistência aumenta com o comprimento de fibra até 30 mm e, em seguida, diminui, indicando a fibra com comprimento ótimo de 30 mm para os compósitos de fibra de bananeira / fenol formaldeído. Já para os compósitos reforçados com fibras de vidro, observou-se um aumento quase linear da resistência, neste caso, a resistência alcança o seu valor máximo para 40 milímetros de comprimento de fibra e, em seguida, diminui com o aumento do comprimento de fibra. Esta redução da resistência para comprimentos maiores de fibras pode ser atribuída ao emaranhamento de fibras em comprimentos maiores. Esses valores críticos são os comprimentos ótimos para uma melhor transferência de tensão entre fibra e matriz. No caso de fibras mais curtas do que este comprimento ótimo, as fibras desprendem da matriz resultando na falha do compósito sob baixa tensão.

Com relação aos testes de impactos, Joseph *et al.* (2002) usaram comprimentos de fibras de 10, 20, 30, 40 e 50 mm para os dois reforços. De acordo com os resultados apresentados no

trabalho, os compósitos reforçados com fibras de bananeira, a força de impacto aumenta com o comprimento da fibra até 30 mm seguido por um decréscimo. Para o compósito reforçado com fibras de vidro, os ensaios de impacto mostraram que a força de impacto aumenta até 40 mm, decrescendo após isso. Observou-se que as fibras longas tem uma capacidade de absorção de energia maior que as fibras curtas, até certo limite, isto pode indicar que conforme o comprimento de fibra aumentar, menor é o número das extremidades das fibras e o número de defeitos que pode gerar no compósito, no entanto, depois de um comprimento ótimo da fibra uma pequena proporção de fibra é puxada para fora da matriz levando assim a uma queda na resistência ao impacto. As propriedades dos compósitos são fortemente influenciadas pelo comprimento da fibra. Neste caso, o efeito das extremidades das fibras desempenha um papel importante na fratura de compósitos de fibra curta. Para atingir o nível máximo de tensão na fibra, o comprimento da fibra deve ser pelo menos igual a um comprimento de fibra crítico, ou seja, o comprimento mínimo de fibra necessário para alcançar a tensão de ruptura da fibra. É relatado que os compósitos com o comprimento de fibra menor que o crítico tem uma força significativamente inferior do que a de um compósito de fibra contínua com o mesmo volume de fração de fibra. Dessa forma, é muito importante otimizar o comprimento da fibra para um sistema de matriz / fibra, de modo que as propriedades máximas possam ser atingidas.

Nobrega *et al.* (2005) estudaram as propriedades mecânicas (resistência mecânica à tração e resistência ao impacto) de compósitos poliméricos com matriz poliéster insaturado tipo ortoftálico, reforçados por fibras curtas de Caroá e Macambira provenientes da região de Pocinhos - PB. As fibras foram inicialmente cortadas em pedaços de 3cm e posteriormente secas em estufa na temperatura de 40°C durante 24 horas. Os compósitos foram moldados por compressão a temperatura ambiente e as placas obtidas submetidas a pós-cura por 48h a 50°C, para posterior corte dos corpos de prova. Os resultados indicaram que as resistências à tração dos compósitos reforçados com fibras de Caroá e Macambira apresentaram desempenhos superiores à da matriz para teores acima de 24% e 34%, respectivamente. Os autores chegaram à conclusão que o desempenho superior apresentado pelos compósitos reforçados com fibras de Caroá em relação aos reforçados com Macambira, estava associado ao menor diâmetro médio das fibras de Caroá que promove aumento na área de contato fibra/matriz, assim como, às propriedades individuais daquelas fibras.

Cavalcanti e Carvalho (2006) avaliaram o desempenho mecânico de compósitos de poliéster insaturado reforçados com tecidos híbridos de fibras de sisal-fibras de vidro em função do teor de fibra e direção do teste. Utilizou-se como matriz uma resina poliéster insaturada (Resapol 10-116), do tipo ortoftálica e pré-acelerada, dissolvida em monômero de estireno, curada com peróxido de metil etil cetona (MEK-P) em concentração de 1% em peso. Os compósitos foram moldados por compressão à temperatura ambiente com os tecidos alinhados. Confeccionaram-se três tecidos possuindo distintos teores totais de fibras e quantidades relativas sisal - vidro. Os teores totais de fibras foram da seguinte forma: tecido sisal/1 mecha de vidro (teor total de fibras de 20, 33 e 45%), tecido sisal/2 mechas de vidro (teor total de fibras de 28, 37 e 59%), tecido sisal/3mechas de vidro (teor total de fibras de 30, 40 e 57%). Para cada teor total de fibras, considerou-se os seguintes teores relativos de sisal/vidro (68%/32%), (58%/42%) e (51%/49%). Os melhores resultados de resistência mecânica à tração foram para teores totais de fibras de 40 e 57% e teores relativos, sisal – vidro de 51%/49%, testados na direção do vidro, alcançando valores de resistência à tração de  $95.5 \pm 11.1$  e  $123.8 \pm$ 13,7 MPa. De modo geral, as propriedades em tração aumentaram com o teor e orientação das fibras, sendo mais elevadas para os compósitos reforçados por tecidos com elevado teor de fibras de vidro e testados na direção do vidro. O motivo para o elevado desempenho mecânico apresentado pelos compósitos testados na direção longitudinal às fibras de vidro é atribuído ao fato que, neste arranjo, as fibras não só encontram-se perfeitamente orientadas e alinhadas, como também, suas propriedades são superiores às das fibras de sisal. Além disto, as fibras de vidro já são superficialmente modificadas de modo que sua adesão com a matriz poliéster é superior à das fibras de sisal. Este conjunto de fatores - propriedades individuais, maior alinhamento e melhor adesão - facilitam a transferência efetiva de tensões da matriz para as fibras. Os testes realizados na direção das fibras de sisal revelaram valores de resistência mecânica à tração de até  $52,6 \pm 7,4$  MPa para teores totais de fibras de 40 e 57% e teores relativos, sisal - vidro de 51%/49%, valores estes que podem estar associados aos elevados diâmetros e resistência mecânica das fibras de sisal utilizadas.

Em seu trabalho Uday *et al.* (2007) estudaram as propriedades de tração de compósitos poliéster reforçados com fibras naturais em função do comprimento e da proporção das fibras de bananeira, sisal e cânhamo, considerando as fibras individualmente. Depois de extraídas, as fibras foram lavadas e mergulhadas em uma solução de NaOH (1%) durante 30 minutos para remoção de impurezas e melhoramento da superfície das fibras. Em seguida as fibras foram

lavadas com água destilada e secas ao sol. As fibras foram dispostas de forma aleatória na matriz de poliestireno. Os comprimentos utilizados para as fibras foram de 10, 20, 30, 40, 50 e 70 mm, já as proporções para os compósitos variaram de 1 a 70 % do volume. A Figura 2.16, apresenta a resistência à tração dos compósitos reforçados com fibras de sisal, banana e cânhamo em função do comprimento de fibra.



Figura 2.16 - Efeito do comprimento da fibra na resistência à tração de vários compósitos à base de fibras naturais. Fonte: UDAY *et al.* (2007)

Os resultados apresentados mostraram que a resistência à tração aumentava até o comprimento de fibra no compósito de 30 mm, atingindo valores máximos de 59 MPa para esse comprimento, sendo que depois disto observa-se um declínio, o mesmo aconteceu para as fibras de sisal e cânhamo. Com relação aos ensaios realizados levando-se em consideração a proporção de fibras presentes na matriz, os resultados indicaram que até 50% de volume de fibras, a resistência à tração do compósito aumentava para os três tipos de fibras estudados no comprimento de 30 mm, em seguida diminuía, o que foi atribuído a uma redução no molhamento da fibra pela matriz para altos teores de fibra. Nesta situação, a carga no compósito não é distribuída de forma satisfatória para as fibras através da matriz, e falhas catastróficas no compósito podem ser observadas. Depois de 30 mm de comprimento, as fibras começam a se emaranhar na matriz, criando curvas que fragilizaram o reforço, o que explicaria a queda nos valores de resistência para comprimentos de fibras acima de 30 mm.

Haneefa *et al.* (2008) analisaram a hibridação de fibras de bananeira e de fibra de vidro em matriz de poliestireno. As fibras após extração foram lavadas e postas para secar ao ambiente, sendo cortadas em comprimentos de 6 mm. As fibras de bananeira foram mergulhadas em uma solução de NaOH (1%) durante 1 hora à temperatura ambiente. Em seguida, as fibras foram então secas em um forno. Para todas as condições utilizou-se 20% de volume do compósito para as fibras. As propriedades de tração foram medidas utilizando uma máquina de ensaio universal, a uma velocidade de teste de 50 mm/min. Cinco amostras foram testadas em cada conjunto e o valor médio reportado. No compósito na condição híbrida, dos 20% destinados as fibras, utilizou-se a seguinte relação fibra de vidro e fibra de bananeira (0:100), (30:70), (50:50), (70:30), (100:0), onde o primeiro valor corresponde a fibra de vidro e o segundo a fibra de bananeira. Os resultados dos testes (Tabela 2.3), para os compósitos híbridos mostraram que a resistência à tração aumenta com a proporção de fibra de vidro presente na matriz devido ao seu maior módulo de rigidez em comparação com a fibra de bananeira.

Designação	Resistência à tração	Módulo de Young	Elongação (%)	
	(MPa)	(MPa)		
BRP (20%)	21.3±1.3	1079.3±7.5	6.1±0.0	
GBRP (70/30)	28.9±1.4	1462.2±5.2	5.8±0.0	
(Banana/vidro)				
GBRP (50/50)	33.2±3.0	1525.6±2.8	3.7±0.0	
(Banana/vidro)				
GBRP (30/70)	38.8±1.7	1558.3±3.9	2.9±0.0	
(Banana/vidro)				
GRP (20%)	40.4±3.9	2001.5±3.0	2.2±0.0	

Tabela 2.3 - Propriedades de tração dos compósitos híbridos.

BRP (Poliestireno reforçado com fibras de banana), GBRP (Poliestireno reforçado com fibras de banana e fibras de vidro), GRP (Poliestireno reforçado com fibras de vidro). Fonte: HANEEFA *et al.* (2008), Adaptado

Todavia, Haneefa *et al.* (2008) observaram que a capacidade de deformação do compósito diminuiu com o aumento da proporção de fibra de vidro, sendo que os melhores resultados alcançados contemplando resistência de 39 MPa e deformação de 2,9% foram para a proporção de (30:70) fibra de bananeira – fibra de vidro. Observou-se também, através das micrografias, que as fibras de vidro têm comparativamente diâmetro menor, o que pode favorecer o preenchimento dos espaços intersticiais entre as fibras da bananeira que se distribuem irregularmente, auxiliando assim o aumento dos valores de resistência devido a uma maior compactação das fibras. O melhoramento da resistência também pôde ser atribuído ao tratamento alcalino que aumenta a área de superfície das fibras favorecendo uma melhor aderência entre fibras e matriz.

Costa *et al.* (2012) estudaram a relação tensão versus comprimento de fibras em compósitos reforçados com fibras de sisal. As fibras de sisal não passaram por tratamento químico ou superficial. Utilizaram moldes de silicone e sem uso de pressão, sendo que as fibras foram colocadas de maneira aleatória na matriz. Os compósitos foram caracterizados mecanicamente através de ensaio de tração, conforme a norma ASTM 638M e micro estruturalmente através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A matriz utilizada foi resina poliéster tereftálica insaturada e pré-acelerada na proporção de 0,33 %. As fibras foram cortadas manualmente nos comprimentos de 2,5; 7,5 e 12,5 mm, sendo que os melhores resultados foram obtidos para o comprimento de 12,5 mm, conforme Figura 2.17.



Figura 2.17 - Resistência à tração x comprimento de fibras de sisal. Fonte: COSTA *et al.* (2012)

Costa *et al.* (2012) observaram uma tendência de aumento da resistência à tração dos compósitos de sisal (Figura 2.17) com o aumento do comprimento de fibras inseridas nos compósitos, evento que pode ser elucidado pelos autores pelo fato que quando se aumenta o comprimento da fibra nos compósitos diminuem-se os números de extremidades de fibras, o que propicia menor possibilidade de nucleação de trincas e depreciação das propriedades mecânicas dos compósitos. Essa conclusão foi obtida observando-se a presença de muitas micro-trincas no compósito.

Venkateshwaran *et al.* (2012) estudaram a resistência à tração do híbrido banana-sisal em matriz de resina epóxi. As fibras de banana e sisal foram postas na matriz de forma aleatória utilizando a técnica *hand layup* e avaliadas as propriedades de tração do compósito híbrido. Os padrões seguidos para o ensaio de tração foram o da norma ASTM D 638-03 com a velocidade de teste de 5 mm/min. Em cada caso, cinco amostras foram testadas para obter o valor médio. O volume de fibras utilizado foi de 40% do volume total do compósito. Dentre os 40% de volume destinados às fibras, utilizou-se ainda a seguinte relação para o hibrido banana-sisal 40:0, 30:10, 20:20, 10:30 e 0:40. Os melhores resultados apresentados foram obtidos para a razão de 50:50, ou seja, 20% do volume para a fibra de banana e 20% do volume para a fibra de sisal, Figura 2.18.



Figura 2.18 – Resistência à tração do compósito híbrido banana/sisal – direção longitudinal. Fonte: Adaptado de VENKATESHWARAN *et al.* (2012)

Esses resultados mostraram que as cargas aplicadas melhoraram a sua distribuição até a razão de 20:20 (banana-sisal), a partir daí os valores de resistência à tração (direção longitudinal) vão decrescendo, o que foi atribuído as melhores propriedades de tração da fibra da banana em relação as fibras do sisal; enquanto aumentava-se o teor de fibra de banana a propriedade mecânica cresceu.

Santos *et al.* (2012) estudaram a aplicação do processo conhecido como mercerização, que consiste em promover um banho de hidróxido de sódio nas fibras para aumentar a adesão das mesmas a matriz polimérica. As fibras de bananeira foram imersas em uma solução de hidróxido de sódio e em seguida lavadas e colocadas para secar na estufa com uma temperatura de 100°C por 48 horas. Ao analisar a curva termogravimétrica das fibras, observou-se a perda de água nas fibras até 130°C e a degradação da fibra que se inicia na temperatura de 250°C. Pôde-se observar através das micrografías apresentadas no trabalho que as fibras que sofreram tratamento alcalino apresentaram uma remoção das impurezas naturais e artificiais produzindo rugosidade na superfície da fibra, apresentando assim uma superfície mais irregular que a não tratada; o que pode permitir uma maior adesão e maior facilidade de dispersão das fibras na matriz polimérica. Conclusão semelhante também foi relatada por Agarwal *et al.* (2006).

Nos trabalhos apresentados até aqui, as propriedades mecânicas dos compósitos estudados foram avaliadas na temperatura ambiente, ou seja, os mesmos não foram submetidos em ambientes com temperaturas variáveis.

#### 2.3.3 Sorção de água de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais

Uma das desvantagens no uso de compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais é a absorção de umidade, que pode provocar aumento nas dimensões do compósito, reduzindo sua aplicabilidade, além de causar queda nas propriedades mecânicas.

A absorção de água é um fator limitante em se tratando de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais. As fibras naturais absorvem água quando estão em contato direto com um ambiente úmido, isto é devido aos grupos hidroxilas, a umidade é atraída através das ligações de hidrogênio. Esta absorção deforma a superfície do compósito por inchaço e cria

vazios. Estas deformações reduzem a força e aumentam a massa com a consequente degradação das propriedades físicas e mecânicas (HODZIC, 2014).

A difusão de umidade em compósitos poliméricos tem mostrado ser regida por três mecanismos diferentes. O primeiro envolve a difusão de moléculas de água no interior de micro lacunas entre cadeias de polímeros. A segunda envolve transporte de umidade via lacunas e falhas na interface entre fibra e matriz. Este é um resultado de má molhagem e impregnação durante a fabricação inicial. A terceira envolve o transporte de moléculas de água através de microfissuras na matriz resultantes do processo de moldagem (ESPERT *et al.*, 2004; LIN *et al.*, 2002; COMYN, 1985).

A difusão de umidade em um compósito depende em geral de fatores como teor de fibras, quantidade de vazios, umidade e temperatura. Este fenômeno pode ser explicado, considerando as características de absorção de água pelas fibras naturais que quando expostas à ação da umidade, acabam inchando e como resultado do inchaço das fibras, ocorrem micro fissurações na resina. O elevado teor de celulose nas fibras vegetais favorece ainda mais a penetração de água na interface através de microfissuras induzidas pelo inchaço das fibras levando à insuficiência do compósito (BISMARCK *et al.*, 2002). Devido às rachaduras do compósito causadas pelo aumento nas dimensões, o transporte de umidade aumenta no interior do sólido. As moléculas de água agem na interface, provocando o descolamento da fibra e da matriz. As temperaturas mais elevadas parecem acelerar o comportamento de absorção de umidade. Quando a temperatura de imersão é aumentada, o tempo de saturação de umidade é grandemente reduzido devido as maiores taxas de difusão.

Nair e Thomas (2003) analisaram o efeito do envelhecimento em água nas propriedades mecânicas de compósitos poliestireno reforçados com fibras curtas de sisal com referência especial ao teor de fibras (10, 20 e 30% em volume) e ao tratamento químico para modificação da interface fibra/matriz. Os compósitos com fibras tratadas e não tratadas foram sujeitos a diferentes condições de envelhecimento, exposição em água fervente por 24 horas, exposição em água à temperatura ambiente por 15 dias e exposição ao ar quente na temperatura de 80°C por cinco dias. O tratamento da superfície das fibras foi feita através de benzoilação, poliestireno modificado com anidrido maleico (PSMA), tolueno diisocianato e silano. As propriedades mecânicas das amostras envelhecidas foram comparadas com as propriedades mecânicas das amostras envelhecidas. Com relação à absorção de umidade em função do

teor de fibras, observaram que a absorção de água aumentou com o teor de fibras, conforme Figura 2.19.



Figura 2.19 - Curva de sorção de água de compósitos de poliestireno reforçados com fibras de sisal em função do tempo e do teor de fibra. Fonte: NAIR E THOMAS (2003)

Em se tratando das propriedades mecânicas dos compósitos submetidos à exposição em água fervente por 24 horas, exposição em água à temperatura ambiente por 15 dias e exposição ao ar quente na temperatura de 80°C por cinco dias, Nair e Thomas (2003) verificaram que o efeito da exposição em água à temperatura ambiente foi semelhante ao da água fervente por 24 horas, conforme se verifica na Figura 2.20. Isto foi atribuído ao fato de que a taxa de difusão no compósito é dependente da temperatura e do tempo. O decréscimo nas propriedades nesse caso se deveu também a perda da resistência do sisal durante exposição prolongada, causados pela decomposição da superfície da fibra do sisal. A resistência decresceu com o aumento da absorção de umidade. Quando a umidade alcança a interface fibra/matriz, as fibras incham, tendo como resultado, tensões cisalhantes na interface que levam ao descolamento das fibras e

a delaminação de camadas. A absorção de umidade plastifica o sistema causando a redução em sua resistência.



Figura 2.20 - Efeito das diferentes condições de envelhecimento sobre a resistência à tração dos compósitos de poliestireno reforçados com fibras de sisal em função do teor de fibras. Fonte: NAIR E THOMAS (2003)

Observaram também que dos tratamentos superficiais a que foram submetidas às amostras, o tratamento com PSMA não produziu muita variação na quantidade de água absorvida por parte dos compósitos. No caso dos compósitos com fibras tratadas superficialmente, concluíram que a absorção de água depende da natureza do tratamento superficial das fibras. No caso de tratamento com benzoilação, tratamento com silano e tratamento com tolueno diisocianato, verificou-se uma redução do número de hidroxilas que levam a redução da taxa de absorção de água. No tratamento com PSMA não houve variação no número de grupos hidroxilas na fibra, com isso a taxa de absorção de água foi maior para esse caso.

Pothan e Thomas (2004) avaliaram as características de absorção de água em compósitos com matriz de poliéster insaturado reforçados com fibras curtas da banana e fibras de vidro através de ensaios de imersão em água destilada a temperaturas de 28, 50, 70 e 90°C. Avaliaram também as propriedades de absorção de água dos compósitos levando-se em consideração a modificação química das fibras através de vários tipos de silano (A174, A151, A1100, and Si-69). Chegaram à conclusão que a difusão da água nos compósitos híbridos de banana/vidro mostrou-se dependente da temperatura. A temperatura de 90°C foi a que promoveu a maior absorção de água, a razão para isso foi atribuída ao efeito combinado do aumento da absorção de água nos espaços vazios criados pela degradação da resina, bem como a trincas da resina e descolamento das fibras. Observaram que a interface fibra/matriz desempenha um papel vital no processo de transporte de umidade, onde a água penetra por capilaridade na matriz. As cadeias do polímero incham, induzindo ao aumento da elasticidade da estrutura da cadeia e, assim, aumentando a penetração da água, que por sua vez é absorvida pelas fibras. A temperatura ambiente, o coeficiente de difusão, bem como a absorção de água, foi mais baixo para os compósitos com o maior teor de fibras de vidro. Em se tratando dos compósitos feitos a partir de fibras tratadas com diversos agentes químicos (A174, A151, A1100, and Si-69), os autores concluíram que a modificação química afetou o comportamento de absorção de água do compósito, sendo que as fibras tratadas com silano A1100 apresentaram a maior absorção de água, devido à má adesão destas fibras com a matriz.

Espert *et al.* (2004) estudaram os efeitos da sorção de água em compósitos de matriz polipropileno reforçados com fibras de sisal, fibras de coco e esponja (*Luffa sponge*), fabricados por moldagem por compressão. As fibras foram dispostas aleatoriamente na matriz. Os estudos da sorção de água foram realizados em banhos de água destilada a diferentes temperaturas 23, 50 e 70°C e diferentes composições (10%, 20% e 30% em volume de fibras), sendo que as amostras foram imersas em água e retiradas constantemente para serem pesadas em balanças de precisão. O teor de água absorvido pelos compósitos foi calculado pela diferença de peso entre as amostras, então os compósitos foram retirados do banho e submetidos a ensaios de tração a fim de determinar as propriedades mecânicas. Os testes de tração foram realizados tanto com o compósito na condição seca quanto na condição saturada em água para determinar a influência do teor de água nas propriedades mecânicas. A cinética de sorção de água foi determinada pela lei de Fick e os coeficientes de difusão calculados pela

lei de Arrhenius. A Figura 2.21, apresenta o compósito após o teste de absorção de água na temperatura de 50°C. As fibras aparecem seriamente degradadas, com ausência da camada de pectina e aparição de espaços vazios caracterizando perda de aderência. Na Figura 2.22, encontram-se as curvas de absorção de água para os compósitos estudados.



Figura 2.21 - Microscopia eletrônica de varredura para o compósito de polipropileno reforçado com fibras de sisal após o envelhecimento hidrotérmico a 50°C. Fonte: ESPERT *et al.* (2004)



Figura 2.22 – Curva de absorção de água para compósitos de polipropileno reforçados com 30% de fibras de sisal em diferentes temperaturas. Fonte: ESPERT *et al.* (2004)

Espert *et al.* (2004) verificaram que a absorção de umidade é influenciada pelo teor de fibra, tipo de matriz e principalmente pela temperatura. A difusão de água no compósito é rápida nas primeiras 50 horas de processo, reduzindo sua velocidade para tempos maiores, Figura 2.22. Concluíram ainda que, as altas temperaturas de imersão em água aceleram a absorção de umidade, favorecendo o decréscimo na resistência mecânica. Os resultados mostraram também que as propriedades mecânicas dos compósitos, como módulo de Young e resistência mecânica à tração, são fortemente afetadas pela sorção de água. Os efeitos da absorção de água contribuem para a perda de compatibilização entre a matriz e as fibras, o que resulta na descolagem e enfraquecimento da adesão interfacial.

Chow *et al.* (2007) estudaram compósitos de polipropileno reforçados com fibras de sisal. As amostras com teores de fibras de 10, 20 e 30% em peso, foram submetidas a um tratamento de imersão em água quente a 90°C durante diferentes tempos de imersão. Os autores avaliaram os efeitos do tratamento de imersão sobre as características de tração e de impacto. Tanto o módulo de elasticidade quanto a resistência à tração dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras de sisal SF/PP diminuiu continuamente com o aumento do tempo de imersão em água (Figura 2.23).



Figura 2.23 – Curvas de tensão x deformação dos compósitos SF / PP nas condições tratados secos e em água. Fonte: CHOW *et al.* (2007)

Segundo Chow *et al.* (2007,) a resistência ao impacto aumentou inicialmente com o tratamento de imersão. Depois de alcançar o seu valor máximo, a resistência ao impacto diminuiu ainda mais com o aumento do tempo de imersão. Estes comportamentos contraditórios entre as propriedades de tração e de impacto foram explicados pela plastificação da interface SF/PP e o inchamento das fibras de sisal. Existem três principais mecanismos de enfraquecimento que podem ser considerados como afetando o módulo de elasticidade de Young e a resistência à tração após a imersão em água.

A primeira é o efeito de plastificação das moléculas de água absorvidas, de modo que a força de ligação interfacial entre matriz e fibra foi enfraquecida. O segundo mecanismo é a partir da dissolução da matriz a partir do tratamento de água. O terceiro mecanismo é do enfraquecimento das fibras de sisal, devido à deterioração das fibras a partir do tratamento de imersão em água, como resultado, a capacidade de transferência de carga dos compósitos foi degradada. Pôde-se observar através de imagens do MEV (Figura 2.24) que a interface entre as fibras de sisal e a matriz de polipropileno foi removida. Além disso, uma parte significativa da lignina e da hemicelulose foi deteriorada no tratamento de imersão em água.



Figura 2.24 – Imagens da superfície de fratura dos compósitos tracionados de polipropileno reforçados com (20%) de fibras de sisal submetidas ao tratamento de imersão em água em diferentes tempos: (a) 0 h; e (b) 72 h. Fonte: CHOW *et al.* (2007)

Osman et al. (2009) estudaram compósitos com matriz de poliéster insaturado reforçados com fibras de kenaf em diferentes teores de (0, 10, 20, 30 e 40% em peso), que foram fabricados por moldagem por compressão e curados em estufa a temperatura de 60°C por 5 horas. Posteriormente os compósitos foram avaliados baseando-se nas propriedades de flexão (ASTM D 790) e absorção de água (ASTM D 570) em duas temperaturas diferentes de imersão, 25°C e 50°C. Os resultados mostraram que a percentagem de absorção de água aumenta com aumento das frações de peso de fibra devido ao aumento de vazios, teor de celulose e a fraca ligação interfacial entre a fibra e matriz. Além disso, a absorção de umidade aumenta com o aumento da temperatura do meio devido ao aumento da velocidade de movimento da água no interior dos compósitos. Os resultados indicaram também que as propriedades de flexão dos compósitos diminuíram drasticamente com a exposição à umidade devido à degradação da interface matriz/fibra, (Figura 2.25). A diminuição nas propriedades de flexão após imersão em água ocorre devido à formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e de fibra de celulose. Isto leva a variação dimensional e fraca ligação interfacial entre a fibra e a matriz, causando uma diminuição nas propriedades de flexão. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que em altas temperaturas desenvolve-se o descolamento entre a fibra e a matriz, causando o *pull out* (arrancamento da fibra), bem como se observa microfissuras desenvolvidas na interface entre a fibra e a matriz.



Figura 2.25 – Efeito de absorção de umidade na resistência à flexão de compósitos poliéster reforçados com fibras de kenaf. Fonte: OSMAN *et al.* (2009)

Cavalcanti et al. (2010) realizaram estudos numérico e experimental de sorção de água em compósitos poliméricos reforçados com juta e juta/vidro. Compósitos de poliéster insaturado moldados por compressão e reforçados com: a) 9% juta /11% vidro/80% poliéster insaturado; b) 17% juta/21% vidro/62% poliéster insaturado; c) 22% juta/28% vidro/50% poliéster insaturado; d) 26% juta/32% vidro/42% poliéster insaturado; e) 14% juta/86% poliéster insaturado; f) 26% juta/74% poliéster insaturado; g) 40% juta/60% poliéster insaturado; h) 50% juta /50% poliéster insaturado. Um modelo matemático tridimensional de difusão transiente foi desenvolvido para predizer a transferência de massa durante a absorção de água. A formulação matemática foi resolvida numericamente usando o método de volumes finitos. Os resultados da distribuição do teor de umidade dentro destes compósitos e a cinética de absorção de umidade foram analisados. O conhecimento da distribuição de umidade permite verificar áreas mais favoráveis a problemas de delaminação devido à fraqueza da interface fibra-matriz e, por conseguinte redução nas propriedades mecânicas. Concluiu-se nesse estudo que o coeficiente de difusão de água é alto nas primeiras 50 horas de sorção, diminuindo para tempos mais longos de imersão, e que este parâmetro mostrou-se dependente do teor de umidade dos compósitos estudados; as regiões vizinhas aos vértices do sólido apresentaram maiores taxas de transferência de massa. O processo de umidificação do compósito reforçado por juta foi mais rápido que o compósito reforçado por tecido híbrido. Este comportamento foi atribuído ao aumento na relação área/volume bem como a maior afinidade da água a materiais celulósicos. Isto indica que a hibridização de fibras vegetais com sintéticas como, por exemplo, fibra de vidro, é uma maneira eficiente para aumentar a resistência de ganho de água de compósitos poliméricos.

Nobrega *et al.* (2010) desenvolveram compósitos poliméricos reforçados com fibras de Caroá para avaliação de seu desempenho mecânico, assim como suas características de sorção de água. Utilizaram como matriz polimérica resina poliéster insaturado. Os compósitos foram confeccionados com diferentes teores de fibras, cortadas em tamanhos de aproximadamente 3cm, e moldados por compressão para avaliação das propriedades mecânicas. A composição das amostras de melhor desempenho mecânico foi escolhida para os ensaios de sorção de água, aonde as dimensões das amostras para os testes de sorção foram de 20x20mm<sup>2</sup> por 3mm e 20x20mm<sup>2</sup> por 6mm de espessura nas temperaturas de 25°C, 50°C e 70°C. Uma modelagem matemática tridimensional transiente foi usada para predizer a transferência de massa durante a sorção de água destes compósitos. Para discretização da equação que governa a difusão de
massa, os autores utilizaram o método dos volumes finitos. Concluíram que a cinética de sorção de água nos compósitos mostrou-se ser influenciada pela relação área/volume; para tempos curtos, aproximadamente 100 horas, as amostras com menor relação área/volume apresentaram maior velocidade de sorção. Para tempos longos os compósitos com maior relação área/volume apresentaram maiores teores de água e que a cinética de sorção de água é fortemente influenciada pela temperatura, sendo mais acentuada em temperaturas mais elevadas.

Badia et al. (2014) avaliaram o desempenho de biocompósitos de poli (hidroxibutiratoco-valerato) (PHBV) reforçados com fibras de sisal, moldados por compressão e sujeitos a banhos hidrotérmicos. As fibras de sisal foram previamente secas em estufa a temperatura de 80°C, os teores de fibras estudados foram de (10, 20 e 30% em peso). Para realização dos testes hidrotérmicos, as amostras foram submergidas em banhos com água destilada a diferentes temperaturas (26, 36 e 46°C) durante 100 horas. As amostras eram retiradas em tempos predeterminados do banho e pesadas em balança, para cálculo da diferença de peso entre as amostras secas e saturadas. Os autores analisaram a influência do teor de fibras e do agente de acoplamento entre fibra e matriz na capacidade de absorção de água e na taxa difusão de água no compósito. Como agente de acoplamento utilizou-se o anidrido maleico na quantidade de 2,5%. Concluíram que a taxa de difusão de água aumenta com a temperatura e a porcentagem de teor de fibras, ao passo que a quantidade de água absorvida foi apenas influenciada pelo teor das fibras. O efeito da temperatura foi claramente mais significativo para o coeficiente de difusão. Verificaram que a combinação de fibras de sisal com agente de acoplamento foi relevante em termos de aumento da taxa de difusão, devido à ligação química entre a matriz e as fibras, mas menos significante em relação à quantidade de água absorvida até à saturação, visto que a absorção de água para as amostras com e sem agente de acoplamento foi praticamente a mesma. Concluíram também que o desempenho do compósito foi afetado consideravelmente, devido ao inchaço das fibras, provocando rachaduras e descolamento das fibras.

Melo (2014) em sua pesquisa, estudou a umidade absorvida por compósitos de matriz poliéster insaturado, reforçado por fibras da folha de abacaxi, através de um modelo matemático, utilizando-se da equação da segunda Lei de Fick que trata do fenômeno da difusão. A cinética de absorção de água dos compósitos foi analisada nas condições de variação do volume de fibras, variação dos comprimentos das fibras, variação no tempo de tratamento

das fibras em solução de NaOH a 10% e tratamento das fibras por Plasma a frio. Para a solução da formulação matemática, utilizou-se método analítico considerando-se um sólido tridimensional, isotrópico, simétrico, condição de contorno de superfície e regime transiente. Obtiveram-se os valores analíticos dos coeficientes de difusão de massa, umidade e umidade média, sendo que os valores de umidade e umidade média analítico foram comparados aos valores obtidos experimentalmente. Observou-se que os valores dos coeficientes de difusão para o modelo tridimensional crescem conforme o aumento do volume de fibras e que para o comprimento das fibras, este coeficiente apresenta um aumento até o comprimento de 55 mm, voltando a diminuir para comprimento de fibras maiores, o que foi atribuído a diminuição de defeitos das pontas das fibras as quais podem ser consideradas como pontos de descontinuidades do material o que facilita a difusão de água. Para os tratamentos das fibras com uma solução de NaOH a 10% em tempos diferentes e tratamento a Plasma, praticamente não houve variação do coeficiente de difusão. Com relação ao comparativo entre os valores de umidade analítico e umidade experimental, os resultados demonstraram que o modelo proposto pode predizer a umidade absorvida para qualquer condição do compósito em qualquer tempo com uma precisão de mais de 95%.

Huner (2015) analisou compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras de linho, moldados por compressão. Os corpos de prova foram submetidos a testes de imersão em água a fim de estudar os efeitos de absorção de água sobre as propriedades mecânicas. As amostras contendo 0, 1, 5 e 10% em peso de fibras foram preparadas. Ensaios de absorção de água foram realizados por imersão num banho de água deionizada a 25°C e 90°C durante diferentes períodos de tempo. As propriedades de tração e flexão das amostras sujeitas ao teste de umidade foram avaliadas e comparadas com as amostras secas. A percentagem de absorção de celulose. As propriedades de tração e m volume de fibras, devido ao elevado teor de celulose. As propriedades de tração e flexão das amostras de matriz epóxi reforçados com fibras de linho diminuíram com o aumento da percentagem de absorção de umidade. Este fenômeno foi explicado considerando as características de absorção de água das fibras de linho que, quando expostas a umidade, aumentam de volume, e como resultado do inchaço das fibras, surgem microfissuras que fragilizam a resina. Os materiais compósitos reforçados com fibras de linho estudados possuem muitos canais capilares que permitem as moléculas de água penetrar no interior dos materiais. Essas moléculas de água atuando ao longo da interface entre a matriz epóxi e as fibras de linho causam a queda na resistência do compósito. No estudo proposto a degradação das amostras foi mais significativa para a temperatura mais elevada.

Fonseca et al. (2016) estudaram compósitos de matriz polietileno de alta densidade reforçados com fibras de agave tequilana e fibras de coco. Os compósitos foram produzidos por moldagem por injeção com teores de fibra (20 e 30% em peso) e diferentes razões de fibra de coco e agave (1-0; 0,8-0,2; 0,6-0,4; 0,4-0,6; 0,2-0.8; e 0-1). Os autores avaliaram o efeito do reforço das duas fibras naturais e da adição do agente de acoplamento (polietileno maleatado Fusabond M603 a 3%) sobre a absorção de água e as propriedades mecânicas do compósito. Os resultados obtidos demostraram que a combinação de fibras de coco e fibras de agave tequilana em matriz de polietileno de alta densidade produziram compósitos com propriedades melhores do que os compósitos que utilizam isoladamente fibras de coco ou agave tequilana. As fibras de agave melhoraram a resistência ao impacto e a resistência à tração, enquanto as fibras de coco melhoraram a resistência à flexão, além de diminuir a absorção de água do compósito, devido ao seu menor teor de celulose. Compósitos híbridos com teor de fibras de 30% e razão de 0,4-0,6 (coco-agave) absorveram 28% menos água do que os compósitos feitos com fibras de agave tequilana sozinha. Este resultado foi atribuído às características das fibras de agave que tem mais grupos – OH que as fibras de coco, com isso, podem interagir com as moléculas de água. Esses grupos de hidroxilas podem atrair moléculas de água através de pontes de hidrogênio e ligações de van der Waals. Todos estes efeitos contribuem para uma maior capacidade de armazenamento de água dos compósitos. As propriedades de tração, flexão e impacto dos compósitos reforçados com ambas as fibras também foram melhoradas pela adição do agente de acoplamento. Com relação à absorção de água do compósito, as propriedades de tração e flexão dos compósitos decresceram após a absorção de água devido ao efeito das moléculas de água que enfraquecem a interface entre a fibra e matriz. O agente de acoplamento também ajudou a reduzir a absorção de água, limitando a degradação do compósito, e isto devido o agente de acoplamento reduzir o número de grupos OH disponíveis para interagir com as moléculas de água. Os autores relataram ainda, um rápido aumento na resistência ao impacto após a absorção de água, o que foi atribuído ao inchaço da fibra, tornando mais difícil as mesmas de serem sacadas para fora da matriz.

Fuentes *et al.* (2016) estudaram a influência do teor de umidade ambiental na adesão entre fibras- matriz, durante a fabricação de um compósito de matriz poliéster insaturado

(Synolite 1967-N-1) reforçado com fibras de linho. As fibras foram lavadas com água durante uma hora e depois dispostas em uma estufa de vácuo a 80°C durante uma hora. As fibras foram separadas em 4 grupos e acondicionadas a 0%, 50%, 70% e 100% de umidade relativa (20°C) numa câmara climatizada durante 24 horas. As fibras condicionadas foram submersas imediatamente na resina, e após a confecção, os compósitos foram colocados na câmara climática a 0%, 50%, 70% umidade relativa (80°C) para pós-cura durante 2 horas. Após isso, seguiram-se os testes de arrancamento de fibras realizados nas mesmas condições climáticas. Para os testes de resistência à flexão (ASTM D790), dois grupos de amostras foram acondicionados a 0% e 100% de umidade relativa durante uma semana a 20°C. Os compósitos foram fabricados em um ambiente a (50% umidade relativa, 20°C) utilizando infusão de resina assistida por vácuo. Uma vez consolidados os compósitos, estes foram aclimatizados (50% umidade relativa, 20°C) durante 24 horas antes do ensaio de flexão em três pontos, e outro grupo climatizado durante seis meses para avaliar um possível efeito do envelhecimento. Os testes foram realizados a 50% de umidade relativa (20°C). A resistência mecânica da interface sob diferentes condições de umidade foi caracterizada pela tensão de cisalhamento interfacial, no início da fissuração, que foi avaliada por testes de arrancamento (pull-out) da fibra. Os resultados sugeriram que o efeito da umidade na interface do compósito durante a fabricação, diminuiu os valores de resistência mecânica da interface à medida que se aumentou a umidade do meio, alcançando os menores valores para 70% de umidade relativa. A resistência à flexão decresceu para os compósitos produzidos em condições úmidas, mostrando o efeito prejudicial dos altos níveis de umidade sobre o desempenho mecânico das fibras durante a fabricação e cura do compósito, provavelmente causado pela degradação das fibras. Quando se comparam as propriedades mecânicas do compósito a 0% e 100% de umidade relativa, observou-se uma redução na resistência à flexão que foi relacionada ao enfraquecimento e possível dissolução da interface entre as fibras e a matriz. A 100% de umidade relativa durante a fabricação, a resistência à flexão diminuiu de 230 MPa para 188 MPa e o módulo de Young em flexão de 20 GPa para 15 GPa, representando uma redução de 18% e 25% respectivamente quando as amostras foram testadas após 24 horas de fabricadas. Para as amostras expostas em ambiente úmido por seis meses, os valores se mostraram similares às amostras testadas após 24 horas de exposição. Os autores concluíram, à primeira vista, que a perda de propriedades para 100% de umidade relativa, poderia ser em grande parte atribuída à redução das propriedades constituintes do compósito (matriz/fibras).

Bezerra et al. (2016) analisaram nesta pesquisa, compósitos de poliéster insaturado reforçados com fibras de caroá. As amostras continham 23% de fibras de caroá e 73% de poliéster insaturado na espessura de 3 e 10 mm. As fibras foram cortadas manualmente aproximadamente com dois centímetros de comprimento e secas em estufa durante 20 minutos a 75°C. Após a confecção dos compósitos, as amostras foram secas num forno a 105°C durante 24 horas e imediatamente após a secagem, foram pesadas e medidas. Para avaliar a porcentagem de água absorvida ao longo do tempo e o comportamento hidromecânico por resistência à tração (ASTM D 3039), resistência à flexão em três pontos (ASTM D 790) e resistência ao impacto izod (ASTM D 256) dos compósitos com 3 e 10 mm de espessura, as amostras foram colocadas em banho-maria e removidas em tempos pré-determinados (0, 2, 4, 7, 12 e 21 dias) para a realização dos testes hidromecânicos. Para cada teste, foram testados cinco espécimes. A partir dos resultados, os autores chegaram à conclusão que a cinética de absorção de água do compósito reforçado com fibras de caroá, foi influenciada pela temperatura e pela relação área/volume. Observaram também que a taxa de sorção de água ocorre mais significativamente no início dos testes, após este período, os valores tendem a estabilizar atingindo valores próximos a constantes. Os compósitos com 3 mm de espessura apresentaram maior taxa de sorção que os compósitos de 10 mm de espessura, bem como constatou-se uma redução da resistência à tração, de flexão e de impacto ao longo do tempo de absorção de água. As amostras submetidas aos testes de umidade apresentaram degradação de suas fibras, bem como perda de propriedades mecânicas, sendo essa perda mais significativa para os compósitos com 10 mm de espessura. Comparando-se a resistência à tração inicial do compósito poliéster/caroá com 3 e 10 mm de espessura foi possível observar que o compósito mais espesso tem resistência à tração 80% inferior ao compósito de 3 mm.

Liu *et al.* (2016) estudaram o efeito da morfologia e da modificação química superficial nas propriedades mecânicas e na absorção de água de compósitos de poliéster insaturado reforçados com fibras de bambu preparados por moldagem por compressão. As fibras de bambu foram separadas em três grupos, fibras longas no comprimento de 20 cm, polpa das fibras com pedaços de 1,5 mm de comprimento e fibras de bambu particuladas. Cada um dos grupos foi submetido a tratamentos superficiais através de 1,6-diisocianatohexano (DIH) e acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) na proporção de 1, 3 e 5% de (DIH) e o (HEA) mantido na proporção de 1:1 de (DIH). Após o tratamento, as fibras foram secas em estufa a 50°C durante 5 horas. Os compósitos foram avaliados através de testes de resistência à tração (ASTM

D3039), resistência à flexão (ASTM D790) e de absorção de água. Os resultados mostraram que os compósitos reforçados com fibras longas de bambu demonstraram a mais alta resistência à tração, resistência à flexão e módulo de flexão que os outros compósitos. Os compósitos reforçados com fibras particuladas de bambu apresentaram as menores propriedades mecânicas. Os compósitos com polpas de fibras de bambu apresentaram maior resistência à tração, resistência à flexão e módulo de flexão e menor absorção de água do que os compósitos com fibras de bambu particuladas. Os autores relacionaram isso ao fato de, apesar das polpas de fibras de bambu ter um comprimento médio de fibra curto de (1,5 mm), no entanto, a relação comprimento-largura é muito maior do que os compósitos com fibras particuladas, bem como, ao se comparar com as fibras particuladas, a polpa de fibras de bambu apresentou um teor de celulose maior, o que pode ser parcialmente responsável pela resistência superior dos compósitos quando comparados aos de fibras particuladas. Isso ocorre porque a celulose contribui para a maior resistência da parede celular das fibras, além do fato da resistência à tração e do módulo de flexão aumentar com o aumento do teor de celulose. Em relação ao tratamento de fibras de bambu com (DIH) e (HEA), observaram um aumento significativo da resistência à tração, resistência à flexão e módulo de flexão e resistência à absorção de água dos compósitos após o tratamento com 5% de (DIH). Através de imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) das superfícies fraturadas dos compósitos, os autores mostraram que o tratamento superficial de fibras de bambu melhorou a aderência interfacial entre as fibras e a matriz.

#### 2.3.4 Modelos de difusão

Materiais poliméricos frequentemente são expostos a ambientes úmidos. As moléculas de água são capazes de se mover no interior do polímero e alterar suas propriedades físicas. Os principais parâmetros que determinam o mecanismo de sorção de umidade são a composição química e a microestrutura dos polímeros.

Diferentes modelos e suas soluções analíticas e numéricas têm sido sugeridos para descrever a cinética de sorção de água em compósitos (GLASKOVA *et al.*, 2007). No entanto, essas obras consideram a difusão através do sólido como sendo unidirecional (CHOI *et al.*, 2001; SRIHARI *et al.*, 2002; YAO e ZIEGMANN, 2007; NAJAFI *et al.*, 2007; CZÉL e

CZIGÁNY, 2008; KATZMAN *et al.*, 2008). Em se tratando de problemas tridimensionais ainda são poucos os trabalhos científicos relacionados (CAVALCANTI, 2006; NOBREGA, 2007; CRUZ, 2013; MELO, 2014). Este trabalho apresenta uma modelagem matemática, baseada na lei de Fick, para predizer o fenômeno de difusão transiente em sólidos paralelepípedos, considerando propriedades termo-físicas constantes e condição de contorno prescrita na superfície do sólido.

Entre os modelos propostos para descrever a cinética de sorção de água em compósitos encontram-se os modelos de Fick, de Jacob's-Jones, de difusividade variável, e o de Langmuir. O modelo mais utilizado é o de Fick em que a água migra no interior do sólido puramente por difusão (CRANK, 1975; XIAO *et al.*, 1998). Outros modelos levam em conta ainda reações químicas e lixiviação de componentes de baixo peso molecular que afetam a cinética de sorção de água.

## 2.3.4.1 Modelo de Fick

Neste modelo é assumido que a sorção de umidade ocorre apenas por difusão. De acordo com a primeira lei de Fick, o fluxo da difusão (J) é diretamente proporcional ao gradiente de concentração medido normalmente a esta seção. Isto é:

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D}\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{y}} \tag{2.1}$$

A segunda Lei de Fick tem sido muito utilizada, uma vez que estabelece a difusão de umidade em termos de gradiente de concentração no sólido (LIMA, 1999), como segue:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D} \ \nabla \mathbf{M}) \tag{2.2}$$

onde  $\frac{\partial M}{\partial t}$  é a taxa de transferência de umidade e D é o coeficiente de difusão. Em geral o coeficiente de difusão é considerado constante, ou dependente da temperatura ou do teor de

umidade. Essa equação foi formulada por Fick (1855), por analogia direta com a equação de condução de calor.

A solução da equação acima para uma placa plana gera uma expressão do teor de umidade médio da amostra, como segue:

$$\overline{M}(t) = M_{\infty} - 2 \frac{(M_{\infty} - M_0)}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^k)^2}{k^2} \exp(-(\frac{\pi k}{h})^2 Dt)$$
(2.3)

Nesta expressão,  $M_{\infty}$  é o teor de umidade de equilíbrio na amostra. O modelo proposto contém como parâmetros: a difusividade e o teor de umidade de equilíbrio. Segundo Crank (1975), se a curva de sorção é desenhada num diagrama cujo eixo das abcissas é  $\sqrt{t}$  e fazendose uso dos dados experimentais, a difusividade pode ser determinada a partir da inclinação da curva através da seguinte equação (2.4).

$$D = \frac{\pi h^2}{16t} (\overline{M}^*)$$
(2.4)

onde  $\overline{M}^* = \frac{\overline{M}(t)-M_0}{M_{\infty}-M_0}$  é a variação do teor de umidade na amostra no instante de tempo t.

#### 2.3.4.2 Modelo de Jacob's-Jones

Segundo Maggana e Pissis (1999), no modelo conhecido como Jacob's-Jones, assume-se que o material consiste de duas fases de diferentes densidades e consequentemente, diferentes propriedades de sorção. Considera-se que o processo de sorção de umidade em ambas as fases obedece à lei de Fick. Neste modelo, a possibilidade de formação de ligações químicas entre as moléculas de água e o polímero é negligenciada. O modelo admite que, em cada fase, o processo de difusão é controlado apenas pela densidade dessa fase. Dessa forma, o teor de umidade médio em cada fase do material é expresso da seguinte maneira:

$$\overline{M}_{1}(t) = M_{\infty 1} - 2 \frac{(M_{\infty 1} - M_{0})}{\pi^{2}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^{k})^{2}}{k^{2}} \exp(-(\frac{\pi k}{h})^{2} D_{1}t)$$
(2.5)

$$\bar{M}_{2}(t) = M_{\infty 2} - 2 \frac{(M_{\infty 2} - M_{0})}{\pi^{2}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^{k})^{2}}{k^{2}} \exp(-(\frac{\pi k}{h})^{2} D_{2}t)$$
(2.6)

As equações (2.5) e (2.6), contêm quatro parâmetros desconhecidos, ou seja, o teor de umidade de equilíbrio e a difusividade de cada uma das fases. Como resultado, o teor de umidade médio total na amostra é dado por:

$$\bar{\mathbf{M}}(t) = \bar{\mathbf{M}}_1(t) + \bar{\mathbf{M}}_2(t)$$
 (2.7)

Segundo os autores, o coeficiente de difusão do material pode ser calculado a partir da difusividade da matriz, da difusividade das fibras e da fração de volume das fibras. Uma resina epóxi, por exemplo, pode ser considerada como uma estrutura de duas fases de material. O modelo de Jacob's-Jones não leva em conta eventuais mudanças na microestrutura do material durante o processo de sorção, o que pode dificultar a descrição das curvas de sorção com o aumento da umidade relativa do ambiente, no caso de sorção de vapor de água. No entanto, pode ser utilizada para uma estimativa objetiva das características de sorção de materiais com uma estrutura não uniforme.

### 2.3.4.3 Modelo com difusividade variável

De acordo com este modelo, devido aos processos físicos que ocorrem no material (principalmente, a plastificação e o envelhecimento), a difusividade diminui com o tempo em proporção ao seu valor inicial de acordo com a equação (2.8).

$$\frac{\mathrm{d}\mathrm{D}}{\mathrm{d}\mathrm{t}} = -\gamma \mathrm{D}(\mathrm{t}) \tag{2.8}$$

A solução da equação diferencial (2.8) tem a seguinte forma:

Segundo Andrikson *et al.* (1980), o modelo com difusividade variável tem como parâmetros, a difusividade no instante de tempo inicial  $D_0$ , o teor de umidade em equilíbrio  $M_{\infty}$ ,

bem como o coeficiente  $\gamma$  que descreve a taxa da mudança de difusividade.

O teor de umidade médio neste modelo pode ser calculado como segue:

$$\overline{M} = M_{\infty} - 2 \frac{(M_{\infty} - M_0)}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 - (-1)^k)^2}{k^2} e^{-\lambda_k^2 F}$$
(2.10)

Aonde  $F = \frac{D_0}{\gamma} [1 - \exp(-\gamma t)]$  é o critério de Fourier,  $\lambda_k = \frac{\pi k}{a}$ ,  $\gamma = \frac{1}{\tau}$ , sendo  $\tau$  o tempo característico de relaxação.

#### 2.3.4.4 Modelo de Langmuir

De acordo com o modelo de Langmuir (GLASKOVA *et al.*, 2007), a sorção de umidade pode ser explicada assumindo que a água existe em duas fases, a livre e a ligada. Neste modelo, as moléculas de água da fase livre são adsorvidas (tornando-se ligada) com uma probabilidade  $\beta$  numa unidade de tempo. As moléculas de água podem deixar o estado ligado com uma probabilidade  $\alpha$  numa unidade de tempo. Dessa forma, o processo de difusão é descrito pela mesma equação da difusão, que é somente modificada para levar em consideração as duas fases da umidade no material. De acordo com este modelo, o teor de umidade médio de um material, em função do tempo  $\overline{M}(t)$ , depende de quatro parâmetros: o coeficiente de difusão D, o teor de umidade de equilíbrio  $M_{\infty}$  e a probabilidade  $\alpha$  e  $\beta$  sendo expressa da seguinte forma:

$$\overline{M}(t) = M_{\infty} \left( 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} \exp(-\alpha t) - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(1 - (-1)^k\right)^2}{k^2} \exp(-\left(\frac{\pi k}{h}\right)^2 Dt) \right)$$
(2.11)

Os valores dos parâmetros a e  $\beta$  são calculados através de gráficos em função do teor de umidade do ambiente, que apontam para a possibilidade de aumento da transição de moléculas de água do estado ligado para o livre e vice-versa. Este modelo é descrito, por exemplo, nos trabalhos de CARTER e KIBLER (1978), BONNIAU e BUNSELL (1981), COTINAUD *et al.* (1982) e APICELLA *et al.* (1988).

Os modelos de sorção considerados refletem o processo de sorção de umidade de diferentes formas, considerando certos processos adicionais que ocorrem no material. Dessa forma, cada caso específico deve ser conduzido não somente com os resultados de uma boa aproximação entre os dados experimentais e os preditos pelas equações, mas também pela interpretação física do processo de sorção de água incluídos nos modelos.

A importância de se estudar a distribuição de umidade no interior dos compósitos poliméricos reforçados com fibras de sisal está no fato das fibras vegetais possuírem uma natureza hidrofílica, ou seja, absorvem umidade com facilidade. A umidade age não apenas como plastificante, mas enfraquece a interface fibra/matriz, causando fraca adesão, o que leva a tensões internas e falha prematura do sistema (LI *et al.*, 2000; WAMBUA *et al.*, 2003; AZIZ *et al.*, 2005). A absorção de água afeta negativamente o desempenho dos compósitos reforçados com fibras vegetais. Assim, torna-se necessário conhecer o efeito da umidade sobre as propriedades dos compósitos.

# **CAPITULO III**

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### 3.1 Metodologia experimental

#### 3.1.1 Materiais

### a) Material polimérico

Para confecção das amostras, foi usada como material polimérico, uma resina de poliéster insaturada (Resapol 10-316), tipo ortoftálica, pré-acelerada, baixa viscosidade, temperatura de transição vítrea de 70°C. Esta resina é reticulada por estireno utilizando como iniciador Peróxido de Metil Etil Cetona (MEK-P) em concentração de 1% em peso.

## b) Reforço

Como reforço utilizou-se a fibra do sisal. Inicialmente procedeu-se à retirada da fibra do sisal (Figura 3.1), fazendo-se uso de uma máquina desfibradeira. As fibras de sisal foram provenientes da região de Pocinhos, no Estado da Paraíba, Brasil.



Figura 3.1 – Fibras do sisal

Posteriormente as mesmas foram lavadas e secas antes de serem utilizadas como reforço de uma matriz polimérica (poliéster insaturado). Foram avaliadas a resistência mecânica à tração, impacto e alongamento na ruptura dos compósitos em função do teor de fibras na condição seca, bem como as propriedades mecânicas do compósito polimérico na condição saturada.

#### c) Compósitos

Compósitos com 3 e 6 mm de espessura foram preparados por moldagem por compressão no Laboratório de Processamento de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG. As fibras foram cortadas em comprimentos de 35 mm. Este valor tem como referência os trabalhos de Joseph et al. (1999), Joseph et al. (2002) e Uday et al. (2007). Segundo aqueles autores, com este comprimento os compósitos apresentaram os melhores resultados de propriedades mecânicas (resistência mecânica à tração, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura). Os moldes com dimensões de 200 x 180 mm<sup>2</sup> e espessuras de 3 e 6 mm, foram untados com silicone automotivo para auxiliar a desmoldagem. Um catalisador (MEK) foi misturado à resina com o intuito de acelerar o processo de cura. As fibras previamente pesadas (20, 30, 40 e 50gr) foram dispostas aleatoriamente no molde de 3 mm e pressionadas com o auxilio de uma espátula para garantir sua impregnação (Figura 3.2). Este procedimento foi repetido até que o peso desejado de fibras fosse disposto no molde e as mesmas houvessem sido totalmente impregnadas pela resina. Posteriormente o molde foi fechado, colocado em uma prensa e mantido sob carga de 8 toneladas à temperatura de 80°C durante 3 horas para atingir a cura da resina. Após este período foi efetuada a desmoldagem, deixando o compósito resfriar a temperatura ambiente para em seguida ser cortado para confecção dos corpos de prova. Para os compósitos com 6 mm de espessura, o teor de fibras foi dobrado e o procedimento repetido.



Figura 3.2 - Placas laminadas do compósito no molde.

O teor de fibras usado para confecção dos compósitos foi determinado por gravimetria e o seguinte procedimento utilizado: Com o auxílio de uma balança eletrônica digital com tara automática (Figura 3.3), pesa-se uma quantidade determinada de fibras previamente secas na estufa. Essas fibras foram dispostas no molde, prensadas e após a cura do compósito o mesmo era pesado. Com os pesos obtidos determinou-se o teor de fibras (em massa) da seguinte forma:

$$Tf(\%) = \frac{Pf}{Pl} \times 100$$
 (3.1)

onde Tf é o teor de fibras, Pf é a massa das fibras (gr) e Pl, a massa do compósito laminado (gr).



Figura 3.3 - Balança eletrônica digital com tara automática.

## 3.1.2 Testes experimentais

### 3.1.2.1 Secagem das fibras

Para pesagem das fibras, adotou-se o seguinte procedimento: Uma cesta foi colocada na balança, e em seguida a balança zerada, após isso, uma quantidade definida de fibras foi disposta na cesta e pesada. A cesta com as fibras foi disposta no interior de uma estufa com circulação forçada de ar (Figura 3.4). A balança distanciava cerca de 1 (um) metro da estufa. A temperatura no interior da estufa foi regulada na temperatura desejada (60, 80 e 105°C), e as

fibras de sisal foram pesadas a cada cinco minutos para observação da perda de água em função do tempo. Com o objetivo de se alcançar a massa seca das fibras, adotou-se o seguinte procedimento: A temperatura na estufa foi mantida constante até a massa delas não variar por diversas medições sequenciais. No entanto, a temperatura abaixo de 105°C não é suficiente para se atingir a massa seca das fibras, pois nestas temperaturas alguma umidade ainda fica retida nas fibras (teor de umidade de equilíbrio).

Portanto, após a secagem numa determinada temperatura, a temperatura da estufa foi elevada em seguida para 105°C e mantida até a massa seca das fibras ter sido alcançada, ASTM D3030. As fibras na condição totalmente seca foram utilizadas como reforço da matriz polimérica, visando garantir uma melhor aderência entre as fibras e a matriz. Após a secagem, as fibras foram colocadas em sacos hermeticamente fechados para evitar contato com o ar úmido e em seguida postas como reforço da matriz polimérica.



Figura 3.4 - Estufa de secagem com renovação/circulação de ar

Esse procedimento é importante devido ao fato da fibra seca promover uma melhor adesão com a matriz. A temperatura da fibra em cada instante de pesagem foi medida através de um termômetro infravermelho (Figura 3.5), bem como a umidade relativa do ar foi medida fazendo-se uso de um termo-higrômetro digital (Figura 3.6).



Figura 3.5 - Termômetro infravermelho digital tipo pistola. Modelo TI - 890



Figura 3.6 - Termo-higrômetro digital

Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura de secagem nas propriedades mecânicas das fibras de sisal realizou-se, além da secagem a 60°C, a secagem nas temperaturas de 80°C e 105°C separadamente. Após a secagem, as fibras foram submetidas a testes de tração. Para isso, foram utilizadas 12 fibras para cada condição de secagem e calculada a média dos resultados. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG, em uma máquina de ensaios mecânicos universal, marca LLOYD LR10K, acoplada a uma célula de carga de 10 kN, com velocidade de deslocamento do atuador no ensaio de 1 mm/min, conduzido até a ruptura das fibras, ASTM 3822.

Para que as garras da máquina pudessem segurar as fibras, sem que escorregassem, fez-se uso de papel cartolina cortado nas dimensões de 20 cm (comprimento) x 2,5 cm (largura), para o engate nas garras (Figura 3.7). As fibras com comprimento de aproximadamente 20 cm foram adesivadas a estes suportes de papel deixando um comprimento útil de ensaio de 10 cm. No

momento do ensaio o papel foi cortado. Os ensaios de tração foram aplicados para todas as fibras e em todas as condições de secagem.



Figura 3.7 – Esquema da montagem da fibra para ensaio de tração

### 3.1.2.2 Ensaios mecânicos dos compósitos

Os corpos de prova foram cortados manualmente a partir dos laminados obtidos e cortados nas dimensões orientadas pela American Standards for Testing and Materials, normas ASTM D3039 (ensaio de tração) Figura 3.8, ASTM D256 (ensaio de impacto) Figura 3.9 e ASTM D570 (ensaio de absorção de água).



Figura 3.8 – Dimensões (mm) dos corpos de prova de tração



Figura 3.9 - Dimensões (mm) dos corpos de prova de impacto

Com o objetivo de analisar as propriedades mecânicas dos compósitos, na condição seca, em função do teor de fibras, confeccionou-se amostras com os respectivos teores de fibras (em peso): 20%; 25,5%; 37%; 44,6% e 50%. Esses valores foram escolhidos devido à limitação do molde. Para cada teor de fibras foram feitas cinco amostras compósitas, sendo que o desvio no teor de fibras ficou em torno de 2%. O objetivo de se ensaiar compósitos com vários teores de fibras é o de escolher dentre esses teores o que apresenta as melhores propriedades mecânicas.

Os ensaios de sorção de água foram realizados somente com o compósito que apresentou as melhores propriedades mecânicas. Os compósitos foram então submetidos aos testes de tração e impacto seguindo a orientação das normas citadas. Os ensaios de tração foram realizados à temperatura ambiente até a fratura da amostra. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos fraturados foram feitas com o objetivo de identificar o mecanismo de falha presente na fratura.

Para o ensaio de tração utilizou-se a Máquina universal Loyd LR 10KN. A velocidade de deslocamento do atuador da máquina de ensaios, durante a aplicação de carga, foi de 2 mm/min seguindo a orientação da norma ASTM D3039. Para o ensaio de impacto ASTM D256, utilizou-se uma máquina Ceast Resil 5.5 operando com martelos de 2,75J e 5,5J para as amostras com 3 mm e 6 mm de espessura, respectivamente.

Os resultados foram analisados a partir de uma média de cinco corpos de prova. Os testes foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Materiais da UFCG. A Figura 3.10 ilustra os corpos de prova usados nos testes mencionados.





b)

Figura 3.10 - a) Corpos de prova de tração, b) corpos de prova de impacto

## 3.1.2.3 Ensaios de sorção de água dos compósitos

Corpos de prova medindo 20,0 x 20,0 mm e espessuras de 3 e 6 mm com o teor de fibras que apresentou as melhores propriedades mecânicas nos ensaios de tração na condição seca, foram cortados a partir das placas moldadas por compressão e preparados para o ensaio de sorção de água (Figura 3.11).





a) b) Figura 3.11 – Corpos de prova para absorção de umidade a) 3mm e b) 6mm

As arestas das amostras foram seladas, isto é, recobertas por resina para evitar o contato direto da água com as fibras curtas e, portanto, sorção por capilaridade. Em seguida, os corposde-prova foram colocados em estufa a 105°C por 24 horas. Imediatamente depois de secas as amostras foram pesadas e, em seguida, imersas em água destilada nas temperaturas de 25, 50 e 70°C. Em tempos pré-determinados, as amostras eram retiradas da água, secas rapidamente com papel toalha e pesadas em balança, com precisão de  $\pm$  0,1 mg. O teor de água absorvido em base seca conforme a equação (3.2) foi calculado comparando-se o peso inicial e após a exposição à água. Nesta equação, Pu é a massa do material úmido e Ps é a massa do material seco.

$$\mathbf{M}(\%) = \left(\frac{\mathbf{P}_{u} - \mathbf{P}_{s}}{\mathbf{P}_{s}}\right) \mathbf{x} \mathbf{100}$$
(3.2)

Os experimentos de sorção de água foram realizados no Laboratório de Térmica e Fluídos da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG para as amostras com 3 mm de espessura, e no Laboratório de Química do IFCE para as amostras com 6 mm de espessura. Para isso, fez-se uso de placas aquecedoras com temperatura controlada obedecendo ao seguinte procedimento: Foram preparados três banhos, com as respectivas temperaturas de 25, 50 e 70°C. Para cada banho foram disponibilizadas cinco (5) amostras com o objetivo de medir o ganho de peso devido a umidade em função do tempo e realizar a média de peso das cinco amostras (Figura 3.12).







Figura 3.12 - Amostras no interior do banho térmico durante ensaio de sorção de água

#### 3.2 Metodologia teórica

#### 3.2.1 Modelo matemático

Realizou-se um estudo teórico da sorção de água para obtenção dos resultados do teor de umidade médio e do teor de umidade em qualquer instante de tempo no interior do material compósito ao longo do processo de absorção de água com a finalidade de comparar os resultados experimentais e analíticos de sorção de água.

Para predizer o fenômeno da difusão transiente em compósitos poliméricos reforçados com fibras de sisal propõe-se o estudo analítico da solução da equação diferencial que representa o fenômeno físico da difusão de massa no estado transiente, com isso, pode-se demonstrar a distribuição da umidade no interior dos compósitos em estudo.

A formulação mais comumente utilizada para a modelagem da difusão é descrita pela 2<sup>a</sup> lei de Fick, que é baseada no princípio de que o fluxo de umidade é proporcional ao gradiente de concentração (REZENDE *et al.*, 2011). Para isto, considerou-se 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 3.13. Esta geometria adequa-se com as dimensões das amostras utilizadas nos testes de absorção de água em função do tempo, (20x20x3 mm<sup>3</sup>) e (20x20x6 mm<sup>3</sup>).



Figura 3.13 - Configuração geométrica do problema físico.

A equação diferencial geral que descreve o fenômeno da difusão no sólido paralelepípedo da Figura 3.13 é da forma:

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

onde  $\lambda \in \Gamma^{\Phi}$  são parâmetros do processo, S é um termo fonte que depende de reações internas,  $\Phi$  é uma variável dependente do tempo e (x, y, z) são coordenadas cartesianas de posição. Para o caso de estudo de difusão, pode-se reescrever a equação (3.3) fazendo as seguintes considerações:  $\lambda = \rho$ ;  $\Phi = M$ ;  $\Gamma^{\Phi} = \rho D$ ; sendo  $\rho$ , M e D, a densidade, teor de umidade e coeficiente de difusão no sólido, respectivamente e S=0 (não há geração interna). O parâmetro  $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial}{\partial z}\hat{k}$  é o operador diferencial nabla.

A solução analítica da equação (3.3) foi utilizada para descrever a difusão de água em compósitos de matriz polimérica (resina de poliéster insaturada) reforçados com fibras de sisal. Para descrever a transferência de massa no sólido com forma de paralelepípedo (Figura 3.13), as seguintes considerações foram adotadas, no modelo matemático:

O coeficiente de difusão é considerado constante durante o processo de difusão na posição;

- O sólido é homogêneo e isotrópico;
- O processo é transiente;
- Existe simetria nos planos centrais do sólido;
- A condição de contorno é de equilíbrio com o meio exterior, na superfície do sólido;
- A capilaridade é desprezível;
- O único mecanismo de transporte de água dentro do sólido é o de difusão, não ocorre geração interna;
- O sólido é considerado totalmente seco no início do processo.

Em coordenadas cartesianas a equação (3.3) que governa o fenômeno difusivo aplicado ao compósito para  $\rho$  constante assume a seguinte forma:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial M}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial M}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial M}{\partial z} \right)$$
(3.4)

Reorganizando a equação (3.4) tem-se:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 M}{\partial y^2} + D \frac{\partial^2 M}{\partial z^2}$$
(3.5)

A partir das hipóteses consideradas e observando-se a equação (3.5), serão necessárias condições de contorno na posição e no tempo para que se possa obter a sua solução.

Após as considerações acima, tem-se como condição inicial e condições de contorno para a solução do problema:

I. Condição inicial (t = 0):

$$M(x,y,z,t=0) = M_0 = 0$$
(3.6)

Isto quer dizer que o compósito está totalmente seco no início do processo.

II. Condição de simetria devido à hipótese de isotropia (propriedades físicas são iguais em todas as direções):

$$-D\frac{\partial M(x=0, y, z, t)}{\partial x} = -D\frac{\partial M(x, y=0, z, t)}{\partial y} = -D\frac{\partial M(x, y, z=0, t)}{\partial z} = 0 \text{ para } t > 0$$
(3.7)

Como  $D \neq 0$ , pode-se escrever:

$$\frac{\partial M(x=0, y, z, t)}{\partial x} = \frac{\partial M(x, y=0, z, t)}{\partial y} = \frac{\partial M(x, y, z=0, t)}{\partial z} = 0$$
(3.8)

III. Condição de contorno de superfície do sólido:

• Para a direção x:

$$-D\frac{\partial M(x = R_1, y, z, t)}{\partial x} = h[M(x = R_1, y, z, t) - M_e], t > 0$$
(3.9)

• Para a direção y:

$$-D\frac{\partial M(x, y = R_2, z, t)}{\partial y} = h[M(x, y = R_2, z, t) - M_e], t > 0$$
(3.10)

• Para a direção z:

$$-D\frac{\partial M(x, y, z = R_3, t)}{\partial z} = h[M(x, y, z = R_3, t) - M_e], t > 0$$
(3.11)

O termo *h* é o coeficiente de transferência de massa convectivo, M(x, y, z, t) é o teor de umidade nas posições x, y, e z no tempo t, M<sub>e</sub> é o teor de umidade de equilíbrio e R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub> são os comprimentos dos eixos x, y e z, respectivamente.

A solução analítica da equação (3.5) poderá ser obtida através da superposição de problemas unidimensionais em coordenadas cartesianas. A partir da equação (3.5), temos que a equação diferencial parcial que governa a distribuição de umidade na direção x é:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \frac{\partial^2 M}{\partial x^2}$$
(3.12)

Em se tratando agora de um problema em uma única direção pode-se solucionar a equação através do método de separação de variáveis. As condições de contorno da equação (3.12) são descritas pelas equações (3.6) e (3.9), aonde ainda pode-se chamar  $\Psi = M - M_e$  na equação (3.9), em x=R<sub>1</sub>. Com isso, a mesma toma a forma:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$
(3.13)

Observa-se que  $\Psi$  é uma função de *x* e *t*, desta forma pode-se escrever:

$$\Psi(\mathbf{x},t) = \Psi_1(\mathbf{x}).\Psi_2(t) \tag{3.14}$$

Derivando-se a equação (3.14) em relação a t, ter-se-á:

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{t})}{\partial \mathbf{t}} = \Psi_1 \cdot \frac{\partial \Psi_2}{\partial \mathbf{t}}$$
(3.15)

Derivando-se agora a equação (3.14) em relação à x por duas vezes tem-se:

$$\frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{t})}{\partial^2 \mathbf{x}} = \Psi_2 \cdot \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial \mathbf{x}^2}$$
(3.16)

Substituindo-se na equação (3.13), obtém-se:

$$\Psi_{1..} \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = D\Psi_2. \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x^2}$$
(3.17)

A equação (3.17) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{D\Psi_2}\frac{\partial\Psi_2}{\partial t} = \frac{1}{\Psi_1}\frac{\partial^2\Psi_1}{\partial x^2}$$
(3.18)

Igualando-se a equação (3.18) a  $-\beta^2$ , obtém-se duas equações diferenciais ordinárias como segue:

$$\frac{1}{\Psi_1} \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x^2} = -\beta^2 \therefore \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x^2} = -\beta^2 \Psi_1 \therefore \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x^2} + \beta^2 \Psi_1 = 0$$
(3.19)
  
e

$$\frac{1}{D\Psi_2} \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = -\beta^2 \therefore \quad \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = -\beta^2 D\Psi_2 \therefore \quad \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} + \beta^2 D\Psi_2 = 0$$
(3.20)

Segundo Santos (2011), as soluções das equações diferenciais ordinárias (3.19) e (3.20) são respectivamente:

 $\Psi_1 = C_1 \operatorname{sen}(\beta x) + C_2 \cos(\beta x) \tag{3.21}$ 

$$\Psi_2 = C_3 e^{-\beta^2 D t} \tag{3.22}$$

Dessa forma, pode-se escrever:

$$\Psi(\mathbf{x},t) = [C_1 \operatorname{sen}(\beta \mathbf{x}) + C_2 \cos(\beta \mathbf{x})] \cdot C_3 e^{-\beta^2 D t}$$
(3.23)

Para encontrar as constantes de integração, devem-se aplicar as condições de contorno dadas. Desde que  $\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial x} = 0$ , para x = 0, tem-se:

$$\frac{d\Psi(x,t)}{dx} = [C_1 \cos(\beta x) - C_2 \sin(\beta x)]C_3 e^{-\beta^2 D t} = 0$$
$$\frac{d\Psi(0,t)}{dx} = [C_1 \cos(0) - C_2 \sin(0)]C_3 e^{-\beta^2 D t} = 0$$

ou ainda:

$$\frac{d\Psi(0,t)}{dx} = C_1\beta.C_3e^{-\beta^2 Dt} = 0$$

Desde C<sub>3</sub> e  $\beta \neq 0$ , tem-se que C<sub>1</sub> = 0. Substituindo-se C<sub>1</sub> = 0 na equação (3.23) obtém-se:

$$\Psi(\mathbf{x},\mathbf{t}) = \mathbf{C}_2 \cdot \cos(\beta \mathbf{x}) \cdot \mathbf{C}_3 e^{-\beta^2 \mathbf{D}\mathbf{t}}$$

Fazendo  $C_2.C_3=C_4$ , ter-se-á como resultado:

$$\Psi(\mathbf{x},\mathbf{t}) = C_4 \cos\left(\beta \mathbf{x}\right) e^{-\beta^2 D \mathbf{t}}$$
(3.24)

Aplicando-se a condição de contorno de superfície na equação (3.24) tem-se:

$$Em x = R_1,$$

D. 
$$\frac{d\Psi(\mathbf{x},t)}{d\mathbf{x}}$$
+h. $\Psi(\mathbf{x},t)$ =0  
D  $\left(C_4\beta \operatorname{sen}(\beta R_1) e^{-\beta^2 D t}\right)$ =h. $C_4 \cos(\beta R_1) e^{-\beta^2 D t}$ 

 $h\cos(\beta R_1) = D\beta\sin(\beta R_1) \Rightarrow \frac{\cos(\beta R_1)}{\sin(\beta R_1)} = \frac{D\beta}{h}$ 

Multiplicando-se e dividindo-se por  $R_1$ , obtém-se:

$$\frac{\cos\left(\beta R_{1}\right)}{\sin\left(\beta R_{1}\right)} = \frac{D\beta}{h} \frac{R_{1}}{R_{1}}$$

Definindo o número de Biot para difusão de massa como sendo:  $B_i = \frac{hL}{D}$ , pode-se escrever para L=R<sub>1</sub>:

$$\frac{\cos\left(\beta R_{1}\right)}{\sin\left(\beta R_{1}\right)} = \frac{\beta R_{1}}{B_{i}}$$
(3.25)

A equação (3.25) serve para se obter os autovalores  $\beta$  que satisfaz as condições de contorno do problema físico. Pelo teorema da existência e unicidade, onde "sejam p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub>, ... p<sub>n</sub> e g funções contínuas em um intervalo aberto I = (a, b), então existe uma única solução  $\Psi = \Psi$  (t) para o problema, satisfazendo as condições iniciais, e a solução existe em todo o intervalo I.

Assim, com base no princípio da combinação linear, pode-se escrever:

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cdot \cos(\beta_n x) e^{-\beta_n^2 D t}$$
(3.26)

Aplicando a condição inicial na equação (3.26), onde para t = 0,  $\Psi(x, t) = \Psi_0$ , tem-se:

$$\Psi_0 = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cdot \cos(\beta_n x)$$
(3.27)

Multiplicando-se ambos os lados da equação (3.27) por  $\cos(\beta_m x)$  e integrando-a no limite de *x* variando-o de 0 até R<sub>1</sub>, obtém-se:

$$\int_{0}^{R_{1}} \Psi_{0} \cos(\beta_{m} x) \, dx = \int_{0}^{R_{1}} \sum_{n=1}^{\infty} C_{n} \cos(\beta_{n} x) \cos(\beta_{m} x) \, dx$$

Pela propriedade da ortogonalidade das funções cos(x), todos os termos da integral são nulos para  $\beta_m x \neq \beta_n x$ . Assim para  $\beta_m x = \beta_n x$ , tem-se:

$$\int_{0}^{R_{1}} \Psi_{0} \cos(\beta_{n} x) \, dx = \int_{0}^{R_{1}} C_{n} \cos^{2}(\beta_{n} x) \, dx$$

ou ainda,

$$C_{n} = \frac{\int_{0}^{R_{1}} \Psi_{0} \cos(\beta_{n} x) dx}{\int_{0}^{R_{1}} \cos^{2}(\beta_{n} x) dx} = \frac{\frac{\Psi_{0} \sin(\beta_{n} R_{1})}{\beta_{n}}}{\frac{\sin(\beta_{n} R_{1}) \cdot \cos(\beta_{n} R_{1}) + (\beta_{n} R_{1})}{2\beta_{n}}}$$
(3.28)

que resulta, após simplificações em:

$$C_{n} = \frac{2\Psi_{0} \operatorname{sen}(\beta_{n}R_{1})}{\operatorname{sen}(\beta_{n}R_{1}) \cdot \cos(\beta_{n}R_{1}) + (\beta_{n}R_{1})}$$
(3.29)

Substituindo-se o valor de  $C_n$  da equação (3.29) na equação (3.26), tem-se:

$$\Psi(\mathbf{x},t) = \sum_{n=1}^{\infty} 2 \frac{\Psi_0 \operatorname{sen}(\beta_n R_1) \cdot \cos(\beta_n x)}{\operatorname{sen}(\beta_n R_1) \cdot \cos(\beta_n R_1) + (\beta_n R_1)} \cdot e^{-\beta_n^2 D t}$$
(3.30)

ou ainda:

$$\Psi(\mathbf{x},t) = 2\Psi_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{sen}(\beta_n R_1) \cdot \cos(\beta_n \mathbf{x})}{\operatorname{sen}(\beta_n R_1) \cdot \cos(\beta_n R_1) + (\beta_n R_1)} \cdot e^{-\beta_n^2 D t}$$
(3.31)

Considerando o seguinte parâmetro adimensional  $\frac{\Psi(x,t)}{\Psi_0} = M^*$ , pode-se escrever:

$$M^{*} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{sen}(\beta_{n}R_{1}) \cdot \cos(\beta_{n}x)}{\operatorname{sen}(\beta_{n}R_{1}) \cdot \cos(\beta_{n}R_{1}) + (\beta_{n}R_{1})} \cdot e^{-\beta_{n}^{2}Dt}$$
(3.32)

O teor de umidade médio adimensional é obtido como segue:

$$\overline{M}^{*}(t) = \frac{1}{V} \int M^{*}(x, y, z, t) \, dv$$
(3.33)

Assim,

$$\bar{M}^{*} = \frac{1}{R_{1}} \int \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \operatorname{sen}(\beta_{n}R_{1}) \cdot \cos(\beta_{n}x)}{\operatorname{sen}(\beta_{n}R_{1}) \cdot \cos(\beta_{n}R_{1}) + (\beta_{n}R_{1})} \cdot e^{-\beta_{n}^{2}Dt} \cdot dx$$
(3.34)

Realizando a integração tem-se:

$$\overline{\mathbf{M}}^{*} = \frac{2}{\mathbf{R}_{1}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{sen}(\beta_{n} \mathbf{R}_{1}) \cdot \operatorname{sen}(\beta_{n} \mathbf{R}_{1})}{\beta_{n} [\beta_{n} \mathbf{R}_{1} + \operatorname{sen}(\beta_{n} \mathbf{R}_{1}) \cos(\beta_{n} \mathbf{R}_{1})]} e^{-\beta_{n}^{2} \mathrm{D}t} \mathrm{d}x$$
(3.35)  
ou ainda:

ou ainda:

$$\overline{M}^{*} = \frac{2}{R_{1}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{sen}^{2}(\beta_{n}R_{1})}{\beta_{n} [\beta_{n}R_{1} + \operatorname{sen}(\beta_{n}R_{1})\cos(\beta_{n}R_{1})]} e^{\beta_{n}^{2}Dt} dx$$
(3.36)

Para simplificação da equação (3.36) pode-se usar a seguinte identidade trigonométrica:

$$\operatorname{sen}^{2}(\beta_{n}R_{1}) = 1 - \cos^{2}(\beta_{n}R_{1})$$
(3.37)

Além disso, sabe-se que:

$$\frac{\cos\left(\beta_{n} R_{1}\right)}{\sin\left(\beta_{n} R_{1}\right)} = \frac{\beta_{n} \cdot R_{1}}{B_{i}}$$

$$(3.38)$$

Logo, combinando-se as equações (3.37) e (3.38) obtém-se:

$$\cos^{2}(\beta_{n}R_{1}) = \frac{(\beta_{n}R_{1})^{2}}{B_{i}^{2}} \operatorname{sen}^{2}(\beta_{n}R_{1})$$
(3.39)

Substituindo a equação (3.39) na equação (3.37), obtém-se:

$$\operatorname{sen}^{2}(\beta_{n}R_{1}) = \frac{1}{\left(1 + \frac{(\beta_{n}R_{1})^{2}}{B_{i}^{2}}\right)}$$
(3.40)

Substituindo as equações (3.38) e (3.40) na equação (3.36) e organizando os termos, temse:

$$\overline{M}^{*} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2B_{i}^{2}}{(\beta_{n}R_{1})^{2} [B_{i}^{2} + B_{i} + (\beta_{n}R_{1})^{2}]} e^{-\beta_{n}^{2}Dt}$$
(3.41)

Expandindo-se a equação (3.41) para as dimensões  $y \in z$ , por se tratar de um problema tridimensional obtém-se:

$$\overline{M}^{*} = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} A_{1.}A_{2.}A_{3.}e^{-(\beta_{m}^{2} + \beta_{n}^{2} + \beta_{k}^{2})Dt}$$
(3.42)

onde

$$A_{1} = \frac{2B_{i}^{2}}{(\beta_{n}R_{1})^{2} [B_{i}^{2} + B_{i} + (\beta_{n}R_{1})^{2}]}$$
(3.43)

$$A_{2} = \frac{2B_{i}^{2}}{(\beta_{m}R_{2})^{2} [B_{i}^{2} + B_{i} + (\beta_{m}R_{2})^{2}]}$$
(3.44)

$$A_{3} = \frac{2B_{i}^{2}}{(\beta_{k}R_{3})^{2} [B_{i}^{2} + B_{i} + (\beta_{k}R_{3})^{2}]}$$
(3.45)

Do mesmo modo, expandindo-se a equação (3.32) para as dimensões y e z, obtém-se:

$$M^{*} = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} B_{1}.B_{2}.B_{3}.e^{-(\beta_{m}^{2} + \beta_{n}^{2} + \beta_{k}^{2})Dt}$$
(3.46)

onde

$$B_{1} = \left[\frac{2\operatorname{sen}(\beta_{n}R_{1}).\operatorname{cos}(\beta_{n}x)}{\operatorname{sen}(\beta_{n}R_{1}).\operatorname{cos}(\beta_{n}R_{1}) + \beta_{n}R_{1}}\right]$$
(3.47)

$$B_2 = \left[\frac{2\operatorname{sen}(\beta_m R_2) \cdot \cos(\beta_m y)}{\operatorname{sen}(\beta_m R_2) \cdot \cos(\beta_m R_2) + \beta_m R_2}\right]$$
(3.48)

$$B_{3} = \left[\frac{2\operatorname{sen}(\beta_{k}R_{3}).\cos(\beta_{k}z)}{\operatorname{sen}(\beta_{k}R_{3}).\cos(\beta_{k}R_{3}) + \beta_{k}R_{3}}\right]$$
(3.49)

#### 3.2.2 Estimativa do coeficiente de difusão de massa

Foi adaptado um programa computacional desenvolvido por Melo (2014) no ambiente do software Mathematica; o código descreve o teor de umidade médio e a distribuição de umidade no interior do compósito polimérico para cada instante de tempo "t". O programa tem como entrada, as dimensões do sólido paralelepípedo (R1, R2 e R3), o número de Biot (Bi), o coeficiente de transferência de massa convectivo (h) e o coeficiente de difusão de massa ( $D_0$ ). cujo valor inicial, foi baseado em estudos de compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras vegetais de diversos autores (CAVALCANTI, 2010; NOBREGA, 2010; OSMAN, 2009; MELO, 2014). Com o valor atribuído a D<sub>0</sub>, e considerando que para o estudo da absorção de umidade com a condição de contorno do 1° tipo, o coeficiente de transferência de massa convectivo tende para infinito ( $h \rightarrow \infty$ ), e que o valor de Biot tende também para o infinito  $(B_i \rightarrow \infty)$ , chega-se aos valores do teor de umidade média adimensional analítica. Esses valores foram comparados aos valores do teor de umidade experimental buscando minimizar a soma dos desvios quadráticos entre os valores experimentais e analíticos através da técnica dos erros mínimos quadráticos (ERMQ). Este procedimento foi repetido diversas vezes, variando o valor de D. Desta forma, quando se obteve o menor valor do erro entre os teores de umidade médio comparados, considerou-se então este valor de D como o valor efetivo do coeficiente de difusão de massa, para o ensaio de sorção estudado. Foram utilizados 30 termos da série infinita. Os testes computacionais foram realizados no Laboratório Computacional de Térmica e Fluidos da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG.

Os valores dos erros mínimos quadráticos e a variância foram calculados conforme as equações (3.50) e (3.51), de acordo com Cavalcanti (2006) e Nobrega (2007).

$$\text{ERMQ} = \sum_{i=1}^{n} (\overline{M}_{i,\text{Analitico}} - \overline{M}_{i,\text{Exp}})^2$$
(3.50)

$$S^2 = \frac{ERMQ}{(n-1)}$$
(3.51)

onde n é o número de pontos experimentais.

# **CAPITULO IV**

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

# 4.1 Experimentais

4.1.1 Fibras de sisal

# 4.1.1.1 Secagem das fibras

A perda de umidade das fibras de sisal em função do tempo está apresentada na Figura 4.1, e a taxa de secagem das fibras em função do tempo está ilustrada na Figura 4.2.



Figura 4.1 – Perda de umidade das fibras de sisal em função do tempo durante a secagem a 60°C.



Figura 4.2 – Taxa de secagem das fibras de sisal durante a secagem a 60°C.

A taxa de secagem  $\frac{\partial \overline{M}}{\partial t}$  foi determinada como sendo igual a  $\frac{\Delta M}{\Delta t}$ , onde  $\Delta M$  é a variação do teor de umidade no intervalo de tempo  $\Delta t$ . A temperatura da fibra em cada instante de pesagem foi medida através de um termômetro infravermelho e o resultado apresentado na Figura 4.3.



Figura 4.3 – Temperatura superficial das fibras de sisal durante a secagem a 60°C.

Pode-se observar através das Figuras (4.1), (4.2) e (4.3) a dinâmica do processo secagem das fibras de sisal. No início da secagem há uma rápida elevação da temperatura da fibra

tendendo a ajustar-se com a temperatura de bulbo úmido do ar aquecido (Figura 4.3). E o chamado período de acomodação. Neste estágio, a fibra está saturada de água e o ar aquecido promove a evaporação da umidade. Percebe-se nos primeiros minutos do processo uma elevada taxa de secagem (Figura 4.2). Tendo em vista que a temperatura superficial da fibra se eleva durante a secagem, o processo ocorre a taxa de secagem decrescente, ou seja, a velocidade de migração da água do interior da fibra até a sua superfície é menor do que a velocidade de retirada de água da superfície através do ar aquecido. A temperatura da fibra cresce na medida em que a taxa de secagem decresce. No final do processo, a taxa de secagem tende a zero quando a umidade aproxima-se do teor de umidade de equilíbrio (Figura 4.1) e a temperatura da fibra se estabiliza, isto é, a fibra se aproxima de seu equilíbrio térmico.

A temperatura da estufa foi mantida inicialmente a 60°C. Nessa temperatura as fibras perderam umidade até atingir o teor de umidade de equilíbrio, alcançado quando a temperatura da superfície da fibra atingiu 50°C. No entanto, alguma umidade ainda fica presente nas fibras (CELESTINO, 2010; OLIVEIRA, 2014), como por exemplo, parte da água livre e água ligada ao compósito que pode ser removida através de um maior fornecimento de energia. Dessa forma, a temperatura da estufa foi elevada a 105°C com o objetivo de se atingir a massa seca das fibras, o que foi alcançado. No entanto, a temperatura de 105°C provocou descoloração nas fibras de sisal (Figura 4.4) e perda de massa atribuída à perda de umidade.





a)

b)

Figura 4.4 - Aspecto das fibras de sisal a) antes e b) depois da secagem a 105°C.

Muito embora tenha se observado descoloração por parte das fibras após a secagem, vale ressaltar que a degradação da hemicelulose e da celulose das fibras de sisal só ocorre em

temperaturas superiores a 185°C e 200°C, respectivamente, segundo as curvas TG/DTG das fibras de sisal (MARTIN *et al.*, 2010). Observou-se um decréscimo nas propriedades mecânicas com o acréscimo da temperatura, contudo a secagem a 105°C não alterou significativamente as propriedades mecânicas das fibras de sisal (Tabela 4.1), tendo em vista que os valores de resistência mecânica à tração das fibras após a secagem nas temperaturas de 60°C e 80°C, considerando os erros experimentais, permaneceram próximos às de 105°C.

Temperatura de secagem (°C)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Alongamento na ruptura (%)
60 por 24 h	242,93±54,08	12,90±4,32	2,46±0,44
80 por 24 h	239,03±56,99	11,28±4,18	2,17±0,55
60 por 24 h e 105 por 24 h	195,70±52,67	9,63±1,73	2,08±0,40
80 por 24 h e 105 por 24 h	201,05±42,74	8,97±1,96	2,19±0,25
105 por 24 h	196,24±55,36	8,24±0,71	1,88±0,43

Tabela 4.1 - Propriedades mecânicas das fibras de sisal secas.

# 4.1.1.2 Morfologia das fibras de sisal

As Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV) das fibras de sisal *in natura* são mostradas nas Figuras 4.5 (a) e 4.5 (b) com ampliação de 100 e 500X, respectivamente.



Figura 4.5 - Micrografia da fibra de sisal. a) aumento de 100X e b) aumento de 500X.

Observam-se as células do parênquima largamente distribuídas ao longo de toda a fibra. As fibras apresentaram características morfológicas e diâmetros semelhantes. De acordo com Martins *et al.* (2004), as fibras são formadas por um feixe composto de células individuais denominadas fibras elementares ou microfibrilas, unidas entre si pela lignina e polioses, de maneira a formar filamentos contínuos em todo o sentido do comprimento da fibra e proporcionando, desta forma, uma certa rigidez a mesma.

#### 4.1.2 Compósitos

#### 4.1.2.1 Propriedades mecânicas

#### a) Compósitos Secos

Os resultados obtidos para os ensaios dos compósitos em tração e impacto em função do teor de fibras na espessura de 3 mm estão ilustrados na Tabela 4.2, aonde os valores de propriedades mecânicas foram fornecidos pela máquina universal Loyd LR 10KN (tração) e a máquina Ceast Resil 5.5 (impacto).

Tabela 4.2 - Propriedades mecânicas dos compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras de sisal secas, espessura de 3(três) mm. Pós-cura por 48 horas a 60°C.

Teor de fibra	Resistência à	Módulo de	Alongamento na	Resistência ao
de sisal	tração	Young	ruptura	impacto
(%)	(MPa)	(GPa)	(%)	(J/m)
0,0	26,41±0,72	2,34±0,11	2,00±0,13	80,62±16,82
20,0	18,95±1,49	2,55±0,24	1,66±0,53	405,08±55,85
25,5	42,68±2,34	3,82±0,17	2,67±0,27	718,51±65,13
37,0	43,71±1,37	4,01±0,09	3,44±0,22	731,99±26,02
44,6	65,20±3,94	4,64±0,16	3,74±0,29	734,89±16,44
50,0	56,87±5,19	4,91±0,19	3,10±0,31	686,69±5,39

Os resultados indicam que a resistência à tração dos compósitos reforçados com fibras de sisal apresentam desempenhos superiores à da matriz para teores de fibra acima de 25,5%. A
resistência à tração dos compósitos com teores contendo até 20% de fibras foi inferior à da matriz, nesse caso esse resultado pode estar ligado à distribuição aleatória das fibras e também devido a que neste percentual um volume crítico de fibras possa não ter sido atingido para que as fibras atuassem como reforço.

Através da equação 2.1 e dos dados da Tabela 2.2 e Tabela 4.1, o volume crítico foi calculado chegando-se ao valor de 21,75%. Quando o volume de fibras é menor que o volume crítico, as fibras presentes no compósito não são suficientes para transportar a carga da matriz, resultando no colapso do compósito (NOBREGA, 2007). Para teores de fibra acima do volume crítico, as fibras suportam a carga transmitida originalmente a matriz, e as propriedades do compósito passam a ser dominadas pelas fibras (CAVALCANTI, 2006; JOSEPH et al. 1999). O desempenho superior apresentado pelos compósitos em relação à matriz, a partir de teores de fibras de 25,5%, pode estar associado ao aumento nas áreas da interface fibra/matriz e às propriedades mecânicas individuais das fibras. A resistência à tração dos compósitos para os teores estudados atingiu o valor máximo para 44,6% de reforço (Figura 4.6), neste percentual, as fibras de sisal atuam com a máxima eficiência. Resultados semelhantes foram relatados por Joseph *et al.* (1999) e Uday *et al.* (2007) para compósitos de matriz poliéster insaturado reforçados com fibras de sisal.



Figura 4.6 - Resistência à tração dos compósitos secos com 3 mm de espessura em função do teor de fibra de sisal.

Para 50% de teor de fibras a resistência diminuiu, tendo sido este também o máximo teor possível de fibras capaz de se dispor no molde disponível. Neste caso, o decréscimo das propriedades pode estar associado a maior dificuldade de molhamento das fibras, levando a uma maior interação fibras-fibras, e resultando numa diminuição nas propriedades mecânicas do compósito.

As propriedades mecânicas para o teor de 44,6% de fibras de sisal ficaram abaixo dos previstos pela regra das misturas, Apêndice 1, o que indica a impossibilidade de absoluta penetração da resina entre os filamentos da fibra de sisal. Imagens feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Laboratório de Microscopia do Departamento de Engenharia Mecânica da UFCG mostraram que no ensaio de tração, a falha do compósito com 44,6% de fibras de sisal aconteceu predominantemente devido à ruptura de fibras (setas brancas). Contudo, verificaram-se também mecanismos de falhas por arrancamento (retângulos), conforme se observa na Figura 4.7.





a) b) Figura 4.7 - Micrografia das amostras fraturadas no ensaio de tração (compósito seco), espessura de 3 mm. Aumento de 100X (a) e (b)

Os resultados obtidos para o módulo de elasticidade na tração dos compósitos são mostrados na Figura 4.8.



Figura 4.8 - Módulo de elasticidade dos compósitos secos com 3 mm de espessura em função do teor de fibra de sisal.

O módulo de elasticidade dos compósitos aumentou com o aumento do teor de fibras e os valores obtidos foram superiores aos da matriz. Aumentos de 98 e 109% no módulo dos compósitos em relação à matriz, com teores de reforço de 44,6 e 50%, respectivamente, foram obtidos. Este aumento nos valores do módulo de elasticidade pode ser atribuído ao fato das fibras de sisal possuírem módulo de elasticidade mais elevados que o da matriz. Portanto, a adição destas fibras à matriz polimérica leva ao seu enrijecimento. Além disto, as fibras restringem o movimento livre das cadeias poliméricas e o resultado é um aumento no módulo de elasticidade do compósito com o teor de fibra (CARVALHO *et al.*, 1999; NOBREGA e CARVALHO, 2000; CARVALHO *et al.*, 2002).

Com relação ao alongamento na ruptura dos compósitos, tem-se que este tende a aumentar com o teor de fibras. A Figura 4.9 mostra que a incorporação das fibras de sisal leva a um aumento nessa propriedade para teores acima de 25,5%, alcançando valores máximos com 44,6%, e decresce para 50% de teor de fibras. Isto pode ser atribuído à maior propriedade de alongamento da fibra (SAVASTANO *et al.*, 2009), elevando também o alongamento do compósito.



Figura 4.9 - Alongamento na ruptura dos compósitos secos com 3 (três) mm de espessura em função do teor de fibra de sisal.

O decréscimo nos valores de alongamento para 50% de teor de fibras pode estar relacionado à menor impregnação das fibras pela matriz. Estes resultados são coerentes com os relatados para sistemas semelhantes (INDIRA *et al.*, 2013) que encontraram valores de alongamento de até 5% para compósitos de matriz fenol formaldeído reforçados com 30% de fibras de banana moldados tanto por compressão e por RTM.

A Figura 4.10 apresenta o comportamento da resistência ao impacto dos compósitos em função do teor de fibras de sisal. Observa-se o aumento da resistência ao impacto em relação à matriz para todos os teores de fibras utilizados, chegando ao valor máximo para o teor de 44,6%. Segundo Silva (2003) e Alexandre (2005), as extremidades das fibras são locais de concentração de tensão e assim atuam como pontos de iniciação de trincas durante o carregamento por impacto. Com baixo teor de fibras, estas trincas não encontram muitas barreiras durante o seu crescimento e propagam-se mais facilmente através da matriz. A resistência à tração (Figura 4.6) e o alongamento na ruptura (Figura 4.9) aumentaram com o teor de fibras, sendo um indicativo de redução da natureza quebradiça do compósito, podendo-se esperar um aumento nas propriedades de resistência ao impacto.



Figura 4.10 - Resistência ao impacto dos compósitos secos com 3 (três) mm de espessura em função do teor de fibra de sisal.

## b) Compósitos saturados com água

Em se tratando de compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais a absorção de umidade ocorre tanto por parte da matriz polimérica quanto por parte das fibras vegetais. Na matriz polimérica a absorção é geralmente controlada por difusão, estando associada com o movimento das moléculas de água entre os micros vazios das cadeias poliméricas. Nas fibras vegetais a absorção ocorre principalmente por capilaridade devido aos vazios na superfície das mesmas e pelo lúmen.

Diante dos resultados de propriedades mecânicas para o compósito seco, observou-se que as amostras com 44,6% de fibras de sisal apresentaram melhor desempenho mecânico. Dessa forma, esta composição foi adotada para os testes de sorção de água, nas espessuras de 3 (três) e 6 (seis) mm. Os compósitos foram saturados através de imersão em água a diferentes temperaturas, e o tempo de imersão foi de 817 horas para as amostras com espessura de 3 mm e 1328 horas para as amostras com 6 mm de espessura, onde o tempo mais longo observado para as amostras com maior espessura foi devido essas amostras possuírem maior volume, o que

requer uma maior quantidade de tempo até atingir a saturação máxima. Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos dos compósitos saturados comparados com o compósito seco estão ilustrados nas Figuras 4.11 a 4.14.

A Figura 4.11 ilustra as resistências à tração dos compósitos poliéster/sisal na condição seco e saturados em água a 25, 50 e 70°C.



Figura 4.11 - Resistência à tração de compósitos reforçados com 44,6% de fibras de Sisal: compósito seco e saturado com água, em temperaturas de 25°C, 50°C e 70°C.

Segundo Raymundo *et al.* (2012), a difusão da água no interior do compósito promove o inchaço das fibras, resultando no aumento das dimensões do compósito, o que forma uma rede de micro fissuras superficiais, reduzindo a sua resistência mecânica, limitando suas aplicações. Comparando-se, por exemplo, as resistências à tração dos compósitos poliéster/sisal com 3 e 6 mm de espessura (Figura 4.11), na condição compósito seco, observou-se que para similar teor de fibras, o compósito mais espesso apresenta resistência à tração cerca de 40,56% inferior à do compósito com 3 mm.

Essa redução na resistência à tração dos compósitos mais espessos também foi relatado, por Bezerra *et al.* (2016) ao estudarem o desempenho mecânico de compósitos de poliéster insaturado reforçados com fibras de caroá. Essa redução pode ser atribuída ao fato de que quanto maior a espessura do compósito, maior a possibilidade de defeitos, e consequentemente queda nas propriedades. Para as espessuras de 3 e 6 mm, observou-se redução na resistência à tração nas três temperaturas de imersão, 25°C, 50°C e 70°C, sendo a perda mais acentuada de propriedade para temperaturas mais altas. Este comportamento também foi reportado por Nóbrega (2007), ao analisar a resistência à tração de compósitos poliéster/caroá submetidos a banhos térmicos nas temperaturas de 25 e 50°C.

A Figura 4.12 ilustra o efeito da absorção de água no módulo de elasticidade dos compósitos de poliéster/sisal com 3 e 6 mm de espessura em função da temperatura.



Figura 4.12 – Módulo de Young de compósitos reforçados com 44,6% de fibras de Sisal: compósito seco e saturado com água, em temperaturas de 25°C, 50°C e 70°C.

Na Figura 4.12, observa-se que, tal como esperado, os menores valores no módulo de elasticidade para os compósitos com 3 e 6 mm de espessura foram encontrados no ensaio de absorção de água a 70°C, e que o compósito com 6 mm de espessura, apresentou menor módulo de elasticidade quando comparado ao de 3 mm. Como os compósitos possuem mesmo teor de fibras, o mais espesso possui maior facilidade de movimentação das cadeias poliméricas, o que resulta em menor módulo de elasticidade. O aumento da temperatura faz com que a matriz polimérica torne-se mais dilatada, diminuindo a sua rigidez, e consequentemente o módulo de elasticidade.

A redução do módulo elástico também está associada a um efeito plastificante da água no compósito. A água presente e difundida na interface possibilita um maior alongamento das fibras e diminuição das forças de cisalhamento interfaciais (MORAES *et al.* 2004).

A Figura 4.13 apresenta o resultado obtido do efeito da absorção de água no alongamento na ruptura dos compósitos poliéster/sisal de 3 e 6 mm de espessura.



Figura 4.13 – Alongamento na ruptura de compósitos reforçados com 44,6% de fibras de Sisal: compósito seco e saturado com água, em temperaturas de 25°C, 50°C e 70°C.

Observa-se que os valores iniciais de alongamento na ruptura dos compósitos secos são menores que após os ensaios de saturação. Para Moraes *et al.* (2004) o aumento nos valores de alongamento na ruptura dos compósitos saturados quando comparados aos compósitos secos deve-se ao efeito plastificante da água. Segundo Azwa *et al.* (2013), o aumento na propriedade de alongamento do compósito reforçado com fibras vegetais também é devido ao fato de que as moléculas de água atuam como lubrificante, permitindo que as fibras possam deslizar umas sobre as outras durante o estiramento, o que resulta em extensão adicional. As amostras com espessura de 6 mm apresentaram alongamento na ruptura maior que as amostras com espessura de 3 mm, o que pode estar relacionado ao fato de que os compósitos mais espessos possuem maior mobilidade nas cadeias poliméricas.

A Figura 4.14 apresenta o resultado obtido do efeito da absorção de água na resistência ao impacto dos compósitos com 3 e 6 mm de espessura em função da temperatura.



Figura 4.14 - Resistência ao impacto de compósitos reforçados com 44,6% de fibras de Sisal: compósito seco e saturado com água, em temperaturas de 25°C, 50°C e 70°C.

Os compósitos (secos e saturados) apresentaram redução na resistência ao impacto com a temperatura de imersão em água (25, 50 e 70°C), sendo esta queda mais acentuada nos compósitos sujeitos à temperaturas mais elevadas. Os valores de impacto diminuíram com a saturação porque muito embora a saturação tenha elevado o alongamento do compósito, não foi suficiente para compensar a queda na resistência à tração. O decréscimo nos valores de resistência ao impacto também pode estar associado ao enfraquecimento da fibra quando ocorre o inchamento, causando fragilidade do compósito. As amostras de 6 mm de espessura se mostraram mais resistentes ao impacto que as amostras de 3 mm, o que pode ser justificado pela maior seção transversal nas amostras de 6 mm, promovendo uma maior absorção de energia de impacto.

Imagens das amostras fraturadas realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) após os ensaios mecânicos de tração, pós-testes de umidade revelaram que os mecanismos de falhas presentes foram tanto de arrancamento de fibras (retângulos) quanto de ruptura das fibras (setas brancas), conforme se verifica na Figura 4.15 (amostras com 3 mm de espessura) e 4.16 (amostras com 6 mm de espessura).



Figura 4.15 - (a) e (b) – Micrografia das amostras fraturadas no ensaio de tração (compósito saturado a 70°C), espessura de 3 (três) mm. Aumento de 100X.



Figura 4.16 - (a) e (b) – Micrografia das amostras fraturadas no ensaio de tração (compósito saturado a 70°C), espessura de 6 (seis) mm. Aumento de 100X.

Acredita-se que a redução nos valores de propriedades mecânicas dos compósitos com a espessura e temperatura de saturação esteja relacionada com a diminuição da adesão interfacial da fibra na matriz, provocada pela absorção de água no compósito (ESPERT *et al.*, 2004). A água penetra no interior do compósito, enfraquecendo a ligação entre a fibra e matriz polimérica, o que justifica a diminuição nas propriedades. As temperaturas mais elevadas aceleram o comportamento de absorção de umidade. Quando a temperatura do banho em água é aumentada, o tempo de saturação máxima do compósito é grandemente reduzido devido às maiores taxas de difusão, (Figuras 4.11 a 4.14). Quando o tempo de exposição à saturação e a temperatura diminui, menor o efeito causado pela sorção de água nas propriedades da fibra e da matriz.

A resistência à tração, resistência ao impacto, módulo de Young e alongamento na ruptura dos compósitos caiu à medida que se aumentou a temperatura do banho de água (Figuras 4.11 a 4.14), provavelmente porque com o aumento da temperatura, há também uma deterioração das amostras, facilitando ainda mais a entrada de água no compósito e inchaço das

fibras. Conclusão semelhante também foi reportada por (LIN *et al.*, 2002; OSMAN *et al.*, 2009; NOBREGA, 2007; JOSEPH *et al.*, 2002; THWE *et al.*, 2002; HUNER, 2015). Observa-se, no entanto, um ligeiro aumento nas propriedades mecânicas de impacto para o compósito com 3 mm de espessura na temperatura de 50°C, o que pode ser explicado pelo fato de que com a entrada da água no compósito as fibras aumentam de volume, dificultando de serem sacadas da matriz por ocasião do teste, aumentando assim ligeiramente a propriedade de impacto, evento também reportado por (FONSECA *et al.*, 2016).

# 4.1.2.2 Aumento de volume dos compósitos

O inchaço do compósito pode ser verificado pelo aumento do volume que as amostras experimentaram quando imersas no banho de água em diferentes temperaturas, (Tabela 4.3 a 4.6). As dimensões reportadas são valores médios de cinco leituras no comprimento  $(2R_1)$ , largura  $(2R_2)$  e profundidade  $(2R_3)$  das amostras, conforme Figura 3.10. O teor de umidade máxima foi calculado conforme a equação (3.2) comparando-se o peso inicial e após a exposição à água.

Temperatura	Dimensões das amostras							
do banho	Seco			do banho		Sa	aturado (817	h)
(°C)	<b>R</b> <sub>1</sub>	<b>R</b> <sub>2</sub>	<b>R</b> <sub>3</sub>	<b>R</b> <sub>1</sub>	<b>R</b> <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>		
25	19,59	19,15	3,81	19,81	19,73	4,38		
50	19,83	19,69	3,78	19,94	20,03	4,50		
70	19,04	19,31	3,84	19,61	19,67	4,81		

Tabela 4.3 – Tempe	ratura do banho e c	dimensões das	amostras de 3	mm de	espessura	antes e
	depois da sa	aturação no ba	nho térmico.			

Temperatura	Dimensões das amostras					
do banho	Seco			Sa	turado (1328	Sh)
(°C)	R <sub>1</sub>	<b>R</b> <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
25	19,92	19,85	6,86	20,32	20,42	7,58
50	19,94	19,74	6,68	20,13	20,07	7,63
70	19,68	19,50	6,68	20,14	19,85	7,78

Tabela 4.4 - Temperatura do banho e dimensões das amostras de 6 mm de espessura antes e depois da saturação no banho térmico.

Tabela 4.5 – Temperatura do banho, volumes iniciais e finais, teor de umidade e tempo de processo dos compósitos com 3 mm de espessura submetidos ao ensaio de sorção em água.

Temperatura	Volume inicial	Volume final	Aumento	Teor de	Тетро
do banho	do compósito	do compósito	de volume	umidade	(horas)
(°C)	(mm <sup>3</sup> )	(mm <sup>3</sup> )	(%)	máxima (%)	
25	1429,32	1711,93	19,77	14,68	817
50	1476,21	1797,65	21,77	14,96	817
70	1411,81	1854,39	31,34	15,04	817

Tabela 4.6 - Temperatura do banho, volumes iniciais e finais, teor de umidade e tempo de processo dos compósitos com 6 mm de espessura submetidos ao ensaio de sorção em água.

Temperatura	Volume inicial	Volume final	Aumento	Teor de	Tempo
do banho	do compósito	do compósito	de volume	umidade	(horas)
(°C)	(mm <sup>3</sup> )	(mm <sup>3</sup> )	(%)	máxima (%)	
25	2712,53	3145,20	15,95	12,27	1328
50	2629,35	3082,90	17,25	12,42	848
70	2563,52	3110,28	21,32	12,46	848

Observou-se na Tabela 4.5 (compósito com espessura de 3 mm), que apesar do teor de umidade máxima para os compósitos saturados nos banhos térmicos em 3 temperaturas distintas (25°C, 50°C e 70°C) ter permanecido praticamente constante, o aumento de volume observado foi de 19,77%, 21,77% e 31,34% respectivamente. Para os compósitos com espessura de 6 mm (Tabela 4.6), temperatura de 25°C, 50°C e 70°C, o aumento de volume foi 15,95%, 17,25% e 21,32% respectivamente. O aumento de volume das amostras foi maior que o teor de umidade máxima absorvidos, isto provavelmente deve estar associado ao efeito combinado da temperatura do banho com a umidade que acelera a deterioração da amostra.

Verificou-se ainda que temperaturas elevadas aceleram o processo de absorção de umidade, contudo o efeito térmico não aumentou demasiadamente os valores de umidade máxima absorvidos pela amostra submetida ao banho de 70°C, provavelmente devido as amostras terem alcançado seu limite de saturação. Conclusão semelhante também foi reportada por BADIA *et al.* (2014) ao estudar o desempenho de biocompósitos de poli (hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) reforçados com fibras de sisal, submetidos a testes hidrotérmicos nas temperaturas de (26, 36 e 46°C). Aqueles autores verificaram que a quantidade de água absorvida foi influenciada apenas pelo teor das fibras e que a temperatura do banho claramente afetou a taxa de difusão de água, mas não o teor de água absorvido no equilíbrio.

O aumento de volume de 31,34% para a amostra submetida ao banho à 70°C (espessura de 3 mm) e 21,32% para a amostra submetida ao banho à 70°C (espessura de 6 mm) também pode estar relacionado com o fato de 70°C ser a temperatura de transição vítrea para a resina poliéster (BRYDSON, 1999); isto promove mais expansão das cadeias poliméricas do material, ocasionando uma maior mobilidade das mesmas, o que justifica o aumento de volume do material. Em altas temperaturas a distância entre as cadeias poliméricas aumenta tornando a amostra mais dilatada, provocando esse incremento de volume.

Na Figura 4.17 estão ilustrados os corpos de prova submetidos aos banhos em água a 25°C, 50°C e 70°C, pode-se observar o aumento de volume, bem como a deterioração das amostras compósitas de 3 e 6 mm de espessura, tanto pelo efeito térmico quanto pela presença da umidade.







a)







b)



6 mm



c)

Figura 4.17 – Corpos de provas submetidos aos banhos em água nas temperaturas de a) 25°C, b) 50°C e c) 70°C. Espessuras de 3 (três) e 6 (seis) mm.

Dessa forma, pode-se afirmar que o tempo necessário para se atingir a saturação máxima do compósito é menor quanto maior for a temperatura do banho de imersão. Isto pode ser observado visualmente, causando desprendimento de camadas de fibras, facilitando a entrada da água no compósito, o que justifica o aumento no volume dos compósitos para as temperaturas mais elevadas de banho de água.

#### 4.1.2.3 Ensaios de sorção de água

Na Figura 4.18 estão representadas as curvas de sorção de água em função do tempo para amostras de compósitos de matriz poliéster insaturado reforçados com fibras de sisal na espessura de 3 mm e na Figura 4.19 para os compósitos com espessura de 6 mm. Verifica-se nas Figuras 4.18 a 4.19, que a sorção de água é rápida nos estágios iniciais (primeiras 100h), diminuindo e tendendo ao equilíbrio em tempos mais longos de exposição. Observa-se também para os compósitos que com o aumento na temperatura da água ocorre uma diminuição no tempo para atingir o equilíbrio, o que pode ser atribuído a uma maior velocidade de migração da água para o interior do compósito.



Figura 4.18 – Comparação entre teores de umidade experimentais para o compósito poliéster reforçado com 44,6% de fibras de sisal, saturados a 25, 50 e 70°C e espessura de 3 (três) mm



Figura 4.19 – Comparação entre teores de umidade experimentais para o compósito poliéster reforçado com 44,6% de fibras de sisal, saturados a 25, 50 e 70°C e espessura de 6 (seis) mm

Considerando as mesmas condições de temperaturas, observa-se que os compósitos com 3 mm de espessura apresentaram taxa de sorção superior aos compósitos com 6 mm de espessura. Isto ocorre porque quanto maior a relação área/volume, maior a velocidade de sorção de água, fato este também observado por Cruz *et al.* (2010) ao analisarem compósitos macambira/poliéster insaturado e Bezerra *et al.* (2016), para compósitos de poliéster insaturado/caroá.

Observou-se que as amostras com 100% de poliéster (espessura de 3 mm) a 25°C absorveram 0,82% de água, o que é atribuído ao caráter hidrofóbico da matriz, que torna a sua absorção praticamente nula. O valor máximo do teor de água absorvido nos compósitos com 3 e 6 mm de espessura, imersos em água com 70°C, foi de 15,04% e 12,46%, respectivamente. A diferença nesses dois valores pode ser devido ao desvio no teor de fibras entre as placas compósitas que foi em média de 2 %. Os valores de absorção de água para os compósitos são próximos, contudo verifica-se que o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio é menor para as temperaturas mais altas. Segundo Cruz *et al.* (2010), a temperatura da água acelera a

deterioração das amostras promovendo o incremento do volume. Avaliando as Figuras 4.18 a 4.19, observa-se que a sorção de água tende ao equilíbrio em tempos longos. Para temperaturas elevadas, a cinética de sorção de água é dominada por efeitos térmicos, implicando que o coeficiente de difusão de massa no interior do material é fortemente dependente da temperatura.

### 4.2 Resultados da solução analítica

### 4.2.1 Compósito

### 4.2.1.1 Cinética de sorção e distribuição da umidade

Os resultados obtidos com a modelagem matemática dependem de condições de contorno, das propriedades termo-físicas e da geometria analisada. Discrepâncias observadas entre os resultados experimentais e analíticos, muitas vezes estão concentrados na falta de condições de contorno adequadas para o modelo (CAVALCANTI, 2006). As Figuras 4.20 a 4.22 apresentam os resultados comparativos entre o teor de umidade médio adimensional experimental e o teor de umidade analítico.



Figura 4.20 – Comparação entre o resultado analítico e o experimental do teor de umidade médio adimensional do compósito poliéster/sisal, temperatura de 25°C, espessura de 3 e 6 mm.



Figura 4.21 – Comparação entre o resultado analítico e o experimental do teor de umidade médio adimensional, do compósito poliéster/sisal, temperatura de 50°C, espessura de 3 e 6 mm.



Figura 4.22 – Comparação entre o resultado analítico e o experimental do teor de umidade médio adimensional, do compósito poliéster/sisal, temperatura de 70°C, espessura de 3 e 6 mm.

Observa-se a adequação do modelo matemático à curva experimental obtida a partir da umidificação do compósito de poliéster insaturado reforçado por fibras de sisal. Verifica-se que, após as amostras serem imersas em água, a absorção de umidade ocorre de maneira bastante rápida nas primeiras 50 horas. Segundo Melo (2014), esse fenômeno pode ser explicado pela facilidade com que as moléculas de água têm de se movimentar entre os micros vazios das cadeias poliméricas e de defeitos nos compósitos devido a falhas de adesão entre matriz e fibras. Para tempos mais longos a curva vai mudando sua inclinação até atingir um patamar linear que representa o nível de saturação da umidade. A estabilização da absorção é atribuída ao modo como as moléculas de água se deslocam nas fibras que é por capilaridade através da sua superfície ou pelo lúmen.

O comportamento da cinética de absorção apresentados nas Figuras 4.20 a 4.22 também são reportados em outros trabalhos de pesquisa, como por exemplo, CAVALCANTI (2006), NÓBREGA (2007) e MELO (2014), mostrando que a cinética de absorção é bastante rápida no inicio do processo, diminuindo ao longo do processo até entrar em equilíbrio.

Observa-se através das Figuras 4.20 a 4.22 que o fenômeno de absorção de água em compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras de sisal segue o modelo Fickiano e que o modelo analítico tridimensional proposto representa o fenômeno físico, podendo predizer a absorção em qualquer tempo. O modelo matemático proposto para a obtenção do teor de umidade médio ao longo do tempo (regime transiente) foi bastante satisfatório, o que se verifica pela semelhança entre as curvas experimentais e analíticas, Figuras 4.20 a 4.22.

Pode-se verificar que as diferenças entre os valores de umidade adimensional média experimental e umidade média do modelo analítico foram baixos, sendo de: 3,7% para o compósito saturado a 25°C, 5,4% para o compósito saturado a 50°C, 3,75% para o compósito saturado a 70°C (compósitos com espessura de 3 mm). Para as amostras com espessura de 6 mm a diferença entre os valores de umidade adimensional média experimental e umidade média analítico nas temperaturas de 25, 50 e 70°C, foram de 5,81%, 6,87%, 3,8%, respectivamente. A variação entre os dados obtidos (experimental e analítico) pode ser atribuída a vários fatores como: higroscopia das fibras, à falta de uniformidade no diâmetro das fibras de sisal, e à variações de temperatura durante as medições, mesmo os testes sendo realizados em temperaturas controladas.

A distribuição do teor de umidade no plano ( $z = R_3/2$ ) do compósito de poliéster insaturado reforçado com 44,6% de fibras de sisal (espessura de 3 mm), e da matriz nas temperaturas de 25, 50 e 70°C e nos tempos de 9, 30, 50 e 97 horas estão ilustradas nas Figuras 4.23 a 4.26. Nas Figuras 4.27 a 4.29 encontram-se a distribuição do teor de umidade no plano ( $z = R_3/2$ ) para o compósito com 6 mm de espessura, nas temperaturas de 25, 50 e 70°C e tempos de 9, 30, 50, 97, 210 e 480 horas. Observou-se uma alta umidade nas regiões superficiais e próximas aos vértices dos compósitos o qual vai diminuindo na direção do centro do sólido e que a umidade aumenta com o tempo de imersão em cada ponto no interior da amostra.



Figura 4.23 - Distribuição do teor de umidade no interior da matriz de poliéster insaturado no plano ( $z = R_3/2$ ) à temperatura de 25°C em tempos variados. Espessura de 3 mm.

O processo de umidificação mostrou-se mais acelerado nos compósitos reforçados com fibras de sisal do que na matriz pura. Isto se deve à natureza higroscópica das fibras, ou seja, à maior afinidade à água dos materiais celulósicos. O processo de umidificação torna-se ainda mais rápido se o processo ocorrer em temperaturas elevadas, o que facilita a difusão de água no interior dos compósitos. Segundo Mulinari (2009), a sorção de umidade para os polímeros, em geral, é baixa, enquanto que os materiais lignocelulósicos possuem elevada tendência de absorver umidade, pois estes são constituídos principalmente por celulose, lignina e hemicelulose que absorvem a umidade entre 6 e 14%. Materiais lignocelulósicos mudam as suas dimensões quando absorvem umidade devido à parede celular destes materiais possuir grupos hidroxila que interagem com água por meio de ligações de hidrogênio.



 $0.0 \ \ 0.1 \ \ 0.2 \ \ 0.3 \ \ 0.4 \ \ 0.5 \ \ 0.6 \ \ 0.7 \ \ 0.8 \ \ 0.9 \ \ 1.0$ 

Figura 4.24 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 44,6% de fibras de sisal no plano ( $z = R_3/2$ ), à temperatura de 25°C em tempos variados. Espessura de 3 mm.





a) 9 h





Figura 4.25 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 44,6% de fibras de sisal no plano ( $z = R_3/2$ ), à temperatura de 50°C em tempos variados. Espessura de 3 mm.



Figura 4.26 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, com reforço de 44,6% de fibras de sisal no plano ( $z = R_3/2$ ), à temperatura de 70°C em tempos variados. Espessura de 3 mm.

Nas Figuras 4.27 a 4.29 apresentam-se os perfis de umidade para as amostras com 6 mm de espessura.



Figura 4.27 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, plano ( $z = R_3/2$ ), à temperatura de 25°C em tempos variados. Espessura de 6 mm.



Figura 4.28 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, plano ( $z = R_3/2$ ), à temperatura de 50°C em tempos variados. Espessura de 6 mm.



Figura 4.29 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, plano ( $z = R_3/2$ ), à temperatura de 70°C em tempos variados. Espessura de 6 mm.

Nas Figuras 4.24 a 4.29, observa-se que nas áreas próximas as posições  $x=R_1$ ,  $y=R_2$  e  $z=R_3$ , o sólido umidifica mais rapidamente por estar em contato direto com a água. Esta umidade penetra no compósito gerando um elevado gradiente de umidade no interior do mesmo, decrescendo com o aumento do tempo de imersão. Assim, em qualquer ponto no interior do compósito, o teor de umidade aumenta com o tempo até atingir o estado de equilíbrio. Observa-se também um elevado gradiente de umidade a medida que se aumenta a temperatura do banho térmico, isso se deve às maiores taxas de difusão provocadas pelo aumento da temperatura da água.

Através das Figuras 4.24 a 4.29 verifica-se um aumento do teor de umidade das amostras com o tempo de imersão, aumento da temperatura de ensaio e variação da relação área/volume dos corpos de prova. Isto pode ser atribuído à dilatação térmica sofrida pela matriz e ao fato que, com o aumento da temperatura do banho, a energia cinética das moléculas de água também aumenta, diminuindo as forças intermoleculares entre elas de modo que a viscosidade da água diminui, favorecendo a sua penetração no compósito.

Nas amostras com 6 mm de espessura observou-se um tempo maior para alcançar a saturação máxima, o que pode estar relacionado à forma como a umidade se transmite entre uma fibra e outra. Inicialmente a umidade age na superfície da fibra, migrando para o lúmen, onde a absorção prossegue por efeito de capilaridade e, a partir daí, se mantém o processo difusivo entre as fibras. Como essas amostras possuem maior volume, o tempo para a saturação máxima aumenta (Figuras 4.27 a 4.29), fato este também observado nos trabalhos de Cruz (2013) e Nobrega *et al.* (2010).

É muito importante conhecer os perfis e o teor de umidade dentro do material para predizer quais são as áreas mais sensíveis à tensão mecânica, que pode causar trincas e deformações, e consequentemente diminuir a qualidade do produto (NASCIMENTO, 2002), bem como identificar as regiões do compósito que necessitam de mais proteção contra umidade.

Nas Figuras 4.30 a 4.33 observa-se a distribuição de umidade dos compósitos reforçados com fibras de sisal para os planos ( $y = R_2/2$ ).



Figura 4.30 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito de poliéster insaturado reforçado com fibras de sisal no plano  $y = R_2/2$ , à temperatura de 25°C em tempos variados. Espessura de 3 mm.



Figura 4.31 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito de poliéster insaturado reforçado com fibras de sisal no plano  $y = R_2/2$ , à temperatura de 50°C em tempos variados. Espessura de 3 mm.



Figura 4.32 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito de poliéster insaturado reforçado com fibras de sisal no plano  $y = R_2/2$ , à temperatura de 70°C em tempos variados. Espessura de 3 mm.



Figura 4.33 - Distribuição do teor de umidade no interior da matriz de poliéster insaturado no plano  $y = R_2/2$ , à temperatura de 25°C em tempos variados. Espessura de 3 mm.



Figura 4.34 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, plano  $y = R_2/2$ , à temperatura de 25°C em tempos variados. Espessura de 6mm.



Figura 4.35 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, plano y =  $R_2/2$ , à temperatura de 50°C em tempos variados. Espessura de 6mm.



Figura 4.36 - Distribuição do teor de umidade no interior do compósito, plano  $y = R_2/2$ , à temperatura de 70°C em tempos variados. Espessura de 6mm.

Uma comparação entre a distribuição de umidade no interior da matriz poliéster insaturado e dos compósitos reforçados com fibras de sisal, 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 em compósitos de maior relação área/volume, conclusão semelhante também foi reportada por Bezerra (2016).

No plano  $z = R_3/2$ , para as amostras com 3 mm de espessura, com 9 horas de imersão e temperatura do banho de 25°C, tem-se 30% de umidade a uma distância de aproximadamente 0,5 mm da superfície (Figura 4.24 a). Já no plano  $y = R_2/2$ , nos mesmos períodos de tempo e temperatura, tem-se 40% de teor de umidade a uma distancia de aproximadamente 0,5 mm da superfície (Figura 4.30 a). Para as amostras com 6 mm de espessura, plano  $z = R_3/2$ , imersos por 9 horas num banho a 25°C, tem-se 20% de teor de umidade a uma mesma distância de aproximadamente 0,5 mm da superfície (Figura 4.27 a), e no plano  $y = R_2/2$ , nas mesmas condições, tem-se 30% de teor de umidade (Figura 4.34 a). Dessa forma, a umidificação acontece de maneira mais rápida no plano  $y = R_2/2$  do que no  $z = R_3/2$  o que é atribuído a uma menor área a ser percorrida pela umidade. Verifícou-se ainda, através dos gráficos de perfil de umidade que para os compósitos com menor espessura, a umidificação acontece de forma mais acelerada, devido a maior relação área/volume das amostras com 3 mm de espessura, conforme se verifica na Tabela 4.7.

Amostra	Teor de umidade	S <sub>0</sub> x 10 <sup>-4</sup> (m <sup>2</sup> )	V <sub>o</sub> x 10 <sup>-6</sup> (m <sup>3</sup> )	$S_0/V_0$ (m <sup>2</sup> )/ (m <sup>3</sup> )
	máxima (%)			
25°C / 3 mm	14,68	5,2	1,2	731,46
25°C / 6 mm	12,27	6,4	2,4	492,70
50°C / 3 mm	14,96	5,2	1,2	731,53
50°C / 6 mm	12,42	6,4	2,4	501,01
70°C / 3 mm	15,04	5,2	1,2	729,44
70°C / 6 mm	12,46	6,4	2,4	503,59

Tabela 4.7 - Teores de umidade e relação área/volume de cada amostra.

Em temperaturas mais baixas a umidificação ocorre em função da geometria das amostras, e para maiores temperaturas de imersão a umidificação ocorre predominantemente em função do efeito térmico.

# 4.2.1.2 Estimativa do coeficiente de difusão de massa

As Tabelas 4.8 e 4.9 reportam os valores dos coeficientes de difusão para todas as condições estudadas de sorção de água nos compósitos de matriz polimérica reforçados com 44,6% de fibras de sisal e seus respectivos ERMQ e variância.

Tabela 4.8 - Parâmetros estimados pelo modelo analítico, coeficiente de difusão, erro e variância das amostras com 3 mm de espessura.

Temperatura (°C)	D <sub>analítico</sub> (m <sup>2</sup> /s)	ERMQ (kg/kg) <sup>2</sup>	S <sup>2</sup> (kg/kg)	Teor de umidade máxima (%)
25 (Compósito)	3,04 x 10 <sup>-12</sup>	0,050444965	0,0014413	14,68
50 (Compósito)	9,34 x 10 <sup>-12</sup>	0,107260915	0,0030646	14,96
70 (Compósito)	10,2 x 10 <sup>-12</sup>	0,049264339	0,0014076	15,04
25 (100% Poliéster)	92,4 x 10 <sup>-12</sup>	0,172352596	0,0013495	0,82

Tabela 4.9 - Parâmetros estimados pelo modelo analítico, coeficiente de difusão, erro e variância das amostras com 6 mm de espessura.

Temperatura (°C)	D <sub>analítico</sub> (m²/s)	ERMQ (kg/kg) <sup>2</sup>	S <sup>2</sup> (kg/kg)	Teor de umidade máxima (%)
25 (Compósito)	1,68 x 10 <sup>-12</sup>	0,169222728	0,0033844	12,27
50 (Compósito)	2,77 x 10 <sup>-12</sup>	0,169844503	0,0047179	12,42
70 (Compósito)	7,54 x 10 <sup>-12</sup>	0,052870748	0,0014686	12,46
Verifica-se que há um aumento no valor do coeficiente de difusão de massa com o aumento da temperatura do banho, como reportado por vários autores (POTHAN e THOMAS, 2004; LIN *et al.*, 2002; NOBREGA, 2007; OSMAN *et al.*, 2009). O coeficiente de difusão mede a tendência que as moléculas de água apresentam de migrar de uma região de concentração elevada para outra de concentração mais baixa, demonstrando assim, a capacidade das moléculas de água de penetrar no interior do compósito, num processo de absorção de água. Dessa forma, quanto maior o coeficiente de difusão, mais rápida é a difusividade de uma espécie em relação à outra. O coeficiente de difusão está diretamente relacionado com a temperatura do meio e o teor de umidade. Segundo Osman *et al.* (2009), o coeficiente de difusão cresce com o aumento da temperatura do meio devido ao aumento da velocidade de movimento da água no interior dos compósitos.

A Figura 4.37 apresenta o comportamento do coeficiente de difusão do compósito nas temperaturas de 25, 50 e 70°C.



Figura 4.37 - Evolução do coeficiente de difusão em função da temperatura da água de imersão, para os compósitos com espessura de 3 e 6 mm.

Para baixas temperaturas, observa-se que a sorção de água é dominada tanto pela afinidade da água com a celulose como pela área de exposição do compósito as substâncias líquidas. Para temperaturas mais altas, a cinética de absorção de água é dominada predominantemente por efeitos térmicos, o que implica que a difusão de massa dentro do material é fortemente dependente da temperatura (NOBREGA *et al.*, 2010).

Observa-se na Figura 4.37, que o coeficiente de difusão é maior para as amostras com menor espessura, e isto devido às amostras com menor espessura possuírem maior relação área/volume. Verificou-se também uma variação da inclinação da curva das amostras com 6 mm de espessura quando comparada com as amostras de 3 mm de espessura, o que pode estar relacionado as menores taxas de difusão das amostras mais espessas devido a sua menor relação área/volume.

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

- Considerações geométricas diferentes;
- Método de cálculo;
- Teores de umidade inicial e de equilíbrio diferentes;
- Variação na estrutura física do material utilizado;
- Porosidade do material;
- Condições de contorno.

Na Tabela 4.10 são apresentados valores de coeficientes de difusão para vários materiais e temperaturas reportados na literatura.

Compósito	Tempo de	Dimensão	Т	D x 10 <sup>-13</sup>	Modelo	Fonte
(Forma)	imersão (h)	(mm)	(°C)	(m <sup>2</sup> /s)		
Poliéster/fibras juta- vidro (quadrada)	1248	20 x 20 x	28	14,8	Fick (solução	Cavalcanti
		2,82			numérica)	et al. (2010)
Poliéster/fibra de juta (quadrada)	600	20 x 20 x	28	17,2	Fick (solução	Cavalcanti
		2,30			numérica)	et al. (2010)
Polipropileno/fibras de sisal (retangular)	72	25 x 10 x 2,5	28	0,36	Fick (regressão	Joseph et al.
					linear)	(2002)
Polipropileno/fibras de sisal (retangular)	72	25 x 10 x 2,5	50	0,55	Fick (regressão	Joseph et al.
					linear)	(2002)
Polipropileno/fibras de sisal (retangular)	72	25 x 10 x 2,5	70	0,68	Fick (regressão	Joseph et al.
					linear)	(2002)
Poliéster/fibras de caroá (quadrada)	1100	20 x 20 x	25	20,7	Fick (solução	Nobrega et
		3			numérica)	al. (2010)
Poliéster/fibras de caroá (quadrada)	1022	20 x 20 x	x 50	75,3	Fick (solução	Nobrega et
		3			numérica)	al. (2010)
Poliéster/fibras de caroá (quadrada)	796	20 x 20 x	70	141	Fick (solução	Nobrega et
		3			numérica)	al. (2010)
Poliéster/fibras de kenaf (retangular)	911	127 x 12,5 x 3,2	25	25	Fick (regressão	Osman et
					linear)	al. (2009)
Poliéster/fibras de kenaf (retangular)	911	127 x 12,5 x 3,2	50	108	Fick (regressão	Osman et
					linear)	al. (2009)
Poliéster/fibras de sisal (retangular)	625	0,53 x 13 x 5,9	25	550	Fick (regressão	Riccieri et
					linear)	al. (1999)

Tabela 4.10 – Coeficiente de difusão de compósitos para várias temperaturas da água de imersão.

### **CAPITULO V**

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

#### 5.1 Conclusões

Nesta pesquisa, foram confeccionados compósitos de matriz poliéster insaturado tendo como reforço fibras de sisal. As propriedades mecânicas (tração, impacto, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura) destes compósitos, na condição seca, foram testadas em função do teor de fibras (20%; 25,5%; 37%; 44,6% e 50%); essas propriedades mecânicas também foram determinadas em compósitos saturados de água, tendo 44,6% de fibras de sisal como reforço e espessuras de 3 e 6 mm, nas temperaturas de banho de imersão de 25, 50 e 70°C. A sorção de água destes compósitos foi obtida nas mesmas condições operacionais. Foi apresentada uma modelagem matemática tridimensional transiente para predizer a transferência de massa durante a absorção de água. Dos resultados encontrados pode-se concluir que:

- O estudo de secagem das fibras de sisal (60, 80 e 105°C) revelou um decréscimo nas propriedades mecânicas das fibras com o aumento da temperatura da secagem, mas sem alterar significativamente as propriedades das fibras.
- As fibras de sisal apresentaram teor de umidade inicial de 13,9%, sendo o teor de umidade de equilíbrio atingido quando a temperatura da fibra alcançou 50°C.

• Nos ensaios mecânicos realizados com os compósitos na condição seca, observou-se um aumento na resistência à tração para teores acima de 25,5% de fibras em relação à matriz, até um volume crítico, em torno de 44,6%, a partir do qual a resistência decresceu. O decréscimo nesta propriedade foi atribuído a dificuldades na impregnação das fibras para teores elevados de fibras.

• Os módulos de elasticidade dos compósitos são superiores ao da matriz, para todos os teores de fibras testados, o que foi atribuído ao fato das fibras de possuírem módulo maior do que a matriz.

• Os alongamentos na ruptura dos compósitos reforçados com fibras de sisal com teores acima de 25,5% foram maiores do que o da matriz.

• A resistência ao impacto dos compósitos aumentou com o teor de fibras, o que foi associado à capacidade das fibras de divergirem a frente de fratura.

• Houve perda nas propriedades mecânicas dos compósitos com a absorção de água, o que pode ser atribuído ao efeito plastificante da água na matriz poliéster e à deterioração de ligações interfaciais fibra/matriz.

• Os compósitos com 44,6% de fibras foram selecionados para o estudo da cinética de sorção de água, haja vista ter sido estes os que apresentaram propriedades mecânicas otimizadas.

• A cinética de sorção de água nos compósitos poliéster/sisal é influenciada pela relação área/volume e pela temperatura de imersão, sendo mais acentuada em temperaturas mais elevadas.

• Para qualquer temperatura, a difusão de água no interior do compósito é rápida durante as primeiras 100 horas do processo, reduzindo sua taxa de absorção de água para tempos maiores.

• O modelo matemático 3D e transiente utilizado (Lei de Fick) descreve adequadamente o processo de difusão de água no interior dos compósitos.

• O coeficiente de difusão do compósito com 44,6% de fibra de sisal depende do teor de umidade e da temperatura de imersão.

• Sob o ponto de vista da transferência de massa, os gradientes de umidade são maiores nos planos superficiais e nos vértices do sólido, que está em contato direto com a água. Sendo assim, tais regiões são mais sensíveis às tensões térmicas e hídricas, que podem causar trincas e delaminações, e consequentemente diminuir a qualidade do compósito pós-processo.

#### 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para futuras pesquisas pode-se citar:

• Aplicar os modelos apresentados neste trabalho à umidificação de outros sistemas compósitos;

• Estudar o processo simultâneo de sorção de água e transferência de calor em compósitos reforçados por fibras vegetais;

• Testar tipos de revestimentos na superfície dos compósitos para diminuir a absorção de umidade.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AGARWAL, R., SAXENA, N. S., SHARMA, K. B., THOMAS, S., POTHAN, L. A. Thermal conduction and diffusion through polyester composities. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**. vol., 44, n. 10, p. 746 – 750, 2006.

AHMAD, F., CHOI, H. S., PARK, M. K. A review: natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties. **Macromolecular Materials and Engineering.** vol. 300, n. 1, p. 10 - 24, 2015.

ALEXANDRE, M. E. O. **Compósitos de matriz poliéster reforçados com a fibra da folha do abacaxi: propriedades mecânicas e de absorção de água**. Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, RN, Brasil, 2005.

AL - OQLA, F. M. A., SAPUAN, S. M. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. Journal of Cleaner Production. vol. 66, doi:10.1016/j.jclepro.2013.10.050, p. 347-354, 2014.

ANDERSON, T. L. Fracture mechanics: fundamentals and applications. 3th ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 630p., 2005.

ANDRIKSON G. A., MOCHALOV V. P., ANISKEVICH A. N. Principle of modified time scale for tasks of nonstationary moisture diffusion in polymer materials. **Mechanics of Composite Materials.** n. 1, p. 153-170, 1980 (in Russian).

APICELLA, A.; ESTIZIANO, L.; NICOLAIS, L.; TUCCI, V. Environmental degradation of the electrical and thermal properties of organic insulating materials. Journal of Materials Science. vol. 23, n. 2, p. 729-735, 1988.

ASTM (American Society for Testing and Materials) D 3039. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. 2008.

ASTM (American Society for Testing and Materials) D 3030. Standard Test Method for Volatile Matter (Including Water) of Vinyl Chloride Resins. 2011.

ASTM (American Society for Testing and Materials) ASTM D 256. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. 2010.

ASTM (American Society for Testing and Materials) ASTM D 3822. Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers. 2014.

ASTM (American Society for Testing and Materials) ASTM D 3878. Standard Terminology for Composite Materials. 2015.

ASTM (American Society for Testing and Materials) D 570. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. 1998.

AZIZ, S. H., ANSELL, M. P., CLARKE, S. J., PANTENY, S. R. Modified polyester resins for natural fibre composites. **Composites Science and Technology**. vol. 65, n. 3-4, p. 525–535, 2005.

AZWA, Z. N., YOUSIF, B. F., MANALO, A. C., KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials & Design**. vol. 47, doi: 10.1016/j.matdes.2012.11.025, p. 424–442, 2013.

BADIA, J. D., KITTIKORN, T., STRÖMBERG, E., SANTONJA-BLASCO, L., MARTÍNEZ-FELIPE, A., RIBES-GREUS, A., EK, M., KARLSSON, S. Water absorption and hydrothermal performance of PHBV/sisal biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. vol. 108, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.012, p. 166-174, 2014.

BEZERRA, A. F. C., CAVALCANTI, W. S., LIMA, A. G. B., SOUZA, M. J. Unsaturated polyester composite/caroa fiber (neoglaziovia variegata): water sorption and mechanical properties. In: 3nd Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM, Gramado – Rio Grande do Sul. Anais do BCCM-3. Rio Grande do Sul, 2016.

BISMARCK, A., ASKARGORTA, I. A., SPRINGER, J., LAMPKE, T., WIELAGE, B., STAMBOULIS, A. Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibres; surface properties and the water uptake behaviour. **Polymer Composites**. vol. 23, n. 5, p.872–894, 2002.

BLEDZKI, A. K., GASSAN, J. Natural fiber reinforced plastics. Handbook of Engineering Polymeric Material, p. 787-809, Ed. Cheremisinoff, New York: Marcel Dekker, Inc, 1997.

BONNIAU P., BUNSELL A. R. A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites. **Journal of Composite Materials**. vol. 15, n. 3, p. 272-293, 1981.

BRESCANSIN, J. Comportamento à fratura de compósitos de matriz cimentícia reforçada com polpa de bambu. Dissertação. 72f. Mestrado em Ciência dos Materiais e

Metalurgia, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

BRYDSON, J. A. Plastic materials. Butterworth-Heinemann, Oxford, 7th ed, 1999.

CALLISTER, J. WILLIAM. D. Ciência e engenharia de materiais - uma introdução. 8<sup>a</sup> Ed. Brasil, LTC, 2012.

CARVALHO, L. H.; CAVALCANTI, W. S. Propriedades mecânicas de tração de compósitos poliéster/tecidos híbridos sisal/vidro. **Polímeros**. vol. 16, n. 1, p. 33-37, 2006.

CARVALHO, L. H. Envelhecimento de compósitos poliéster/juta pultrusados. Projeto de Iniciação Científica, UFPB/ CCT/ DEMa, 1998.

CARVALHO, L. H; JOSEPH, K.; NÓBREGA, M. M. S. **Reforços híbridos em compósitos poliéster/fibras vegetais**. In: Simposio Argentino de Polímeros, Cordoba. Anais. Argentina, p. 67-71, 1999.

CARVALHO, L. H; CAVALCANTI, W. S; NÓBREGA, M. M. S. Tensile properties of hybrid vegetable/glass fiber fabric reinforced unsaturated polyester composites. In. International Symposium on Natural Polymers and Composites IV, Águas de São Pedro. Anais. São Paulo, p. 515-518, 2002.

CARVALHO, W., BRETAS, R. Correlação morfológica/propriedades dinâmicas e mecânicas de compósitos de termoplásticos com fibras de carbono. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Campinas. Anais. São Paulo, p. 457-459, 1988.

CARTER H. G., KIBLER K. G. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins. Journal of Composite Materials. vol. 12, n. 2, p. 118-131, 1978.

CAVALCANTI, W. S. Propriedades mecânicas de compósitos poliéster/juta: efeitos de tratamentos superficiais, envelhecimento térmico e absorção de água. Dissertação. Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, PB, Brasil, 2000.

CAVALCANTI, W. S. **Compósitos poliéster/tecidos tramados vegetal-vidro: caracterização mecânica e simulação da sorção de água**, Tese de Doutorado. Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, PB, Brasil, 2006.

CAVALCANTI, W. S., CARVALHO, L. H., LIMA, A. G. B. Sorção de água em compósitos poliéster insaturado reforçados com tecido de juta e juta-vidro: modelagem e simulação e experimentação. **Polímeros**. vol. 20, n. 1, p.78-83, 2010.

CELESTINO, S. M. C. **Princípios de secagem de alimentos**. Embrapa Cerrados, Planaltina, DF, 2010.

CHEREMISINOFF, N. P., *Advanced polymer processing operations*. Noyes Publications. New Jersey. USA,1998.

CHEN, H., MIAO, M., DING, X. Influence of moisture absorption on the interfacial strength of bamboo/vinyl ester composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.** vol. 40, n. 12, p. 2013–2019, 2009.

CHOI, H. S., AHN, K. J., NAM, J. D., CHUN, H. J. Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.** vol. 32, n. 5, p. 709–720, 2001.

CHOW, C. P. L., XING, X. S., LI, R. K. Y. Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**. vol. 67, n. 2, p. 306–313, 2007.

CLEMONS, C. M., CAULFIELD, D. F. *Functional Fillers for Plastics*, p. 195-204, Ed. M. Xanthos, New York, 2005.

COMYN J. Polymer permeability. Elsevier, London. 383 p., 1985.

COSTA, D. S., PERES, M. N. P. B., BARREIRA, R. M., SILVA, R. L. B., SILVA, V. L. D., SÁ, F. A., SOUZA, J. A. S. **Compósitos reforçados com fibras de sisal e malva: análise da tensão x comprimento de fibras**. 20° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro de 2012, Joinville - SC – Brasil.

COSTA, D. S. Caracterização de materiais compósitos de matriz poliéster e fibras de bambu, sisal e vidro e híbridos bambu/sisal, bambu/vidro e sisal/vidro. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará, - UFPA, Belém, PA, Brasil, 2012.

COTINAUD, M.; BONNIAU, P.; BUNSELL, A. R. The effect of water absorption on the electrical properties of glass-fibre reinforced epoxy composites. Journal of Materials Science, vol. 17, n. 3, p. 867-877, 1982

CRANK, J. The mathematics of diffusion. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press; 1975. p.19.

CRUZ, V. C. A., NOBREGA, M. M. S., CAVALCANTI, W. S., CARVALHO, L. H., LIMA, A. G. B. Absorção de água em compósitos macambira/poliéster insaturado: Um estudo experimental. 6° Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM), Anais, 18-21 Agosto, Campina Grande – PB, Brasil, 2010.

CRUZ, V. C. A. Compósitos de matriz poliéster com fibras de macambira (bromélia laciniosa): modelagem, simulação e experimentação. 101f. Tese de Doutorado. Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, PB, Brasil, 2013.

CZÉL, G., CZIGÁNY, T. A study of water absorption and mechanical properties of glass fiber/polyester composite pipes-effects of specimen geometry and preparation. Journal of Composite Materials. vol. 42, n. 26, p. 2815-2827, 2008.

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CARVALHO, L. H.; D'ALMEIDA, J. R. M. Characterization of caroá (Neoglaziovia variegata) fibers. WORLD POLYMER CONGRESS. 41° International Symposium on Macromolecules. Proceedings. Rio de Janeiro – Brazil, 2006.

DHAKAL, H.N., ZHANG, Z.Y. RICHARDSON M.O.W. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. **Composites Science and Technology**. vol. 67, n. 7-8, p. 1674–1683, 2007.

ESPERT, A., VILAPLANA, F., KARLSSON, S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fiber from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence

on their mechanical properties. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 35, n. 11, p.1267–1276, 2004.

FARUK, O., BLEDZKI, A. K., FINK, H. P., SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**. vol. 37, n. 11, p. 1552-1596, 2012.

FAGURY, R. V. G. Avaliação de fibras naturais para a fabricação de compósitos: açai, coco e juta. Dissertação. Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará – UFPA, Belém, PA, Brasil, 2005.

FIGLIOLA, R. S.; BEASLEY, D. E. Theory and design for mechanical measurements, Ed. John Wiley e Sons, p. 607, New York, 1995.

FONSECA, A. A. P., ARELLANO, M., RODRIGUE, D., NUNEZ, R. G., ORTIZ, J. R. R. Effect of Coupling Agent Content and Water Absorption on the Mechanical Properties of Coir-Agave Fibers Reinforced Polyethylene Hybrid Composites. **Polymer Composites**. vol. 37, n. 10, p. 3015-3024, 2016.

FUENTES, C.A., TING, K.W., DUPONT-GILLAIN, C., STEENSMA, M., TALMA, A.G., ZUIJDERDUIN, R., VAN VUURE, A.W. Effect of humidity during manufacturing on the interfacial strength of non-pre-dried flax fibre/unsaturated polyester composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. vol. 84, p. 209-215, 2016.

GEORGE, J., THOMAS, S. Short fiber reinforced plastic composites. Handbook of Engineering Polymeric Materials, p. 811-838. Ed. Cheremisinoff, New York: Marcel Dekker, Inc, 1997.

GLASKOVA, T. I., GUEDES, R. M., MORAIS, J. J., ANISKEVICH, A. N. A comparative analysis of moisture transport models as applied to an epoxy binder. **Mechanics of Composite Materials.** vol. 43, n. 4, p. 377-388, 2007.

GOODMAN, S. H. Handbook of thermoset plastics. Noyes Publications. New Jersey. USA,1998.

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**, vol. 30, n. 3, p. 277 – 248, 1999.

HANEEFA, A., BINDU, P., ARVIND, I., THOMAS, S. Studies on tensile and flexural properties of short banana/glass hybrid fiber reinforced polystyrene composites. Journal of Composite Materials, vol. 42, n. 15, p. 1471-1489, 2008.

HO, M., WANG, H., LEE, J. H., HO, C., LAU, K., LENG, J., HUI, D. Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. **Composites Part B: Engineering**, vol. 43, n. 8, p. 3549–3562, 2012.

HODZIC, A., SHANKS, R. *Natural fibre composites - materials, processes and properties*. Ed. Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, USA, 2014.

HUNER, U. Effect of water absorption on the mechanical properties of flax fiber reinforced epoxy composites. Advances in Science and Technology. vol. 9, n. 26, p. 1–6, 2015.

IDICULA, M., BOUDENNE, A., UMADEVI, L., IBOS, L., CANDAU, Y., THOMAS, S. Thermophysical properties of natural fibre reinforced polyester composites. **Composites** Science and Technology. vol. 66, n. 15, p. 2719 – 2725, 2006.

IDICULA, M., SREEKUMAR, P.A., JOSEPH, K., THOMAS, S. Natural fiber hybrid composites-a comparison between compression molding and resin transfer molding. **Polymer Composites**. vol. 30, n. 10, p. 1417–1425, 2009.

INDIRA, K. N., PARAMESWARANPILLAI, J., THOMAS, S. Mechanical properties and failure topography of banana fiber pf macrocomposites fabricated by rtm and cm techniques. **ISRN Polymer Science**, vol. 2013, ID 936048, p. 8, 2013.

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**. vol. 16, n.3, p. 182-186, 2006.

JOSEPH, K., MEDEIROS, E. S., CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros**. vol. 9, n. 4, p. 136-141, São Carlos, 1999.

JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. Effect of ageing an the physical and mechanical properties of sisal-fiber reinforced polyethylene composites. **Composites Science and Technology**. vol.53, n. 1, p. 99-110, 1995.

JOSEPH, S., SREEKALA, M. S., OOMMEN, Z., THOMAS, S. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibers and glass fibers. **Composites Science and Technology**. vol. 62, n. 14, p. 1857-1868, 2002.

JOSEPH, P. V., RABELLO, M. S., MATTOSO, L. H. C., JOSEPH, K., THOMAS, S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**. vol. 62, n. 10-11, p. 1357–1372, 2002.

KALIA, S., KAITH, B.S., KAUR, I. Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites green chemistry and technology. Springer-Verlag, Berlin Heidel-berg, UK, 2011.

KATZMAN, H. A., CASTANEDA, R. M., LEE, H. S. Moisture diffusion in composite sandwich structures. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. vol. 39, n. 5, p. 887–892, 2008.

KAW, A. K. Mechanics composite materials. 2<sup>a</sup> ed. Taylor & Francis Group, LLC, New York, 2006.

LEVY NETO, F., PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Ed. Edgar Blucher, 2006.

LI, Y., MAI, Y. W., YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**. vol. 60, n. 11, p. 2037–2055, 2000.

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.

LIN Q, ZHOU X, DAI G. Effect of hydrothermal environment on moisture absorption and mechanical properties of wood flour-filled polypropylene composites. Journal of Applied **Polymer Science**. vol. 85, n. 14, p. 2824–2832, 2002.

LIU, W., QIU, R., LI, K. Effects of fiber extraction, morphology, and surface modification on the mechanical properties and water absorption of bamboo fibers-unsaturated polyester composites. **Polymer Composites**. vol. 37, n. 5, p. 1612 - 1619, 2016.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. E. C. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. E-papers Serviços Editoriais, COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

MADSEN, B. **Properties of plant fibre yarn polymer composites - an experimental study**. Tecnical University of Dennark. Lyngby: BYG-DTU, 2004.

MAGGANA C., PISSIS P. Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, vol. 37, n. 11, p. 1165-1182, 1999.

MALLICK, P. K. Fiber - reinforced composites: materials, manufacturing, and design. 3<sup>a</sup> Ed. CRC Press, Taylor and Francis Group, New York, 2007.

MARTINS, M. A.; KIYOHARA, P. K., JOEKES, I. Scanning electron microscopy study of raw and chemically modified sisal fibers. Journal of Applied Polymer Science. vol. 94, n. 6, p. 2333 – 2340, 2004.

MARTIN, A. R., MARTINS, M. A., SILVA, O. R. R. F., MATTOSO, L. H. C. Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochimica Acta**. vol. 506, n. 1-2, p.14-19, 2010.

MAZUMDAR, S. K. Composites manufacturing: materials, product, and process engineering. Boca Raton, Florida, CRC Press LLC, 2002.

MELO, J. B. C. A. Absorção de água em compósitos poliméricos reforçados por fibras da folha do abacaxi: modelagem e simulação. 131f. Tese de Doutorado. Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, PB, Brasil, 2014.

MITCHELL, B. S. An introduction to materials engineering and science. 1th ed, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2004, 954p.

MOUZAKIS, D. E.; ZOGA, H.; GALIOTIS, C. Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs). **Composites Part B: Engineering**, vol. 39, n. 3, p. 467–475, 2008.

MORAES, G. S., ALSINA, O. L. S., CARVALHO, L. H. Efeito da sorção de água nas propriedades mecânicas de compósitos poliéster/ fibras vegetais. 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Anais, 9-13 Novembro, Belo Horizonte - MG, Brasil, 2004.

MORASSI, J. O. Fibras naturais: aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística. In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. São Paulo. Anais, p.1259-1262, 1994.

MULINARI, D. R. Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar. 2009. 111p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá – São Paulo.

NAIR, M. K. C., THOMAS, S. Effect of ageing on the mechanical properties of short sisal fibre reinforced polystyrene composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**. vol. 16, n. 3, p. 249-271, 2003.

NAJAFI, S. K., KIAEFAR, A., HAMIDINA, E., TAJVIDI, M. Water absorption behavior of composites from sawdust and recycled plastics. Journal of Reinforced Plastics and Composites. vol. 26, n. 3, p. 341-348, 2007.

NASCIMENTO, J. J. S. Fenômenos de difusão transiente em sólidos paralelepípedos. Estudo de caso: Secagem de materiais cerâmicos. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2002.

NOBREGA, M. M. S., CAVALCANTI, W. S., CARVALHO, L. H., LIMA, A. G. B. Water absorption in unsaturated polyester composites reinforced with caroá fiber fabrics: modeling and simulation. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. vol. 41, n. 5, p. 300-305, 2010.

NOBREGA, M. M. S. **Compósitos de matriz poliéster com fibras de caroá neoglaziovia variegata: caracterização mecânica e sorção de água**. Tese de Doutorado. Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, PB, Brasil, 2007.

NOBREGA, M. M. S.; CARVALHO, L. H. Propriedades mecânicas de compósitos de matriz poliéster reforçados por tecidos híbridos. In: Simpósio Latino Americano de Polímeros, 7, Havana, Cuba, v.1, p. 38, 2000.

NOBREGA, 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. p. 1231-1232. Águas de Lindóia – São Paulo, 2005.

OLIVEIRA, I. R. Infiltração de Fluidos Carregados em Meios Porosos via Processo RTM: Análise Teórica e Experimental. Tese de Doutorado. Doutorado em Engenharia de 164 Processos, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, PB, Brasil, 2014.

OLIVEIRA, A. S. B. Estudo da secagem de casca de abacaxi visando desenvolvimento de chá a partir do produto seco. Dissertação. Mestrado em Produção Vegetal, Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, 2014.

OSMAN, E., VAKHGUELT, E., SBARSKI, I., MUTASHER, S. Water absorption behavior and its effect on the mechanical properties of kenaf natural fiber unsaturated polyester composites. 18th International Conference on Composite Materials, Edinburgh, Scotland, 2009.

PAUL, S. A.; BOUDENNE, A.; IBOS, L.; CANDAU, Y. Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,** vol. 39, n. 9, p. 1582-1588, 2008.

PARK, K. J., YADO, M. K. M., BROD, F. P. R. Estudo de secagem de pêra bartlett (pyrus sp.) em fatias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. vol. 21, n. 3, p. 288-292, 2001.

PEREIRA, P. H. F., ROSA, M. F., CIOFFI, M. O. H., BENINI, K. C. C. C., MILANESE, A. C., VOORWALD, H. J. C., MULINARI, D. R. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**. vol. 25, n.1, p. 9-22, 2015.

PETERS, S. T. **Handbook of composites**. Chapman & Hall, Cambridge University Press. England, 1998. PILATO, L. A., MICHNO, M. J. Advanced composite materials, New York, Springer-Velag, 1994.

POTHAN, L., THOMAS, S. Effect of hybridization and chemical modification on the waterabsorption behaviour of banana fiber-reinforced polyester composites. Journal of Applied Polymer Science, vol. 91, n. 6, p. 3856–3865, 2004.

RAYMUNDO, E. A., RIBEIRO, R. B., CARVALHO, E. F., DOMINGUES, B. S. M. Análise de absorção de água em compósito de polímero reforçado com fibras naturais. **Cadernos UniFOA**, Edição especial, 2012.

RATNA, D. Handbook of thermoset resins. p. 19-21, Smithers Publishers, Shawbury, United Kingdom, 2009.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. Compósitos estruturais: tecnologia e prática. São Paulo: Ed. Artliber, p. 22 – 75, 2011.

RICCIERI, J. E., CARVALHO, L. H., VAZQUEZ, A. Interfacial properties and initial step of the water sorption in unidirectional unsaturated polyester/vegetable fiber composites. **Polymer Composites**. vol. 20, n. 1, p. 29-37, 1999.

ROUISON, D., COUTURIER, M., SAIN, M., MACMILLAN, B., BALCON, B. J. Water absorption of hemp fiber/unsaturated polyester composites. **Polymer Composites**. vol. 26, n. 4, p. 510-524, 2005.

RUDD, C. D., LONG, A. C., KENDALL, K. N., MANGIN, C. G. E. Liquid moulding technologies – Resin transfer moulding, structural reaction injection moulding and 166 **related processing techniques**. 1<sup>a</sup> Ed. Woodhead publishing limited, Cambridge England, 1997.

SANTOS, R. J. Introdução às Equações Diferenciais Ordinárias. Imprensa Universitária da UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2011.

SANTOS, A. C. L., MIRANDA, C. S., CARVALHO, G. G. P., CARVALHO, R. F., FIUZA, R. P., JOSE, N. M. Efeito dos tratamentos superficiais na fibra de bananeira proveniente do estado da bahia. 20° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro de 2012, Joinville - SC – Brasil.

SAVASTANO JR, H., SANTOSA, S. F., RADONJICB, M., SOBOYEJOB, W. O. Fracture and fatigue of natural fiber-reinforced cementitious composites. **Cement and Concrete Composites**. vol. 31, n. 4, p. 232–243, 2009.

SCOPEL, F., GREGOLIN, J. A. R. Tendências tecnológicas do uso do sisal em compósitos a partir da prospecção em documentos de patentes. **Polímeros**. vol. 23, n. 4, p. 514-520, 2013.

SILVA, H. S. P. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2010.

SILVA, R. V. Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, SP, Brasil, 2003.

SILVA, C. C., CUNHA, R. A. D., FELIPE, R. C. T. S., FELIPE, R. N. B. Desenvolvimento de tecidos de sisal para utilização em compósitos poliméricos. **Revista Holos**, vol. 4, n. 6, p. 12 – 19, 2009.

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, vol. 21 n. 11, p. 983-991, 2002.

SHACKELFORD, J. F. Materials science for engineers. 6.ed. Pearson Prentice Hall. New Jersey – USA, 2005.

SOUTIS, C. Fibre reincorced composites in aircraft construction. **Progress in Aerospace** Sciencies, vol. 41, n. 2, p. 143 – 151, 2005.

SMITH, F. C.; MOLONEY, L. D.; MATTHEWS, F. L. Fabrications of woven fibre/polycarbonate repair patches. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 27A, n. 11, p. 1089–1095, 1996.

TAJ, S., MUNAWAR, M. A., KHAN, S. Natural fiber-reinforced polymer composites. **Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences,** vol. 44, n. 2, p.129-144, 2007.

TRINDADE, W. G.; HOAREAU, W.; MEGIATTO, J. D.; RAZERA, I. A. T.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites. **Biomacromolecules**, EUA, vol. 6, n. 5, p. 2485–2496, 2005.

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,** vol. 33, n. 1, p. 43–52, 2002.

UDAY KIRAN, C., RAMACHANDRA REDDY, G., DABADE, B. M., RAJESHAM, S. Tensile properties of sun hemp, banana and sisal fiber reinforced with polyester composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, vol. 26, n. 10, p. 1043-1050, 2007.

VARGHESE, S.; KURIAKOSE, B.; THOMAS, S.; JOSEPH, K. Effect of adhesion on the equilibrium swelling of short sisal fiber reinforced natural rubber composites. **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 68, n. 1, p. 1-13, 1994.

VENKATESHWARAN, N., ELAYAPERUMAL, A., SATHIYA, G. K. Prediction of tensile properties of hybrid-natural fiber composites. **Composites Part B: Engineering**, vol. 43, n. 2, p. 793–796, 2012.

WAMBUA, P., IVENS, J., VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, vol. 63, n. 9, p. 1259–1264, 2003.

XIAO G. Z., SHANAHAN M. E. R. Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing. **Polymer**. vol. 39, n. 14, p. 3253-3260, 1998.

YAO, J., ZIEGMANN, G. Water absorption behavior and its influence on properties of GRP pipe. Journal of Composite Materials. vol. 41, n. 8, p. 993-1008, 2007.

APÊNDICES

#### Apêndice 1 - Regra das misturas para o compósito

A regra das misturas indica que o valor de uma dada propriedade de um compósito é igual ao somatório do produto da fração volumétrica dos constituintes pelas suas propriedades correspondentes, onde V é a fração volumétrica e P é a propriedade considerada.

$$\mathbf{P}_{\text{Compósito}} = \sum \mathbf{V}_{i} \mathbf{P}_{i} = \mathbf{V}_{m} \cdot \mathbf{P}_{m} + \mathbf{V}_{f} \cdot \mathbf{P}_{f}$$

Considerando que d =  $\frac{m}{V}$  onde d, m e V são densidade, massa e volume, temos então os volumes de fibras e matriz.

$$V_c = V_m + V_f$$

onde Vc é o volume do compósito,

V<sub>m</sub> é o volume da matriz,

Vf é o volume de fibras.

Sabe-se ainda que  $\frac{V_m}{V_c}$  é fração volumétrica da matriz e  $\frac{V_f}{V_c}$  é fração volumétrica das fibras.

Ou ainda:

$$\frac{V_{\rm m}}{V_{\rm c}} + \frac{V_{\rm f}}{V_{\rm c}} = 1$$

Considerando que a massa utilizada para o teor ideal de fibras nessa pesquisa foi de 50 gramas, massa especifica das fibras de sisal de 970,62 Kg/m<sup>3</sup>, massa da resina poliéster foi de 62 gramas e a massa especifica da resina poliéster de 1400 Kg/m<sup>3</sup>, aplicou-se a regra das misturas acima, para as propriedades de resistência mecânica à tração e módulo de elasticidade para a fibra na condição de secagem a 105°C e para a resina poliéster, encontrando então, os valores da Tabela 1. As frações volumétricas V<sub>m</sub> e V<sub>f</sub> foram respectivamente 46,19% e 53,81%.

Teor de fibras de	Resistência à	Módulo de
sisal em massa	tração	Young
(%)	(MPa)	(GPa)
44,6	117,98	5,93

Tabela 1 - Propriedades mecânicas dos compósitos poliéster/sisal, espessura de 3 mm. Valores estimados pela regra das misturas para o teor de 44,6% de fibras.