



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



TESE DE DOUTORADO

**ABSORÇÃO DE ÁGUA EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR
FIBRAS DA FOLHA DO ABACAXI: MODELAGEM E SIMULAÇÃO.**

ALUNO: João Baptista da Costa Agra de Melo

ORIENTADORES: Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima

Dra. Laura Hecker de Carvalho

Campina Grande, 2014.

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

**ABSORÇÃO DE ÁGUA EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR
FIBRAS DA FOLHA DO ABACAXI : MODELAGEM E SIMULAÇÃO.**

AUTOR: João Baptista da Costa Agra de Melo

ORIENTADORES: Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima

Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho

Curso: Doutorado em Engenharia de processos

Área de concentração: Desenvolvimento e 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, 2014.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M528a Melo, João Baptista da Costa Agra de.
Absorção de água em compósitos poliméricos reforçados por fibras da
folha do abacaxi : modelagem e simulação / João Baptista da Costa Agra de
Melo. – Campina Grande, 2014.

131 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal
de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima, Prof.^a Dr.^a
Laura Hecker de Carvalho".

Referências.

1. Engenharia de Processos. 2. Fibra de Abacaxi. 3. Umidade
Absorvida. 4. Método Analítico. I. Lima, Antonio Gilson Barbosa de.
II. Carvalho, Laura Hecker de. III. Título.

CDU 62:658.5(043)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **JOÃO BAPTISTA DA COSTA AGRA DE MELO** 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 29 de Agosto de 2014.



Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima
Orientador – UFCG/CCT/UAEM



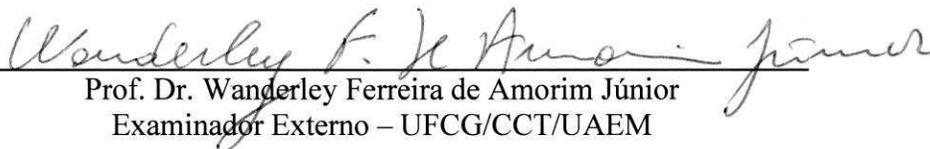
Prof.ª. Dra. Laura Hecker de Carvalho
Orientadora – UFCG/CCT/UAEMa



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Examinador Externo – UEPB/DESA



Prof.ª. Dra. Wilma Sales Cavalcanti
Examinadora Externa – UFCG/CCT/UAEMa



Prof. Dr. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior
Examinador Externo – UFCG/CCT/UAEM



Prof. Dr. Enivaldo Santos Barbosa
Examinador Externo – UFCG/CCT/UAEM

“ O Temor Do SENHOR é o principio da sabedoria...”
Sl- 111, v. 10. (Bíblia Sagrada).

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima, pela orientação, dedicação e apoio na realização deste trabalho.
- A professora Dra. Laura Hecker de Carvalho, por ter disponibilizado os dados experimentais que foram tomados por base pra esta pesquisa, por seu zelo em transmitir conhecimentos na sala de aula.
- Aos professores Dr. Yoge Jerônimo Ramos da Costa e Dr. Pedro Ronaldo de Holanda da UAEM por ter me desafiado a fazer este doutorado; meu muito agradecimento.
- Ao professor Dr. Enivaldo Santos Barbosa pelas contribuições a este trabalho no que se refere à parte computacional.
- A Dra. Wilma Sales Cavalcanti pela ajuda na interpretação de alguns resultados.
- Aos meus pais Amadeu Alves de Melo (In memoriam), e Clemilde da Costa Agra que me deram a vida literalmente.
- As duas mulheres da minha vida Maria das Graças Farias de Andrade (esposa) e Ana Beatriz Andrade Agra de Melo (filha) sem as quais jamais eu seria o que sou hoje.
- A minha sogra Janildes Farias de Andrade, minha segunda mãe e que jamais se esquece de mim em suas orações.
- A todos os meus irmãos em especial a Manassés da Costa Agra Mello pelos ensinamentos no período da graduação, por seu sinônimo de honestidade, zelo e responsabilidade para com esta Instituição de Ensino Superior.
- A UFPB e UFCG instituições que me acataram como aluno da graduação, pós-graduação e professor e em especial a todos os que fazem a Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UFCG) pelo companheirismo de sempre.
- Ao professor Dr Márcio Eliel de Oliveira Alexandre pelo uso dos dados experimentais de sua pesquisa de Doutorado que foram de suma importância para o nosso trabalho.
- Ao engenheiro mecânico e mestrando Leonardo Pereira de Lucena por sua grande participação na implementação do código computacional, resolvendo diversos problemas referentes à linguagem computacional.

- Ao formando em Engenharia Mecânica João Victor Sales da Nóbrega pelo apoio na parte teórica da pesquisa.
- A todos os colegas de doutorado, sem citar nomes, para não cometer a injustiça de esquecer algum.
- Um agradecimento mais do que especial a DEUS todo poderoso, criador de todas as coisas, maior cientista que já existiu; a ELE toda a Honra, a Glória e Louvor para todo o sempre.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	17
1.0 Introdução.....	17
CAPITULO II	19
2.0 Objetivos.....	19
2.1 Objetivo Geral.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
CAPÍTULO III	20
3.0 Revisão Bibliográfica.....	20
3.1 Polímeros.....	20
3.1.1 Histórico.....	20
3.1.2 Características Gerais.....	21
3.1.3 Classificação dos Polímeros.....	23
3.1.4 Comportamento Mecânico dos Polímeros.....	25
3.2 Compósitos.....	26
3.2.1 Conceitos Gerais.....	26
3.2.2 Classificação dos Compósitos.....	27
3.3 Reforços.....	29
3.3.1 Definição e Classificação dos Reforços.....	29
3.3.2 Interface / Interfase entre Fibra e Matriz.....	30
3.4 Fibras.....	34
3.4.1 Definição e Classificação das Fibras.....	34
3.4.2 Constituição Química das Fibras Lignocelulósicas.....	37
3.4.3 Estrutura Física das Fibras Lignocelulósicas.....	45
3.4.4 Absorção de Água pelas Fibras Lignocelulósicas.....	46
3.4.5 Fibras Vegetais: Aspectos Mercadológicos e de Produção.....	49
3.5 Abacaxizeiro.....	50
3.5.1 Origem e Aspectos Físico – Químicos.....	50
3.5.2 Aspectos Produtivos.....	52
3.6 Compósitos Reforçados por Fibras da Folha do Abacaxi.....	56

CAPÍTULO IV	60
4.0 Materiais e Métodos.....	60
4.1 Metodologia Experimental.....	60
4.1.1 Materiais.....	60
4.1.1.1 Matriz.....	61
4.1.1.2 Fibras da Folha do Abacaxi.....	61
4.1.1.3 Placas Compósitas.....	62
4.1.1.4 Corpos de Prova para Testes de Absorção de Água.....	63
4.1.1.4.1 Tratamento Alcalino.....	63
4.1.1.4.2 Tratamento Plasma a Frio.....	63
4.1.1.5 Ensaio de Absorção de Água: Procedimento Experimental.....	63
4.1.1.6 Ensaio de Absorção de Água: Procedimento Experimental.....	64
4.2 Metodologia Teórica.....	65
4.2.1 Modelagem Matemática.....	65
4.2.2 Código Computacional.....	78
4.2.3 Determinação do Coeficiente de Difusão de Massa Analítico.....	79
CAPÍTULO V	84
5.0 Resultados e Discussão.....	84
5.1 Estimativa do Coeficiente de Difusão de Massa.....	84
5.2 Absorção de Água.....	90
5.2.1 Efeito do Volume das Fibras.....	90
5.2.2 Efeito do Comprimento das Fibras.....	93
5.2.3 Efeito do Tratamento das Fibras.....	96
5.3 Distribuição do Teor de Umidade nos Compósitos.....	104
5.4 Avaliação da Condição de Contorno (convectiva) na Cinética de Absorção de Água nos Compósitos.....	114
5.5 Efeito da Taxa de Absorção em Compósito de Matriz Poliéster Reforçados Por Fibras da Folha do Abacaxi.....	116
CAPÍTULO VI	118
6.0 Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos.....	118
6.1 Conclusões.....	118

6.2 Sugestões para Futuros Trabalhos.....	119
CAPÍTULO VII	121
7.0 Referências Bibliográficas.....	121
ANEXOS	127

SIMBOLOGIA

B_i	Número de Biot de transferência de massa	[-]
D	Coefficiente de difusão de massa	[m^2/s]
h	Coefficiente de transferência de massa convectivo	[m/s]
L_f	Comprimento das fibras	[m]
M^*	Razão de umidade	[kg/kg]
\overline{M}^*	Razão de umidade médio	[kg/kg]
\overline{M}	Teor de umidade médio	[kg/kg]
P_u	Massa úmida	[kg]
P_s	Massa seca	[kg]
R_1, R_2, R_3	Dimensões do corpo de prova nas direções x, y e z.	[m]
S^2	Variância	[-]
t	Tempo	[s]
V_f	Volume das fibras	[%]
β_n	Autovalores da equação transcendental	[-]
Y_{SV}	Tensão superficial do sólido	[N/m]
Y_{SL}	Tensão superficial do líquido	[N/m]
Y_{LV}	Tensão superficial interfacial	[N/m]
W_a	Trabalho de adesão	[J]
θ	Ângulo de molhamento	[$^\circ$]
Γ^Φ	Propriedade do material	[-]
$\partial M/\partial t$	Taxa de difusão	[$1/s$]

LISTA DE ABREVIATURAS

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande.

CCT – Centro de Ciências e Tecnologia.

UAEM – Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica.

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

UFPB – Universidade Federal da Paraíba.

PPMA – Poli metacrilato de metilo.

PE – Polietileno.

PP – Polipropileno.

PVC – Poli cloreto de vinila.

PS – Poliestireno.

NaOH – Hidróxido de sódio.

FAO – The Food and Agriculture Organization of the United Nations (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura).

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

MEKP – Peróxido Metil Etil Cetona.

ASTM – American Standards for Testing and Materials (Norma Americana para Teste de Materiais).

EDO – Equação Diferencial Ordinária.

ERMQ – Erro Médio Quadrático.

DTC – Coeficiente de Difusão de Massa para Tempo Curto (até 100 horas).

DTL – Coeficiente de Difusão de Massa para Tempo Longo (acima de 100 horas).

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Representação da molécula do Polietileno.....	22
Figura 3.2 - Representação das cadeias dos polímeros.....	25
Figura 3.3 - Representação da composição do compósito.....	26
Figura 3.4 - Representação do tipo e direção dos reforços nos compósitos: a) fibras curtas e aleatórias; b) partículas; c) laminados; d) partículas lamelares; e) fibras longas desalinhadas.....	28
Figura 3.5 - Representação das regiões de interface e interfase nos compósitos.....	30
Figura 3.6 - Esquema representativo de interface ideal (a) e interface real (b) dos compósitos.....	31
Figura 3.7 - Energia superficial entre uma gotícula e um sólido.....	32
Figura 3.8 - Esquema de Classificação das Fibras.....	36
Figura 3.9 - Esquema dos componentes da parede celular de uma fibra: a) corte transversal e b) corte longitudinal.....	37
Figura 3.10 - Estrutura da celobiose (unidade repetitiva da celulose).....	38
Figura 3.11 - Ligações que ocorrem entre os grupos de hidroxilas nas moléculas de celulose: A representa ponte de hidrogênio intramolecular e B ponte de hidrogênio intermolecular.....	38
Figura 3.12 - Principais planos cristalinos da célula unitária da celulose I.....	39
Figura 3.13 - Esquema da estrutura da parede celular das fibras vegetais.....	40
Figura 3.14 - Estrutura das fibras vegetais apresentando regiões amorfas e cristalinas.....	41
Figura 3.15 - Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose.....	42
Figura 3.16 - Estrutura geral da Lignina.....	43
Figura 3.17 - Estrutura química da Pectina.....	44

Figura 3.18 - Diagrama da estrutura em camadas da parede celular de uma fibra vegetal...	45
Figura 3.19 - Estrutura física da fibra de abacaxi.....	46
Figura 3.20 - Esquema de absorção de água pelas fibras lignocelulósicas.....	47
Figura 3.21 - Planta jovem do abacaxi.....	51
Figura 3.22 - Planta adulta do abacaxi.....	52
Figura 3.23 - Participação dos continentes na produção mundial de abacaxi em 2008.....	53
Figura 3.24 - Participação dos principais países na produção mundial de abacaxi em 2008.....	54
Figura 3.25 - Principais Estados brasileiros produtores de abacaxi em 2009.....	55
Figura 3.26 - Modulo de Yonug's em função do volume de fibras da folha de abacaxi.....	56
Figura 3.27 - Resistência e alongação de fibras da folha de abacaxi em função do volume de fibras.....	57
Figura 3.28 - Resistência a tensão e alongação de fibras	58
Figura 4.1 - Fibras da folha do abacaxi desfibradas e penteadas.....	61
Figura 4.2 - Microscopia ótica e de varredura da fibra da folha do abacaxi.....	62
Figura 4.3 - Placa do compósito da fibra da folha do abacaxi dentro do molde metálico após ser prensada.....	62
Figura 4.4 - Dimensões do corpo de prova de absorção conforme norma ASTM D570-81.....	63
Figura 4.5 - Equipamentos utilizados para o ensaio de medida de Absorção.....	64
Figura 4.6 - Configuração geométrica do problema físico.....	66
Figura 4.7 - Geometria considerada para o compósito, com destaque para o plano vertical xy, em uma posição z onde a distribuição de umidade será	

	analisada.....	68
Figura 4.8 -	Fluxograma demonstrando como são obtidos os valores do teor de umidade médio e teor de umidade em qualquer instante	78
Figura 4.9 -	Fluxograma demonstrando como são obtidos os valores dos coeficientes de difusão de massa efetivos	80
Figura 5.1 -	Comparação entre os valores dos coeficientes de difusão preditos pelo modelo proposto, e o reportado por Alexandre (2005) para todas as condições experimentais estudadas.....	87
Figura 5.2 -	Comportamento do coeficiente de difusão de massa em função do volume das fibras da folha do abacaxi.....	88
Figura 5.3 -	Comportamento do coeficiente de difusão de massa em função do comprimento das fibras da folha do abacaxi.....	88
Figura 5.4 -	Comportamento do coeficiente de difusão de massa em função do tempo de tratamento das fibras da folha do abacaxi em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10%.....	89
Figura 5.5 -	Comparação entre os resultados analíticos (modelo proposto) e experimentais do teor de umidade médio adimensional, para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi: (a) 15%, (b) 20%, (c)30% e (d) 40%.....	91
Figura 5.6 -	Cinéticas de absorção de água nos compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi, para vários volumes de fibra.....	92
Figura 5.7 -	Comparação entre os resultados analíticos (modelo proposto) e experimentais do teor de umidade médio adimensional, para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi com comprimentos de: (a) 15 mm, (b) 35 mm, (c) 55 mm e (d) 75 mm.....	94
Figura 5.8 -	Cinética de absorção de água analítica em compósito de matriz polimérica reforçados por fibra da folha do abacaxi para vários comprimentos de fibras	95
Figura 5.9 -	Comparação entre os resultados analíticos (modelo proposto) e experimentais do teor de umidade médio adimensional, para os compósitos de matriz poliéster reforçados com de fibras da folha do abacaxi tratadas por NaOH a 10%: (a) 2 horas, (b) 24 horas e (c) 96 horas.....	97

Figura 5.10	Cinética de absorção de água analítico para compósito de matriz polimérica reforçados com fibras da folha do abacaxi tratadas por NaOH a 10% em tempos de imersão variados.....	98
Figura 5.11	Cinéticas de absorção de água analítico para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras da folha do abacaxi tratadas por NaOH a 10% com vários tempos de imersão e fibra não tratada.....	99
Figura 5.12	Comparação entre os resultados analíticos (modelo proposto) e experimentais do teor de umidade médio adimensional para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi pré-secas tratadas por plasma à frio.....	100
Figura 5.13	Comparação entre os resultados analíticos (modelo proposto) e experimentais do teor de umidade médio adimensional para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi in natura tratadas por plasma à frio.....	101
Figura 5.14	Cinéticas de absorção de água analítica para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras da folha do abacaxi tratadas por plasma e fibras sem tratamento.....	102
Figura 5.15	Comparação da cinética de absorção de água analítica para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras da folha do abacaxi tratadas por plasma a frio, tratadas por solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10% e fibras sem tratamento.....	103
Figura 5.16	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi com teor de fibras de 15 %, no plano $z=R3/2$, nos tempos: a) $t = 8$ h, b) $t = 96$ h, e c) $t = 192$ h.....	106
Figura 5.17	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi com teor de fibras de 40 %, no plano $z=R3/2$, nos tempos: a) $t = 8$ h, b) $t = 96$ h, e c) $t = 192$ h.....	107
Figura 5.18	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi com comprimento de fibras de 55 mm, no plano	

	$z=R3/2$, nos tempos: a) $t = 8$ h, b) $t = 96$ h, e c) $t = 192$ h.....	108
Figura 5.19 -	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi com comprimento de fibras de 75 mm, no plano $z=R3/2$, nos tempos: a) $t = 8$ h, b) $t = 96$ h, e c) $t = 192$ h.....	109
Figura 5.20 -	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi tratadas por solução de NaOH a 10% por 2 horas, no plano $z=R3/2$, nos tempos: a) $t=8$ h, b) $t=96$ h, c) $t=192$ h.....	110
Figura 5.21 -	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi tratadas por solução de NaOH a 10% por 96 horas, no plano $z=R3/2$, nos tempos: a) $t=8$ h, b) $t=96$ h, c) $t=192$ h.....	111
Figura 5.22 -	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi in naturas tratadas por plasma à frio, no plano $z=R3/2$, nos tempos: a) $t=8$ h, b) $t=96$ h, c) $t=192$ h.....	112
Figura 5.23 -	Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi pré-secas tratadas por plasma à frio, no plano $z=R3/2$, nos tempos: a) $t=8$ h, b) $t=96$ h, c) $t=192$ h.....	113
Figura 5.24 -	Cinética de absorção de água para um compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi não tratadas, volume de 20% de fibras e Biot variado.....	114
Figura 5.21 -	Taxa de absorção de água em função do tempo para compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha de abacaxi em condições pré-definidas	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Classificação dos polímeros usados como matriz.....	
Tabela 3.2 – Polímeros de condensação	
Tabela 3.3 – Polímeros de adição	
Tabela 3.4 – Componentes químicos das fibras vegetais	
Tabela 3.5 – Produção Mundial de Abacaxi em 2008	
Tabela 3.6 – Produção de abacaxi dos principais países produtores em 2008	
Tabela 3.7 – Produção dos principais Estados brasileiros produtores de abacaxi em 2009	
Tabela 4.1 – Valores dos coeficientes de difusão estimados (D) reportados na literatura ..	
Tabela 4.2 – Valores estimados dos coeficientes das equações (4.58), (4.59) e (4.60).....	
Tabela 4.3 – Valores estimados dos coeficientes da equação (4.61)	
Tabela 4.4 – Dados experimentais dos compósitos reforçados por fibras da folha do abacaxi estudados nesta pesquisa.....	
Tabela 5.1 – Valores dos coeficientes de difusão de massa estimados com seus respectivos ERMQ e sua variância para todas as condições estudadas do compósito.	
Tabela 5.2 – Valores comparativos dos coeficientes de difusão de massa.....	

RESUMO

Melo, João Baptista da Costa Agra. **ABSORÇÃO DE ÁGUA EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR FIBRAS DA FOLHA DO ABACAXI: modelagem e simulação.** Campina Grande, Pós-Graduação em Engenharia de Processo, Universidade Federal de Campina Grande, Tese de Doutorado, 2014.

Neste trabalho de pesquisa, buscou-se determinar através de um modelo matemático, utilizando-se da equação da Segunda Lei de FICK, que trata do fenômeno de difusão para prever a umidade absorvida por compósitos de matriz poliéster insaturado, reforçado por fibras da folha de abacaxi 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 convectiva de superfície, e regime transiente. Para a obtenção dos valores analíticos dos coeficientes de difusão de massa, umidade e umidade média utilizou-se um código computacional desenvolvido na plataforma do software Mathematica versão sete. Foi observado que os valores dos coeficientes de difusão para o modelo tridimensional crescem conforme o aumento do volume de fibra e que para o comprimento das fibras, este coeficiente apresenta um aumento até o comprimento de 55 mm, voltando a diminuir para comprimentos de fibras maiores. Analisaram-se também os valores de umidade e umidade média comparando-se os valores experimentais e os analíticos. Os resultados obtidos comparativamente entre dados experimentais e analíticos demonstraram que o modelo proposto pode prever a umidade absorvida para as condições adotadas, em qualquer tempo com uma precisão de mais de 95%.

Palavras – chave: fibra de abacaxi, umidade absorvida, método analítico.

ABSTRACT

Melo, João Baptista da Costa Agra. **ABSORÇÃO DE ÁGUA EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR FIBRAS DA FOLHA DO ABACAXI: modelagem e simulação.** Campina Grande, Pós-Graduação em Engenharia de Processo, Universidade Federal de Campina Grande, Qualificação de Doutorado, 2014.

In this research, we sought to determine by a mathematical model, using the Fick's Second Law that explores the phenomenon of diffusion to predict the moisture absorbed by unsaturated polyester composite matrix, reinforced by fibers of pineapple leaf in conditions of variation of fiber volume, variation of the lengths of the fibers, variation in treatment time of the fibers in a solution of 10% NaOH and fiber treatment by cold plasma. For the solution of the mathematical formulation, it was used analytical method considering a solid three-dimensional, isotropic, and symmetric, with boundary condition convective surface and transient. To obtain the analytical values of the diffusion coefficients of mass, moisture and average moisture, it we used a computer code developed at the software platform Mathematica7. It was observed that the values of the diffusion coefficients for the three-dimensional model increases with increasing of fiber volume and for the fiber length this ratio has increased to a length of 55 mm, decreasing again to greater fiber length. Was analyzed the values of moisture and average moisture comparing the experimental and analytical values. The results compared between experimental and analytical data demonstrated that the proposed model can predict the absorbed moisture conditions adopted for conditions at any time with an accuracy of over 95%.

Keywords: pineapple fiber, absorbed moisture, analytical method.

CAPÍTULO I

Introdução

Os materiais apresentam uma divisão clássica em metais, cerâmicos e polímeros, onde a diferença básica entre eles encontra-se na forma da ligação química de seus componentes. Uma nova classe de materiais tem sido apresentada como inovadora, os quais são denominados de materiais compósitos. Contudo, tais materiais têm sua empregabilidade desde a antiguidade como se pode ver: tijolos eram feitos de barro com palha e usados para construção civil, espadas eram confeccionadas de diversos materiais metálicos, etc. Neste contexto, o avanço tecnológico propiciou o emprego de fibras sintéticas e naturais como reforço para compósitos de matriz polimérica, tendo um maior destaque para as fibras sintéticas.

A busca por materiais ecologicamente corretos visando minimizar os problemas ambientais tem se tornado uma grande preocupação nos últimos anos e desta forma a fibra celulósica voltou a atrair a atenção de cientistas e técnicos na sua aplicação em compósitos poliméricos, devido ao seu baixo custo, disponibilidade, biodegradabilidade, reciclabilidade e propriedades mecânicas satisfatórias para aplicações que requeiram esforços mecânicos moderados, conforme citado por Mendes (1992); Ishizaki et al. (2006) e D'Almeida et al. (2006).

O desenvolvimento de materiais não poluentes, biodegradáveis, usados de maneira ecologicamente correta e a melhor adequação dos processos tem sido uma necessidade para minimizar os problemas ambientais no mundo. O uso de matérias-primas de fontes renováveis com melhoria para a sustentabilidade global vem sendo objeto de diversos estudos, devido ao seu potencial na substituição de derivados petroquímicos. As fibras naturais têm apresentado um grande potencial como reforço para compósitos de matriz polimérica e estão atualmente sendo aplicados nas indústrias automobilística, móveis, construção, etc.

Nos últimos anos, o uso de fibras naturais como caroá, côco, sisal, rami, bagaço de cana-de-açúcar, juta, folhas de abacaxi, dentre outras, como reforço em materiais compósitos de matrizes poliméricas tiveram um acelerado crescimento em substituição total ou parcial das fibras sintéticas. (Bledzkie Gassan, 1999; Medeiros et al., 2003; Mothé et al., 2004; Cavalcanti et al., 2010; Nóbrega et al., 2005 e Cruz, V.C.C.A, 2013.).

As principais desvantagens relacionadas quanto ao emprego dessas fibras em compósitos poliméricos estão relacionadas à natureza hidrofílica bem como à susceptibilidade destas aos ataques de fungos e bactérias. A hidroflicidade das fibras vegetais proporciona adsorção da matriz polimérica em sua superfície, e a baixa molhabilidade resulta em fraca adesão interfacial polímero-fibra no compósito final. Devido a esta natureza hidrofílica, as fibras naturais incham resultando em aumento de tensão interfacial no compósito quando na presença de substâncias líquidas. Assim a qualidade da interface fibra-matriz é importante para a aplicação de fibras vegetais como reforço para compósitos de matriz polimérica. Este fenômeno tem sido foco de estudo por vários pesquisadores. (Jayamol et al.,1997; BledzkieGassan, 1999; Medeiros et al., 2003; Carvalho et al., 2006 e Nóbrega et al., 2006).

É observado que na literatura pesquisada, o estudo do fenômeno de absorção de água em compósitos de matriz polimérica e reforçados por fibras lignocelulósicas (fibras naturais) é determinado de modo completamente experimental ou experimental/teórico. E na maior parte das pesquisas na área de transferência de massa, quando se trata da absorção de água, considera-se em sua grande maioria uma condição unidimensional e regime não transiente na determinação do coeficiente de difusão e distribuição de umidade dentro do sólido.

O caráter inovador desta pesquisa está no desenvolvimento de um modelo matemático, o qual permitirá um estudo completamente teórico representando uma resposta rápida para a análise do fenômeno de absorção de água por compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras lignocelulósicas. Outro fator inovador é que nesse estudo, considerar-se um sólido tridimensional, regime transiente e condição de contorno convectiva, podendo-se simular a absorção de água em diversos estados tais como: líquido, gasoso, etc. Determinou-se nestas condições o coeficiente de difusão de massa, a distribuição de umidade dentro do sólido e o teor de umidade médio em tempos pré-definidos. Dentre as fibras naturais citadas, será dada atenção ao uso das fibras da folha do abacaxi como reforço para compósito de matriz poliéster; esta fibra despertou interesse por ser o estado da Paraíba um dos maiores produtores do fruto em nosso País, podendo se tornar uma nova fonte de recursos para os produtores agrícolas, e também por apresentarem boas propriedades mecânicas.

CAPÍTULO II

Objetivos

2.1 - Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar teoricamente o fenômeno de absorção de água em compósitos de matriz poliéster reforçado por fibras da folha do abacaxi por meio de um modelo matemático baseado numa análise distribuída.

2.2 - Objetivos Específicos

Como objetivos específicos pode-se citar:

- Apresentar uma solução analítica do modelo proposto, via separação de variáveis para prever a sorção de água em compósitos de matriz poliéster reforçada por fibras de abacaxi.
- Comparar os resultados obtidos analiticamente com os experimentais de sorção de água apresentados na literatura para validar a metodologia proposta e determinar os coeficientes de transporte, teor de umidade distribuída e teor de umidade médio.
- Avaliar o efeito do tempo de imersão em água, volume, comprimento e tratamento das fibras na cinética de sorção de água.

CAPÍTULO III

Revisão Bibliográfica

3.1 – Polímeros

3.1.1 – Histórico

Elias Hage Junior (1998), citando Morawetz reporta que: “As mudanças ocorridas na humanidade dependem da disponibilidade de materiais, estando a evolução cronológica da humanidade ligada a tal disponibilidade”. Dentre os materiais importantes para tal evolução estão os polímeros. A utilização dos polímeros apresenta grande avanço a partir do século passado, quando mudanças tecnológicas decorreram devidas o avanço destes materiais.

A história do polímero inicia em 1832, quando o químico alemão J. Berzelius mostrou que as moléculas de buteno que possuem quatro átomos de carbono e oito átomos de hidrogênio seria na realidade o estado polimérico das moléculas de etileno.

Em 1844, Goodyear através de aquecimento e resfriamento da borracha natural, desenvolve o processo de vulcanização patenteando-o. Já em 1866, P.E.M. Berthelot utilizou o termo polímero de forma equivalente a Berzelius, mostrando que o acetileno poderia ser convertido em polímeros chamados benzeno e estireno por aquecimento. Quatro anos depois, em 1870 os irmãos Hyatt patentearam o processo de plastificação do nitrato de celulose, que passou a ser conhecido como celluloid, utilizado para bolas de bilhar, escovas de dente, etc.

Em 1907, Lord Baekeland patenteou o processo de síntese da resina fenol formaldeído, comercialmente conhecido por bakelite. Alguns anos depois, contrariando muitos pesquisadores da época, Herman Staudinger apresentou uma tese em 1920 onde estudou as macromoléculas para compreender melhor o comportamento dos compostos orgânicos, mais tarde, em 1953, esta tese lhe renderia o prêmio Nobel de Química.

Estudando a síntese de poliamida no ano de 1935, Carothers apresenta o Naylor (náilon), resultando na produção de fibra sintética de seda. Posteriormente, no ano de 1946, o pesquisador J.R. Whinfield mostrou que a condensação de etileno glicol e ácido tereftálico resultavam na formação do Poli Tereftalato de Etileno (PET).

Em 1963, G.Natta divide o prêmio Nobel de Química com o pesquisador Karl Ziegler pela contribuição no desenvolvimento de catalisadores para sintetizar poliolefinas, que ficaram conhecidos por canalizadores do tipo Ziegler-Natta.

Do exposto, pode-se perceber que o estudo dos polímeros e seus compósitos é bastante recente e desafiador, o que tem levado diversos pesquisadores a nível mundial a interessar-se por tal estudo.

3.1.2 – Características Gerais

Polímeros são materiais naturais ou artificiais que vem sendo utilizados em diversas aplicações em substituição aos materiais metálicos. Estes materiais podem ser orgânicos ou inorgânicos, apresentando massa molar em torno de 1 a 10^5 kmol. No campo das ciências biológicas, o estudo das substâncias naturais proteínas, ácidos nucleicos e polissacarídeos tem favorecido o desenvolvimento destes materiais. Já no campo da engenharia, os sucessos alcançados com a síntese dos polímeros têm favorecido a criação de setor de destaque na química com o desenvolvimento de borrachas, adesivos, revestimentos, entre outros.

A palavra polímero tem origem do grego *poli* (muitos) e *mero* (partes de repetição). Desta forma, polímero é uma macromolécula formada por muitas unidades de repetição denominadas meros, unidas através de ligação covalente, (Canevarolo Jr., 2002).

A Figura 3.1 apresenta a estrutura básica do polímero definido como Polietileno, onde se pode observar em tal figura o monômero Etileno que é apresentado de forma repetitiva na cadeia principal, originando desta forma o referido polímero.

Os polímeros ou macromoléculas são comumente classificados de acordo com quatro aspectos: método de preparação; características tecnológicas; estrutura química e comportamento mecânico. Na Tabela 3.1 é apresentada a classificação dos polímeros que podem ser usados como matriz em compósitos poliméricos.

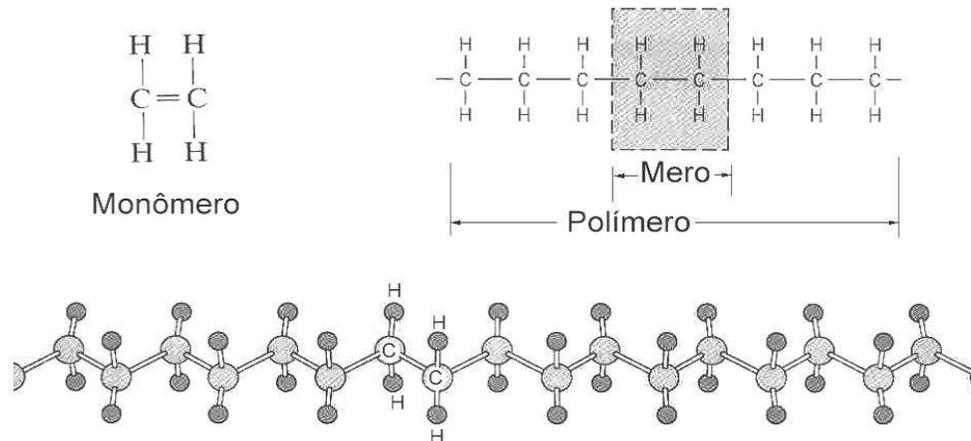


Figura 3.1— Representação da molécula do Polietileno. Fonte: (Pachekoski,2010).

O grau de cristalinidade dos polímeros é um fator fundamental para a maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas, que, de acordo com as dimensões e o entrelaçamento natural das cadeias moleculares, podem assumir valores entre 20% e 92%. À medida que o grau de cristalinidade é maior, melhores são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, abrasão, temperatura de fusão e de utilização, absorção de água, entre outras, e menores são as propriedades de resistência ao impacto, alongamento na ruptura, elasticidade, etc. (Miles e Briston, 1975).

O comportamento dos materiais poliméricos tem como principal característica a sua deformação, devido às suas macromoléculas que reagem espontaneamente a uma tensão aplicada, se deformando num processo de rearranjo até o estado de equilíbrio. Os diferentes tipos de rearranjo ocorrem devido à tensão nas cadeias individuais ao se aplicar uma força. Velocidade deste processo depende tanto da intensidade da força, quanto da estrutura e temperatura de transição do polímero, onde a maior ou menor mobilidade das cadeias é estabelecida pelas interações físico-químicas. Quando o material é aquecido, o processo de rearranjo é favorecido pelo aumento das vibrações e dos espaços vazios.

O material polimérico apresenta um comportamento frágil e rígido, se o período de aplicação da carga é curto em comparação com o tempo básico para o rearranjo molecular, e um comportamento dúctil em diferentes temperatura e velocidades de carga se o mecanismo de rearranjo for capaz de absorver a carga aplicada.

Os materiais poliméricos sob a ação de uma carga externa sofrem deformação elástica ou viscoelástica, pois quando cessa a carga, cessa também a deformação e de maneira espontânea. A deformação viscoelástica desaparece completamente de forma gradativa num certo tempo, caso a carga aplicada exceda o limite de elasticidade a deformação é permanente (Engel et al., 1981).

Tabela 3.1– Classificação dos polímeros usados como matriz. Fonte: (Alexandre, 2005).

MATERIAIS		TIPOS	SÍMBOLOS
Polímeros	Termoplásticos	Polietileno	PE
		Polipropileno	PP
		Poliestireno	PS
		Poli (Cloro de Vinilo)	PVC
		Poliacetal	POM
		Acrílico	PMMA
		Poliamida (náilon)	PA
		Policarbonato	PC
		Politetrafluoroetileno	PTFE
	Termofixos	Epóxi	EP
		Melanina-formaldeído	MF
		Uréia-formaldeído	UF
		Poliéster não saturado	UP
		Alquido fenólico	PF
Poliuretano		PU	

3.1.3 – Classificação dos Polímeros

Os polímeros podem ser classificados conforme a estrutura química, método de preparação, características tecnológicas e comportamento mecânico. Por estrutura química os polímeros classificam-se de acordo com a disposição do grupo funcional presente na macromolécula, por exemplo, poliamidas e poliésteres.

Através do método de preparação, os polímeros são classificados em polímeros de adição, que são aqueles formados a partir de um único monômero através de uma reação de adição sem apresentar subprodutos, e polímeros de condensação, que são formados por monômeros diferentes através de uma reação de condensação apresentando subprodutos. As Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam alguns polímeros de adição e condensação com suas aplicações.

Tabela 3.2 – Polímeros de condensação. Fonte: (Almeida, 2004).

POLÍMERO	MONÔMERO	APLICAÇÃO
Polifenol	Fenol e Formaldeído	Tintas, vernizes e colas.
Poliéster	Poliácidos e Polialcoois	Fibras têxteis.

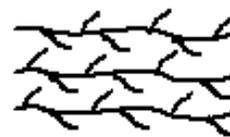
Tabela 3.3– Polímeros de adição. Fonte: (Almeida, 2004)

POLÍMERO	MONÔMERO	APLICAÇÃO
Polietileno	Etileno	Baldes, sacos de lixo, sacos de embalagens, etc.
Polipropileno	Propileno	Cadeiras, para-choques de automóveis, etc.
PVC	Cloreto de vinila	Tubos para encanamentos hidráulicos.
Isopor	Estireno	Isolante térmico.
Orlon	Acrilnitrilo	Lã sintética, agasalhos, tapetes, etc.
Plexiglas, acrílicos	Metacrilato de metila	Portas, janelas, lentes de óculos, etc.
Teflon	Tetrafluoretileno	Revestimentos de painéis, etc.
Borracha natural	Isopreno	Pneus, câmaras de ar, etc.

Conforme as características tecnológicas os polímeros são classificados em: termoplásticos, que apresentam cadeias lineares ou ramificadas e quando aquecidos tornam-se maleáveis sendo fáceis de processamento, e termorrígidos que apresentam estrutura tridimensional ou reticulada, com ligações cruzadas que após o resfriamento não conseguem mais voltar à forma original, tornando-se insolúveis e infusíveis. A Figura 3.2 apresenta as cadeias presente nos polímeros.



a) Cadeia linear sem ramificação
ramificação.



b) Cadeia linear com



c) Cadeia tridimensional com ligações cruzadas

Figura 3.2–Representação das cadeias dos polímeros. Fonte: (Alexandre,2005)

3.1.4 – Comportamento Mecânico dos Polímeros

As propriedades dos polímeros são bastante diferenciadas, dependendo de variáveis externas e da estrutura dos mesmos. Os materiais de baixa massa molecular apresentam o comportamento mecânico de duas formas após a retirada de esforços externos: sólido elástico (Hookeano), quando este retorna a sua forma inicial, e líquido viscoso (Newtoniano), quando a deformação é irreversível. Desta forma, os polímeros apresentam um comportamento mecânico entre sólido elástico eo líquido viscoso, dependendo da temperatura e tempo de permanência na mesma; tal característica é denominada de viscoelasticidade.

O comportamento mecânico dos polímeros tem como característica principal a sua resistência a deformação que depende diretamente da carga aplicada, velocidade de carregamento e temperatura de transição. Observa-se que aumentando a temperatura ocorrerá uma diminuição do modulo de elasticidade, da tensão de fratura e aumento da elasticidade, uma vez que o material poderá atingir a temperatura de transição.

Quanto a velocidade de carregamento, observa-se que, para altas velocidades, o material se comporta como frágil, devido ao curto tempo para que as cadeias possam se deformar como é o caso do PMMA (poli metacrilato de metilo).

Desta forma dependendo do comportamento mecânico dos polímeros os mesmos podem classificar-se em: polímeros frágeis que fraturam quando deformados elasticamente, materiais plásticos que se comportam de maneira semelhante aos metais e borrachas que apresentam apenas deformação elástica.

3.2– Compósitos

3.2.1– Conceitos Gerais

De acordo com a literatura, os materiais compósitos são constituídos de dois ou mais materiais distintos, insolúveis entre si, que quando combinados, formam um material de engenharia com propriedades específicas não encontradas nos materiais isolados, também podendo ser denominados de materiais compostos ou conjugados (Mano2004).

Conforme Carvalho (2009), compósito pode ser definido como: “Um material formado por uma mistura ou combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes que diferem na forma e na composição química e que, na sua essência, são insolúveis uns nos outros”.

Os compósitos estão sendo empregados em grande escala quando comparados aos materiais tradicionais, pelo fato destes apresentarem melhor desempenho, segurança, economia e durabilidade. Outro fato marcante dos compósitos é a sua versatilidade devida suas propriedades físicas, químicas e mecânicas obtidas a partir da combinação da variedade de matrizes e reforços (Idiluca et al., 2006).

A Figura 3.3 mostra um fluxograma representativo das partes que formam um compósito polimérico.

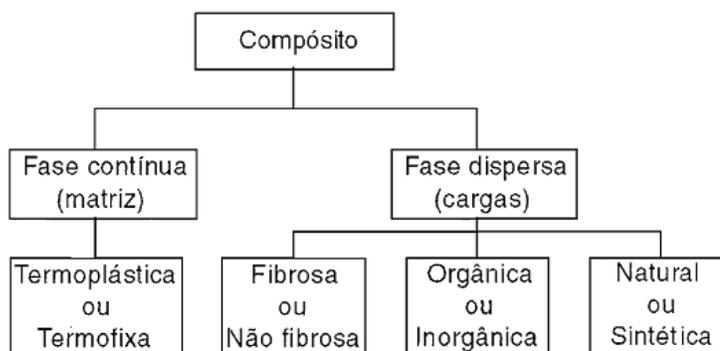


Figura. 3.3 – Representação da composição de um compósito polimérico. Fonte: (Oliveira, 2009).

Os compósitos estão sendo empregados em grande escala quando comparados aos materiais tradicionais, pelo fato destes apresentarem melhor desempenho, segurança, economia e durabilidade. Outro fato marcante dos compósitos é a sua versatilidade devida suas propriedades físicas, químicas e mecânicas obtidas a partir da combinação da variedade de matrizes e reforços (Idiluca et al., 2006).

Três pontos importantes devem ser levados em consideração, para que a definição de um compósito como sendo um material com uma fase contínua e outra descontínua seja verdadeira. São eles:

- Os compósitos são formados por dois ou mais componentes com propriedades mecânicas e físicas distintas.
- Podem ser produzidos pela mistura de seus componentes, de forma que a carga seja dispersa de modo controlado para a obtenção de propriedades adequadas.
- As propriedades resultantes da mistura dos materiais devem ser superiores as dos componentes individuais.

Para os compósitos de matriz polimérica, esta matriz geralmente é composta por uma resina termofixa do tipo poliéster insaturada (ortoftálica, tereftálica, isoftálica ou bisfenólica) dissolvidas em solvente reativo como estireno, ou ainda uma resina éster vinílica ou epóxi, resinas especiais como as fenólicas, de poliuretano e de silicone são utilizadas em aplicações especiais.

3.2.2– Classificação dos Compósitos

Quanto a sua classificação, os compósitos podem ser classificados de acordo com sua matriz. Desta forma, podem-se ter compósitos de matriz polimérica, cerâmica ou metálica. Tal classificação depende diretamente da natureza química e física. Tais compósitos são formados por pelo menos uma fase contínua chamada de matriz e uma fase descontínua chamada de reforço. Nos compósitos as cargas ou reforços são envolvidos pela matriz e cada constituinte permanece com suas características individuais (Flinn, 1981).

Em compósitos de matriz polimérica reforçada por fibras vegetais, fibra e polímero combinam algumas propriedades físicas e mecânicas gerando um novo material com propriedades distintas das anteriores. O fato das fibras vegetais possuírem alta resistência

mecânica e alto módulo de elasticidade, e o polímero geralmente possui alta resistência a agentes químicos e ambientais faz com que a união fibra/polímero resulte em um material com características de boas propriedades mecânicas e alta resistência aos agentes químicos.

Quando se necessita de um compósito com características de boa condutividade elétrica e térmica ou boa conformação mecânica, a matriz metálica é a que melhor se apresenta, contudo a densidade dos materiais metálicos é uma grande desvantagem para o emprego dos mesmos. Se a característica principal do compósito for resistência ao calor, o que melhor se adequa é a matriz cerâmica, mas o inconveniente está relacionado com a fragilidade e limitação de conformação destes materiais. Desta forma os compósitos de matriz polimérica são os mais usuais, devido este material apresentar facilidade de conformação, baixa densidade e serem bons isolantes elétricos (Shackelford, 2005; Callister Jr., 2008).

Outra forma de classificação dos compósitos diz respeito ao tipo de reforço presente no mesmo, podendo ser na forma de partículas, laminas ou fibras, sendo que o maior volume de aplicação destes reforços relaciona-se a fibras, filamentos ou mono filamentos. Outro fator importante é a forma que este reforço está direcionado, pois esta direção pode facilitar a fabricação de tal compósito, principalmente tratando-se de fibras, uma vez que as mesmas podem ser fornecidas na forma de tecido, não tecido, mechas, fios, etc. A Figura 3.4 apresenta as diversas formas e direções de reforços nos compósitos.

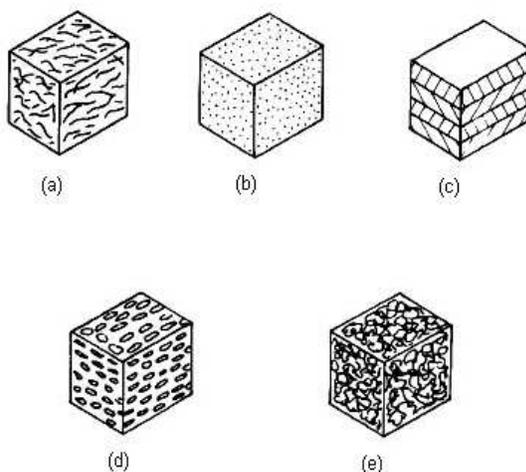


Figura 3.4- Representação do tipo e direção dos reforços nos compósitos: a) fibras curtas e aleatórias; b) partículas; c) laminados; d) partículas lamelares; e) fibras longas desalinhas: Fonte: (Mitchell, 2004).

Um grande problema que afeta as propriedades dos compósitos refere-se à anisotropia, devido a isto compósitos reforçados por fibras unidirecionais apresentam valores de resistência mecânica, rigidez, expansão térmica e condutividade diferente nas direções paralelas e perpendiculares ao empacotamento das fibras. Para se amenizar tal problema trabalha-se com compósitos laminados, onde as laminas são distribuídas em uma determinada seqüência para que se possa obter o melhor desempenho do compósito (Araújo, 2009).

3.3– Reforços

3.3.1 – Definição e Classificação dos Reforços

Reforços são materiais que, quando associados as matrizes, proporcionam melhorias nas propriedades dos compósitos, principalmente nas matrizes poliméricas. Estes reforços podem ser desde cargas minerais até fibras de ultra alta resistência. As cargas minerais induzem um aumento na rigidez, dureza, resistência e em alguns casos proporcionam aumento na temperatura de distorção térmica melhorando a adesão entre reforço e matriz. No entanto, as fibras, devido suas características, de elevada razão entre comprimento e diâmetro são responsáveis pelo aumento no modulo de elasticidade dos compósitos poliméricos (Shackelford, 2005; Callister Jr., 2008).

Quanto à classificação, os reforços podem ser divididos em:

a) Devido à geometria.

- Particulados, tendendo a forma esferoidal.
- Laminados, na forma de placas com espessura muito fina ou manta.
- Fibrosos, que apresentam uma boa relação entre comprimento e diâmetro. (L/D).

b) Devido à natureza.

- Extremamente duro, para propiciar aumento na propriedade dureza e na resistência à abrasão.
- Resistente à ruptura, para promover elevada resistência a tração, flexão e cisalhamento.
- Rígidos, para promovem aumento no módulo de elasticidade.
- Extremamente flexíveis, que aumentam a resistência ao impacto.
- Extremamente resistentes à temperatura, aumentando a estabilidade térmica.

As propriedades dos compósitos são influenciadas diretamente pela constituição química, tamanho e aspecto dos reforços. Tais características tem grande importância na adesão entre reforço e matriz, fazendo com que o reforço exerça sua função de forma efetiva e assim possa absorver juntamente com a matriz, os esforços aplicados nos compósitos (Cavalcanti, 2006). Quando o reforço é fibroso, as tensões aplicadas ao compósito são transferidas da matriz para as fibras por mecanismo de cisalhamento, e para que ocorra a transferência efetiva destas tensões se faz necessário ter uma forte adesão ou boa adesão entre os componentes do compósito.

3.3.2 – Interface / Interfase entre Fibra e Matriz

Quando se trabalha com mistura de materiais dissimilares, um fator de grande importância é a união entre eles. Devido a este fato, tem-se que ter conhecimento claro que existem duas regiões entre a fibra e a matriz, ou seja, interface e interfase. A interface corresponde a um plano hipotético com espessura zero, unindo reforço e matriz por determinado mecanismo de adesão, quanto a região de interfase, esta pode ser representada como uma pequena zona de difusão, nucleação de reação química ou uma combinação entre estes parâmetros, resultando em morfologia e composição química distintas quando comparadas com as fibras ou a matriz (Nohara et al.,2004). A Figura 3.5 representa um esquema mostrando as regiões de interface e interfase.

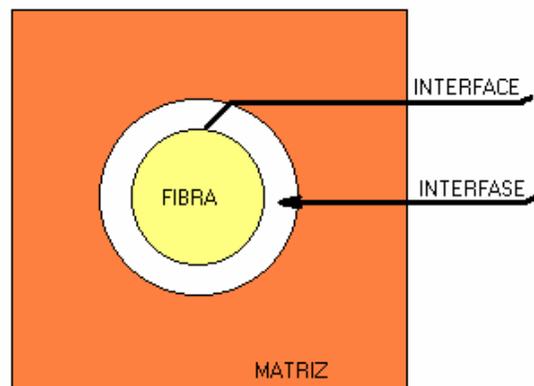


Figura 3.5 – Representação das regiões de interface e interfase nos compósitos. Fonte: (Nohara et al.,2004).

Nos compósitos de matriz polimérica, um dos grandes desafios é proporcionar uma interface fibra/matriz melhor possível, pois a partir desta pode-se obter melhores propriedades mecânicas. A interface que é a adesão entre fibra e matriz pode ser considerada como uma camada com espessura tendendo a zero, região na qual as tensões e deformações transmitidas pelo carregamento são repassadas para as fibras através da matriz (Carvalho, 2005; Razera, 2006). A Figura 3.6 mostra o esquema de uma interface ideal e uma interface real.

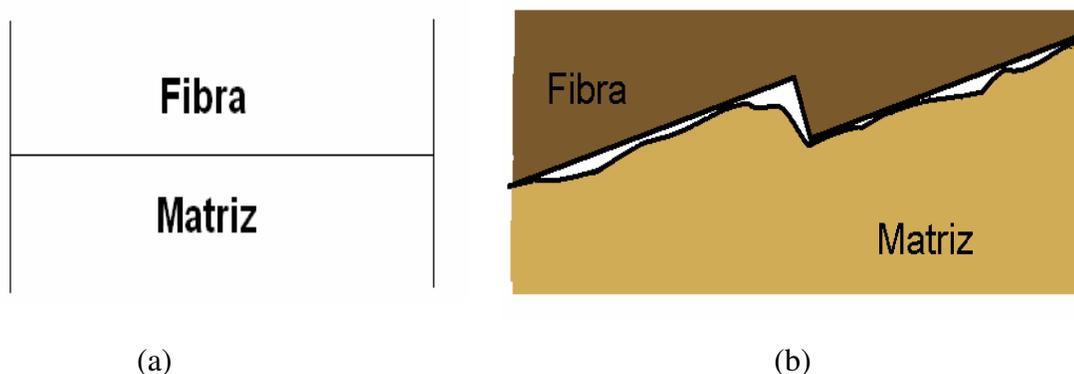


Figura 3.6 – Esquema representativo de interface ideal (a) e interface real (b) dos compósitos.

Fonte: (Chawla, 2012).

Para se obter uma interface ideal alguns fatores devem ser considerados. Dentre estes fatores pode-se citar: as ligações químicas, as ligações físicas, as interações eletrostáticas, as interações mecânicas e a molhabilidade.

Nos compósitos, as ligações químicas na interface são resultantes da reação de grupos químicos presentes na superfície do reforço, compatibilizantes e grupos químicos da matriz. A melhora das propriedades do compósito devido às ligações químicas depende do número de ligantes por área e também do tipo de ligação covalente ou iônica. Um exemplo comum para compósitos reforçados com fibra natural é o uso de anidridos (Matthews e Rawlings, 1994). As ligações físicas são provocadas por meio das interações físicas entre as moléculas dos materiais que compõem os compósitos.

Outro fator que pode melhorar a união entre os componentes de um compósito é a interação eletrostática. Este fenômeno ocorre quando as superfícies dos componentes dos compósitos são carregadas eletricamente com cargas elétricas diferentes (positiva e negativa), provocando a atração eletrostática entre os componentes do compósito. Este tipo de interação

ocorre em distâncias da ordem de dimensão atômica. A presença de contaminantes sólidos e gasosos diminui o efeito desse tipo de mecanismo (Matthews e Rawlings, 1994).

Existe ainda a interação mecânica. Este fenômeno inclui os efeitos de ancoragem e atrito entre a superfície da matriz e reforço e, quanto maior for a rugosidade da superfície do reforço maior será a área de contato entre reforço e matriz, aumentando o efeito desta interação. Geralmente esta interação ocorre em conjunto com outro tipo de mecanismo (Matthews e Rawlings, 1994).

Além dos fatores citados, a molhabilidade é outro fator determinante para que se obtenha uma interface melhorada. A molhabilidade pode ser definida como a capacidade de um líquido se manter em contato com uma superfície sólida através das interações intermoleculares. A molhabilidade pode ser medida pelo ângulo de contato de uma gotícula na superfície do sólido como função das forças de coesão (atração intermolecular entre moléculas semelhantes) responsável pela dificuldade do líquido molhar o sólido, e as forças de adesão (atração intermolecular entre moléculas distintas) responsável pela facilidade do líquido molhar a superfície sólida. A Figura 3.7 apresenta um esquema do molhamento entre uma gotícula de líquido e um sólido qualquer. Três condições podem ser observadas para o ângulo θ : a) $\theta > 90^\circ$, o líquido não molha a superfície do sólido; b) $\theta < 90^\circ$, o líquido molha a superfície do sólido, e c) $\theta = 0^\circ$, o líquido se espalha na superfície do sólido.

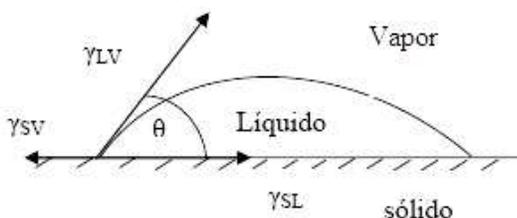


Figura 3.7– Energia superficial entre uma gotícula e um sólido. Fonte:(Hull e Clyne, 1996).

A partir da Figura 3.7 verifica-se que, quanto menor o ângulo de contato maior será a capacidade de o líquido molhar a superfície do sólido. Isto é verificado através do trabalho de adesão W_a (trabalho necessário para que uma superfície de 1 cm^2 de um sólido possa ser molhada por 1 cm^2 de uma superfície de um líquido) que pode ser calculado como demonstrado por Dupré através da equação de (3.1) (Hull e Clyne, 1996).

$$W_a = Y_{SV} + Y_{LV} - Y_{SL} \quad (3.1)$$

Nesta equação (3.1), os parâmetros S, L e V representam respectivamente sólido, líquido e vapor, onde a fase vapor é geralmente considerada como o ar. Conforme a equação de Dupré verifica-se que o molhamento é favorecido quando a energia superficial das fases é muito maior em relação à energia superficial da interface. A equação de Good-Girifalco equação (3.2) mostra como se pode minimizar a energia superficial interfacial, Y_{SL} (Xantos, 2005).

$$Y_{SL} = Y_{SV} + Y_{LV} - 2\Phi (Y_{SV} \cdot Y_{LV})^{0.5} \quad (3.2)$$

$$W_a = 2\Phi (Y_{SV} \cdot Y_{LV})^{0.5}$$

Na equação (3.2) acima, Φ é um parâmetro de interação que depende da polaridade. A modificação superficial das fibras pode reduzir a tensão interfacial, modificando a tensão superficial crítica Y_c da fibra, e reduzindo a diferença de polaridade entre a fibra e matriz.

A energia superficial crítica, Y_c , é a energia superficial de um líquido quando apresenta ângulo de contato zero com uma superfície sólida. Um líquido (polímero fundido) que possua uma tensão superficial menor do que a tensão superficial crítica do sólido molhará a superfície. Desta maneira, polímeros no estado fundido (líquido) se espalharão na superfície destas cargas, amenos que Y_c da carga seja reduzida por camadas de água adsorvida, por contaminação com impurezas de baixa tensão superficial, ou por irregularidades presentes na superfície (Xantos, 2005).

Por outro lado, na prática um valor grande da energia superficial do líquido inibe o espalhamento de uma gota deste líquido.

O equilíbrio do molhamento é representado pelo balanço de forças apresentados na Figura 3.8 conforme a equação de Young equação (3.3) (Hull e Clyne, 1996).

$$Y_{SV} = Y_{SL} + Y_{LV} \cos\theta \quad (3.3)$$

Nesta equação observa-se que o molhamento completo ocorre quando a energia superficial do sólido é igual ou maior do que a soma da energia superficial do líquido e a energia superficial da interface.

3.4 – Fibras

3.4.1 - Definição e Classificação das Fibras

Fibras são materiais que podem ser classificados conforme suas origens e suas características físicas. Quimicamente podem ser classificadas em natural (orgânica e inorgânica), mineral ou artificial. As fibras apresentam uma geometria de filamentos com uma elevada resistência tênsil e que tem comprimento muito maior que o diâmetro. Dentre os reforços para compósitos com matriz polimérica, as fibras como: Kevlar, fibras de vidro, fibras de carbono, entre outras, são as mais usadas por propiciar aos compósitos propriedades mecânicas desejáveis. Há anos que o uso destas fibras sintéticas (derivadas do petróleo) tem sido bastante difundido. Contudo, tais fibras, por não serem degradáveis, tem seu uso bastante questionado. Outros problemas apresentados pelas fibras sintéticas estão relacionados ao uso elevado de energia para serem processadas, causam abrasão aos equipamentos de processamento e são de difícil descarte.

O aumento da consciência ambiental tem um novo papel na economia mundial como desafio para indústria, academia, governo e agricultura na busca de produtos ecologicamente corretos. O consumo de fibras tem aumentado ano a ano.

O uso de fibras naturais em compósitos tem apresentado uma oportunidade para recursos renováveis com melhoria para a sustentabilidade global. Novos materiais e compósitos tem beneficiados tanto a economia quanto ao meio ambiente, podendo citar aplicação dos mesmos na indústria automotiva, construção, mobiliário, embalagens, etc.

As principais vantagens do uso de fibras vegetais como reforço em polímeros são as seguintes: baixa densidade, baixo custo, não abrasivos, grande possibilidade de enchimento, baixo consumo de energia para processamento, altas propriedades específicas, biodegradabilidade e geração de renda extra na atividade agrícola.

Como as fibras não podem ser aplicadas diretamente para estruturas em engenharia, as mesmas são utilizadas como reforço para compósitos. Os compósitos fibrosos quando sob a ação de carregamento tendem a distribuir a carga entre a matriz e as fibras, o que resulta em uma maior resistência mecânica. Para isto, torna-se necessário entender as propriedades físico-mecânica destas fibras (Mishra et. al., 2004).

Contudo, as fibras vegetais apresentam algumas desvantagens como: alta inflamabilidade, alta hidrofiliabilidade e decomposição térmica acima de 220°C, que limitam o tipo de termoplástico que pode ser usado como matrizes em compósitos reforçados por fibras vegetais. Assim, para estes compósitos, as matrizes termoplásticas mais utilizadas são: polietileno (PE), polipropileno (PP), polí cloreto de vinila (PVC) e poliestireno (PS) (Rowell et al., 1996). Como exemplo de fibras vegetais pode-se citar: juta, sisal, abacaxi, côco, caroá, macambira, entre outras. Em alguns casos madeira em pó e grânulos também são utilizadas como carga de enchimento (Tadesmir et al., 2009).

As fibras vegetais por apresentarem em sua composição principalmente celulose, são também chamadas de fibras celulósicas ou lignocelulósicas. Tais fibras são classificadas em: fibras de gramínea, fibras de folha, fibras de caule, fibras de fruto, fibras de semente, fibras de raiz e fibras de madeira. A Figura 3.8 apresenta esquema de classificação das fibras naturais.

As principais propriedades destas fibras vegetais, que influenciam diretamente nas características macroscópicas do compósito são:

- Dimensões – a relação do comprimento em função do diâmetro é um fator determinante para a transferência de esforços entre fibra e matriz. Deve ser observado também que o aspecto irregular e fibroso da secção transversal das fibras influencia positivamente na ligação desta com a matriz.
- Volume de vazios – a grande quantidade de vazios permeáveis entre as fibrilas proporcionam uma alta absorção instantaneamente, podendo ocorrer a delaminação, arrancamento (push out) e fraca aderência entre fibra e matriz. No entanto, o elevado número de vazios contribui na diminuição do peso, melhora a absorção acústica e densidade, diminuindo a condutibilidade térmica.
- Módulo de Elasticidade – apresentam baixo módulo o que é fator determinante para empregar-se em componentes que trabalham com absorção de energia devido aos esforços dinâmicos.

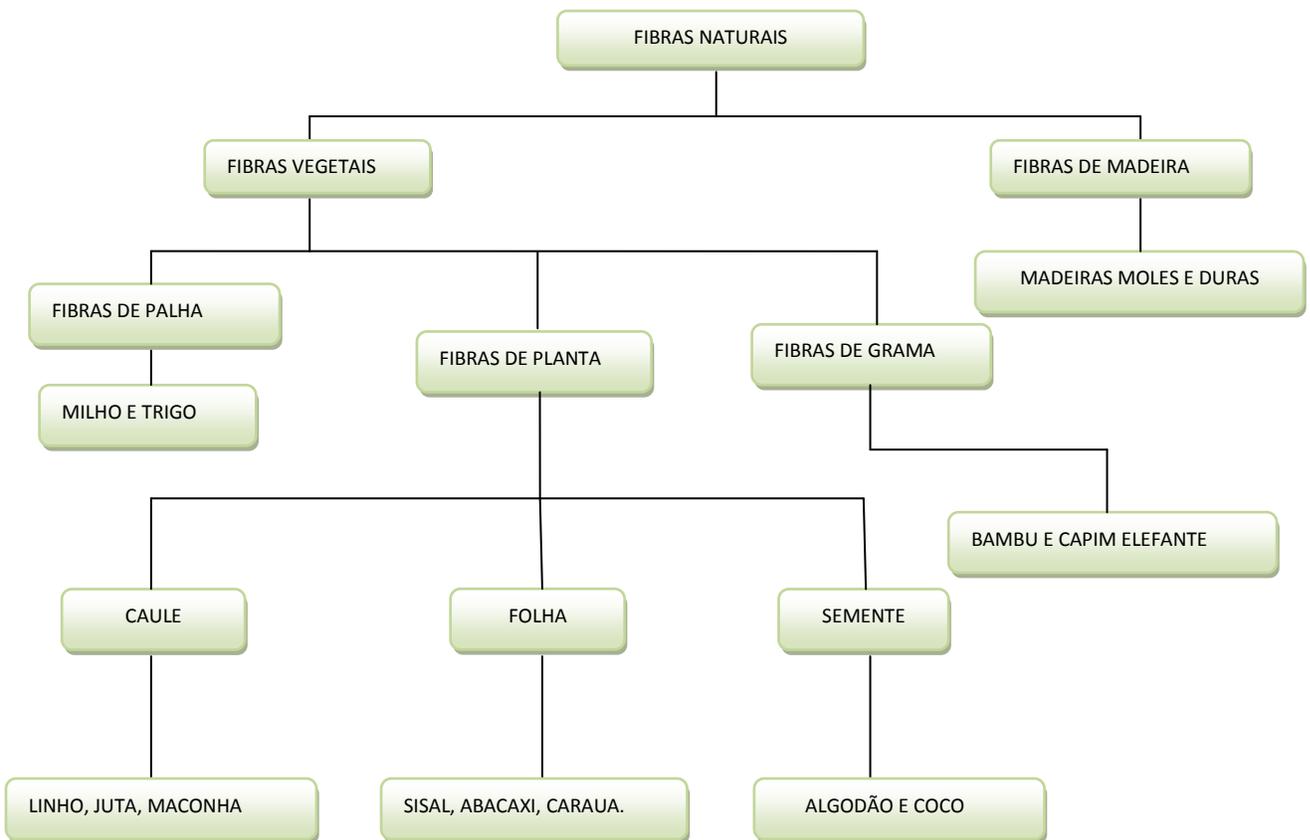


Figura 3.8 – Esquema de classificação das fibras. Fonte: (autor).

Pelo fato das fibras vegetais serem quase em sua unanimidade excelentes reforços para compósitos de matriz polimérica devido a sua característica de excelente resistência mecânica, as preferíveis para reforçar tais compósitos são as fibras obtidas das folhas, por apresentarem maior comprimento e também por serem mais duras do que as do caule. As fibras das folhas geralmente são chamadas de fibras duras, enquanto as do caule são conhecidas como fibras macias.

A procura por substituir as fibras sintéticas que são derivadas do petróleo e também poluentes, é de grande interesse por parte dos pesquisadores e da indústria. Desta forma, sempre que houver a necessidade de compósitos poliméricos com propriedades mecânicas elevadas e baixo peso, as fibras vegetais devem ser usadas como reforço para este polímero, pois as mesmas são renováveis e não poluentes. Outra vantagem também do uso destas fibras naturais é a boa adesão entre fibra e matriz (Wollerdorfer e Bader, 1988).

3.4.2 – Constituição Química das Fibras Lignocelulósicas

As fibras naturais vegetais, por serem obtidas a partir de diversas partes das plantas, como mostrado anteriormente, difere consideravelmente uma das outras. No entanto, tais fibras apresentam suas paredes celulares constituídas por três componentes básicos: lignina, celulose e hemicelulose que também pode ser chamada de poliose. De acordo com Gassan (1999), a constituição química das fibras vegetais é bastante semelhante, sendo compostas quase que exclusivamente por celulose associada a outros componentes em pequena proporção como lignina, hemicelulose (poliose), pectina, ceras e substâncias solúveis em água, estes componentes são substâncias polares. A Figura 3.9 apresenta o esquema dos componentes da parede celular de uma fibra.

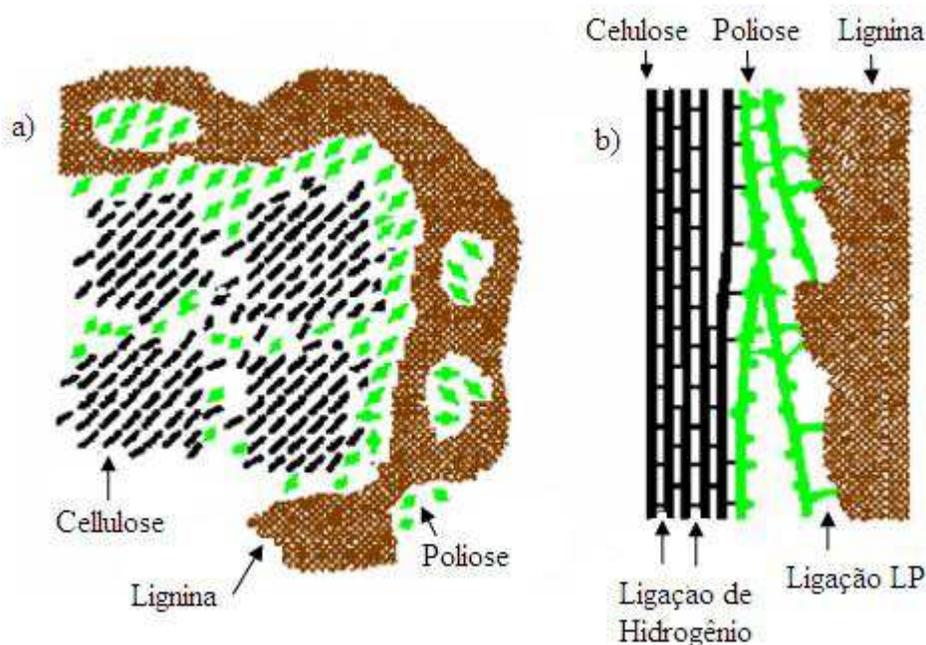


Figura 3.9--Esquema dos componentes da parede celular de uma fibra: a) corte transversal e b) corte longitudinal. Fonte: (Fengel e Wegener, 1989).

Os constituintes das fibras naturais vegetais são descritos, mais detalhadamente, a seguir:

a) Celulose

A celulose é o componente polimérico orgânico mais abundante na natureza encontrado em maior proporção nos vegetais. É um polissacarídeo com estrutura geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ apresentando como unidade repetitiva duas moléculas de glicose esterificadas por ligações β -1,4-

Glicosídicas denominadas de celobiose, as quais contêm seis grupos de hidroxila estabelecendo interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. A Figura. 3.10 apresenta a estrutura química repetitiva (celobiose) que forma a celulose.

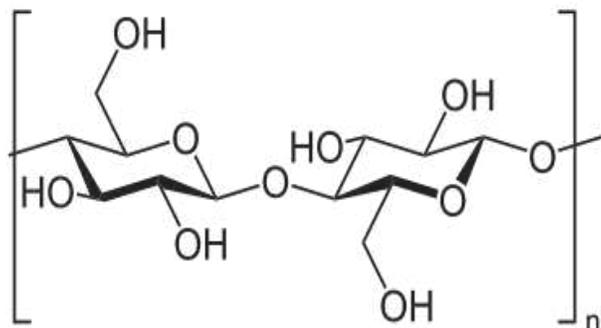


Figura 3.10– Estrutura da celobiose (unidade repetitiva da celulose). Fonte: (Fengel, 1989).

As forças intermoleculares provenientes de pontes de hidrogênio formadas pelos grupos de hidroxila geram uma estrutura cristalina inerte a solventes comuns, sendo dissolvidas através de sistemas complexos de soluções aquosas metal-complexo ou em ácidos minerais concentrados (Mendes, 1992). A Figura 3.11 mostra as ligações intra e intercelular do grupo de hidroxila.

A celulose apresenta seis formas de estrutura cristalina: celulose I, celulose II, celulose III, celulose III₁, celulose III₂, celulose IV₁ e celulose IV₂, contudo dentre as seis estruturas cristalinas a celulose I é a mais pesquisada porque esta estrutura cristalina é a forma apresentada nas fibras naturalmente, ou seja, é a forma em que se encontra na natureza.

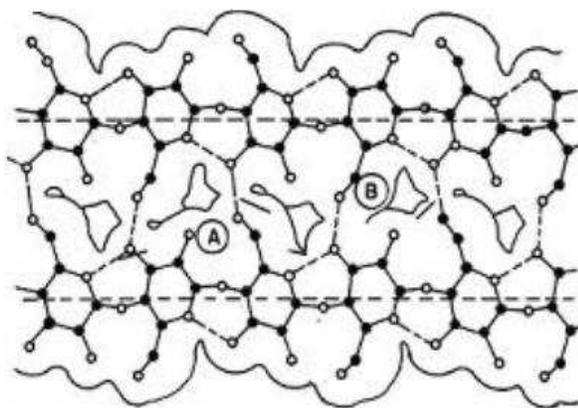


Figura 3.11–Ligações que ocorrem entre os grupos de hidroxilas nas moléculas de celulose: A, representa ponte de hidrogênio intramolecular e B ponte de hidrogênio intermolecular. Fonte: (D’Almeida, 1988).

As moléculas de celulose estão aproximadamente alinhadas na família de planos 101, tendendo a formar cristais de estrutura lamelar. A Figura 3.12 apresenta os principais planos cristalinos da celulose I incluindo as dimensões a, b e c da célula.

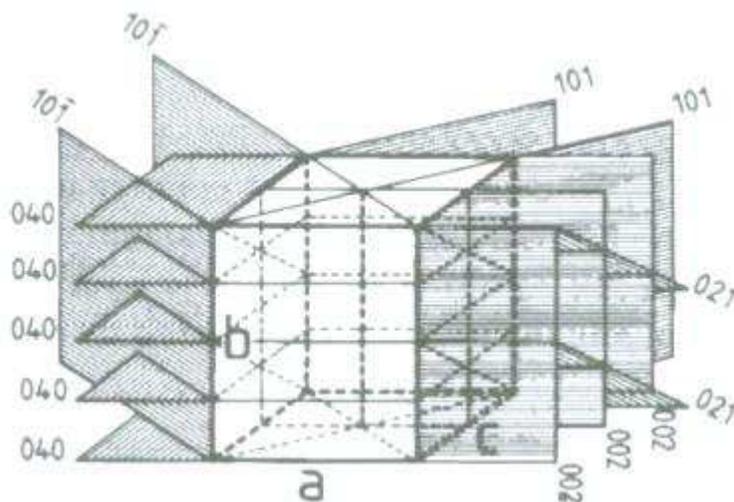


Figura 3.12– Principais planos cristalinos da célula unitária da celulose I. Fonte:(Regiane, 2000).

As cadeias de celulose são agrupadas em feixes, formando as micelas. As micelas são agregadas em unidades maiores, as microfibrilas, que possuem uma largura aproximada de 250 Å e reúnem cerca de 2000 moléculas de celulose na seção transversal. As microfibrilas agregam-se em fibrilas mais grossas, ditas macrofibrilas, com largura de 0,4 µm e contém cerca de 5×10^5 moléculas de celulose na seção transversal. As Figuras 3.13 e 3.14 apresentam a estrutura da parede celular das fibras vegetais.

A macroestrutura da celulose apresenta-se basicamente como fibras compostas de regiões amorfa e cristalina, resultante do arranjo conformacional e das ligações intra e intermoleculares e o rompimento destas ligações resultam em mudanças na cristalinidade do polímero (Dias et al., 2002).

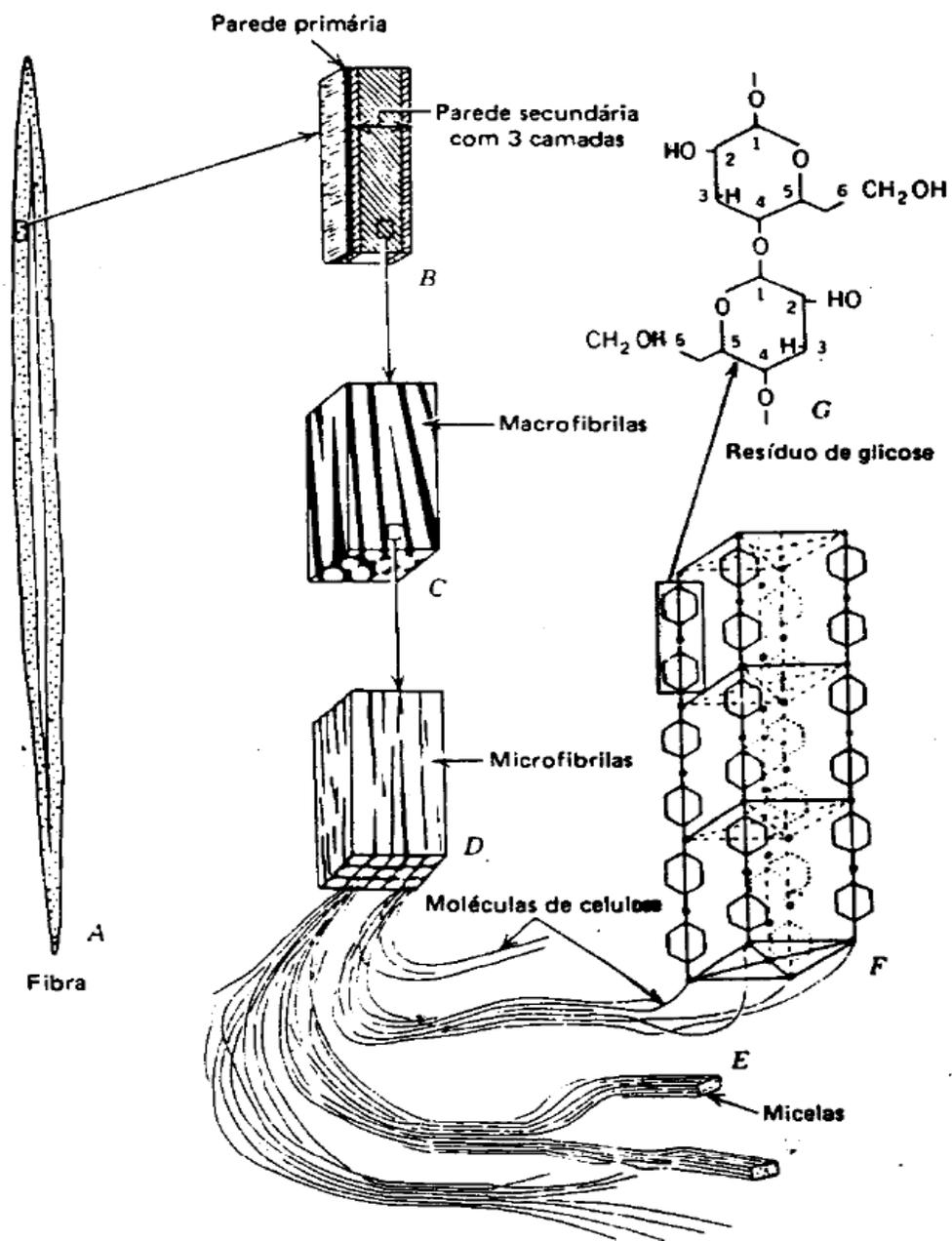


Figura 3.13—Esquema da estrutura da parede celular das fibras vegetais. Fonte: (D’Almeida, 1991).

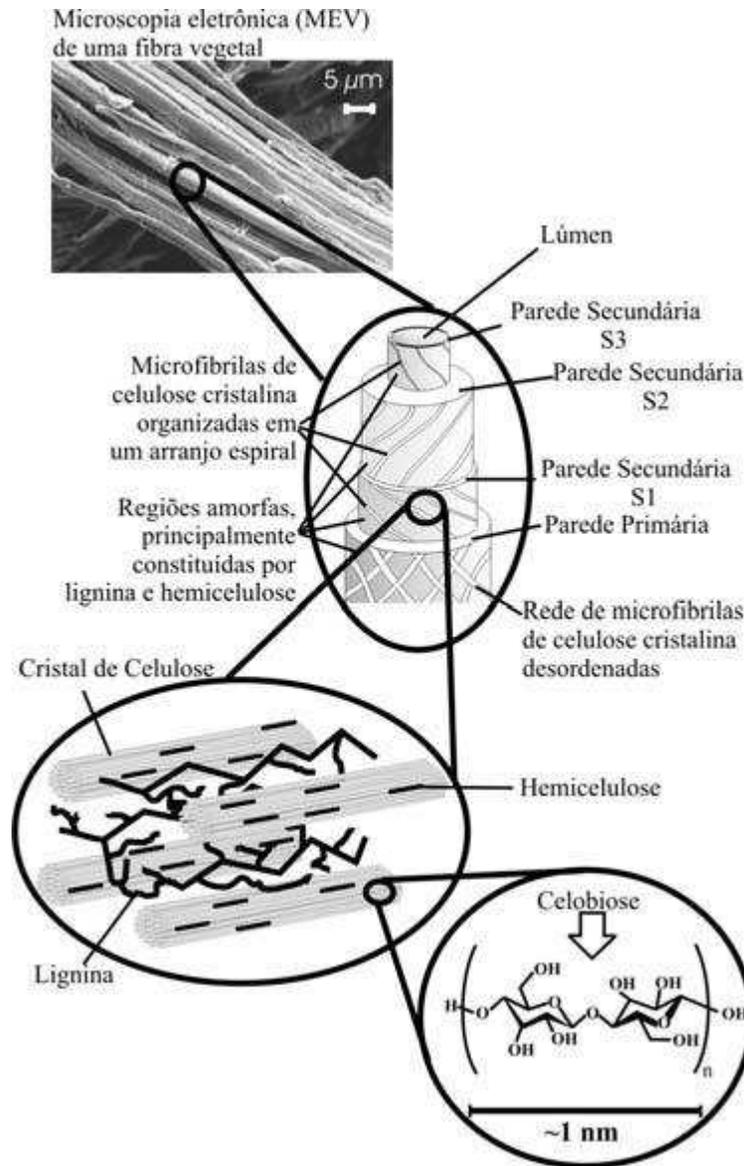


Figura 3.14– Estruturadas fibras vegetais apresentando regiões amorfas e cristalinas. Fonte: (Silva, 2009).

b) Hemicelulose

A hemicelulose ou poliose consiste de uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular tais como: D – glicopirranose, D – xilopirranose, D – galactopirranose, L– arabinofuranose, D – manopirranose e D –ácido glicopirranoselurônico, os quais estão ligados a

celulose e a lignina na formação das fibras vegetais. Nas plantas, o percentual de hemicelulose consiste de polissacarídeos com menor grau de polimerização. A Figura 3.15 apresenta alguns açúcares presente na hemicelulose.

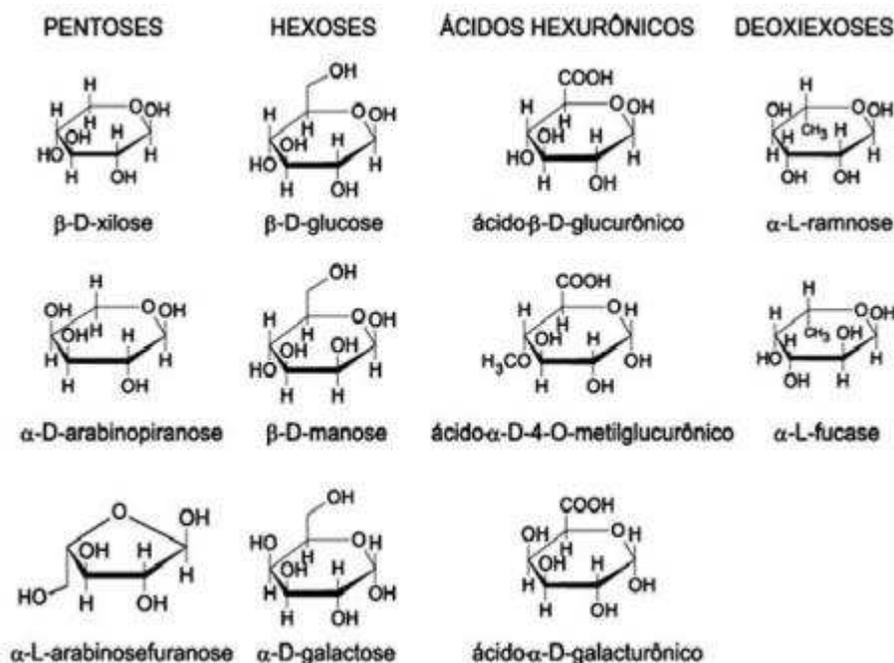


Figura 3.15 – Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose. Fonte: (Morais, 2005).

Devido à falta de cristalinidade, baixa massa molar e configuração irregular e ramificada, as hemiceluloses ou polioses absorvem água facilmente. Isto contribui para o inchamento, mobilidade interna e aumento de flexibilidade das fibras, além do aumento da área específica ou de ligação das fibras.

A combinação da hemicelulose e celulose resulta na formação de holocelulose que representa entre 65 e 70% do peso seco da planta, sendo responsável pela absorção de umidade e ligações de hidrogênio.

c) Lignina

A lignina é uma macromolécula de estrutura amorfa distribuída pela parede secundária, apresentando alta concentração entre as lamelas. Juntamente com a celulose e hemicelulose

compõem os materiais lignocelulósicos. Com estrutura tridimensional altamente ramificada e hidrofóbica, pode ser classificada como um polifenol formado por um arranjo irregular de unidades de fenilpropano que contém grupos de hidroxila e metoxila. A lignina tem por funções aumentar a rigidez da parede celular, unir as células umas às outras, reduzir a permeabilidade da parede celular e proteger a planta contra microrganismo por funcionar como um fungicida natural (Rowell et al., 2000).

Por apresentar predominantemente ligações de éteres esta resina amorfa age como um cimento entre as fibrilas e no interior das fibras. A Figura 3.16 apresenta a estrutura da lignina.

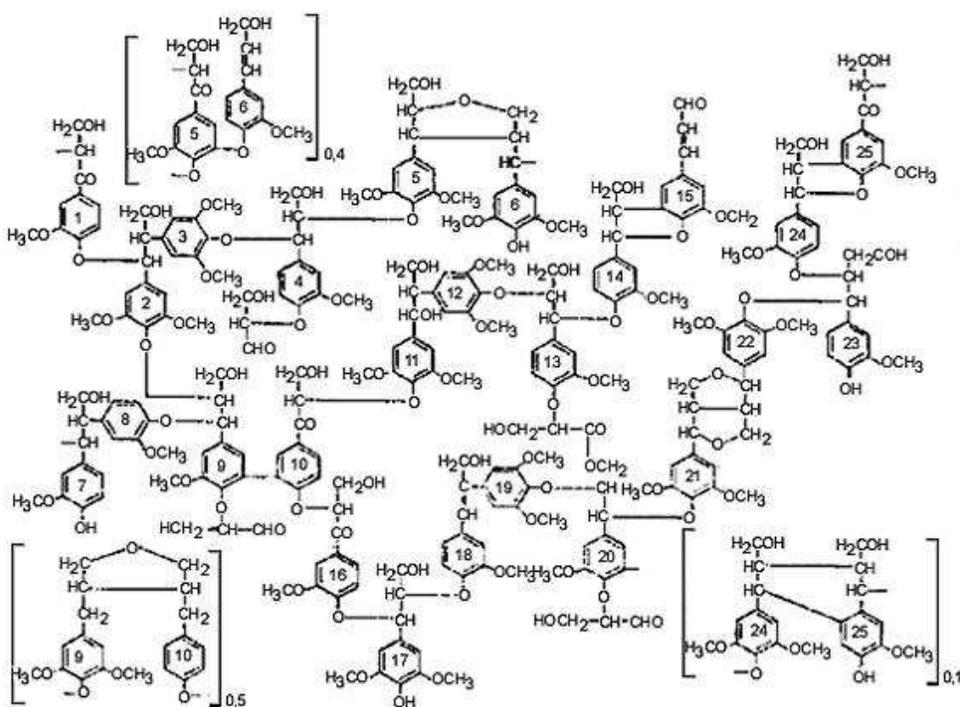


Figura 3.16 – Estrutura geral da Lignina. Fonte: (Silva et al., 2009).

d) Pectina

Termo genérico usado para os grupos polissacarídeos com alto conteúdo de ácido úrico e presente em grupos éster – metil. É encontrada em todas as plantas. A Figura 3.17 apresenta a estrutura da pectina.

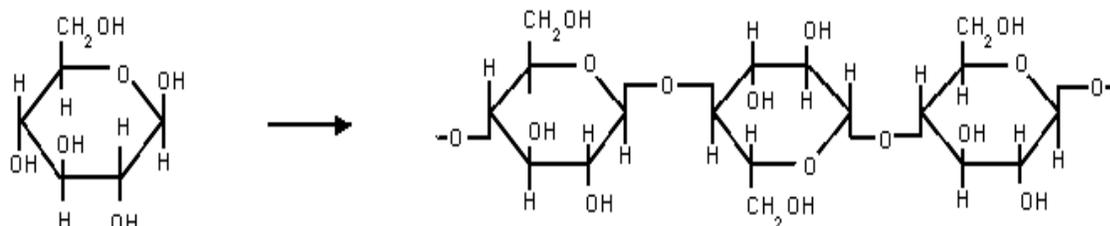


Figura 3.17 – Estrutura química da Pectina. Fonte: (Fengel, 1989).

e) Extrativos Vegetais

São substâncias constituídas de mono e dissacarídeos, graxas, gorduras e ésteres ácidos de alta massa molecular, que não são inertes a solventes. A tabela 3.4 apresenta de forma resumida os principais componentes químicos de algumas fibras vegetais.

Tabela 3.4 –Componentes químicos das fibras vegetais. Fonte: (Alexandre, 2005).

Fibras	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Pectina (%)	Cera (%)
Folha do Abacaxizeiro	83,0	3,0	12,0	0,5	1,5
Algodão	94,0	2,0	-	2,0	2,0
Linho	71,0	18,6	2,2	2,3	1,7
Juta	61,0	20,4	13,0	0,2	0,5
Cânhamo	74,4	17,9	3,7	0,9	0,8
Rami	68,6	13,1	0,6	1,9	0,3
Sisal	73,1	13,3	11,0	0,9	1,7
Côco	43,0	0,3	45,0	4,9	-
Folha da Bananeira	65,0	8,0	10,0	-	-

3.4.3 – Estrutura Física das Fibras Lignocelulósicas

Fisicamente cada fibra celulósica (lignocelulósica) ou fibro-célula, como também são chamadas, apresentam uma forma tubular e são unidas por uma camada intercelular chamada de lamela média (LM) a qual é formada principalmente por lignina. Cada fibro-célula apresenta em sua estrutura três regiões distintas: parede primaria (PP), parede secundaria (PS) e o lúmen (L). As Figuras 3.18 e 3.19 apresentam a estrutura física das fibras lignocelulosicas, mostrando as diversas paredes que compõem as mesmas, bem como os diferentes ângulos fibrilares das paredes.

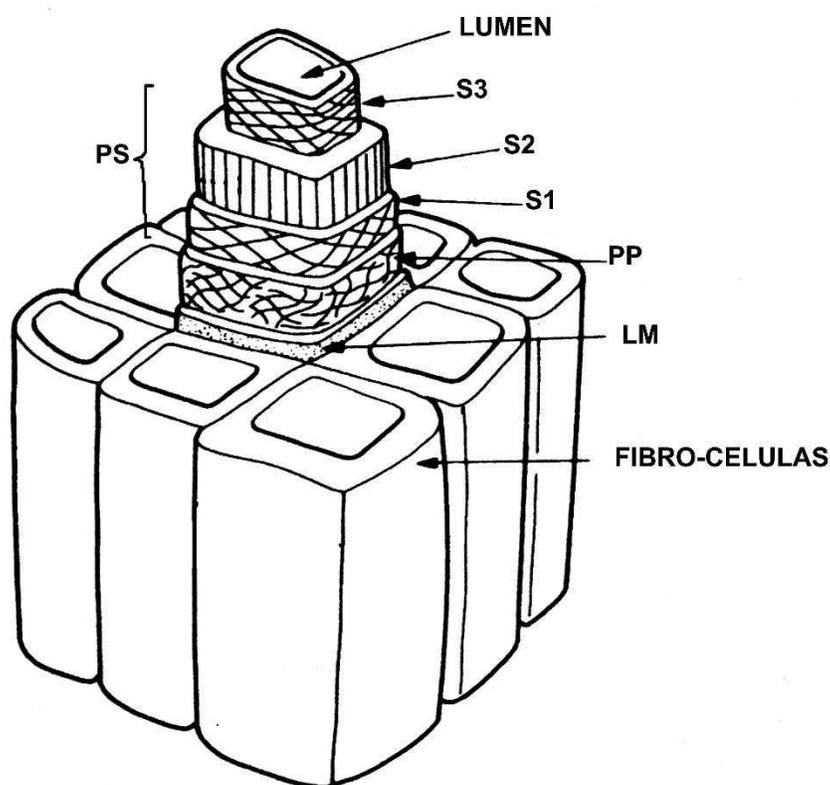


Figura 3.18–Diagrama da estrutura em camadas da parede celular de uma fibra vegetal. Fonte: (Ashby e Jones, 1998).

A parede primária espessa e mais externa apresenta uma estrutura reticulada sendo formada por microfibrilas de celulose coberta por uma camada amorfa de lignina o que confere rigidez a parede celular. A seguir aparece a parede secundária que dependendo da orientação das microfibrilas pode ser dividida em três camadas: S₁, S₂ e S₃. Próximo a parede primaria (PP) encontra-se a camada S₁ com estrutura reticulada e as microfibrilas arranjadas em espirais

formando um determinado ângulo com o eixo longitudinal da fibra, para a fibra de abacaxi este ângulo é de 40° e possui uma espessura em torno de 0,7 μm. A camada posterior S₂ é bem mais espessa e as microfibrilas são arranjadas na forma de uma espiral mais íngreme, que nas fibras de abacaxi apresenta um ângulo de 18°. A camada seguinte é a S₃ que apresenta estrutura semelhante à camada S₁ com as microfibrilas dispostas na direção perpendicular ao eixo da fibra e por fim aparece o lúmen que é um canal central na parte interna da fibra. As fibras diferem-se entre si pela sua composição e na orientação das fibrilas (ângulo da espiral). Quanto menor for o ângulo da espiral, melhores são as propriedades mecânicas (Mohanty, 1995).

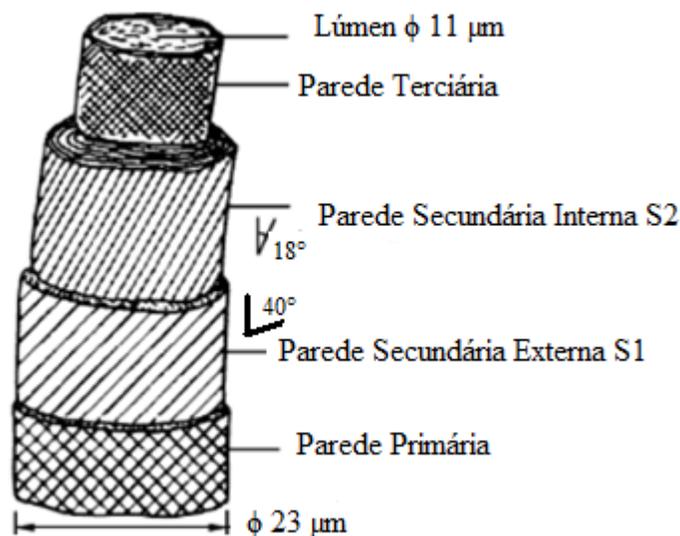


Figura 3.19–Estrutura física da fibra de abacaxi. Fonte: (Joseph et al.,2000)

3.4.4 – Absorção de Água pelas Fibras Lignocelulósicas

Um dos fatores negativos no uso de compósitos poliméricos reforçados por fibras lignocelulósicas é a absorção de umidade. Os polímeros podem absorver água quando imerso em meio aquoso ou exposto, dependendo de fatores como: polaridade do polímero, capacidade de formar ligações de hidrogênio, cristalinidade (se termoplástico), grau de entrecruzamento (se termorrígido) e processo de fabricação.

Contudo, quando reforçados por fibras naturais, a absorção aumenta consideravelmente se comparada a do polímero. Isto ocorre devido à natureza hidrofílica destas fibras resultado dos grupos de hidroxila presentes principalmente nas moléculas de celulose. A absorção, dependendo da intensidade, poderá provocar aumento nas dimensões do compósito o que reduz sua aplicação

em trabalhos que exijam precisão, podem causar micro trincas na superfície da matriz devido ao inchamento das fibras e diminuição das propriedades mecânicas e elétricas (Mulinari, 2009).

Os modos de absorção de umidade pelos polímeros reforçados por fibras celulósicas se dão através de dissolução de água na estrutura polimérica, através de ligações de hidrogênio entre a água e grupos hidrofílicos dos componentes do compósito e, também, por intermédio das micro trincas na superfície do compósito, as quais são responsáveis pelo transporte e deposição de água. A Figura 3.20 apresenta um esquema de absorção de água por fibra lignocelulósica.

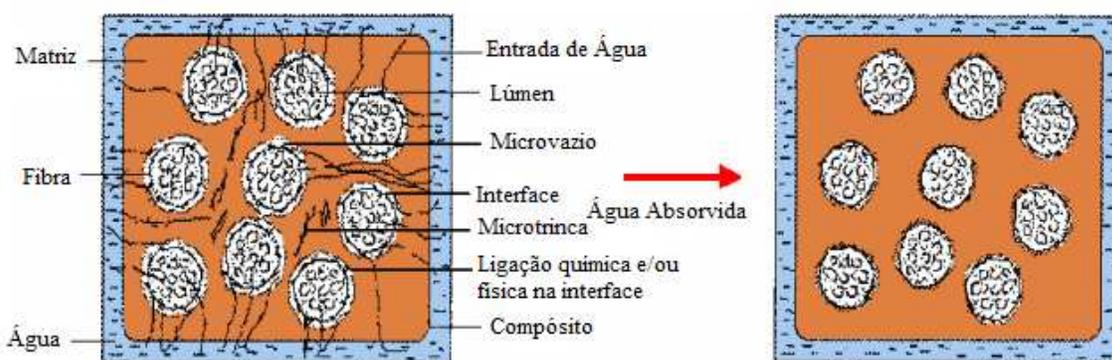


Figura 3.20 – Esquema de absorção de água pelas fibras lignocelulósicas. Fonte: (Sreekala, 2002).

Angrizani et al. (2006), estudando o efeito do comprimento das fibras de sisal em compósitos poliméricos, verificou que as fibras longas absorvem mais água que fibras curtas, contudo com tratamento químico estas fibras absorvem menos água. Os autores atribuíram este efeito a possível remoção da lignina e outros componentes presentes na fibra vegetal tornando-a mais rugosa, mais irregular e hidrofóbica pela diminuição da interação de seus grupos de hidroxila com a superfície.

Fernandes (2010), estudando a caracterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro e polipropileno reforçado com fibra de abacaxi, verificou que o compósito reforçado com fibra de abacaxi absorve 86,6% mais água do que o compósito reforçado com fibra de vidro; tal efeito se deve ao grande número de grupo hidroxilas (OH) presentes na celulose que compõem as fibras de abacaxi lhe proporcionando um efeito hidrofílico.

Vieira (2008), estudando a avaliação de métodos de fabricação de mantas híbridas de fibras curtas de vidro e sisal em compósitos poliméricos, verificou que compósitos de fibra de sisal “in natura” absorvem em torno de 40% a mais de água do que o compósito de fibras de sisal

tratadas quimicamente com NaOH. Tal fator se deve a retirada da lignina e outros componentes da superfície da fibra vegetal tornando-a mais rugosa e porosa, imputando-a características hidrofóbicas.

Mulinari (2009), estudando o comportamento dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados por fibras do bagaço de cana de açúcar, observou que a absorção dos compósitos aumenta com o volume de fibras tratadas pelo processo de branqueamento através de clorito de sódio, contudo, quando as fibras são modificadas por oxcloro de zircônio observa-se que os compósitos reforçados com as fibras modificadas absorvem menos água devido à diminuição do caráter hidrofílico das mesmas, pela redução da interação dos grupos de hidroxila destas fibras com as moléculas de água.

Jayamol et al. (1998), estudando o efeito do meio ambiente nas propriedades dos compósitos de polietileno de baixa densidade reforçados com fibras da folha de abacaxi, concluíram que a absorção de água nestes compósitos aumenta quando o material está submetido a carregamento devido ao alinhamento das moléculas de celulose, contudo, para as fibras tratadas foi verificado uma diminuição da absorção pela modificação da superfície das fibras, resultando numa melhor interação entre fibra/matriz.

Devi et al. (2004), estudando o fenômeno de envelhecimento dos compósitos de poliéster reforçado com fibras da folha de abacaxi, concluíram que a absorção de água aumenta com o volume da fibra. Isto é atribuído ao aumento das moléculas de celulose. A absorção por parte das fibras leva a um inchamento das fibras o que pode segundo os autores, conduzir a formação de micro trincas na superfície da matriz facilitando a absorção.

Cavalcanti et al. (2010), estudando a difusão de água em compósito de poliéster insaturados reforçados por tecido híbrido de juta/vidro, demonstraram que a sorção pelo compósito quando imerso em água inicialmente é grande até em torno de 50 horas, diminuindo na seqüência até atingir o equilíbrio em tempos bastante longos. Os autores concluíram que esta queda está relacionada com a saturação por parte das fibras.

Pinheiro (2008), estudando compósitos avançados reforçados com fibras naturais de pinho e faia para uso na construção verificou que os compósitos usando fibras tratadas com uma solução de 10% de NaOH absorvem menos água do que os compósitos reforçados por estas fibras sem tratamento, atribuindo este fato a retirada da hemicelulose por intermédio do tratamento com a solução de NaOH. O tratamento com solução de NaOH melhora a adesão

entre fibra/matriz, resultado da desagregação das fibras o que causa uma maior interpenetração fibra/matriz na superfície. Foi verificada também uma redução de vazios que proporciona uma redução na absorção de água pelo compósito.

Sanchez et al.(2010), estudando compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana de açúcar verificaram que compósitos reforçados com fibras não tratadas absorvem mais água do que os compósitos reforçados com fibras tratadas com solução de 10% NaOH e atribuíram este efeito a melhor interação entre fibra/matriz devido ao tratamento e a diminuição de espaços vazios na interface.

Tita et al.(2002), estudando a resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos com matriz termofixas fenólicas reforçadas com fibras de cana de açúcar, cujas fibras foram tratadas com uma solução de NaOH variando a concentração em 2,6,8 e 10% na temperatura de 0°C por uma hora verificaram que, em relação a absorção de água pelos compósitos, os que tinha as fibras tratadas absorveram menos água do que os com fibras sem tratamentos. Segundo os pesquisadores, isto se deve a retirada de hemicelulose por meio da solução. Contudo, foi verificado que os compósitos cujas fibras foram tratadas com solução a 10% apresentaram maior capacidade de absorção comparados com os que foram tratadas com a solução de NaOH em menor concentração; atribuíram este fato a maior cristalinidade das fibras quando tratadas com a solução a 10%, segundo análise através da técnica de difração de raios x.

3.4.5– Fibras Vegetais: Aspectos Mercadológicos e de Produção

Condições favoráveis como grandes extensões de terra, solo propício para a agricultura, excelente volume de água potável e clima tropical tem feito do Brasil um dos maiores produtores mundial de fibras vegetais, podendo citar como as de maior produção as fibras de côco, sisal, piaçava, algodão, etc.

De acordo com a Brazilian Fibres, o Brasil é hoje o maior produtor de fibras de sisal, com uma produção acima de 140 mil toneladas, o que representa 58% da produção mundial, apresentando a região Nordeste como principal produtora nacional e o Estado da Bahia como o de maior produção nacional. É uma fibra importante para o Brasil, pois permite a região do semi

árido tornar-se produtiva, empregando um grande número de pessoas em torno de 600 mil (Brazilian Fibres, 2012).

Conforme a FAO (The Food and Agriculture Organization of the United Nations/ Organizaçãodas Nações Unidasparaa Alimentação e a Agricultura), a produção mundial da fibra de côco em 2007 foi de 605.000 toneladas, aparecendo à Índia como principal produtora mundial com 430.000 toneladas de fibra. O Sri Lanka aparece em segundo lugar com 100.000 toneladas, em seguida a Tailândia com uma produção de 54.000 toneladas; os demais países produtores incluindo o Brasil produziram 21.000 toneladas de fibra. No Brasil a região Nordeste é a principal região produtora de côco representando 90% da produção nacional. Os principais estados produtores são: Bahia, Sergipe e Rio Grande do Norte, sendo o estado da Bahia responsável por 34% da produção nacional de côco com uma produção de 408 mil toneladas (Brazilian Fibres, 2012).

A produção brasileira da fibra de piaçava tem oscilado em torno de 95.100 toneladas, o que representa menos de 1% da produção mundial, ficando o Estado da Bahia com o título de principal produtor nacional, respondendo por cerca de 90% da produção nacional (Brazilian Fibres, 2012).

A produção brasileira de fibra de algodão no ano de 2011 foi em torno de 4,69 mil toneladas sendo a região de Mato Grosso responsável por 51,1% de toda a produção nacional (IMEA, 2011).

O uso de fibras das folhas de abacaxi ainda é incipiente, por isso não existe dados relativos a produção brasileira de tal fibra.

3.5 – Abacaxizeiro

3.5.1 – Origem e Aspectos Físicos – Químicos

O abacaxizeiro é uma planta da família das Bromeliáceas originaria de regiões de clima quente e seco; no Brasil pode ser encontrada nas regiões centro-sul, como também da costa nordestina ao Trópico de Câncer. O nome abacaxi vem da união de duas palavras da língua tupi (ibá – fruta e cati – cheiroso), também conhecido por outros nomes como: pineapple (inglês), pomme de pin ou ananás (Francês), piña (castelhano), etc. (Alexandre, 2005). As folhas do abacaxizeiro são rígidas, cerosas na superfície superior e protegida na parte inferior por uma

camada de pelos que reproduzem a respiração ao mínimo. Tais folhas apresentam alta resistência à curvatura devido a sua geometria em forma de canaleta.

Devido à presença de cordões fibrosos as folhas do abacaxizeiro se desenvolvem no caule em forma de espiral. Conforme o modo como às mesmas se inserem no caule, a planta poderá ser classificada como: ereta, semi ereta e tendente a horizontal, podendo atingir de 1 a 1,2 metros de altura e largura de 0,80 a 1,50 metros quando adulta. As folhas são classificadas, segundo seu formato e sua posição na planta, em A, B, C, D, E, F, da mais velha e externa para a maior e interna. A folha D é a mais importante do ponto de vista do manejo da cultura; sendo a mais jovem dentre as folhas adultas e metabolicamente, a mais ativa de todas é, por conseguinte, usada na análise do crescimento e do estudo nutricional da planta. Em geral, a folha D forma um ângulo de 45° entre o nível do solo e um eixo imaginário que passa pelo centro da planta, apresenta os bordos da parte inferior perpendiculares à base, e é fácil de ser destacada da planta. As Figuras 3.21 e 3.21 apresentam uma planta de abacaxizeiro jovem e adulta respectivamente.



Figura 3.21 – Planta jovem do abacaxi. Fonte: (EMBRAPA, 2012)



Figura 3.22 – Planta adulta do abacaxi. Fonte: (Alexandre, 2005).

3.5.2 – Aspectos Produtivos

A produção mundial de abacaxi sempre apresentou o Brasil como destaque em termos de produção, contudo, na década de 90, o país ficou atrás de países como a Tailândia, Filipinas e China. Este resultado levou a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) a desenvolver estudos objetivando aumentar a produtividade da cultura do abacaxi fazendo o país retornar ao ranking de maior produtor mundial de abacaxi. Atualmente, no Brasil, são cultivadas três variedades de abacaxi como as mais produtivas: Pérola ou Branco de Pernambuco, Jupy e o Cayenne.

Com as pesquisas de campo e emprego da tecnologia, o Brasil voltou a dominar a produção de abacaxi retomando o lugar de maior produtor mundial. De acordo com a FAO (Food and Agriculture Organization/Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação) em 2008, o mundo produziu 19 milhões de toneladas de abacaxi conforme apresentado na Tabela 3.5 e Figura 3.23 (FAO, 2010).

Tabela 3.5 – Produção mundial de abacaxi em 2008. Fonte: (FAO, 2010)

Continentes	Área Plantada (ha)	Produção (t)	Produtividade (t/ha)
África	234.205	2.470.393	10,55
Américas	207.712	6.901.786	33,23
Ásia	399.154	9.596.337	24,04
Europa	250	3.000	12,00
Oceania	6.819	195.044	28,60
Mundo	848.140	19.166.560	22,60

Na Tabela 3.5 verifica-se que o continente asiático, em 2008, aparece com uma produção em torno de 9,5 milhões de toneladas de abacaxi, equivalendo a 50% da produção mundial, contudo o continente Americano se destaca com uma maior produtividade. O Brasil é o grande responsável por este fato, apresentando-se como maior produtor mundial, com uma safra em torno de 2,5 milhões de toneladas, o que significa 13% da produção mundial, aparecendo logo após a Tailândia e a Filipinas.

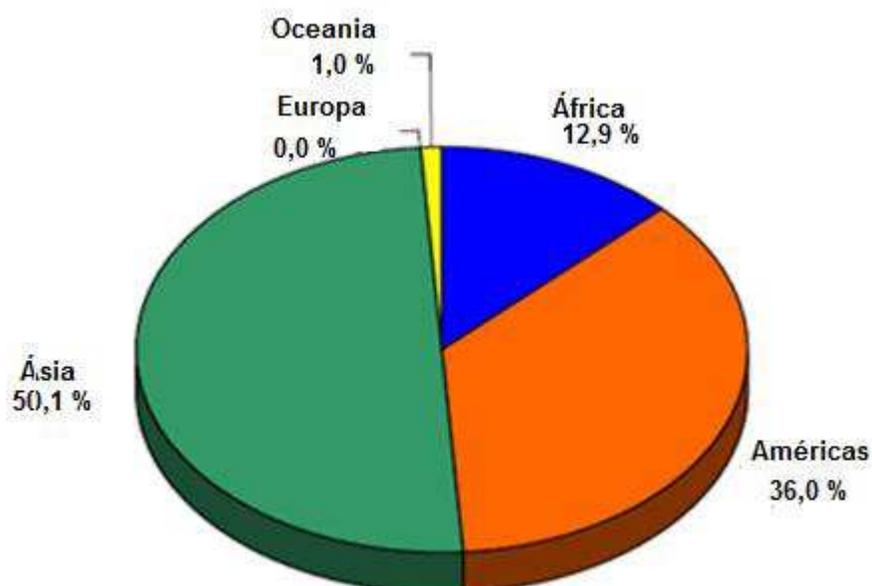


Figura 3.23 – Participação dos continentes na produção mundial de abacaxi em 2008. Fonte: (IBGE, 2010).

Em termos de produtividade, o Brasil aparece com uma produtividade de 40,10 t/há, o que representa quase duas vezes a produtividade média mundial. Estes dados podem ser vistos na Tabela 3.6 e Figura 3.24.

Tabela 3.6 – Produção de abacaxi dos principais países produtores em 2008. Fonte: (FAO, 2010)

Países	Área Plantada (ha)	Produção (t)	Produtividade (t/ha)
Brasil	62.142	2.491.974	40,10
Tailândia	93.116	2.278.566	24,47
Filipinas	58.251	2.209.336	37,93
Costa Rica	33.488	1.624.568	48,51
China	70.613	1.402.060	19,86
Outros	530.530	9.160.056	17,27
Mundo	848.140	19.166.560	22,60

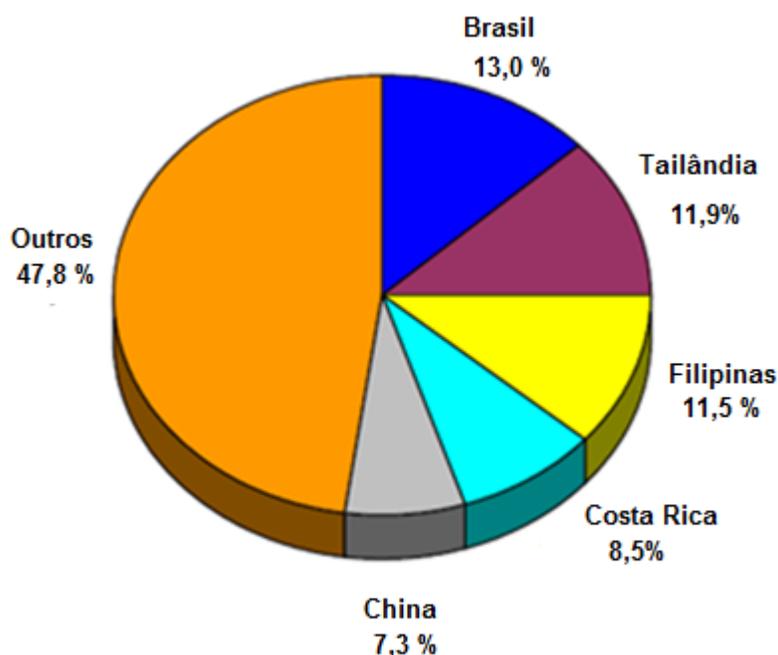


Figura 3.24 – Participação dos principais países na produção mundial de abacaxi em 2008. Fonte: (IBGE, 2010).

No Brasil, em 2009 os principais estados produtores foram: a Paraíba, com 263 milhões de frutos, Minas Gerais com 255 milhões, Pará com 241 milhões, Bahia com 121 milhões e Rio grande do Norte com 120 milhões. Na tabela 3.7 e Figura 3.25 observa-se que a Paraíba é

responsável por 17,88% da produção nacional com uma produtividade de 29.491 frutos por hectare, sendo maior do que a produtividade nacional.

Tabela 3.7 – Produção dos principais Estados brasileiros produtores de abacaxi em 2009. Fonte: (FAO, 2010).

Países	Área Plantada (ha)	Produção (t)	Produtividade (t/ha)
Paraíba	8.918	263.000	29.491
Minas Gerais	8.707	255.756	29.374
Para	9.978	241.098	24.163
Bahia	4.885	121.127	24.796
Rio Grande do Norte	3.763	120.337	31.979
Outros	23.925	469.677	19.631
BRASIL	60.176	1.470.995	24.445

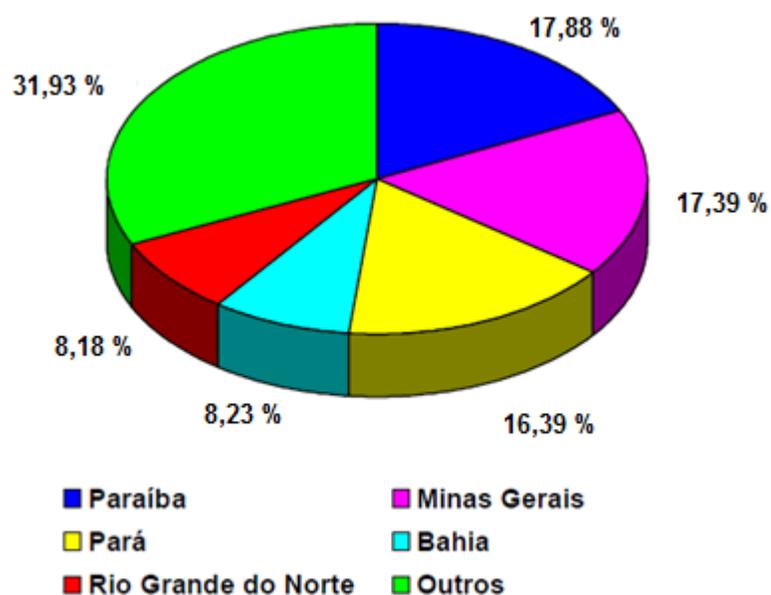


Figura 3.25 – Principais Estados brasileiros produtores de abacaxi em 2009. Fonte: (FAO, 2010)

De acordo com o que fora apresentado relacionado à produção Paraibana de abacaxi e conforme demonstrado por Alexandre (2006) em sua pesquisa, para cada 22 mil folhas de abacaxi pode-se extrair em torno de 27 quilos de fibras seca e, como cada planta de abacaxi

produz 80 folhas, em média, a Paraíba poderia beneficiar em torno de 57,3 toneladas de fibras secas. Isto mostra que, além do fruto, o qual é comercializado “in natura”, os agricultores poderiam ter um aumento em sua renda com a produção de fibras.

3.6 – Compósitos Reforçados por Fibras da Folha do Abacaxi

Como mencionado anteriormente, as fibras vegetais têm características importantes para serem usadas como reforços na confecção de compósitos. Pela sua importância, as fibras das folhas do abacaxi tem sido tema de pesquisas para tal fim, por diversos pesquisadores.

Arib et al. (2006), estudando as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçados por fibras de abacaxi, mostraram que o módulo de elasticidade, a tensão de resistência e o módulo de flexão dos compósitos de polipropileno reforçados por fibras de abacaxi apresentaram um valor máximo destas propriedades com uma fração de fibra em torno de 10,4%. Os pesquisadores mostraram que, aumentando a fração de fibras, ocorre uma diminuição do valor do módulo experimental e que isto se deve ao aumento dos vazios no interior do compósito e a fraca interface resultando numa menor transferência da carga aplicada no compósito para as fibras. Outro resultado apresentado pelos pesquisadores se refere à diminuição da resistência, bem como um decréscimo no módulo de flexão em torno de 2,9% para volume de fibra de 16%. Isto se deve ao fato do aumento dos vazios no interior do compósito, fraca interface como também ao desalinhamento das fibras. As Figuras 3.26e 3.27 apresentam os resultados obtidos pelos pesquisadores.

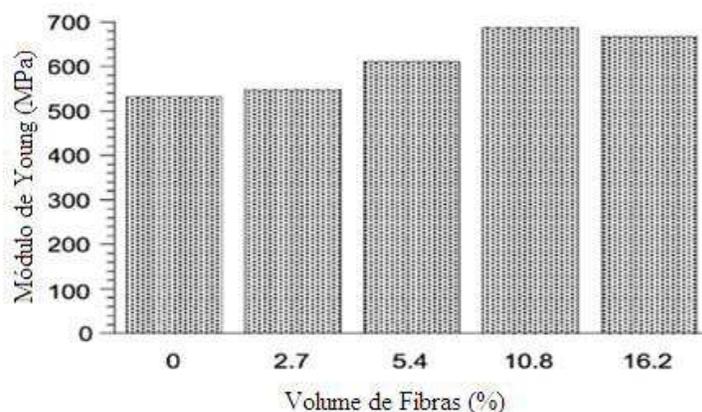


Figura 3.26 – Módulo de Young em função do volume de fibras da folha de abacaxi. Fonte: (Arib et al., 2006).

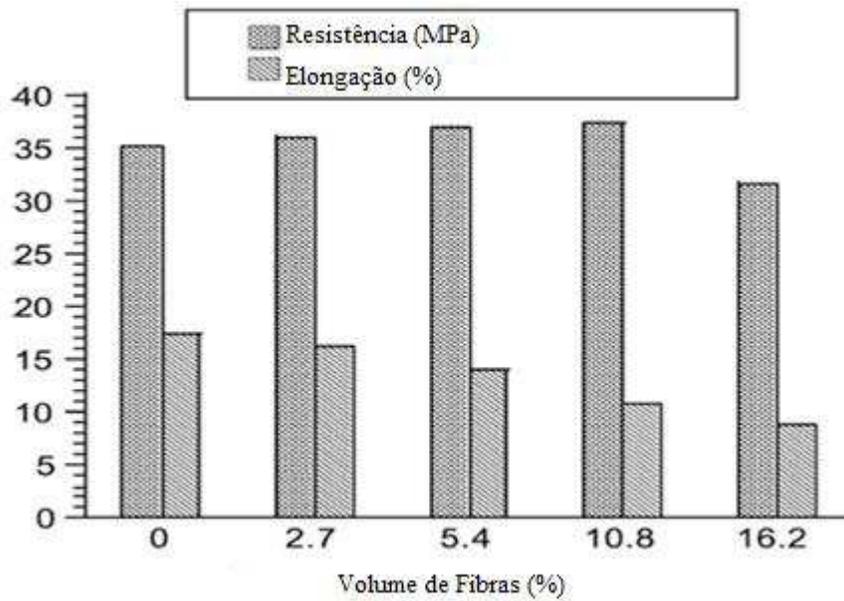


Figura 3.27 – Resistência e alongação de fibras da folha de abacaxi em função do volume de fibras. Fonte: (Arib et al., 2006).

Devi et al. (2004), estudando o efeito do envelhecimento dos compósitos de poliéster reforçados por fibras de abacaxi, mostraram que o módulo e a resistência à tensão dos compósitos decrescem de 51% e 6%, respectivamente, quando os mesmos foram envelhecidos à temperaturas em torno de 100°C. Isto se deve a degradação e volatilização de substâncias da superfície das fibras causando o aumento de vazios na interface do compósito, o que provoca uma pobre aderência entre fibras e matriz.

Jayamol et al. (1998), estudando o efeito do ambiente nas propriedades de polímeros com matriz de polietileno de baixa densidade reforçados por fibras das folhas de abacaxi, mostraram que, com tratamentos químicos das fibras com soluções de: Hidróxido de Sódio, Silano, Isocianeto e Peróxido de Benzol ocorre uma degradação na superfície das fibras levando a uma menor adesão fibra/ matriz. Isto reduziu as propriedades de resistência mecânica e módulo de flexão em torno de 8 % e 18 %, respectivamente, quando comparadas com as fibras sem tratamento, considerando um volume de fibra de 30%.

Luo e Netravali (1999), estudando experimentalmente as propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras de abacaxi e matriz de resina Polihidroxibutirato em ambiente não agressivo, demonstraram que a tensão de resistência e o módulo nas direções transversal e longitudinal do compósito apresentaram valores menores do que o teórico. Isto se deve porque na prática existe a formação de vazios, bem como uma certa formação de feixe das

fibras diminuindo a adesão entre fibras e matriz, o que não é considerado no cálculo teórico. Os pesquisadores investigaram também a influência da direção das fibras e seu volume, onde demonstraram que, para fibras paralelas, as propriedades de resistência mecânica e módulo são superiores comparadas a direção transversal e isto se deve, basicamente, a adesão entre fibra e matriz, que é mais considerável na direção longitudinal. Quanto ao volume de fibras, concluíram que o ideal é 30% de volume das fibras, pois valores menores de volume diminui a capacidade de transferência de carga da matriz às fibras, enquanto volumes maiores há uma tendência maior a formação de vazios diminuindo a adesão fibra/ matriz.

Devi et al. (1997), pesquisando as propriedades mecânicas de compósitos de poliéster reforçados por fibras das folhas de abacaxi, verificaram que, tanto a resistência mecânica, quanto o módulo apresentaram valores 180 % e 240 % maiores, respectivamente, para fibras com 30 mm de comprimento comparados as mesmas propriedades de compósitos com fibras de 5 mm de comprimentos, contudo para compósitos com fibras de comprimento 40 mm estas propriedades apresentam um decréscimo de 38 % no seu valor, o que pode ser visto na Figura 3.28. Os pesquisadores chegaram a conclusão que 30 mm é o comprimento ideal das fibras de abacaxi para que compósitos de poliéster apresentem valores máximos em suas propriedades mecânicas e isto é resultado da efetiva transferência de tensão na interface fibra/ matriz.

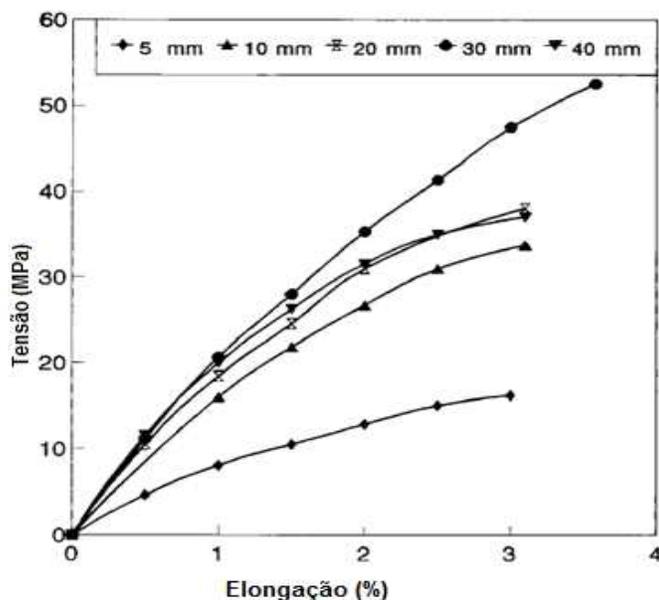


Figura 3.28 – Resistencia a tensão e alongação de fibras. Fonte: (Devi et al., 1997).

Mokhtar et al. (2007), estudando a caracterização e tratamento de compósitos termoplásticos reforçados por fibras das folhas de abacaxi para aplicação na construção, verificaram que, para fibras curtas (2 - 6 mm), o volume ideal de fibras para os melhores valores de resistência mecânica, módulo de Young, resistência à flexão e módulo de flexão é de 30 % para qualquer orientação das fibras, Isto se deve a adesão das fibras com a matriz. Contudo, para 40% de fibra ocorre uma redução nas propriedades mecânicas devido a formação de trincas, o que gera uma área de concentração de tensão, diminuindo a rigidez do compósito.

Alexandre (2005), estudando compósitos poliméricos reforçados com a fibra do abacaxi verificou em seu trabalho que as propriedades mecânicas de resistência a tração, resistência a flexão, resistência e módulo de elasticidade apresentaram melhores resultados para compósitos com 30% de volume de fibras e comprimento de fibras de 55mm. Foi verificado também que no início do processo de absorção de água (50 primeiras horas) ocorre uma absorção rápida e que a medida que o tempo vai passando esta capacidade de absorção vai diminuindo até entrar em regime de equilíbrio.

Cavalcanti (2006) estudando compósitos poliéster/tecidos tramados vegetal - vidro demonstrou que as propriedades mecânicas de resistência a tração, resistência a flexão, resistência e módulo de elasticidade apresentaram resultados melhores com um aumento do volume de fibras vegetais quando comparados a matriz, contudo quando houve a composição de fibras vegetais com fibras de vidro estas propriedades apresentaram resultados melhores do que quando considera-se apenas as fibras vegetais, mas foi verificado também que aumentando o volume de fibras vegetais ocorre um aumento na absorção de água o que reduz a qualidade do compósito.

Taha et. al.(2007) estudando o efeito do tratamento alcalino (NaOH) em compósitos poliméricos reforçados por fibras de palmeira em compósitos verificaram que a absorção de água aumenta com o aumento do tempo de tratamento e atribuíram este fenômeno ao fato do aumento de grupos hidroxila (OH) devido a retirada de impurezas das fibras o que deixa a hemicelulose e a celulose mais expostas, bem como a quebras das ligações de ponte de hidrogênio entre os grupos de hidroxila da celulose o que resulta numa maior concentração de hidroxilas (OH).

CAPÍTULO IV

Materiais e Métodos

O uso de equações diferenciais para a solução de diversos problemas físicos, tem feito desta ferramenta matemática uma importante saída na predição de vários problemas de engenharia.

Nesta pesquisa será desenvolvido o modelo matemático Fickiano através da técnica de solução analítica para estudar o fenômeno de difusão de água em regime transiente em compósitos de matriz polimérica de poliéster reforçado por fibras da folha do abacaxi.

Tratar-se-á de um problema físico de transporte de massa, onde será determinado o coeficiente de difusão de água, teor de umidade médio adimensional para diversos tempos e a distribuição da umidade dentro do sólido em diversas condições de volume, comprimento e tratamentos das fibras.

Para que seja validado o modelo desenvolvido, necessária será a comparação dos resultados teóricos com resultados práticos. Para tal, serão utilizados os dados obtidos experimentalmente pelo professor/pesquisador Dr. MARCIO ELIEL DE OLIVEIRA ALEXANDRE em seu trabalho de Tese de Doutorado no ano de 2005. Desta forma toda a metodologia experimental apresentada é de propriedade do pesquisador acima citado.

4.1 – Metodologia Experimental

4.1.1 – Materiais

Embora a parte experimental utilizada nesta pesquisa tenha sido realizada por Alexandre (2005), ela será descrita resumidamente para um melhor entendimento da forma como foram obtidos os resultados experimentais, os quais serão utilizados para validar o modelo matemático proposto nesta pesquisa.

4.1.1.1 – Matriz

Os compósitos a partir dos quais os dados experimentais foram obtidos, são constituídos de uma matriz polimérica (resina poliéster insaturada ortoftálica pré-acelerada), de cor clara, rígida, baixa reatividade, baixa viscosidade, a qual foi fornecida por RESANA S/A, com código de identificação RESAPOL 10-116, e como catalisador foi usado o Peróxido Metil Etil Cetona (MEKP) na concentração de 1 % em peso.

4.1.1.2 – Fibras das Folhas do Abacaxi

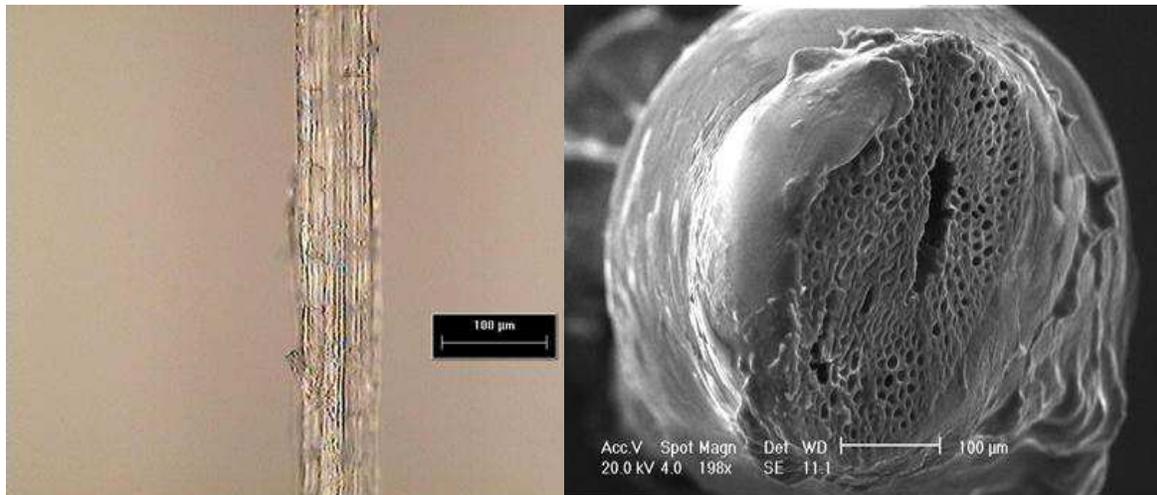
As fibras usadas como reforço para a confecção dos compósitos foram obtidas das folhas de plantas do abacaxi através de Método Manual Mecânico por máquina desfibradora.

Após o desfibramento as fibras eram colocadas para secar ao ar livre por 24 horas (um dia) e penteadas por processo manual, conforme apresenta a figura 4.1.



Figura 4.1 – Fibras da folha do abacaxi desfibradas e penteadas. Fonte: Alexandre (2005).

A Figura 4.2a representa uma foto microscopia (1000x), obtida através de Microscopia Ótica, podendo-se verificar que a fibra do abacaxi apresenta uma superfície áspera e irregular. A Figura 4.2b ilustra uma micrografia obtida pelo método de microscopia Eletrônica de Varredura, onde se pode observar a estrutura multicelular, bem como os lúmenes referentes às fibrilas e a lacuna central.



(a)

(b)

Figura 4.2– a) Microscopia ótica e b) microscopia eletrônica de varredura da fibra da folha do abacaxi. Fonte: (Alexandre, 2005).

4.1.1.3 – Placas Compósitas

As placas do compósito foram produzidas pelo método Hand Lay Up através de molde metálico conforme Figura 4.3, as quais apresentaram quatro camadas de manta intercaladas, pressão de fechamento de 8 toneladas por 4 horas. Depois de desmoldadas, as placas foram colocadas em estufa por um período de 4 horas a uma temperatura de 80°C para acelerar o processo de cura.

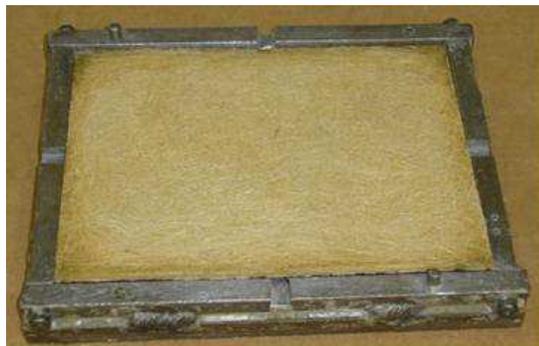


Figura 4.3 – Placa de um compósito de fibra vegetal dentro de um molde metálico após ser prensada. Fonte: (Nóbrega, 2007).

4.1.1.4 – Tratamentos das fibras para formação dos compósitos.

Foram realizados nas fibras das folhas do abacaxi, as quais seriam utilizadas para formarem algumas mantas que serviriam de reforço para os compósitos poliméricos, um tratamento de plasma a frio e tratamento com uma solução de hidróxido de sódio a 10%, objetivando analisar-se a ocorrência de melhoria nas propriedades mecânicas dos compósitos.

4.1.1.4.1 – Tratamento Alcalino.

O tratamento com a solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10% era realizado em mechas, contendo cinquenta fibras cada mecha, as quais eram colocadas dentro de um recipiente contendo a solução e deixava-se por um período de 24 horas (um dia). Logo após o período de imersão na solução de NaOH as fibras eram lavadas em água e secas ao ar livre.

4.1.1.4.2 – Tratamento Plasma à Frio.

O tratamento de plasma a frio foi realizado diretamente nas mantas das fibras das folhas do abacaxi usadas como reforço para os compósitos poliméricos. Para este tratamento o processo escolhido foi o jateamento a plasma de catodo oco com uma pressão de 1,35 mbar, tensão de 375 volts e corrente de 0,33 mA e gases N₂, H₂ e O₂.

4.1.1.5 – Corpos de prova para testes de absorção de água

Os corpos de prova usados para os ensaios de absorção de água foram obtidos a partir das placas do compósito reforçado por fibras de abacaxi e apresentavam as dimensões: 20 x 20 x 3 mm (Figura 4.4) como determina a norma ASTM D570 – 81. Os corpos de prova tiveram suas bordas seladas por resina para evitar o contato direto da água com as fibras e assim minimizar a absorção por capilaridade.

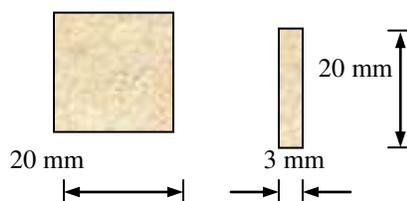


Figura 4.4 – Dimensões dos corpos de prova usados nos ensaios de absorção de água conforme norma ASTM D570-81. Fonte:(Alexandre, 2005).

4.1.1.6– Ensaio de absorção de água: Procedimento experimental.

Os testes de absorção de água foram realizados tomando por base a norma técnica ASTM D 570 – 81.

Antes de serem colocados num recipiente com água, os corpos de prova foram postos em uma estufa com circulação e renovação de ar da marca TECNAL TE 394/1 a uma temperatura de 105°C por um período de 24 horas. Com isto, garantia-se a retirada de toda a umidade dos corpos de prova. Ao sair das estufas os corpos de prova de sorção eram colocados em um dissecador para posterior pesagem. Para a pesagem foi utilizada uma balança de precisão AND HR – 200 com precisão de $\pm 0,1$ mg. Depois de retirado do dissecador e pesados, os corpos de prova foram imersos num recipiente plástico com água destilada a temperatura ambiente conforme ilustrado na Figura 4.5.

Nos testes de absorção de água foram utilizados quatro corpos de prova para cada condição experimental. No primeiro dia de absorção foram realizadas medidas de massa a cada meia hora para as primeiras três horas, depois a leitura de absorção foi realizada de hora em hora até a oitava hora. Do segundo dia em diante foram feitas medidas a cada 24 horas pelo período de 41 dias (1008 horas) totalizando, assim, em 53 medidas de massa.



Figura 4.5– Equipamentos utilizados para o ensaio de sorção de água. Fonte:(Alexandre, 2005).

Depois de retirados do recipiente, onde estavam imersos pelo tempo pré- determinado, os corpos de prova eram secos por papel absorvente e pesados para que fosse calculado o teor de absorção de água em base seca expressa por:

$$\bar{M}(\%) = \left(\frac{P_u - P_s}{P_s} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Onde, P_u é a massa do material úmido e P_s é a massa do material seco.

4.2 – Metodologia Teórica

4.2.1 – Modelagem Matemática.

Os compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras naturais (lignocelulósicas) têm sido bastante difundidos como elementos de uso em diversas áreas.

Contudo, por serem hidrofílicas, as fibras naturais apresentam facilidade de absorção de umidade e esta absorção se dá devido ao aumento da seção transversal das fibras, gerando tensões internas. Estas tensões, por sua vez, facilitam o aparecimento de trincas, fraturas e deformações, comprometendo as propriedades mecânicas do compósito.

Desta forma, sendo possível prever o fenômeno de difusão de água ao longo do tempo nestes compósitos será de grande valia para o uso dos mesmos.

O uso de modelos matemáticos na predição de diversos problemas físicos tem feito desta ferramenta matemática uma importante alternativa para Cientistas e Engenheiros tomarem decisões acerca destes problemas. Analisando-se por este lado, o estudo analítico da solução da equação diferencial que representa o fenômeno físico de difusão de massa no estado transiente em compósitos de matriz polimérica reforçado por fibras da folha de abacaxi é muito importante, pois pode demonstrar o comportamento da umidade no interior de tais compósitos.

O fenômeno físico de difusão de massa (umidade) pode ser representado pela segunda lei de Fick. Para a modelagem matemática, considere o problema de difusão de uma variável $\phi(x, y, z, t)$ em um paralelepípedo sólido de dimensões $2R_1 \times 2R_2 \times 2R_3$ conforme figura 4.6.

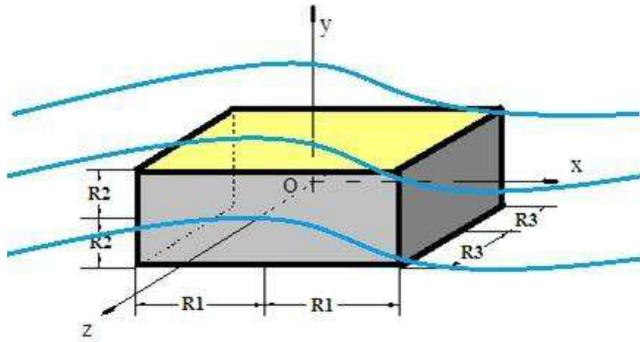


Figura 4.6—Configuração geométrica do problema físico

A equação geral do transporte de uma variável genérica ϕ no interior de um sólido tridimensional pode ser escrita por:

$$\frac{\partial(\lambda\phi)}{\partial t} = \nabla \cdot (\Gamma\phi\nabla\phi) + S \quad (4.2)$$

em que λ e $\Gamma\phi$ são parâmetros do processo, S é um termo fonte que depende de reações internas, ϕ é uma variável dependente, t é o tempo.

Reescrevendo a Equação (4.2) em coordenadas cartesianas, obtemos que:

$$\frac{\partial(\lambda\phi)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma\phi \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma\phi \frac{\partial\phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma\phi \frac{\partial\phi}{\partial z} \right) + S \quad (4.3)$$

onde x, y, z são as coordenadas cartesianas de posição.

Para o estudo de difusão de água, pode-se reescrever a Equação (4.3) fazendo as seguintes considerações: $\Gamma\phi = D$ (coeficiente de difusão), $\phi = M$ (teor de umidade), $\lambda = 1$ e $S = 0$ (não há geração interna de massa) chega-se a:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial M}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial M}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial M}{\partial z} \right) \quad (4.4)$$

Para a obtenção da solução analítica da Equação (4.4) (equação geral do transporte), considerando a difusão de água em um compósito polimérico reforçado com fibras naturais das folhas do abacaxi em geometria de um paralelepípedo devem-se considerar as seguintes hipóteses:

- a) O sólido é considerado homogêneo e isotrópico, ou seja, não apresenta variação das propriedades físicas em nenhuma direção.
- b) O sólido é considerado simétrico em relação ao seu centro.
- c) O processo de absorção de água é transiente.
- d) Não há variação de volume do sólido durante o processo de difusão.
- e) A capilaridade é considerada desprezível.
- f) O único mecanismo de transporte de água dentro do sólido é o de difusão.
- g) O sólido é considerado completamente seco no início do processo.
- h) Não ocorre geração interna de massa.
- i) O coeficiente de difusão é considerado constante durante o processo de difusão na posição.
- j) Existe condição de convecção com o meio exterior na superfície do sólido.

A partir dessas hipóteses consideradas e observando-se a forma como a equação (4.4) é expressa, serão necessárias pelo menos seis condições de contorno na posição e uma no tempo para que se possa solucionar a mesma. Devido a hipótese de simetria, pode-se considerar apenas 1/8 do volume em termos de dimensões para representar-se o problema de difusão em sólido com geometria de um paralelepípedo, conforme a Figura 4.7.

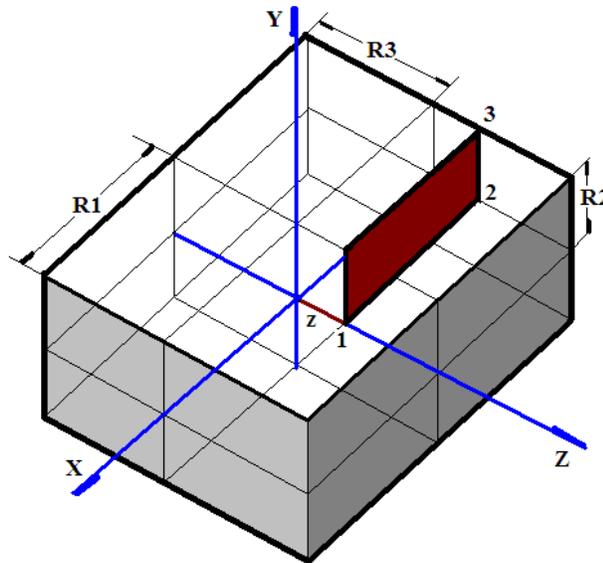


Figura 4.7– Geometria considerada para o compósito, com destaque para o plano vertical xy, em uma posição z onde a distribuição de umidade será analisada.

Aceitando-se as hipóteses acima e observando-se a Figura 4.7 temos como condição inicial e condições de contorno para solução do problema proposto o que se segue:

- Condição Inicial.

Para $t = 0$, tem-se:

$$M(x, y, z, 0) = M_0 \quad (4.5)$$

em que M_0 é o teor de umidade inicial.

- Condição de simetria

Devido à hipótese de isotropia, onde as propriedades físicas são iguais em todas as direções:

Em $x = 0$, tem-se:

$$-D \frac{\partial M(0, y, z, t)}{\partial x} = 0 \quad (4.6a)$$

Em $y = 0$, obtém-se:

$$-D \frac{\partial M(x, 0, z, t)}{\partial y} = 0 \quad (4.6b)$$

Em $z = 0$, tem-se:

$$-D \frac{\partial M(x, y, 0, t)}{\partial z} = 0 \quad (4.6c)$$

Sendo D o coeficiente de difusão de massa constante e não nulo, isto é $D \neq 0$, pode-se reescrever as Equações (4.6a) a (4.6c) como:

$$\frac{\partial M(0, y, z, t)}{\partial x} = \frac{\partial M(x, 0, z, t)}{\partial y} = \frac{\partial M(x, y, 0, t)}{\partial z} = 0 \quad (4.7)$$

Para o estudo em análise é considerada a condição de contorno de superfície de terceira espécie, ou seja, condição convectiva. Desta forma, pode-se escrever:

- Para a direção x em $x = R_1$:

$$-D \frac{\partial M(R_1, y, z, t)}{\partial x} = h[M(R_1, y, z, t) - M_e] \quad (4.8)$$

- Para a direção y em $y = R_2$:

$$-D \frac{\partial M(x, R_2, z, t)}{\partial y} = h[M(x, R_2, z, t) - M_e] \quad (4.9)$$

- Para a direção z em $z = R_3$:

$$-D \frac{\partial M(x, y, R_3, t)}{\partial z} = h[M(x, y, R_3, t) - M_e] \quad (4.10)$$

em que h é o coeficiente de transferência de massa convectivo, $M(x, y, z, t)$ representa o teor de umidade nas posições x, y e z num tempo t , M_e é o teor de umidade de equilíbrio e R_1, R_2 e R_3 são as dimensões do sólido nas direções x, y e z , respectivamente

Em um sólido paralelepípedo homogêneo, com teor de umidade inicial M_0 dado pela Equação (4.5) e condições de contorno definidas de acordo com as Equações (4.7), (4.8), (4.9) e (4.10), a solução analítica da Equação (4.4) poderá ser obtida através da superposição de problemas unidimensionais em coordenadas cartesianas de uma placa infinita, cuja interseção dos planos xy , xz e yz forma um paralelepípedo. Desta forma, para um problema em uma única direção e transiente será apresentada, a seguir, a solução da equação que rege tal condição, utilizando para isto a técnica de separação de variáveis.

Para uma placa plana infinita na direção do eixo x , a Equação (4.4) poderá ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} \quad (4.11)$$

onde $M(x, t)$ representa o teor de umidade na posição x num tempo t , e D é o coeficiente de difusão de massa.

Desta forma, as Equações (4.5), (4.6) que representam as condições inicial e de contorno, poderão ser escritas:

- Para a direção x em $x = 0$:

$$\frac{\partial M(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (4.12)$$

- Para a direção x em $x = R_1$:

$$-D \frac{\partial M(x, t)}{\partial x} = h[M(x, t) - M_e] \quad (4.13)$$

em que h é o coeficiente de transferência de massa convectivo, M_e é o teor de umidade de equilíbrio e R_1 é a dimensão do sólido na direção x .

- Para $t = 0$:

$$M(x, 0) = M_0 \quad (4.14)$$

Para facilitar a solução da Equação (4.11), faça $\Psi(x, t) = M(x, t) - M_e$. Assim pode-se escrever:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \quad (4.15)$$

onde D é o coeficiente de difusão de massa.

Deste modo as condições de contorno definida pelas Equações (4.7) e (4.8) podem ser reescritas da seguinte forma:

- Para a direção x em $x = 0$:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0 \quad (4.16)$$

- Para a direção x em $x = R_1$:

$$-D \frac{\partial \Psi}{\partial t} = h\Psi \quad (4.17)$$

h é o coeficiente de transferência de massa convectiva.

Desta forma a condição inicial dada pela Equação (4.14) fica da seguinte forma:

$$\Psi(x, 0) = \Psi_0 \quad (4.18)$$

onde $\Psi_0 = M_0 - M_e$, sendo M_0 o teor de umidade inicial e M_e o teor de equilíbrio.

Observa-se que Ψ é uma função de x e t , logo, pode-se escrever a solução da Equação (4.15) como o produto de duas funções de uma única variável:

$$\Psi(x, t) = \Psi_1(x) \cdot \Psi_2(t) \quad (4.19)$$

Derivando-se a Equação (4.19) uma vez em relação a t ter-se-á:

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \Psi_1 \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} \quad (4.20)$$

E derivando-se a Equação (4.19) duas vezes em relação a x tem-se:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = \Psi_2 \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x^2} \quad (4.21)$$

Substituindo as Equações (4.20) e (4.21) na Equação (4.15), obtém-se:

$$\Psi_1 \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = D \Psi_2 \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x^2} \quad (4.22)$$

Separando-se as variáveis da Equação (4.22) pode-se reescrever da seguinte forma:

$$\frac{1}{D \Psi_2} \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = \frac{1}{\Psi_1} \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x^2} \quad (4.23)$$

Fazendo a Equação (4.23) igual a uma constante ($-\beta^2$) e reorganizando os termos ter-se-á como resultado, duas equações diferenciais ordinárias como segue:

$$\frac{d^2 \Psi_1}{dx^2} + \beta^2 \Psi_1 = 0 \quad (4.24)$$

$$\frac{d\Psi_2}{dt} + \beta^2 D \Psi_2 = 0 \quad (4.25)$$

Resolvendo a Equação (4.24) tem-se:

$$\Psi_2 = C_1 e^{-\beta^2 D t} \quad (4.26)$$

Resolvendo-se a EDO representada pela equação (4.25) ter-se-á:

$$\Psi_1 = C_2 \cos(\beta x) + C_3 \sin(\beta x) \quad (4.27)$$

Substituindo-se as equações (4.26) e (4.27) na Equação (4.19) obtém-se:

$$\Psi(x, t) = [C_2 \cos(\beta x) + C_3 \sin(\beta x)] \cdot C_1 e^{-\beta^2 D t} \quad (4.28)$$

em que C_1 , C_2 e C_3 são as constantes do modelo matemático geral.

Para encontrar-se os valores das constantes C_1, C_2, C_3 deve-se aplicar as condições iniciais e de contorno. Assim, aplicando-se a condição de contorno dada pela Equação (4.16) na Equação (4.28) tem-se que:

$$\frac{d\Psi(x, t)}{dx} = [-C_2\beta \operatorname{sen}(\beta x) + C_3\beta \operatorname{cos}(\beta x)]. C_1 e^{-\beta^2 Dt} = 0 \quad (4.29)$$

Considerando $x = 0$, obtém-se:

$$\frac{d\Psi(0, t)}{dx} = [-C_2\beta \operatorname{sen}(0) + C_3\beta \operatorname{cos}(0)]. C_1 e^{-\beta^2 Dt} = 0 \quad (4.30)$$

$$\frac{d\Psi(0, t)}{dx} = C_3\beta C_1 e^{-\beta^2 Dt} = 0 \quad (4.31)$$

Desde que $C_1 \neq 0$ e $\beta \neq 0$ na Equação (4.31), temos que $C_3 = 0$. Substituindo-se C_3 na equação (4.28) resulta em:

$$\Psi(x, t) = [C_2 \cdot \operatorname{cos}(\beta x) + 0 \cdot \operatorname{sen}(\beta x)]. C_1 e^{-\beta^2 Dt} \quad (4.32)$$

De tal forma que:

$$\Psi(x, t) = C_2 \cdot \operatorname{cos}(\beta x) \cdot C_1 e^{-\beta^2 Dt} \quad (4.33)$$

Fazendo $C_1 \cdot C_2 = C_4$ a Equação (4.33) toma a forma de:

$$\Psi(x, t) = C_4 \operatorname{cos}(\beta x) e^{-\beta^2 Dt} \quad (4.34)$$

Aplicando-se a condição de contorno da superfície definida pela Equação (4.17) na Equação (4.34) chega-se ao seguinte resultado:

$$D(-C_4 \operatorname{sen}(\beta R_1) e^{-\beta^2 Dt}) + h \cdot C_4 \operatorname{cos}(\beta R_1) e^{-\beta^2 Dt} = 0 \quad (4.35)$$

Ou seja:

$$h \operatorname{cos}(\beta R_1) = D\beta \operatorname{sen}(\beta R_1) \quad (4.36)$$

Dividindo ambos os membros da Equação (4.36) por $h \sin(\beta R_1)$ chega-se a:

$$\frac{\cos(\beta R_1)}{\sin(\beta R_1)} = \frac{D\beta}{h} \Rightarrow \cot(\beta R_1) = \frac{D\beta}{h} \quad (4.37)$$

Multiplicando e dividindo o lado direito da Equação (4.36) por R_1 (semi-espessura da placa) tem-se:

$$\cot(\beta R_1) = \frac{D\beta R_1}{h R_1} \quad (4.38)$$

Definindo o número deBiot para a difusão de massa por: $B_i = \frac{hL}{D}$, onde $L = R_1$ e fazendo $\beta R_1 = \gamma$ a Equação (4.38) resulta em:

$$\cot(\gamma) = \frac{\gamma}{B_i} \quad (4.39)$$

A equação (4.39) é transcendental e definirá os valores de γ , os quais são suas raízes (autovalores). Desta forma, ter-se-á várias soluções para a equação (4.33). Pelo teorema da unicidade de solução, a solução geral da equação (4.15) é uma combinação linear de soluções, e a equação(4.34) será escrita como segue:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos\left(\gamma_n \frac{x}{R_1}\right) e^{-\gamma_n^2 \left(\frac{Dt}{R_1^2}\right)} \quad (4.40)$$

Aplicando a condição inicial definida pela Equação (4.18) na Equação (4.40),obtem-se:

$$\Psi_0 = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos\left(\gamma_n \frac{x}{R_1}\right) \quad (4.41)$$

Na equação (4.41), os valores de γ_n são as raízes da equação transcendental dada pela Equação (4.38) e para calcular-se os valores de C_n deve-se aplicar o princípio da ortogonalidade das funções trigonométricas multiplicando-se ambos os lados da equação (4.41) por $\cos\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right)$ e integrar-se em x variando-o de 0 até R_1 . Daí tem-se que:

$$\int_0^{R_1} \Psi_0 \cos\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) dx = \int_0^{R_1} \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos\left(\gamma_n \frac{x}{R_1}\right) \cos\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) dx \quad (4.42)$$

Devido ao princípio da ortogonalidade das funções trigonométricas a integral do lado direito da equação (4.42) é diferente de zero desde que $\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) = \left(\gamma_n \frac{x}{R_1}\right)$, daí resultando em:

$$\int_0^{R_1} \Psi_0 \cos\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) dx = \int_0^{R_1} C_n \cos^2\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) dx \quad (4.43)$$

Como C_n independe de x , pode-se escrever a Equação (4.43) da seguinte maneira:

$$C_n \int_0^{R_1} \cos^2\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) dx = \int_0^{R_1} \Psi_0 \cos\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) dx \quad (4.44)$$

Os coeficiente C_n são obtidos por:

$$C_n = \frac{\int_0^{R_1} \Psi_0 \cos\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) dx}{\int_0^{R_1} \cos^2\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) dx} \quad (4.45)$$

A solução da Equação (4.45) nos leva a:

$$C_n = \frac{2\Psi_0 \operatorname{sen}(\gamma_m)}{\cos(\gamma_m) \cdot \operatorname{sen}(\gamma_m) + (\gamma_m)} \quad (4.46)$$

Reorganizando a Equação (4.46) conforme a Equação (4.38) tem-se:

$$C_n = \frac{2\Psi_0 \operatorname{sen}(\gamma_m) B_i}{\gamma_m (\operatorname{sen}^2(\gamma_m) + B_i)} \quad (4.47)$$

Substituindo-se o valor de C_n calculado pela Equação (4.47) na Equação (4.40) obtém-se:

$$\Psi(x, t) = 2\Psi_0 \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\operatorname{sen}(\gamma_m) B_i}{\gamma_m (\operatorname{sen}^2(\gamma_m) + B_i)} \right) \cos\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) e^{-\gamma_m^2 \left(\frac{Dt}{R_1^2}\right)} \quad (4.48)$$

Tomando $\frac{\Psi(x, t)}{\Psi_0} = M^*$ a equação (4.48) será reescrita na forma:

$$M^*(x, t) = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\text{sen}(\gamma_m) B_i}{\gamma_m (\text{sen}^2(\gamma_m) + B_i)} \right) \cos\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) e^{-\gamma_m^2 \left(\frac{Dt}{R_1^2}\right)} \quad (4.49)$$

em que R_1 é a semi-espessura da placa, B_i é o número de Biot mássico, D é o coeficiente de difusão de massa no meio, x e t são as variáveis independentes espaciais e temporais, respectivamente. Os valores de γ_m são obtidos pela Equação (4.39) utilizando o Software Mathematica.

Para o estudo da absorção com a condição de contorno de primeiro tipo, ou seja, o coeficiente de transferência de massa convectivo tende para infinito ($h \rightarrow \infty$), logo o valor do número de Biot mássico tenderá também para o infinito ($B_i \rightarrow \infty$) e aplicando-se esta condição na Equação (4.46), a Equação (4.49) se reduz a:

$$M^*(x, t) = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\text{sen}(\gamma_m)}{\gamma_m} \right) \cos\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) e^{-\gamma_m^2 \left(\frac{Dt}{R_1^2}\right)} \quad (4.50)$$

Onde R_1 é a semi-espessura da placa, B_i é o número de Biot mássico, D é o coeficiente de difusão de massa no meio, x e t são as variáveis independentes espaciais e temporais., respectivamente. Os valores de γ_m são obtidos pela Equação (4.39) utilizando o *Software Mathematica*.

Realizando-se o mesmo procedimento para as direções y e z , e multiplicando-se as soluções; obtém-se a solução da Equação (4.4). Considerando-se D constante, o resultado tem a seguinte forma:

$$M^*(x, y, z, t) = 8 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} A_m A_n A_k \cos\left(\gamma_m \frac{x}{R_1}\right) \cos\left(\gamma_n \frac{y}{R_2}\right) \cos\left(\gamma_k \frac{z}{R_3}\right) e^{-\left[\left(\frac{\gamma_m}{R_1}\right)^2 + \left(\frac{\gamma_n}{R_2}\right)^2 + \left(\frac{\gamma_k}{R_3}\right)^2\right] Dt} \quad (4.51)$$

em que os coeficiente A_m, A_n, A_k são expressos em:

$$A_\alpha = \frac{\text{sen}(\gamma_\alpha) B_i}{\gamma_\alpha \text{sen}^2(\gamma_\alpha) + B_i} \quad (4.52)$$

em que $\alpha = m, n$ e k . E R_1, R_2 e R_3 são as semi-espessuras da placa, D é o coeficiente de difusão de massa do meio. Os valores de γ_m, γ_n e γ_k são obtidos pela Equação (4.39) utilizando o Software Mathematica.

Assim, reescrevendo a Equação (4.52) a partir das Equações (4.39) e (4.46) para o estudo da absorção com o coeficiente de massa convectivo tendendo para infinito ($h \rightarrow \infty$) o valor de Biot também tenderá para o infinito ($B_i \rightarrow \infty$). Desta forma, temos que:

$$A_\alpha = \frac{\text{sen}(\gamma_\alpha)}{\gamma_\alpha} \quad (4.53)$$

A equação (4.51) possibilita a determinação do teor de umidade adimensional no interior do material em qualquer instante de tempo durante o processo de absorção de água, para o cálculo do teor de umidade média adimensional utiliza-se:

$$\bar{M}^*(t) = \frac{1}{V} \int M^*(x, y, z, t) dv \quad (4.54)$$

O resultado da equação (4.54) será:

$$\bar{M}^* = 8 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{B_i^2}{\gamma_m^2 [B_i^2 + B_i + \gamma_m^2]} \right] \left[\frac{B_i^2}{\gamma_n^2 [B_i^2 + B_i + \gamma_n^2]} \right] \left[\frac{B_i^2}{\gamma_k^2 [B_i^2 + B_i + \gamma_k^2]} \right] e^{-\left[\left(\frac{\gamma_m}{R_1}\right)^2 + \left(\frac{\gamma_n}{R_2}\right)^2 + \left(\frac{\gamma_k}{R_3}\right)^2\right]Dt}$$

Para o caso de $B_i \rightarrow \infty$ tem-se que:

$$\bar{M}^* = 8 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\text{sen}^2(\gamma_m)}{\gamma_m} \frac{\text{sen}^2(\gamma_n)}{\gamma_n} \frac{\text{sen}^2(\gamma_k)}{\gamma_k} e^{-\left[\left(\frac{\gamma_m}{R_1}\right)^2 + \left(\frac{\gamma_n}{R_2}\right)^2 + \left(\frac{\gamma_k}{R_3}\right)^2\right]Dt} \quad (4.55)$$

em que R_1, R_2 e R_3 são as semi-espessuras da placa, D é o coeficiente de difusão de massa do meio. Os valores de γ_m, γ_n e γ_k são obtidos pela Equação (4.39) utilizando o Software Mathematica.

Os valores de umidade a qualquer tempo e umidade média em tempos pré-determinados conforme as equações 4.51 e 4.55 foram obtidas com uma condição de parada em 10^{-5} com a equação convergindo a partir das trinta primeiras raízes.

4.2.2 – Código Computacional.

Para obtenção dos resultados do teor de umidade médio (equação 4.55) e do teor de umidade em qualquer instante no interior do material (equação 4.50) ao longo do processo de absorção de água, foi desenvolvido um código computacional no ambiente do Software Mathematica (Anexo 1). Para que os valores de teor de umidade médio e teor de umidade transiente fossem obtidos através do código computacional, era necessário atribuir-se valores de coeficiente de difusão, número de Biot, coeficiente convectivo de transferência de massa, dimensões do compósito e as raízes da equação transcendental (equação 4.36) para cada caso estudado. A Figura 4.8 apresenta diagrama representando o funcionamento do código computacional

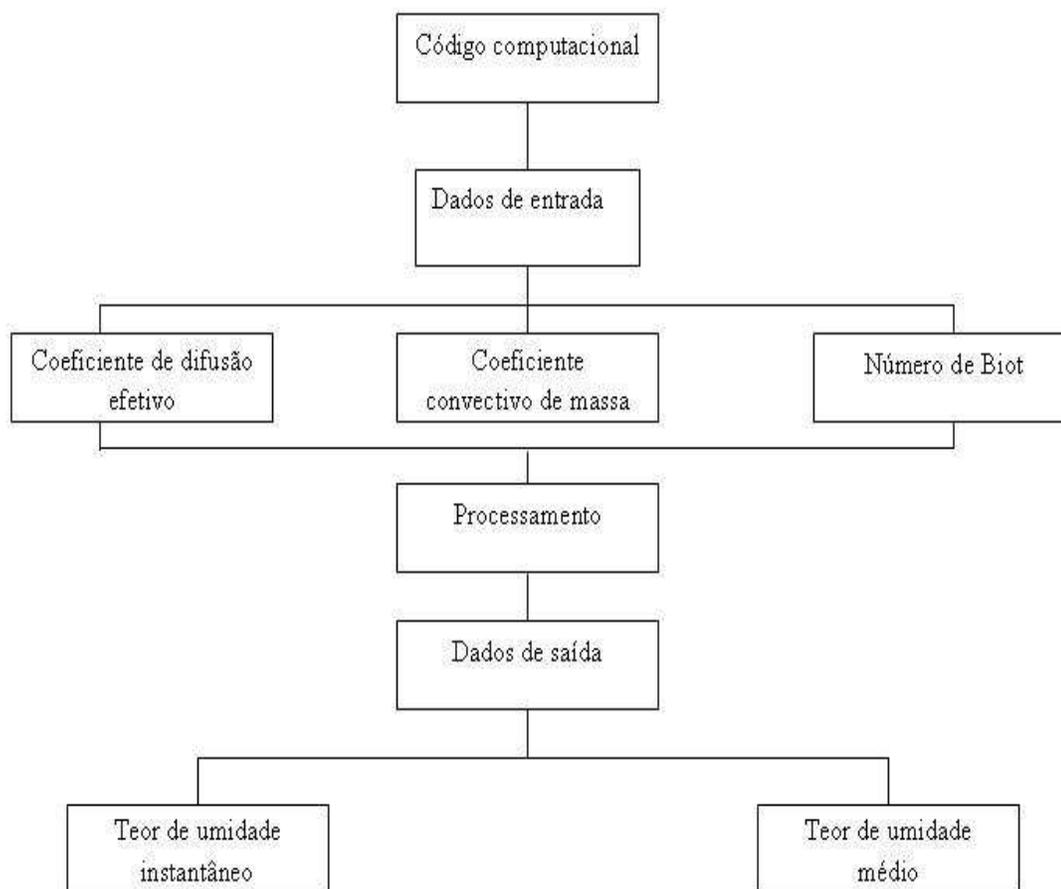


Figura 4.8 – Fluxograma demonstrando como são obtidos os valores do teor de umidade médio e teor de umidade em qualquer instante. Fonte: (Autor).

4.2.3 – Determinação do Coeficiente de Difusão de Massa Analítico.

Através do código computacional desenvolvido, era atribuído um valor inicial para o coeficiente de difusão de massa (D_0), valor este baseado em pesquisas prévias na área de compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras lignocelulósicas de diversos autores: Jayamol et.al. (1997), Devi et.al.(2004), Nóbrega (2007), Cavalcanti et. al.(2010), conforme pode ser visto na tabela 4.1. Com o valor de D_0 , e considerando-se condição de contorno de equilíbrio ($B_i = \infty$ e $h = \infty$) obteve-se os valores do teor de umidade médio adimensional \bar{M}^* analítico, os quais com o auxílio de uma planilha Excel eram comparados aos valores do teor de umidade médio experimental, buscando-se minimizar a soma dos desvios quadráticos entre os valores experimentais e teóricos através do estimador dos erros mínimos quadráticos (ERMQ). Desta forma, quando era obtido o menor valor do erro entre os teores de umidade médios comparados, considerava-se então tal valor de D_0 como o valor efetivo do coeficiente de difusão de massa para cada condição analisada.

Tabela 4.1 – Valores de coeficientes de difusão estimados (D) reportados na literatura.

Referência	Compósitos	Dimensões (mm)	Geometria	$D_0 \times 10^{12} (m^2/s)$	Temp. (°C)
Jayamol et. al. (1997)	Poliétileno de baixa densidade/Fibra da folha de abacaxi.	20,0 x 2,5	Disco	2,13	25
Devi et. al. (2004)	Poliéster/Fibra da folha de abacaxi.	75,0 x 25,0 x 3,0	Retangular	2,30	25
Nóbrega (2007)	Poliéster/Fibra de caroá	20,0 x 20,0 x 3,0	Retangular	2,20	25
Cavalcanti (2010).	Poliéster/Fibra de Juta	20,0 x 20,0 x 2,3	Retangular	1,80	25

A Figura 4.9 apresenta um fluxograma do modo como estes valores foram obtidos.

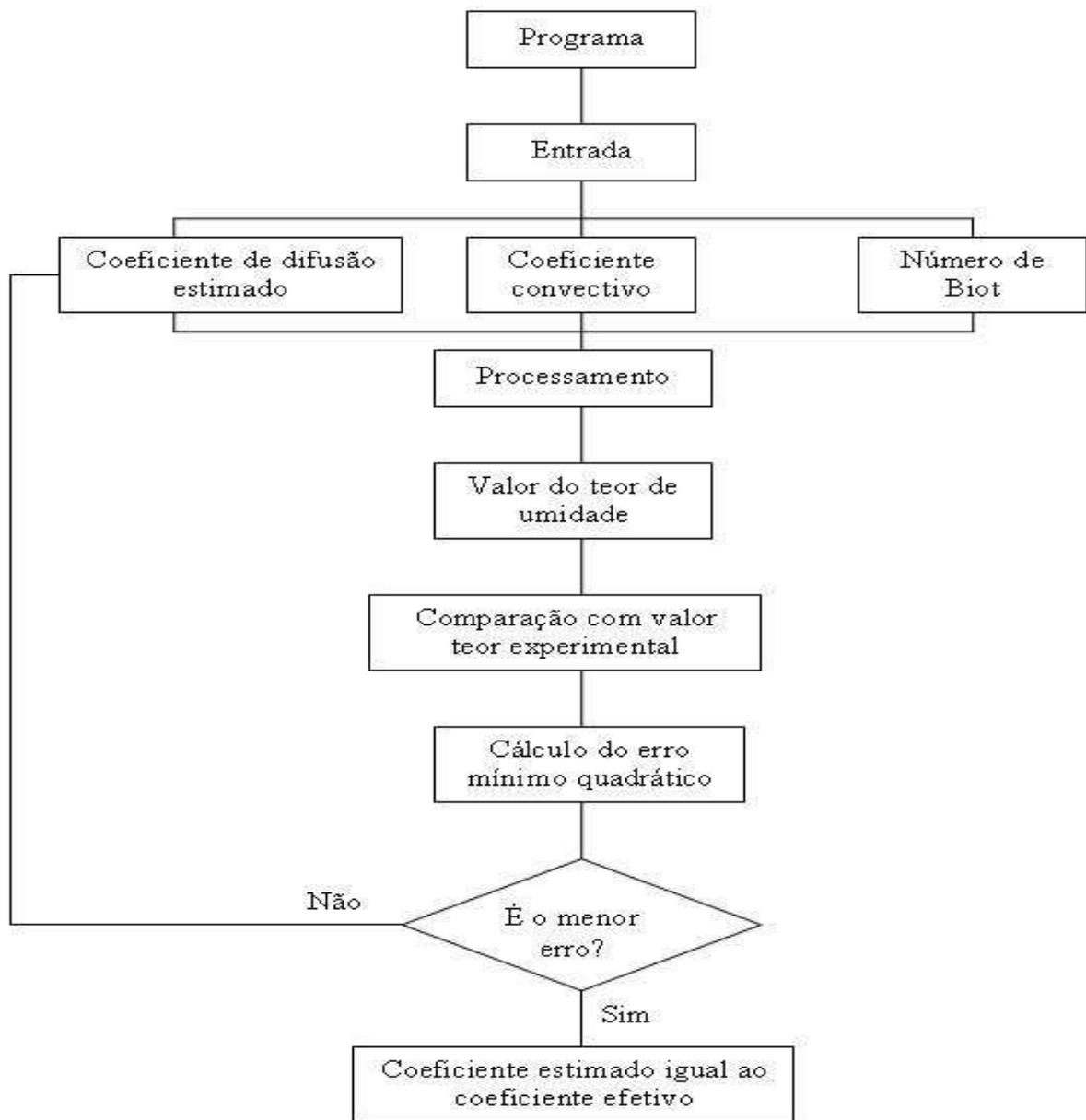


Figura 4.9 – Fluxograma demonstrando como são obtidos os valores dos coeficientes de difusão de massa efetivos. Fonte: (Autor).

Os valores dos erros mínimos quadráticos e a variância foram calculados conforme as Equações (4.56) e (4.57), segundo Cavalcanti (2006) e Nóbrega (2007).

$$ERMQ = \sum_{i=1}^n \left(\bar{M}_{i,Analit}^* - \bar{M}_{i,Exp}^* \right)^2 \quad (4.56)$$

$$S^2 = \frac{ERMQ}{(n-1)} \quad (4.57)$$

Onde n é o número de pontos experimentais.

O modo proposto (Equações 4.56 e 4.57) para se calcular os valores efetivos dos coeficientes de difusão mostrou sua eficácia, devido ao bom ajuste matemático entre os dados experimentais e analíticos do teor de água no material. Para que pudesse relacionar os valores do coeficiente de difusão de massa como função do volume de fibras, comprimento das fibras e tempo de tratamento em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10%, foi proposto modelo alternativo para tal fim, aplicado para as condições trabalhadas nesta pesquisa.

Os coeficientes do equacionamento proposto foram determinados através do software Statística, onde se procurou uma melhor função que se adequasse aos valores obtidos. Dentre as funções pesquisadas a mais adequada para relacionar o coeficiente de difusão com as condições citadas foi a função polinomial que apresentou um excelente ajuste matemático.

Para a relação entre o coeficiente de difusão e o volume de fibras propôs-se:

$$D = a_1 V_f^3 + a_2 V_f^2 + a_3 V_f + a_4 \quad (4.58)$$

Na equação (4.58), D representa o coeficiente de difusão de massa, a_i são os coeficientes determinados pelo software Statística (tabela 5.3) e V_f é o volume de fibras.

Utilizando-se do mesmo procedimento foi proposto equações para o coeficiente de difusão de massa (D) em função do comprimento das fibras e tempos de tratamento em solução de NaOH a 10%, equações (4.59) e (4.60), como segue:

$$D = a_1 L_f^3 + a_2 L_f^2 + a_3 L_f + a_4 \quad (4.59)$$

$$D = a_1 T_t^2 + a_2 T_t + a_3 \quad (4.60)$$

Nas equações (4.59) e (4.60), D representa o coeficiente de difusão de massa, a_i são os coeficientes determinados pelo software Statística (tabela 5.3) e L_f e T_t são o comprimento das fibras e o tempo de tratamento em uma solução a 10% de NaOH, respectivamente. Através dos valores do coeficiente de correlação e a variância apresentados na Tabela 4.2, verificou-se um excelente ajuste matemático para os valores de coeficientes de difusão de massa calculados pelas Equações (4.58), (4.59) e (4.60).

Tabela 4.2 – Valores estimados dos coeficientes das equações (4.58), (4.59) e (4.60).

Condições	Coeficientes					
	a1	a2	a3	a4	R ²	S ²
Volume de Fibras	0,000200	-0,014200	0,332000	-1,400000	1,000000	1,000000
Comprimento de Fibras	-0,000002	-0,000125	0,031188	0,828750	1,000000	1,000000
Tempo de Tratamento (NaOH 10%)	-0,000020	0,003251	1,053578	-----	1,000000	1,000000

Tendo em vista a dependência do coeficiente de difusão de massa em função do comprimento das fibras, volume de fibras e tempo de tratamento das fibras em solução a 10% de hidróxido de sódio (NaOH), ou seja, $D = D(V_f, L_f, T_t)$, propôs-se uma equação geral envolvendo os três fatores, como segue:

$$D = a_1 V_f^4 + a_2 L_f^3 + a_3 T_t^3 + a_4 V_f^3 + a_5 L_f^2 + a_6 T_t^2 + a_7 V_f^2 + a_8 L_f + a_9 T_t + a_{10} V_f + a_{11} \quad (4.61)$$

Os coeficientes da equação (4.61) foram obtidos do mesmo modo que os das equações (4.58), (4.59) e (4.60), ou seja, utilizando-se o software Statistica a partir de uma análise não linear usando o método Quasi-Newton, aplicando-se um número de 500 (quinhentas) iterações e critério de convergência 10^{-5} . Pode-se observar através da Tabela 4.3 que os valores do coeficiente de difusão de massa calculados a partir da equação (4.60) apresentam um bom ajuste matemático como pode ser visto através dos valores do coeficiente de correlação e variância na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores estudados dos coeficientes da equação (4.61).

Coeficientes						R ²	S ²
a ₁	- 0,009491	a ₅	0,002050	a ₉	- 0,199044	0,937726	0,879339
a ₂	- 0,000018	a ₆	0,009681	a ₁₀	597,9811		
a ₃	- 0,00080	a ₇	- 34,4909	a ₁₁	- 3415,84		
a ₄	0,996575	a ₈	- 0,059938				

A Tabela 4.4 apresenta um resumo de todos os casos estudados que foram utilizados para validar os resultados do teor de umidade e coeficiente de difusão obtida teoricamente através do modelo matemático proposto na Seção 4.2.1 da página 64. Na referida tabela pode-se verificar que para os casos de variação de volume manteve-se o comprimento constante de 35 mm e para a

análise da variação do comprimento foi considerado um volume de fibra contate de 30%, tal consideração foi devido que para os compósitos poliméricos com matriz poliéster e reforçados por fibras das folhas de abacaxi os melhores valores de propriedades mecânicas foram obtidos para a condição de volume de fibras 30 % e comprimento de fibras 35 mm.

Tabela 4.4 – Dados experimentais dos compósitos reforçados por fibras da folha do abacaxi estudados nesta pesquisa.

Casos	Resina	Compósitos (20 x 20 x 3 mm)					Tempo (hs)
		Fibras da Folha do Abacaxi					
		V _f (%)	L _f (mm)	M _o (kg/kg) (base seca)	M _e (kg/kg) (base seca)	Tratamento Químico	
01	Poliéster	15	35	0,0	7,138139	Sem Trat.	1008
02	Poliéster	20	35	0,0	8,705000	Sem Trat.	1008
03	Poliéster	30	35	0,0	10,029820	Sem Trat.	1008
04	Poliéster	40	35	0,0	12,525790	Sem Trat.	1008
05	Poliéster	30	15	0,0	12,610640	Sem Trat.	1008
06	Poliéster	30	35	0,0	15,453900	Sem Trat.	1008
07	Poliéster	30	55	0,0	16,443050	Sem Trat.	1008
08	Poliéster	30	75	0,0	17,148920	Sem Trat.	1008
09	Poliéster	30	35	0,0	13,301840	NaOH – 2hs	1008
10	Poliéster	30	35	0,0	12,343720	NaOH – 24hs	1008
11	Poliéster	30	35	0,0	11,172870	NaOH – 96hs	1008
12	Poliéster	30	35	0,0	18,636970	Plasma a Frio	1008
13	Poliéster	30	35	0,0	18,834576	Plasma a Frio	1008

CAPÍTULO V

Resultados e Discussão

5.1 – Estimativa do Coeficiente de Difusão de Massa

Nesta pesquisa, os coeficientes de difusão foram determinados tomando-se por base o modelo Fickiano para um sólido tridimensional e usando-se da ferramenta de minimização da soma dos quadrados dos resíduos. A metodologia utilizada para tais cálculos já foi apresentada no Capítulo IV. A Tabela 5.1 apresenta os valores dos coeficientes de difusão de massa para todos os casos estudados dos compósitos poliméricos reforçados com fibras da folha de abacaxi, apresentando seus respectivos ERMQ e variâncias.

Na Tabela 5.1 é verificado que há um aumento no valor do coeficiente de difusão de massa com o aumento do volume de fibras, o que é reportado por vários autores, (Mishra et.al., 2004; Cavalcanti 2006; Razera 2006; Nóbrega2007); a maior diferença relativa encontrada entre estes coeficientes é de 85% para os volumes de fibras da folha de abacaxi de 15 e 40%, mostrando o quão importante é o volume de fibras para a absorção de água. Os baixos valores de erro e variância indicam que o ajuste entre os dados preditos e experimentais foi bom.

Para a variação de comprimento observa-se que até um determinado comprimento ocorre um aumento do coeficiente de difusão, vindo o mesmo a diminuir com fibras maiores, (Devi 1996; Silva 2006). Verificou-se que para fibras da folha de abacaxi com comprimento a partir de 55 mm o coeficiente de difusão começa a diminuir e, conforme estudos (Idilica, 2006; Célio, 2014), este fato se deve 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. Em relação ao comprimento das fibras, a maior diferença relativa entre os coeficientes de difusão foi de 39% entre 15 e 55 mm, mostrando que o volume de fibras afeta mais diretamente o coeficiente de difusão de massa do que o comprimento das mesmas.

Verificando-se os valores do coeficiente de difusão de massa para o tratamentos das fibras com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10% em diferentes tempos de imersão e tratamento de plasma a frio, praticamente não houve variação do coeficiente de difusão nestas condições, concordando com trabalhos reportados na literatura (Taha,2007). É verificado que

para o tratamento com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10%, a maior diferença relativa entre os coeficientes de difusão de massa foi de 11% e com relação ao tratamento de plasma a frio a diferença relativa foi de 1,7%.

Tabela 5.1 - Valores dos coeficientes de difusão de massa estimados com seus respectivos ERMQ e sua variância para todas as condições estudadas do compósito.

Caso	Condição	$D_{\text{analit.}} \times 10^{12}$ (m^2/s)	ERMQ (Kg/Kg) ²	$S^2 \times 10^4 (\text{Kg}/\text{Kg})^2$
01	$V_f = 15\%$	1,06	0,010364	1,99314
02	$V_f = 20\%$	1,16	0,023765	4,57020
03	$V_f = 30\%$	1,18	0,033206	6,38593
04	$V_f = 40\%$	1,96	0,080202	15,42359
05	$L_f = 15\text{mm}$	1,26	0,006448	1,24000
06	$L_f = 35\text{mm}$	1,66	0,003991	0,76766
07	$L_f = 55\text{mm}$	1,75	0,068556	13,18396
08	$L_f = 75\text{mm}$	1,41	0,010973	2,11028
09	NaOH 10% - 2hs	1,06	0,019435	3,73761
10	NaOH 10% - 24hs	1,12	0,047569	9,14798
11	NaOH 10% - 96hs	1,18	0,010209	19,63328
12	Plasma In - natura	1,70	0,017368	2,72846
13	Plasma Pré - Seca	1,73	0,017258	2,15346

A Tabela 5.2 apresenta os valores comparativos entre os coeficientes de difusão apresentados pelo pesquisador Márcio Eliel de Oliveira Alexandre (2005), e os valores dos coeficientes de difusão de massa, estimados nesta pesquisa. Com relação ao volume de fibras é observado que a maior diferença entre os coeficientes de difusão de massa é de 33% para maior para o modelo tridimensional, isto para o caso do volume de 40% de fibras, contudo, é de se observar que para o modo de cálculo utilizado pelo pesquisador Alexandre (2005) praticamente não houve variação do coeficiente de difusão de massa entre os volumes de 30 e 40% o que contradiz a literatura (Bledzki et. al. 1999; Devi et. al.,2004).

Verificando-se ainda a Tabela 5.2 observar-se que as maiores diferenças comparativas entre os coeficientes de difusão de massa unidimensional e tridimensional, estão relacionados para as condições dos compósitos com fibras tratadas por solução de hidróxido de sódio (NaOH) para os tempos de tratamento de 2 horas e 24 horas respectivamente, com diferenças na ordem de 75% e 65% para os valores experimentais. Em estudos recentes (Cavalcanti, 2006; Nóbrega, 2007; Mulinari, 2009; Fernandes, 2010; Cruz, 2013) foi verificado que as melhores condições de propriedades mecânicas para os compósitos poliméricos reforçados por fibras lignocelulósicas,

são: volume de fibra 30% e comprimento das fibras 35mm. Desta forma é de se esperar que os compósitos reforçados com fibras tratadas por solução de NaOH possam melhorar estas propriedades devido a menor absorção de água conforme relatado na literatura (Taha at.al.,2007).No entanto, observa-se na Tabela 5.2 que os valores experimentais do coeficiente de difusão de massa para as condições de compósito com fibras tratadas por NaOH nos tempos de 2 horas e 24 horas apresentaram um aumento quando comparados com a condição do compósito sem tratamento, mostrando que houve um aumento na absorção de água contrariando os resultados apresentados por Taha at.al. (2007).Por outro lado,ao fazer-se a mesma comparação para os valores dos coeficientes de difusão preditos, verifica-se que houve um decréscimo nos valores dos coeficientes de difusão de massa para a condição dos compósitos tratados por NaOH, reafirmando o que fora apresentado por Taha at.al. (2007) e Célio at.al.(2014).

Tabela 5.2 - Valores comparativos dos coeficientes de difusão de massa unidimensional e tridimensional.

Caso	Amostras	$D_{Unid} \times 10^{12}$ (m^2/s)**	$D_{Trid} \times 10^{12}$ (m^2/s)	Diferença relativa (%)
01	Vf = 15%	1,330	1,06	25,4
02	Vf = 20%	1,330	1,16	14,6
03	Vf = 30%	1,437	1,18	21,8
04	Vf = 40%	1,471	1,96	33,2
05	Lf = 15mm	1,759	1,26	39,6
06	Lf = 35mm	1,526	1,66	8,6
07	Lf = 55mm	1,306	1,75	33,9
08	Lf = 75mm	1,308	1,41	7,7
09	NaOH 10% - 2hs	1,856	1,06	75,0
10	NaOH 10% - 24hs	1,849	1,12	65,0
11	NaOH 10% - 96hs	1,296	1,18	9,8
12	Plasma In - natura	1,695	1,70	0,3
13	Plasma Pré - Seca	2,040	1,73	17,9

** Fonte: Alexandre (2005).

A Figura 5.1 representa uma análise gráfica entre os valores dos coeficientes de difusão de massa obtidos com o modelo proposto (tridimensional) e aqueles obtidos por Alexandre (2005) numa análise unidimensional. Observa-se que existem algumas diferenças que podem ser justificadas de várias formas: a) a análise realizada por Alexandre (2005),o processo foi dividido em tempos curtos (DTC) até 50 horas e coeficientes para tempos longos (DTL) entre 150 e 1008 horas, determinando o coeficiente de difusão para estes intervalos de tempo de processo, b) Alexandre (2005), considera em sua análise o corpo unidimensional, e estima o coeficiente de

difusão usando apenas o primeiro termo da série matemática apresentada por seu modelo; para o modelo proposto considerando o corpo analisado tridimensional, usam-se os 30 primeiros termos da série matemática desenvolvida (equação 4.55). Apesar destas diferenças, o modelo proposto é considerado válido, pois os valores de ERMQ e da variância foram muito baixo. Para a comparação entre os resultados do coeficiente de difusão obtidos com o modelo proposto e o determinado por Alexandre (2005), foi feita uma média geométrica entre os valores de DTC e DTL, em relação ao tempo de processo.

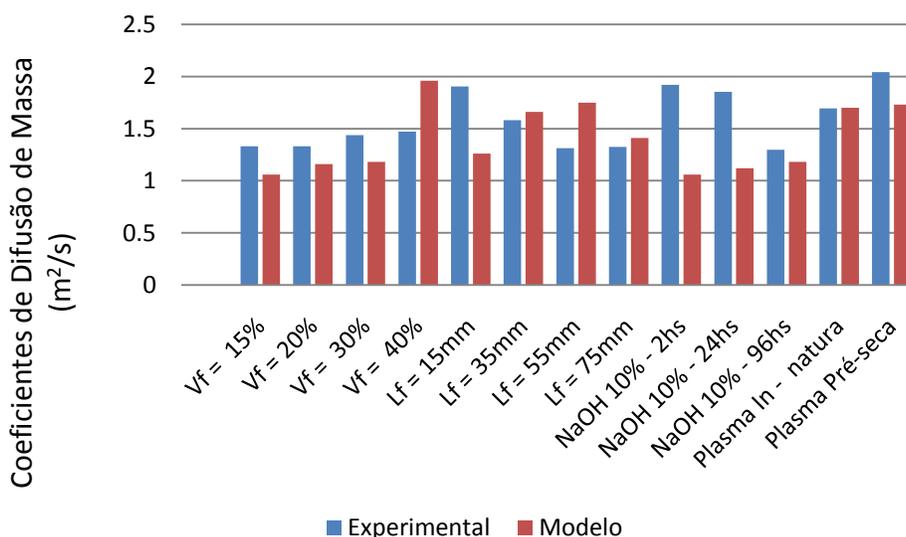


Figura 5.1– Comparação entre os valores dos coeficientes de difusão predito pelo modelo proposto, e o reportado por Alexandre (2005) para todas as condições experimentais estudadas.

Pode-se dizer que a comparação entre os valores dos coeficientes de difusão de massa para compósitos poliméricos reportados na literatura e os obtidos nesta pesquisa é uma tarefa árdua, pois os valores de tais coeficientes dependem de fatores como: método de cálculo, geometria, estrutura física, estrutura química, teor de umidade inicial, teor de umidade de equilíbrio, porosidade, dimensões e condições do reforço, entre outros (Cavalcanti, 2006).

A partir das equações (4.58), (4.59) e (4.60) são apresentados nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 a representação gráfica do comportamento do coeficiente de absorção de difusão de massa em função do volume de fibras, comprimentos das fibras e tempo de tratamento das fibras em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10%.

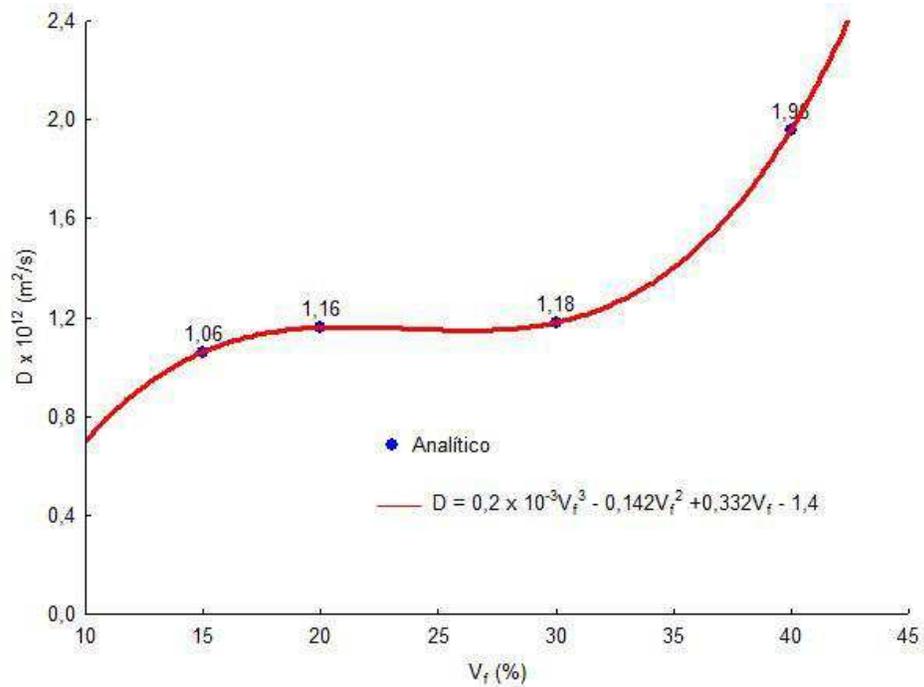


Figura 5.2 – Comportamento do coeficiente de difusão de massa em função do volume das fibras da folha do abacaxi.

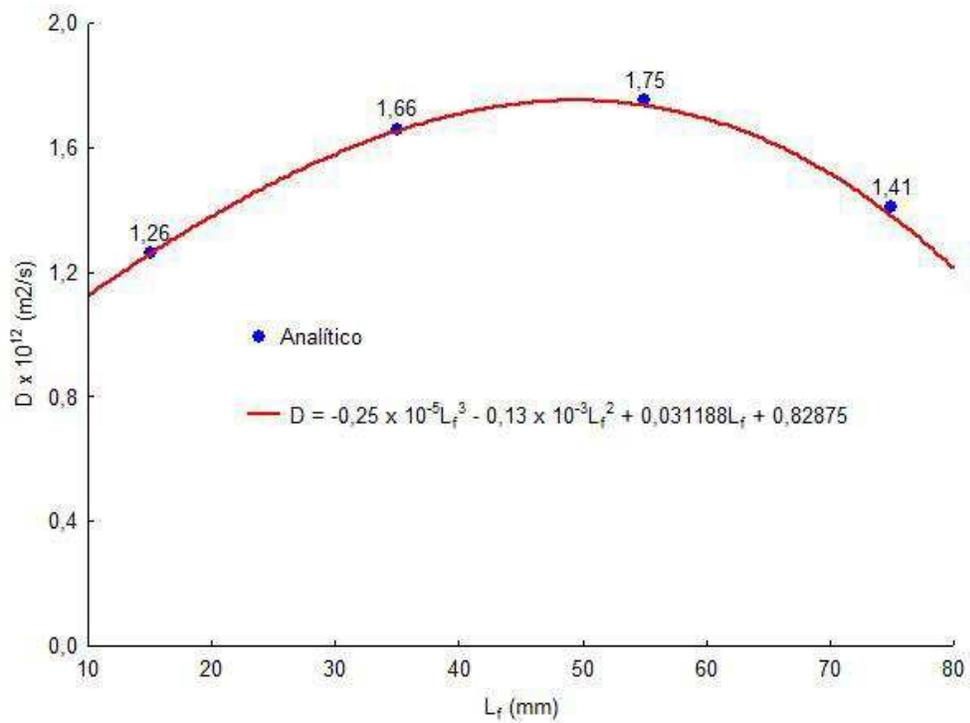


Figura 5.3 – Comportamento do coeficiente de difusão de massa em função do comprimento das fibras da folha do abacaxi.

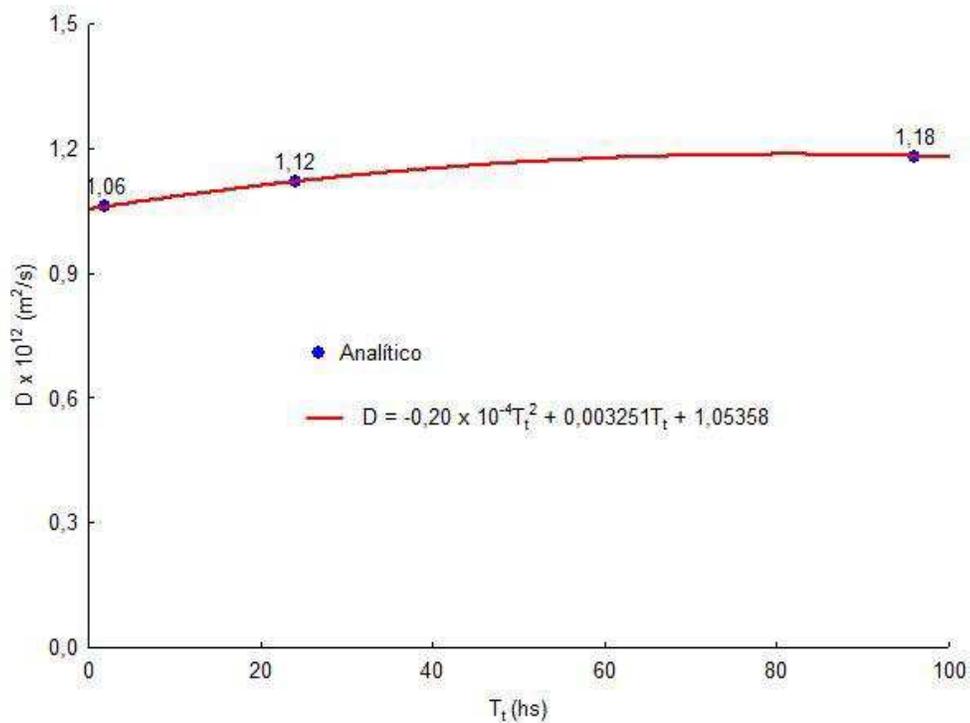


Figura 5.4 – Comportamento do coeficiente de difusão de massa em função do tempo de tratamento das fibras da folha do abacaxi em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10%.

Observa-se que, para o volume de fibras e comprimento de fibras, Figuras 5.2 e 5.3 o coeficiente de difusão apresenta um comportamento típico de uma função polinomial e que há uma tendência a um aumento deste coeficiente de difusão com o aumento do volume de fibras, se acentuando para volumes acima de 40%, como explicado anteriormente. Contudo, para o comprimento das fibras o comportamento do coeficiente mostra-se contrário ao volume, ou seja, o coeficiente aumenta com o aumento do comprimento das fibras até um determinado valor vindo depois a decrescer. Para o caso das fibras de abacaxi este fenômeno ocorre a partir de 55 mm.

Quanto ao tempo de tratamento das fibras em solução de NaOH a 10% não observa-se uma variação acentuada do coeficiente de difusão de massa para tempos distintos de tratamento, podendo-se concluir que o tempo de tratamento das fibras em solução de NaOH a 10% não influencia de modo significativo no coeficiente de difusão de massa para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi.

5.2 – Absorção de Água

5.2.1 – Efeito do Volume

Para a análise da cinética de absorção de água para os casos estudados, a Figura 5.5 apresenta graficamente os resultados comparativos entre os valores experimentais e analíticos (modelo) dos teores de umidade pontual adimensional para os compósitos com volume de fibras da folha do abacaxi variando de 15, 20, 30 e 40 %. Nesta figura observa-se que a cinética de absorção de água apresenta comportamento similar para todos os casos analisados e que seguem a lei de Fick. Contudo, é bem pertinente verificar que inicialmente a curva apresenta uma região linear para as primeiras 50 horas, onde o fenômeno de absorção ocorre de maneira bastante rápida, o qual é conhecido como absorção de tempo curto. Este fenômeno pode ser explicado pela facilidade de locomoção das moléculas de água entre os micros vazios das cadeias poliméricas e também através dos vazios e defeitos resultantes da baixa adesão entre matriz e reforço. Com o passar do tempo a curva vai mudando sua inclinação suavemente até atingir um patamar linear o qual representa o nível de saturação da umidade. Este alívio da absorção é atribuído 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 na Figura 5.5 também tem sido reportado em outros trabalhos de pesquisa, por exemplo, Cavalcanti (2006), Nóbrega (2007), Cruz (2013) mostrando que a cinética de absorção é bastante rápida no início do processo, diminuindo ao longo do tempo de processo até entrar em equilíbrio (ponto de saturação).

Outra análise a ser feita é que o modelo matemático proposto para a obtenção do teor de umidade médio ao longo do tempo (regime transiente) foi bastante satisfatório, o que pode ser visto pela semelhança entre as curvas experimentais e as analíticas para todos os casos de volume de fibra. Pôde-se verificar que as diferenças entre os valores do teor de umidade predito pelo modelo e o experimental foram de: 1,5 % para $V_f = 15$ %, 2,0 % para $V_f = 20$ % de fibra e 1,5 % para $V_f = 30$ % de fibra. Ver-se ainda que a maior discrepância encontra-se para o caso de $V_f = 40$ % de fibras, entre 300 e 400 horas, com uma diferença entre os valores do teor de umidade médio predito pelo modelo analítico e o experimental de 3,3 %, com ERMQ de 8 %. Assim, pelo baixo ERMQ e variância pode-se dizer que houve um ajuste satisfatório em todos os casos analisados.

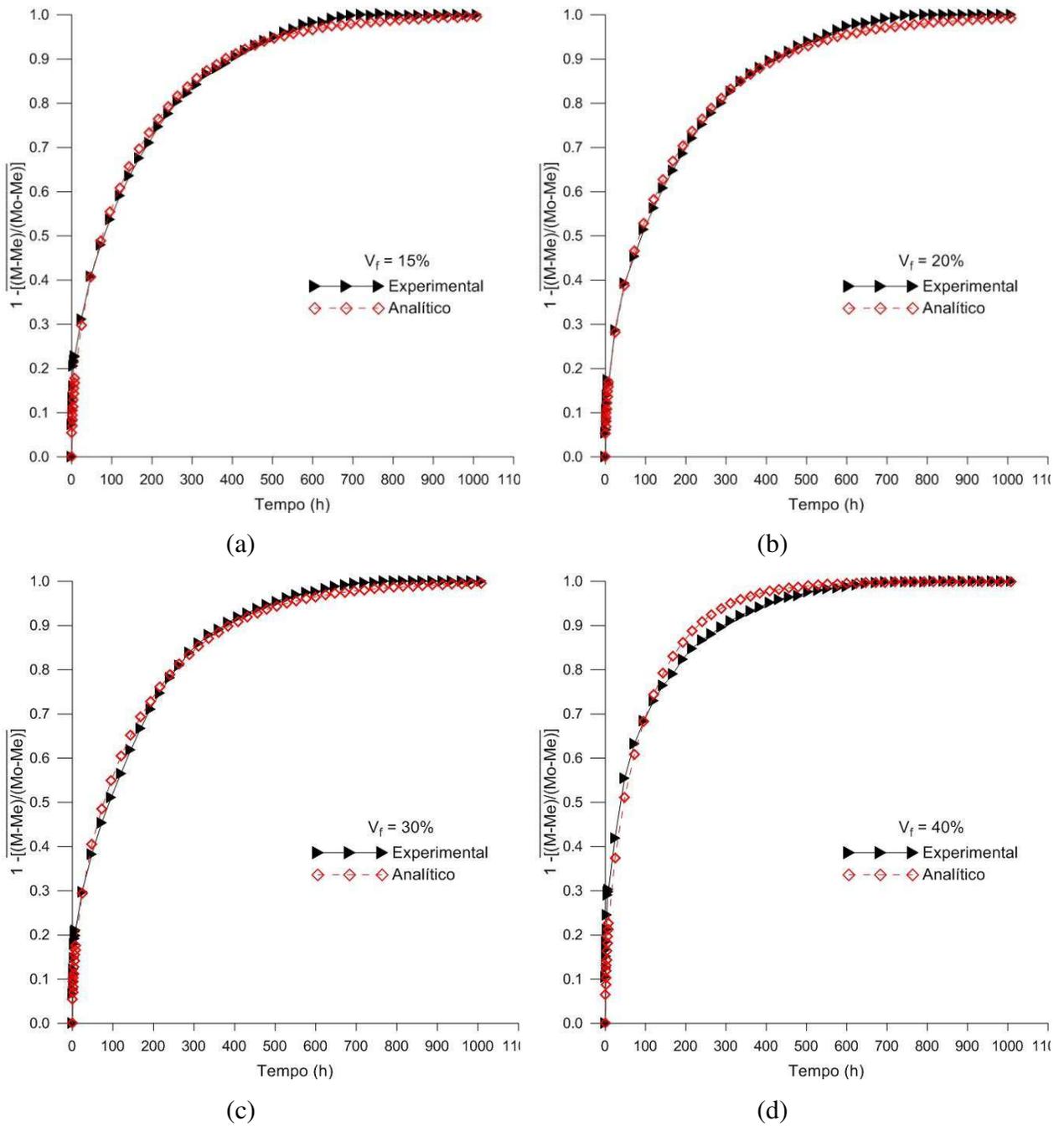


Figura 5.5 – Comparação entre os resultados analíticos (modelo proposto) e experimentais do teor de umidade médio adimensional, para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi: (a) 15%, (b) 20%, (c) 30% e (d) 40%.

A Figura 5.6 representa a comparação entre as cinéticas de absorção da umidade média adimensional, predita pelo modelo para todas as condições de variação do volume de fibras e para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi. Observa-se que o aumento do volume de fibras resulta no aumento da absorção de umidade, devido à relação entre o volume de fibras e a área ocupada, conforme é relatado por vários pesquisadores (Devi et.al.,2004; Razera,2006; Cavalcanti,2006 Nóbrega,2007)

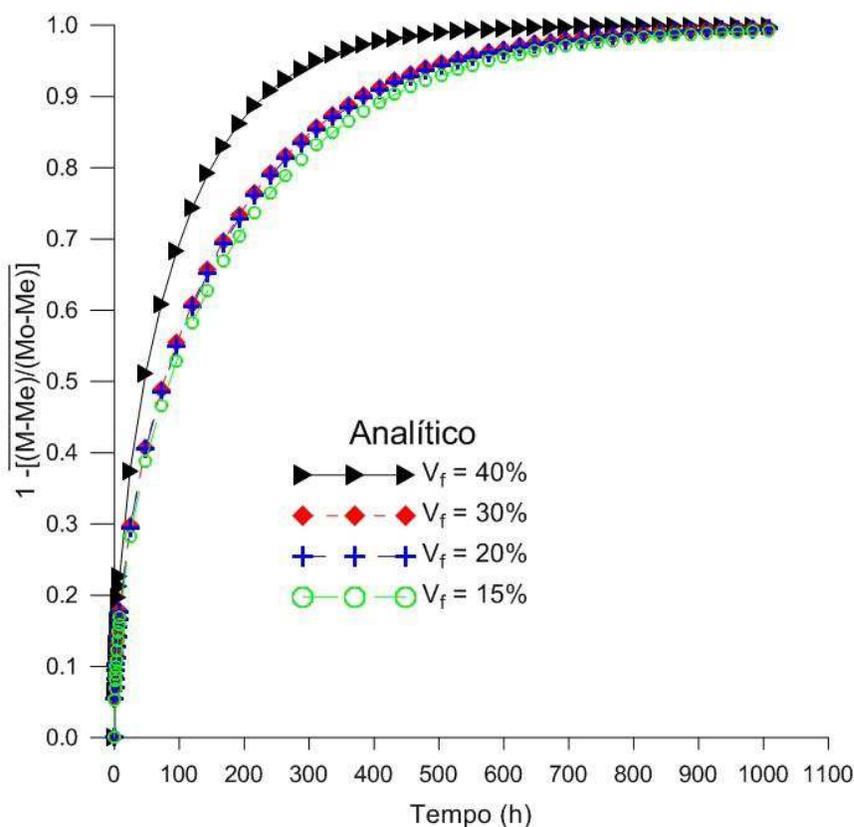


Figura 5.6 – Cinética de absorção de água nos compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi, para vários volumes de fibra.

Desta forma, ao analisar-se as Figura 5.5 e 5.6 observa-se que o fenômeno de absorção de água em compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha de abacaxi segue o modelo Fickiano e que o modelo analítico tridimensional proposto representa o fenômeno físico, podendo prever a absorção em qualquer tempo.

5.2.2 – Efeito do Comprimento das fibras

Outro fator que influencia na cinética de absorção de umidade em compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras da folha de abacaxi é o comprimento das fibras. Nesta pesquisa foram analisados os comprimentos de fibras de 15, 35, 55 e 75 mm. A Figura 5.7 apresenta as cinéticas de absorção para todas as condições de comprimento das fibras. Nesta figura observa-se uma pequena diferença, em torno do tempo de 450 horas, para as condições de 55 e 75 mm, as quais apresentaram uma distorção de 1,9 % e 2,4 % respectivamente, entre os valores do teor de umidade médio adimensional predito e o experimental, contudo com o erro médio quadrático (ERMQ) de 6,5 % e 1,0 %, respectivamente. Observa-se também que, assim como para a condição de volume variável, as cinéticas de absorção para os diferentes comprimentos das fibras apresentam uma região inicial linear demonstrando que no início do processo a absorção se dá rapidamente até que ocorra a saturação da matriz polimérica e o fenômeno passe a ser regido por difusão nas fibras.

O comportamento da cinética de absorção tanto predito pelo modelo analítico como experimental é reportado por diversos trabalhos científicos (Idilica,2006; Joseph,2000), os quais demonstram que a absorção aumenta com o aumento do comprimento das fibras. Na análise do referido comprimento das fibras leva-se em consideração a maior superfície de contato, haja vista que a absorção se dá por capilaridade. Nesta pesquisa observa-se que a absorção de umidade máxima ocorreu para as fibras com 55 mm e que, para comprimentos maiores, esta absorção diminuiu (Idilica,2006; Célio,2014). Conforme a literatura, isto se deve ao menor número de vazios (defeitos) que surgem na ponta da fibra. Foi verificado que a maior diferença entre os teores de umidade médios adimensionais obtidos com o modelo analítico e o experimental para fibras de 55 mm e 75 mm foi de 1,9 % e 2,4 %, respectivamente. Isto mostra que o modelo analítico proposto é válido também para prever o fenômeno de absorção de água em compósitos poliméricos de matriz poliéster reforçados por fibras das folhas de abacaxi com diversos comprimentos.

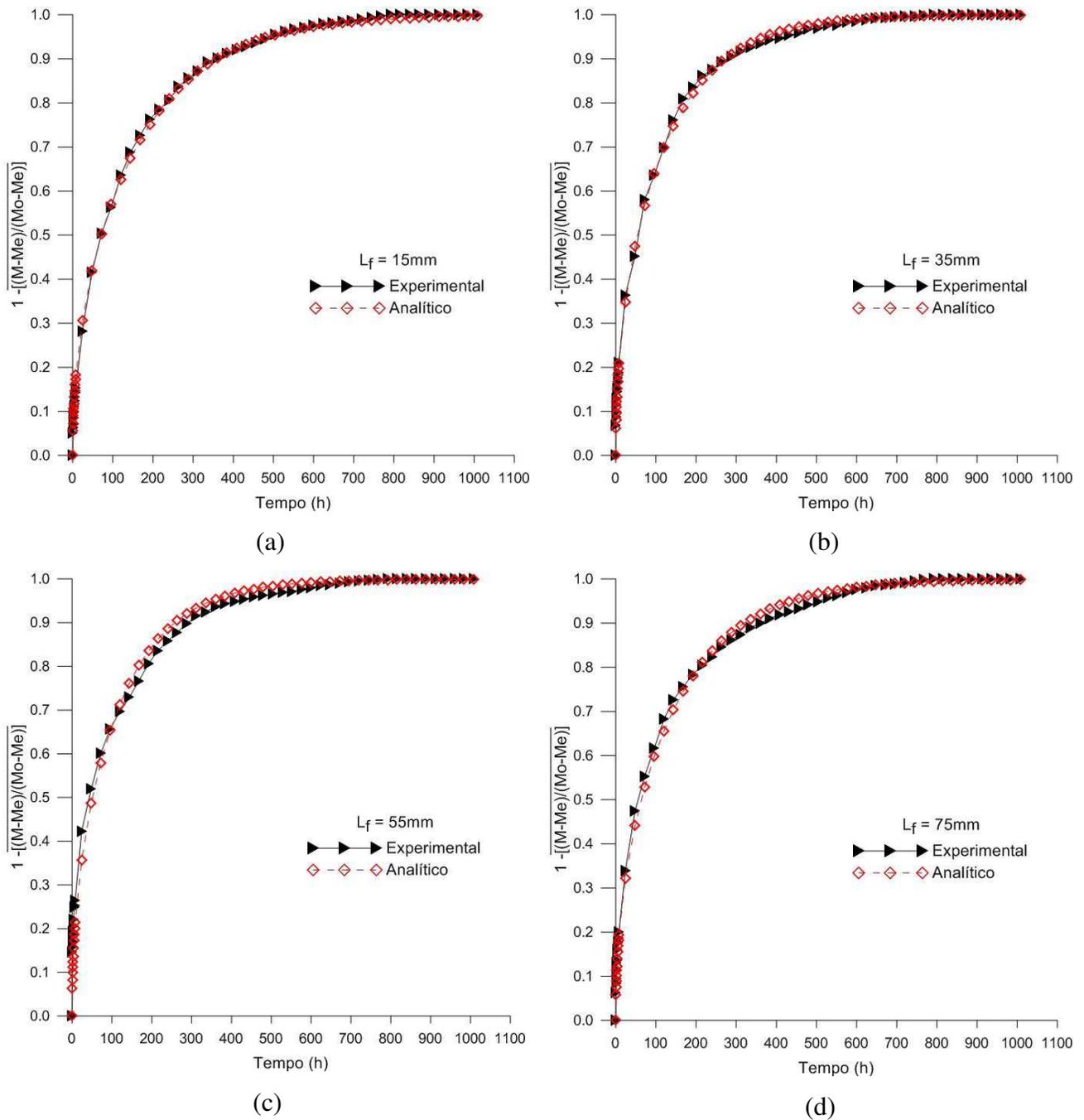


Figura 5.7 – Comparação entre os resultados analíticos (modelo proposto) e experimentais do teor de umidade médio adimensional, para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi com comprimentos de: (a) 15 mm, (b) 35 mm, (c) 55 mm e (d) 75 mm.

A Figura 5.8 apresenta as cinéticas de absorção de umidade adimensional para todas as condições de comprimento de fibras para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi predita pelo o modelo analítico.

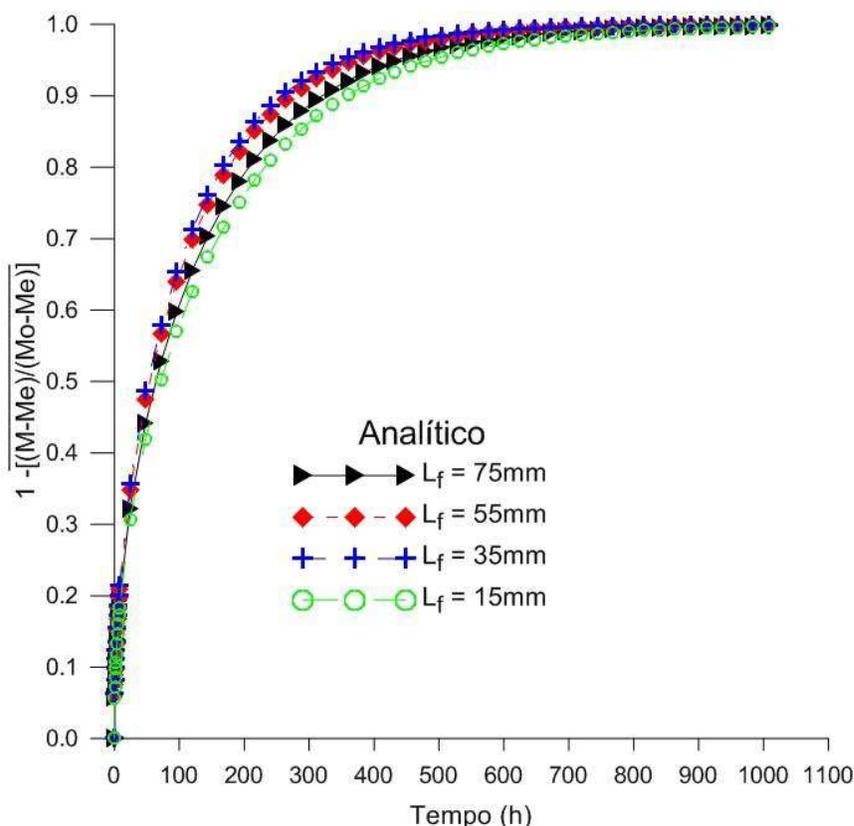


Figura 5.8 – Cinética de absorção de água analítica em compósito de matriz polimérica reforçados por fibra da folha do abacaxi para vários comprimentos de fibras.

O comportamento da cinética de absorção tanto predito pelo modelo analítico como experimental é reportado por diversos trabalhos científicos (Idilica, 2006; Joseph, 2000), os quais demonstram que a absorção aumenta com o aumento do comprimento das fibras. Na análise do referido comprimento das fibras leva-se em consideração a maior superfície de contato, haja vista que a absorção se dar por difusão. Nesta pesquisa observa-se que a absorção de umidade máxima ocorreu para as fibras com 55 mm e que, para comprimentos maiores, esta absorção diminui (Idilica, 2006; Célio, 2014). Conforme a literatura, isto se deve ao menor número de vazios (defeitos) que surgem na ponta da fibra. Foi verificado que a maior diferença entre os teores de umidade médios adimensionais obtidos com o modelo analítico e o experimental para fibras de 55 mm e 75 mm foram de 1,9 % e 2,4 %, respectivamente. Isto mostra que o modelo

analítico proposto também é válido para predizer o fenômeno de absorção de água em compósitos poliméricos de matriz poliéster reforçados por fibras das folhas de abacaxi com diversos comprimentos.

5.2.3– Efeito do Tratamento das Fibras

Diversos estudos têm apresentado vários tipos de tratamentos aplicados às fibras naturais objetivando a melhor adesão entre fibra e matriz, o que resulta em melhoria das propriedades mecânicas, bem como certa redução na absorção de umidade (Jayamol et al., 1998; Tahaat. et al. 2007). Entre os diversos tratamentos para fibras naturais, os mais usados são: tratamento alcalino através de uma solução de NaOH, Silano e tratamento por plasma. Os dados experimentais que serão comparados ao modelo matemático proposto foram obtidos para compósitos poliméricos de matriz poliéster reforçados por fibras de abacaxi, as quais passaram por tratamento de NaOH e plasma a frio.

Na Figura 5.9 são apresentadas as cinéticas de absorção de umidade dos compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras de abacaxi tratadas por uma solução de NaOH a 10% e tempos de imersão de 2, 24 e 96 horas. É observado através da figura que, para os tempos de tratamento de 2 e 24 horas, as cinéticas de absorção de umidade média adimensional analítica e experimental apresentam um comportamento bastante próximo, com diferenças de 2,5 % e 2,8 %, para tempos de absorção em torno de 600 horas; tais diferenças podem ser atribuídas as condições de contorno propostas para a solução analítica. Contudo, o modelo proposto é aceitável para representara absorção de umidade transiente em compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha de abacaxi tratadas por solução alcalina de NaOH a 10 %, e com diferentes tempos de tratamento das fibras.

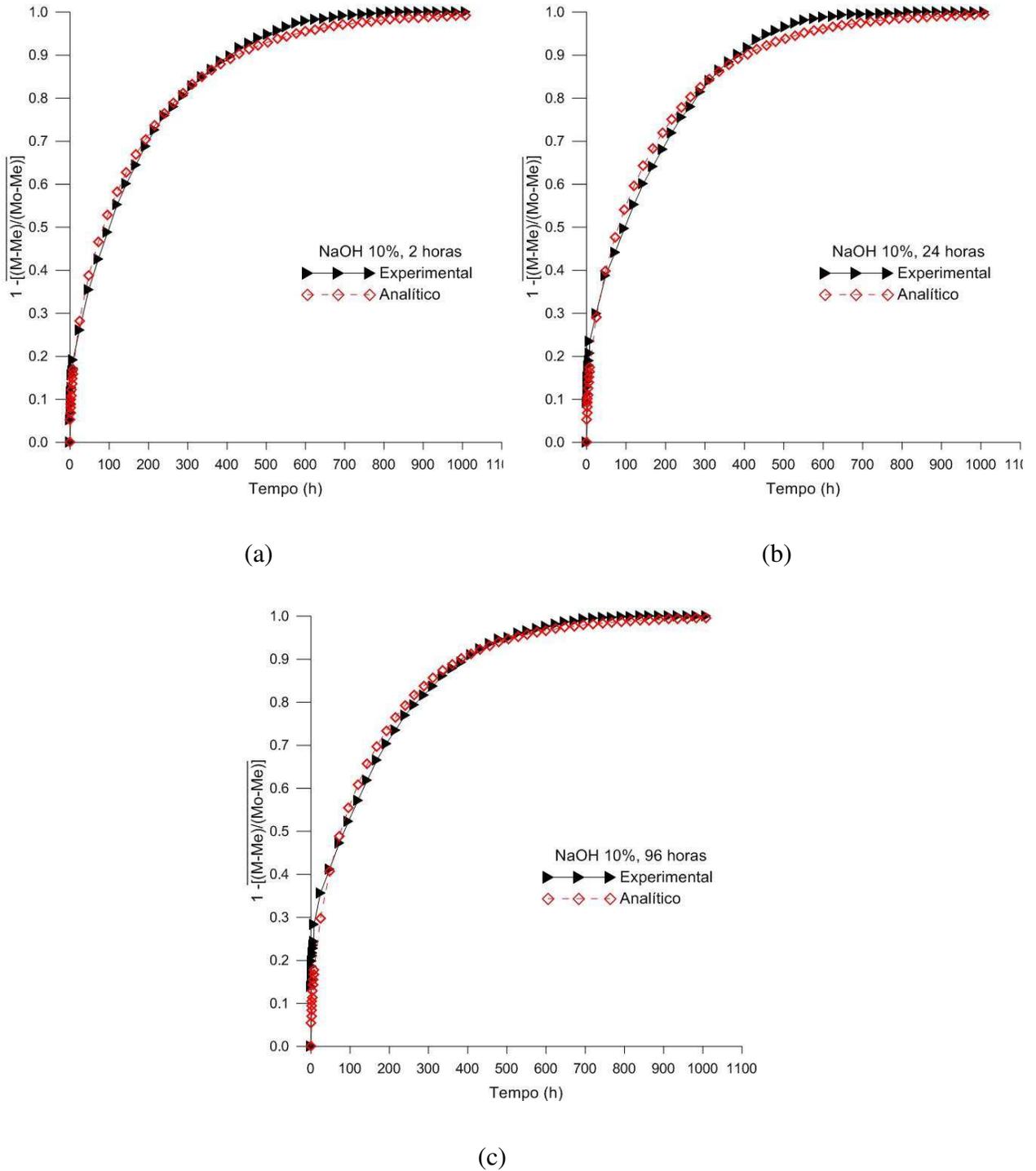


Figura 5.9 – Comparação entre os resultados analíticos (modelo proposto) e experimentais do teor de umidade médio adimensional, para os compósitos de matriz poliéster reforçados com de fibras da folha do abacaxi tratadas por NaOH a 10%: (a) 2 horas, (b) 24 horas e (c) 96 horas.

A Figura 5.10 apresenta as cinéticas de absorção de umidade obtidas analiticamente para compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi em todos os tempos de tratamento com NaOH a 10%. É observado que o comportamento da cinética de absorção de água fornecida pelo modelo proposto apresenta uma leve diminuição da absorção para os tratamentos em 2 e 24 horas de imersão, quando comparados ao tratamento de 96 horas de imersão. Esta diminuição pode ser explicada pela capacidade de remoção das estruturas lignina, hemicelulose (semi-cristalina) e algumas impurezas (óleos e graxas), fazendo com que ocorra uma melhor adesão entre fibra e matriz, gerando uma diminuição dos espaços vazios entre fibras e matriz, dificultando a absorção. Estes resultados são semelhantes aqueles reportados Sanches at.al. (2010) utilizando fibras do bagaço da cana-de-açúcar e por Merline (2011) estudando fibras da folha da bananeira.

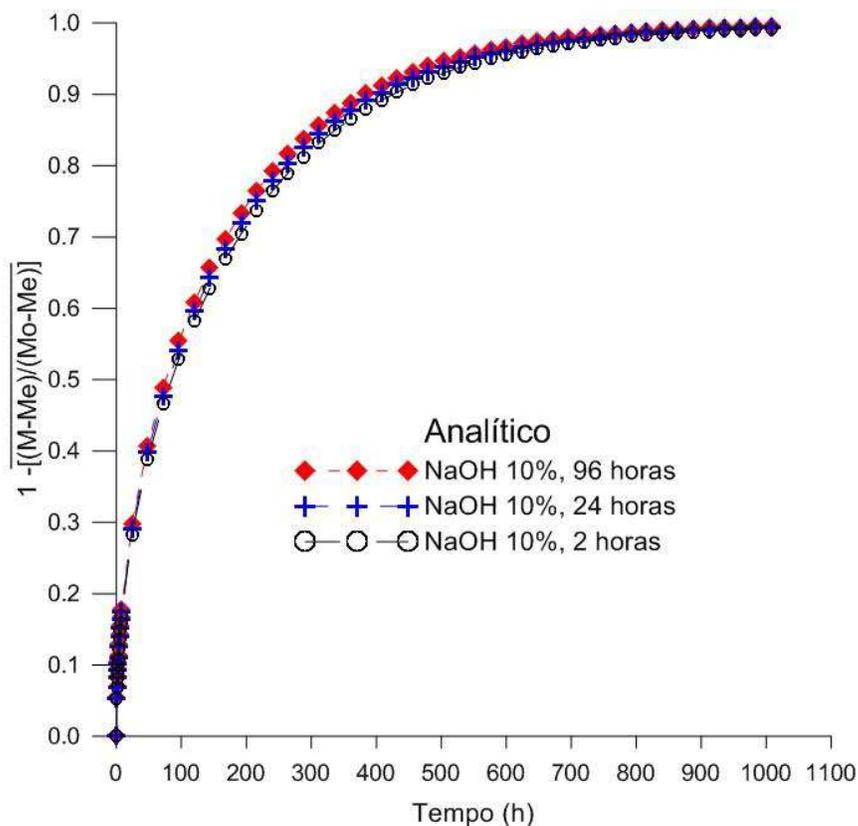
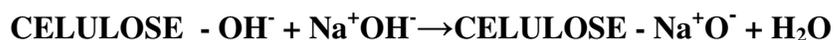


Figura 5.10 – Cinética de absorção de água analítico para compósito de matriz polimérica reforçado com fibras da folha do abacaxi tratadas por NaOH a 10 % em tempos de imersão variados.

Analisando a Figura 5.10 vê-se que a cinética de absorção de água apresenta o mesmo comportamento demonstrando a validade do modelo analítico para representar o fenômeno de absorção de umidade para compósito de matriz poliéster reforçados por fibras de abacaxi tratadas por NaOH. Verifica-se ainda que ocorre um leve aumento na absorção de umidade para o tempo de tratamento de 96 horas. Este fato pode ser atribuído a maior exposição dos grupos hidroxila que são característicos do constituinte celulose, como também pela quebra da ligação dupla como mostra a reação a seguir.



A Figura 5.11 apresenta uma comparação entre as cinéticas de absorção de água predito pelo modelo analítico para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi tratadas por uma solução de NaOH em vários tempos de imersão e para a condição de fibra não tratada. Avaliando-se a figura verifica-se que o tratamento da fibra não produz um efeito significativo para o fenômeno físico de absorção de água. Estes resultados estão de acordo com o apresentado por Merline (2011) para fibras da folha da bananeira.

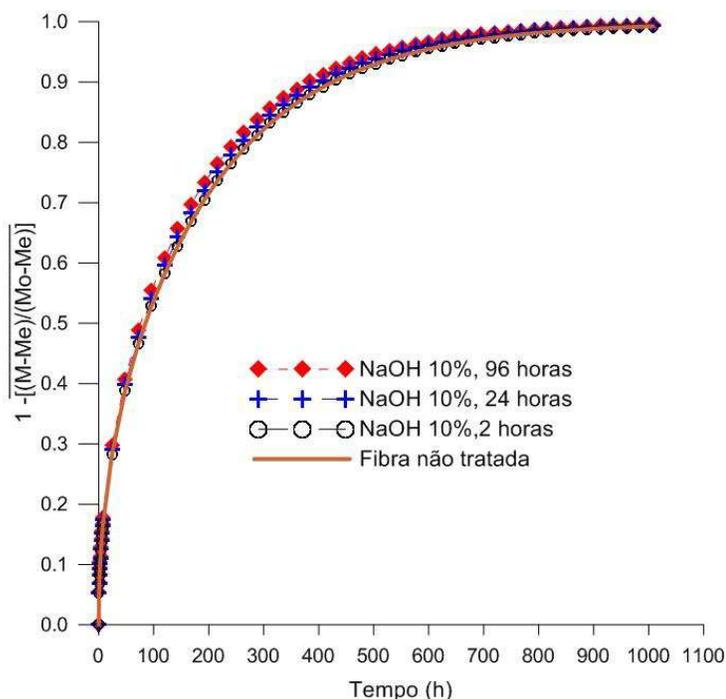


Figura 5.11 – Cinéticas de absorção de água analítico para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras da folha do abacaxi tratadas por NaOH a 10 % com vários tempos de imersão e fibra não tratada.

As Figuras 5.12 e 5.13 representam uma comparação entre as cinéticas de absorção de água experimental e analítica para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi in-natura e pré-secas tratadas por plasma a frio. Observa-se que, para a condição de fibras pré-secas, praticamente não existe diferença entre os valores do teor de umidade experimental e o predito pelo modelo proposto. Já para a condição in-natura, verifica-se uma pequena diferença de 8 % entre os valores de umidade experimentais e analíticos, no intervalo de tempo entre 200 e 400 horas; esta diferença provavelmente pode ser atribuída as condições de contorno propostas ou algum erro de medição. Tal diferença poderá ser amenizada com um ajuste matemático, por exemplo, atribuindo uma difusividade de massa variável, apesar desta diferença o modelo tridimensional proposto representa com grande confiabilidade o fenômeno de absorção de água por compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi e tratadas por plasma a frio.

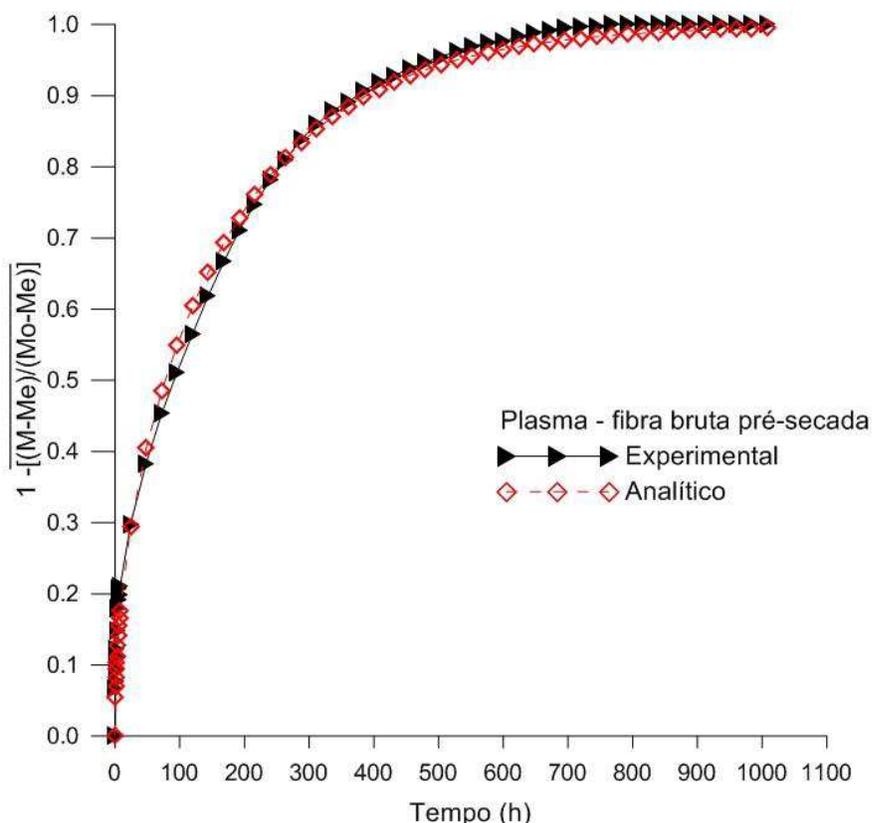


Figura 5.12 – Comparação entre os resultados analíticos (modelo proposto) e experimentais do teor de umidade médio adimensional para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi pré-secas tratadas por plasma à frio.

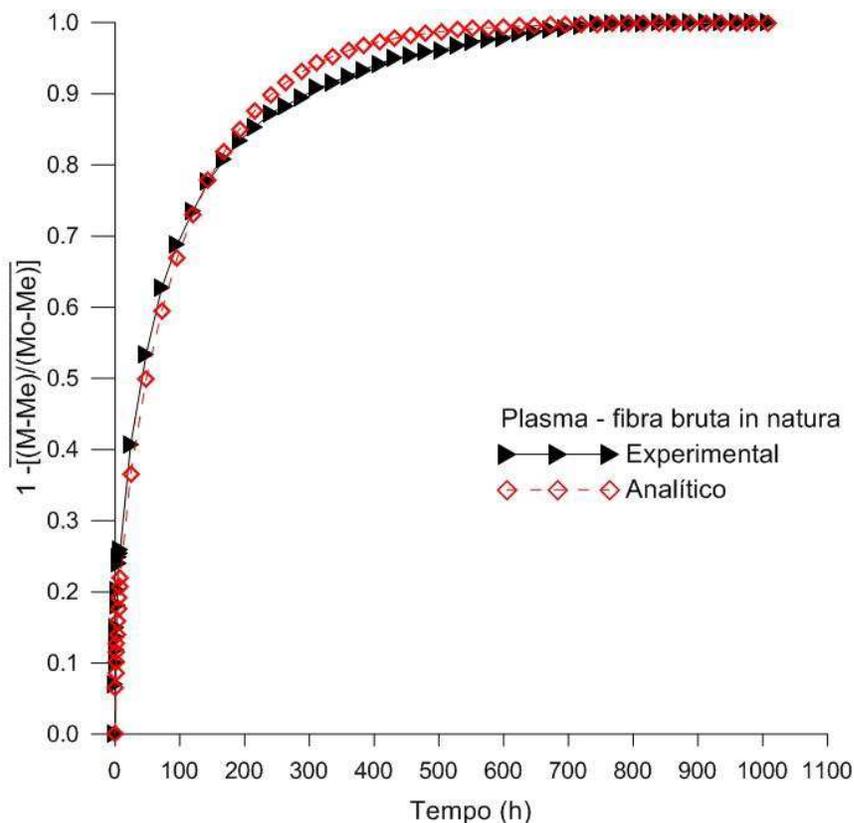


Figura 5.13 – Comparação entre os resultados analíticos (modelo proposto) e experimentais do teor de umidade médio adimensional para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi in natura tratadas por plasma à frio.

Na Figura 5.14 verifica-se a comparação entre as cinéticas de absorção de água dos compósitos reforçados por fibras da folha do abacaxi in natura e pré-secas tratadas por plasma a frio, e fibras sem tratamento. O plasma é obtido por fornecimento de energia a um gás, fazendo com que o mesmo torne-se ionizado. Esta energia pode ser gerada através do aumento da temperatura, voltagem ou ondas eletromagnéticas. Como as fibras lignocelulósicas (fibras naturais) sofrem alterações consideráveis a partir de 200°C este tratamento por plasma deve ser feito sem o aumento significativo da temperatura. Para isto deve-se usar alta frequência e baixa pressão para a ionização do gás o que na literatura chama-se de plasma a frio.

O uso do tratamento das fibras naturais por plasma a frio visa aumentar a interação entre fibra e matriz, melhorando a adesão, proporcionando ao compósito melhores propriedades mecânicas devido a modificações na superfície da fibra. Este tratamento resulta em aumento da hidrofobicidade das fibras pela formação de uma camada fina de filme ou remoção de algumas substâncias como lignina e hemicelulose, aumentando a rugosidade da superfície das fibras.

Analisando-se a Figura 5.14 observa-se que, no caso do tratamento por plasma a frio para as fibras das folhas do abacaxi o fenômeno de absorção de água não apresentou resultados significativos. No entanto ocorreu um aumento da absorção de água. Kalia et al (2011) estudando compósitos reforçados por fibras de juta, verificou um aumento de 14 % na absorção de água após o tratamento de plasma à frio e este aumento foi atribuído a diminuição da energia superficial das fibras após o tratamento.

Assim, pode-se afirmar que o modelo proposto apresenta resultado significativo podendo ser utilizado para prever o fenômeno de absorção de água em regime transiente, para compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi tratadas por plasma a frio.

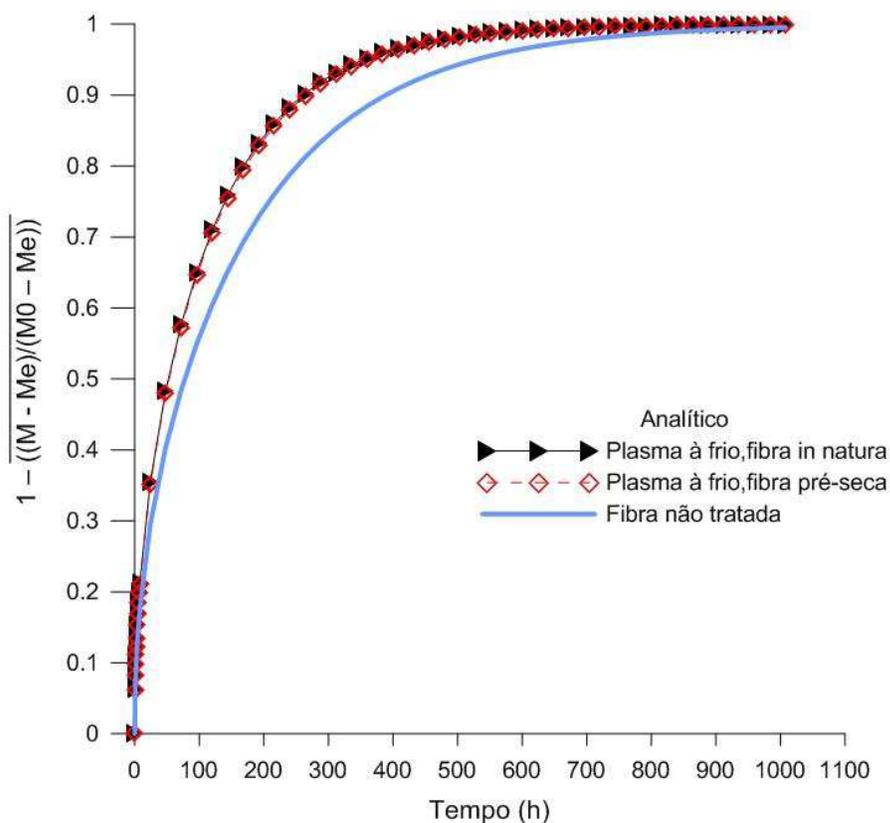


Figura 5.14 – Cinéticas de absorção de água analítica para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras da folha do abacaxi tratadas por plasma e fibras sem tratamento.

A Figura 5.15, apresenta uma comparação da cinética de absorção de água para os compósitos de matriz polimérica de poliéster insaturado reforçados por fibras da folha de abacaxi tratadas por uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10 %, tratamento de plasma a frio e fibras não tratadas. Para estes compósitos o volume de fibras é de 30 % e comprimento das fibras de 35 mm. É de se observar na Figura 5.15 que em relação ao tratamento com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10 % a absorção de água não sofreu nenhuma alteração, contudo para o tratamento das fibras com plasma a frio a absorção de água aumentou, demonstrando que a adesão entre fibra e matriz não melhorou o que pode levar a uma diminuição das propriedades mecânicas do compósito. O fato da maior absorção de água no compósito reforçado pelas fibras tratadas por plasma a frio de acordo com a literatura (Angrizani et. al., 2006; Céline et. al. 2014) deve-se a formação de um número maior de defeitos entre as fibras e a matriz.

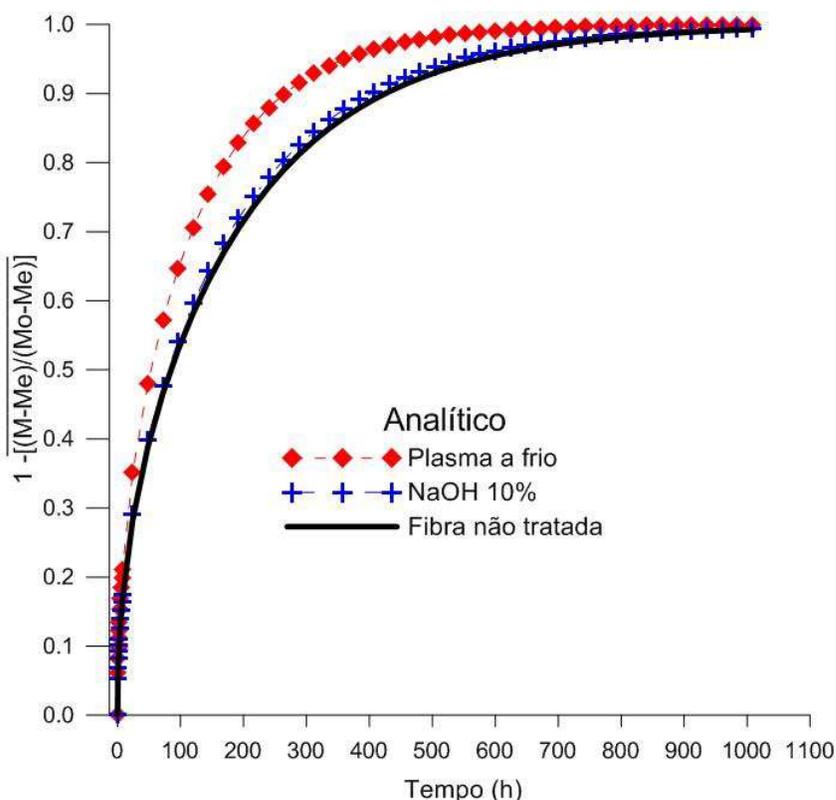


Figura 5.15 – Comparação da cinética de absorção de água analítica para compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras da folha do abacaxi tratadas por plasma a frio, tratadas por solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10% e fibras sem tratamento.

5.3 – Distribuições do Teor de Umidade nos compósitos

Para a obtenção das Figuras 5.16 a 5.23 foi utilizado o software Surfer versão 11, buscando-se desta forma retratar o modo como se comporta a água absorvida dentro do compósito de matriz polimérica de poliéster insaturado e reforçado por fibras das folhas do abacaxi.

O conhecimento da distribuição do teor de umidade dentro do material é de suma importância quando se está estudando o transporte de massa (umidificação) para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras das folhas de abacaxi. As Figuras 5.16 a 5.23 representam a distribuição do teor de umidade nos compósitos estudados no plano $z = R_3/2 = 0,75\text{mm}$ e nos tempos de 8, 96 e 192 horas de imersão.

Pode-se observar em todas as figuras que existe um gradiente do teor de umidade em todas as condições estudadas, e que este gradiente tem uma variação rápida nos tempos iniciais tornando-se menores ao longo do processo, mostrando que este fenômeno é dependente da capacidade difusiva do reforço.

Nas Figuras 5.16 e 5.17 vê-se a distribuição do teor de umidade para volumes de fibras de 15 % e 40 %, respectivamente. Observa-se que, para o tempo de 192 horas, o compósito com 40 % de fibras praticamente já entrou em equilíbrio, enquanto que para 15 %, este fenômeno ainda levará um tempo maior. Esta análise corrobora com os valores calculados dos coeficientes efetivos de difusão apresentados na Tabela 5.1.

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam o resultando da distribuição do teor de umidade dentro do compósito para as condições de comprimento de fibra 55 mm e 75 mm, respectivamente, nos tempos de 8, 96 e 192 horas. Observa-se através destas figuras que, para o tempo de 192 horas, ocorre uma maior absorção de água para as fibras de 55 mm, o que já fora justificado anteriormente e demonstra que os valores dos coeficientes de difusão determinados através do modelo matemático estão em concordância com o fenômeno verificado experimentalmente.

Já as Figuras 5.20 a 5.21 mostram o teor de umidade no interior dos compósitos reforçados com fibras da folha do abacaxi tratadas através de processo químico com uma solução alcalina de NaOH a 10 %, por 2 e 96 horas, respectivamente. Nestas figuras é visto que quanto maior o tempo de tratamento há uma tendência ao aumento da capacidade de absorção de água

pelas fibras, para um mesmo tempo de absorção, conforme relatado pela literatura e explicado anteriormente.

Nas Figuras 5.22 e 5.23 são vistos os perfis de distribuição do teor de umidade para os compósitos reforçados por fibras da folha do abacaxi tratadas por plasma a frio. Observa-se por estas figuras que praticamente não houve nenhuma alteração na distribuição do teor de umidade ao longo do tempo.

É interessante observar que ocorre um alto gradiente do teor de umidade na região próxima aos vértices, em todos os casos, o qual vai diminuindo na direção do centro do sólido analisado. Esta observação mostra que a água migra da superfície para o centro do compósito e que nas regiões mais próximas as dimensões $x = R_1$, $y = R_2$ e $Z = R_3$ ocorre uma umidificação mais rapidamente por estar o sólido em contato direto com a água.

A importância em se conhecer a distribuição de umidade nos compósitos deve-se ao fato de se poderem identificar quais as áreas são mais afetadas pela umidade, visto que a umidificação das fibras poderá causar um inchamento das mesmas, o que poderá resultar no surgimento de micro trincas no compósito ou até mesmo delaminação das fibras, reduzindo a qualidade de suas propriedades mecânicas.

Desta forma através do conhecimento da umidade absorvida se torna possível aos pesquisadores determinarem com certa precisão até que momento um determinado compósito poderá ser empregado sem apresentar modificação em suas propriedades mecânicas. Este fato é de grande relevância, uma vez que os compósitos poliméricos e reforçados por fibras naturais (lignocelulósicas) estão sendo bastante difundidas em uso de componentes estruturais.

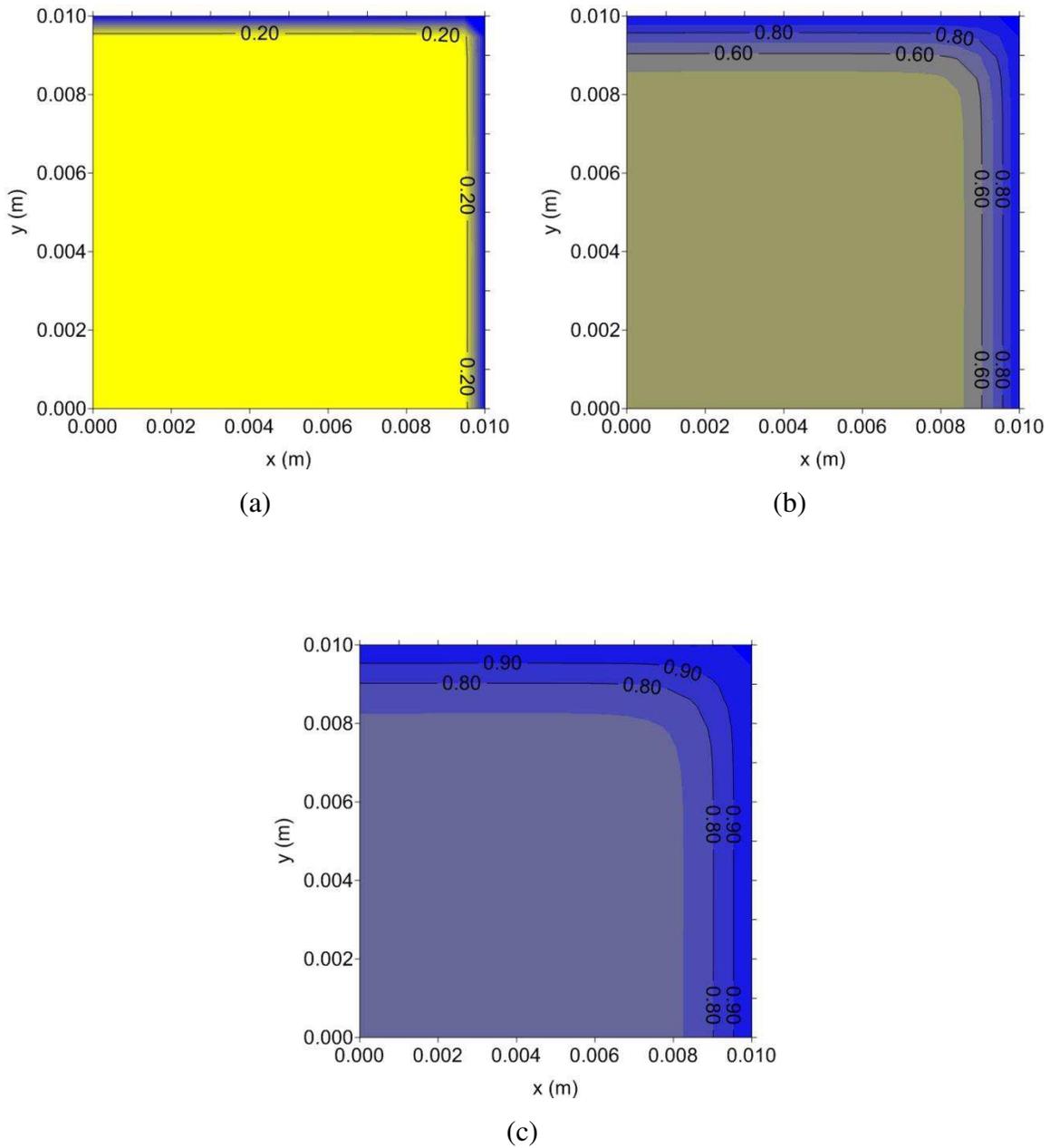
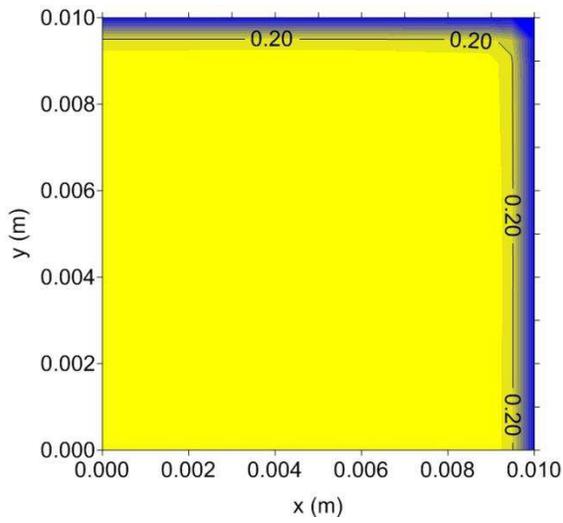
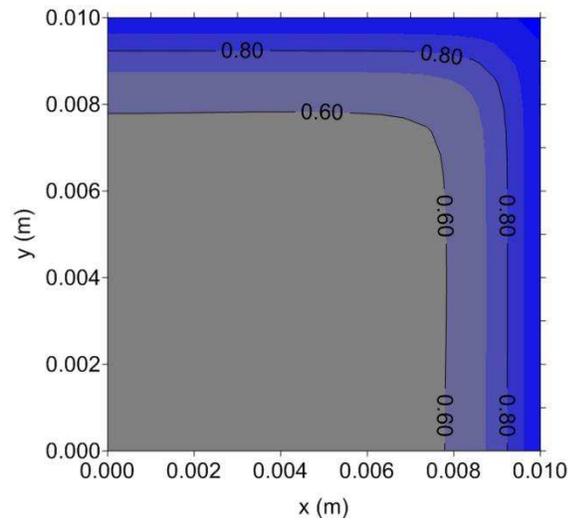


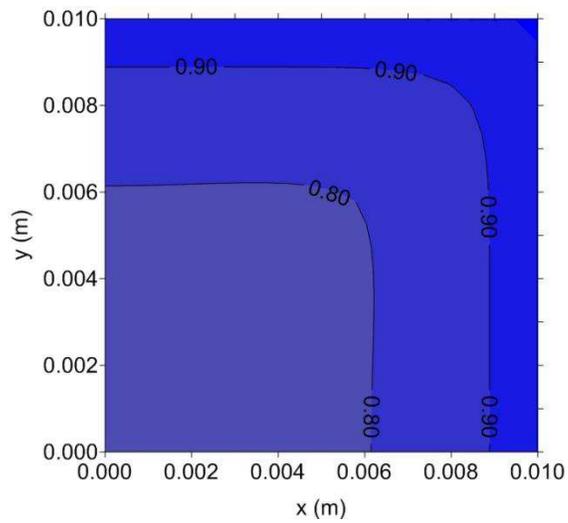
Figura 5.16 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi com teor de fibras de 15%, no plano $z=R_3/2$, nos tempos: a) $t = 8$ h, b) $t = 96$ h e c) $t = 192$ h.



(a)

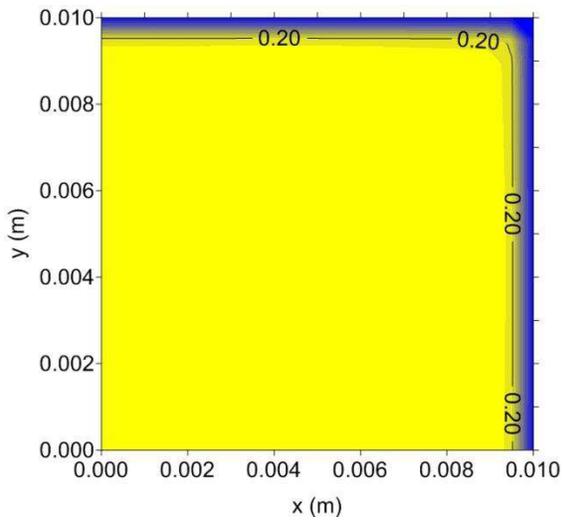


(b)

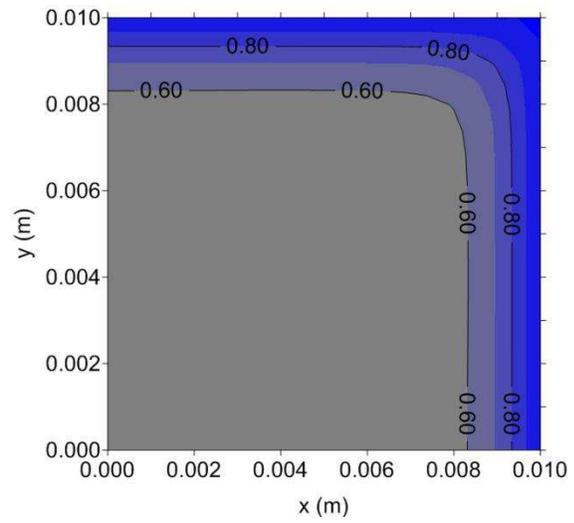


(c)

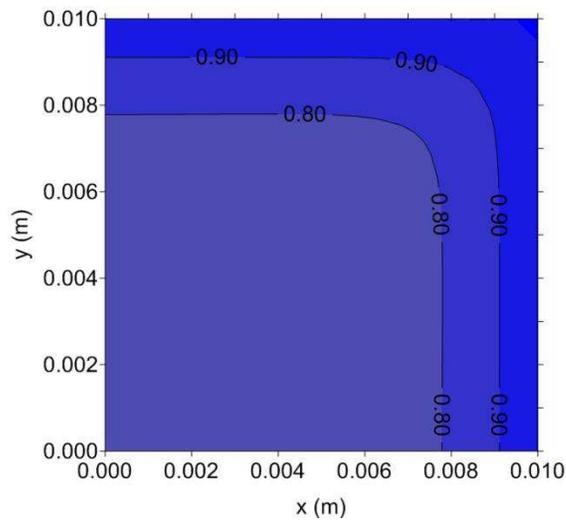
Figura 5.17 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi com teor de fibras de 40 %, no plano $z=R_3/2$, nos tempos: a) $t = 8$ h, b) $t = 96$ h e c) $t = 192$ h.



(a)

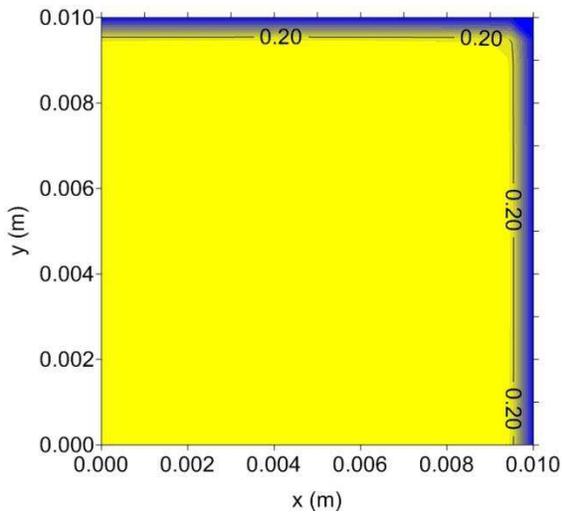


(b)

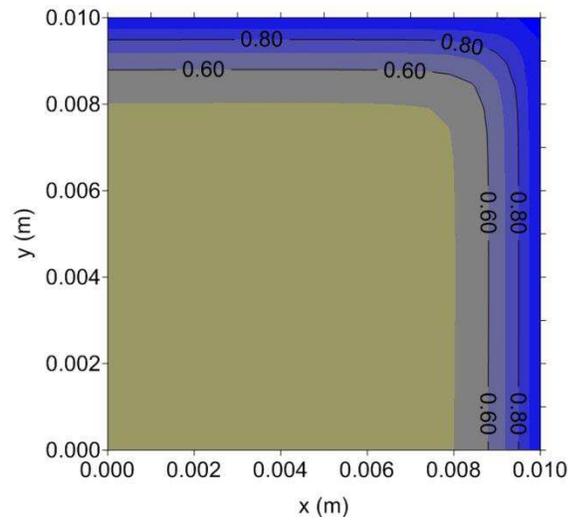


(c)

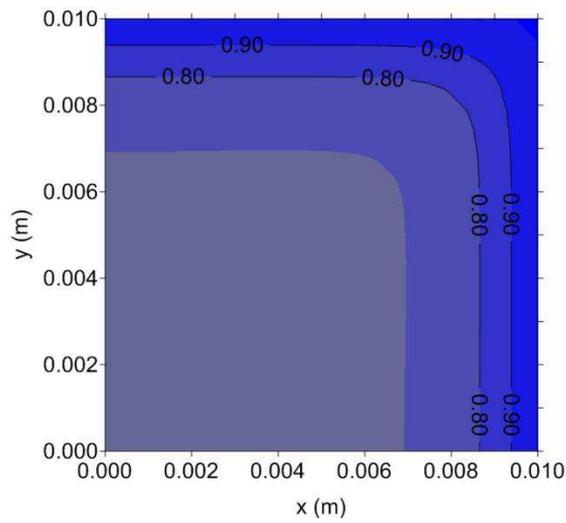
Figura 5.18 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi com comprimento de fibras de 55 mm, no plano $z=R_3/2$, nos tempos: a) $t = 8$ h, b) $t = 96$ h e c) $t = 192$ h.



(a)

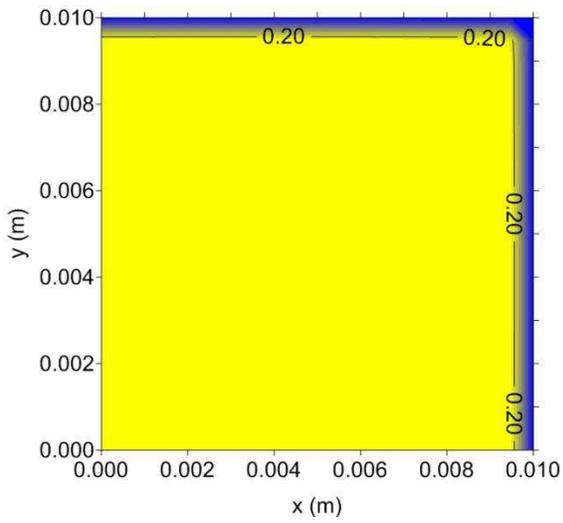


(b)

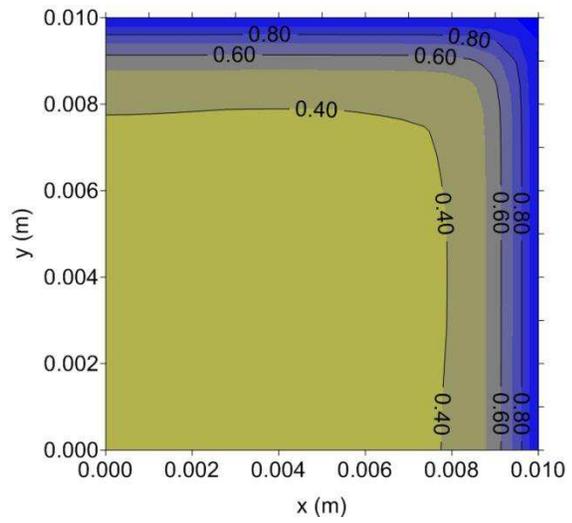


(c)

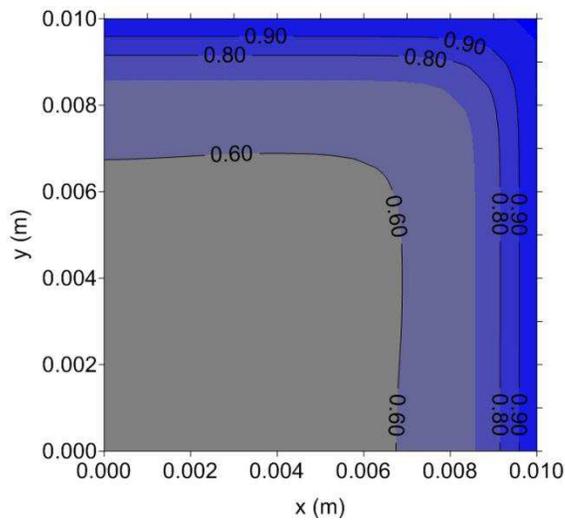
Figura 5.19 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi com comprimento de fibras de 75 mm, no plano $z=R_3/2$, nos tempos: a) $t = 8$ h, b) $t = 96$ h e c) $t = 192$ h.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.20– Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi tratadas por solução de NaOH a 10% por 2 horas, no plano $z=R_3/2$, nos tempos: a) $t = 8$ h, b) $t = 96$ h e c) $t = 192$ h.

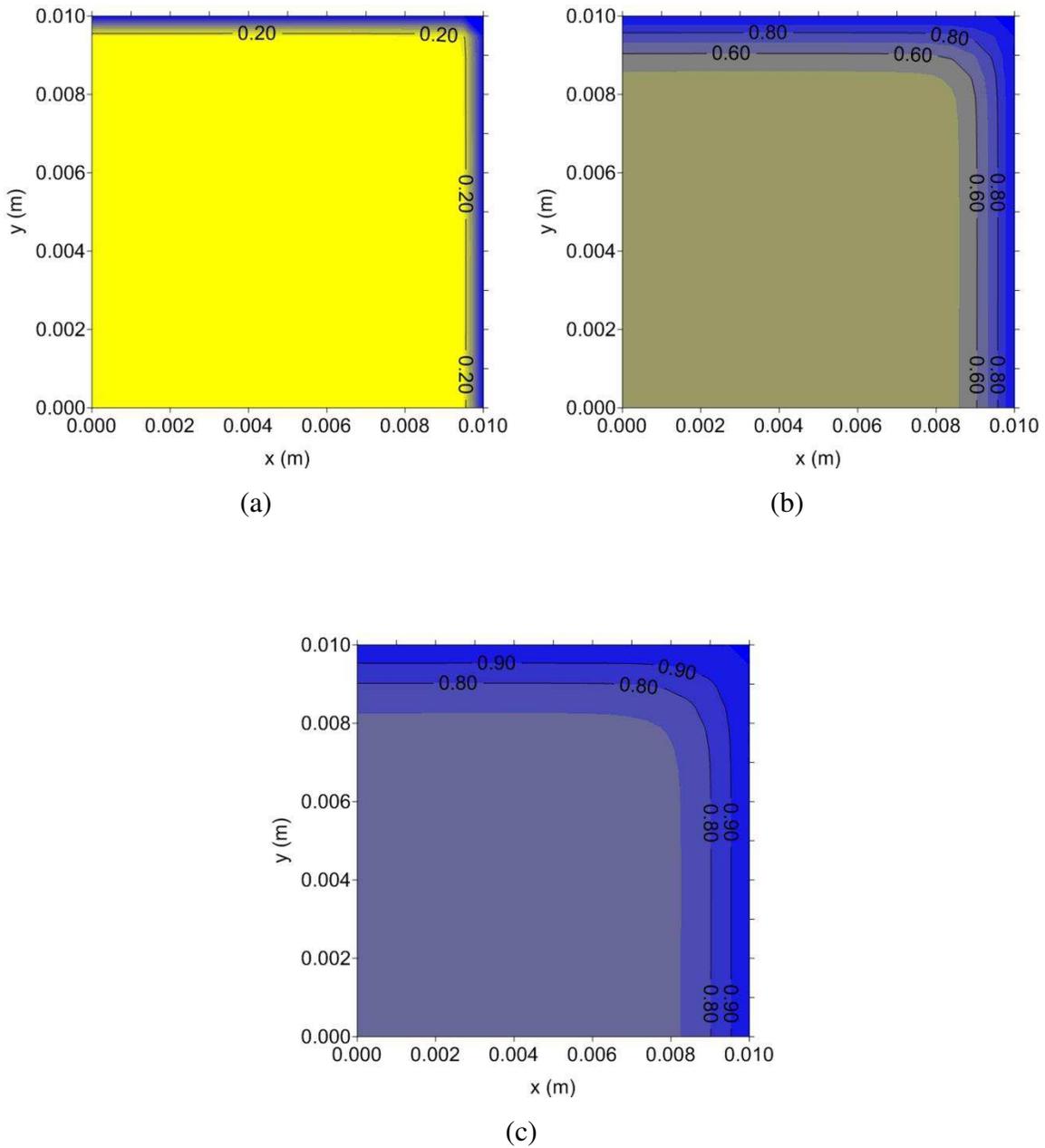
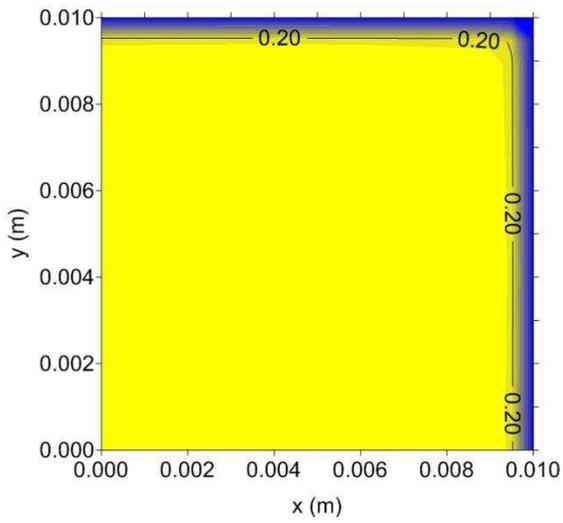
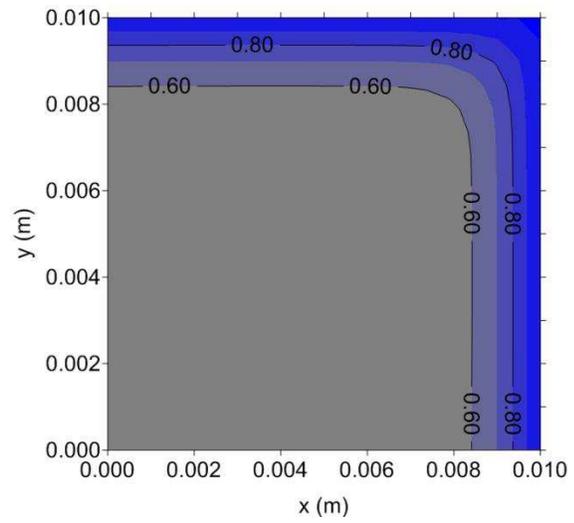


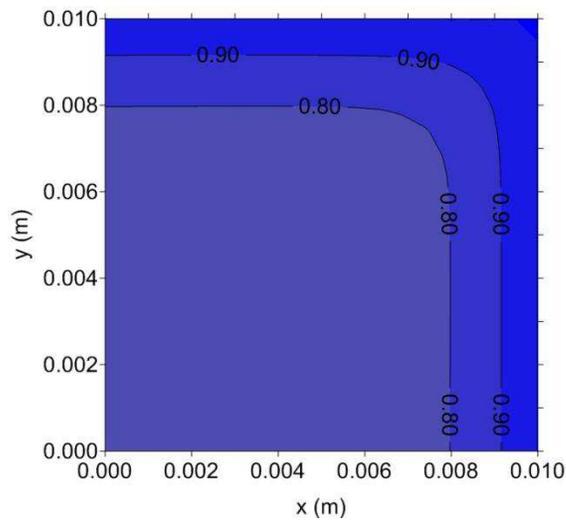
Figura 5.21 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi tratadas por solução de NaOH a 10% por 96 horas, no plano $z=R_3/2$, nos tempos: a) $t = 8$ h, b) $t = 96$ h e c) $t = 192$ h.



(a)

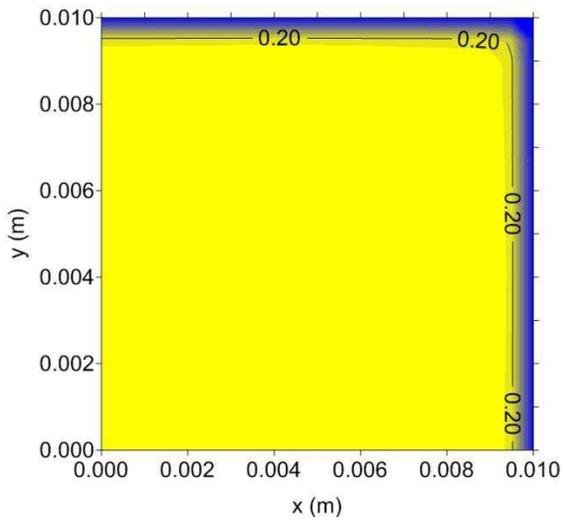


(b)

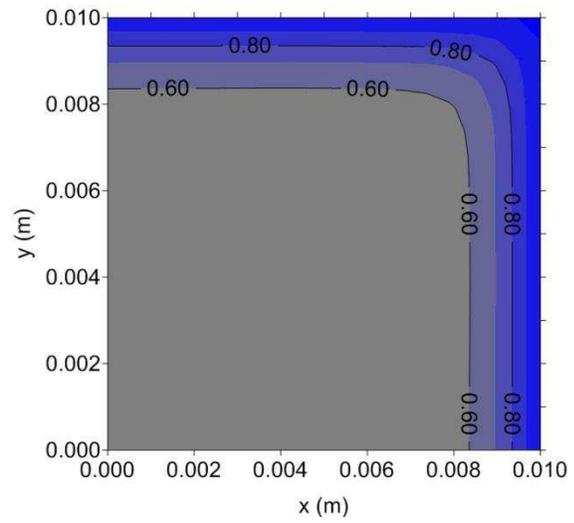


(c)

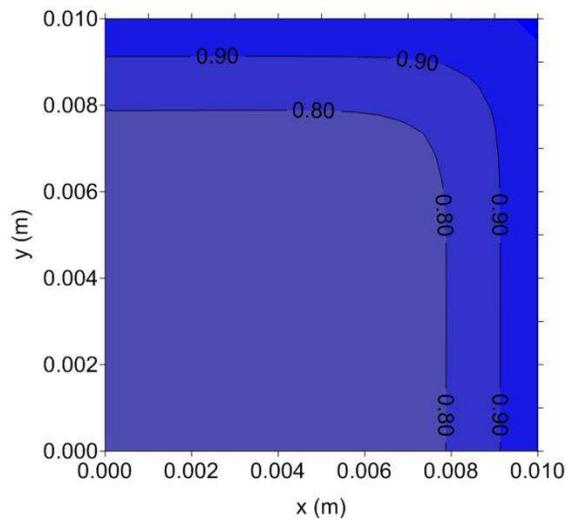
Figura 5.22 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi in naturas tratadas por plasma a frio, no plano $z=R_3/2$, nos tempos: a) $t= 8$ h, b) $t = 96$ h e c) $t = 192$ h.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.23 – Distribuição do teor de umidade no interior do compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi pré-secas tratadas por plasma a frio, no plano $z=R_3/2$, nos tempos: a) $t = 8$ h, b) $t = 96$ h e c) $t = 192$ h.

5.4 – Avaliação da condição de contorno (convectiva) na Cinética de Absorção de Água nos Compósitos.

O estudo do transporte de massa (absorção de água) é de suma importância para a determinação da umidade média em compósitos reforçados por fibras naturais. Tal importância se dá devido à capacidade hidrofílica de tais fibras, que, ao absorverem água, respondem com uma diminuição nas propriedades mecânicas dos compósitos.

A determinação da umidade dos compósitos poderá ser obtida de modo experimental através da leitura direta ou por meio de cálculos matemáticos (simulação) e que, para estes cálculos, se faz necessário conhecer um parâmetro que influencia diretamente no transporte de massa: o número de Biot mássico. Este parâmetro nada mais é do que uma relação entre a resistência interna difusiva das fibras e a resistência convectiva externa da matriz (Cremasco 2008).

A Figura 5.24 representa o efeito do valor do número de Biot mássico na cinética de absorção de umidade para compósitos reforçados por fibras da folha do abacaxi sem tratamento e com 20 % de volume de fibras.

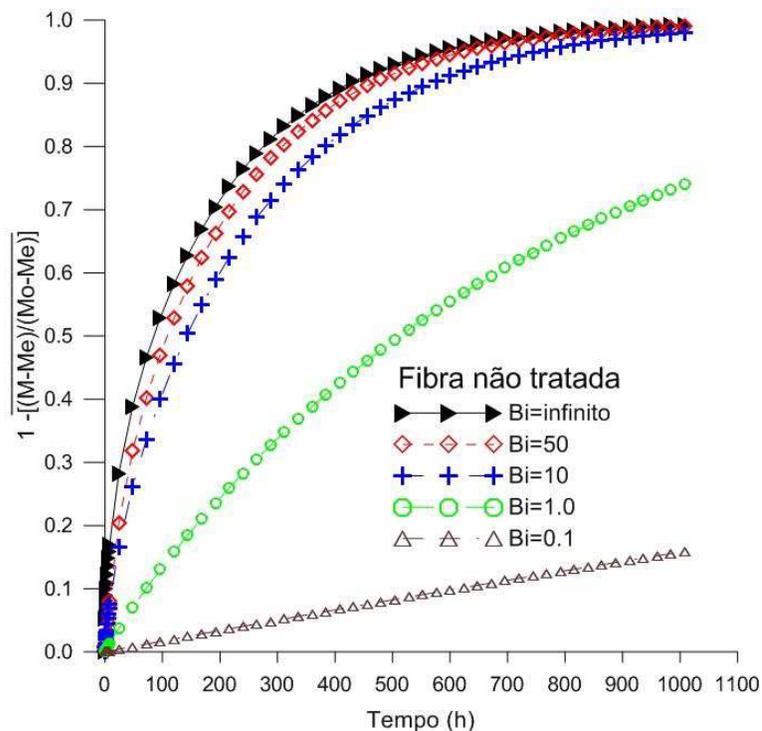


Figura 5.24 – Cinética de absorção de água para um compósito reforçado com fibras da folha do abacaxi não tratadas, volume de 20 % de fibras e número de Biot mássico variado ($D = 1,16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$).

Na Figura 5.24 podemos observar duas características bem distintas: quando se tem valores do número Biot mássico igual ou menor que um e valores acima de um. Vê-se através do comportamento das curvas que, quanto maior o número Biot mássico, o compósito entrará em regime permanente de absorção de umidade em tempos menores. Isto se deve ao fato de que nestes casos quem rege o fenômeno de absorção será a capacidade de difusão das fibras, mostrando que o efeito do coeficiente convectivo de difusão exerce pouco efeito para estes casos. Este fato pode ser visto através das Figuras de 5.16 a 5.23, as quais representam a distribuição de umidade nos compósitos para valores de Biot tendendo ao infinito, deixando bem claro que a capacidade difusiva das fibras determinará quando o material entrará em regime permanente.

Para as curvas obtidas com os valores do número Biot mássico entre um e zero vírgula um, fica bem evidente que o compósito só entrará em regime permanente de absorção de água em tempos muito longos. Tal fato deixa bastante claro que quem irá definir o transporte de massa será o coeficiente de transferência de massa convectivo. Nestes casos os compósitos não apresentarão um gradiente do teor de umidade bem definido, ou seja, toda água que ultrapassar a superfície do compósito será absorvida automaticamente pelas fibras o que poderá levar o compósito a entrar em instabilidade, sendo assim um processo bastante lento.

5.5 – Efeito da taxa de absorção em compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha de abacaxi.

Buscando-se analisar o comportamento da taxa de difusão de massa em função do tempo, para verificar o efeito da mesma sobre o fenômeno de absorção de massa, foi construído o gráfico representado através da Figura 5.25. Através da figura verifica-se que praticamente não há diferença na taxa de difusão para os casos estudados, apenas ocorre uma pequena variação para o tempo de absorção entre 50 e 100 horas o que demonstra que o fenômeno de absorção de água para os compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha do abacaxi é mais acentuado nas primeiras horas do processo, tendendo a ter um comportamento mais lento para tempos longos.

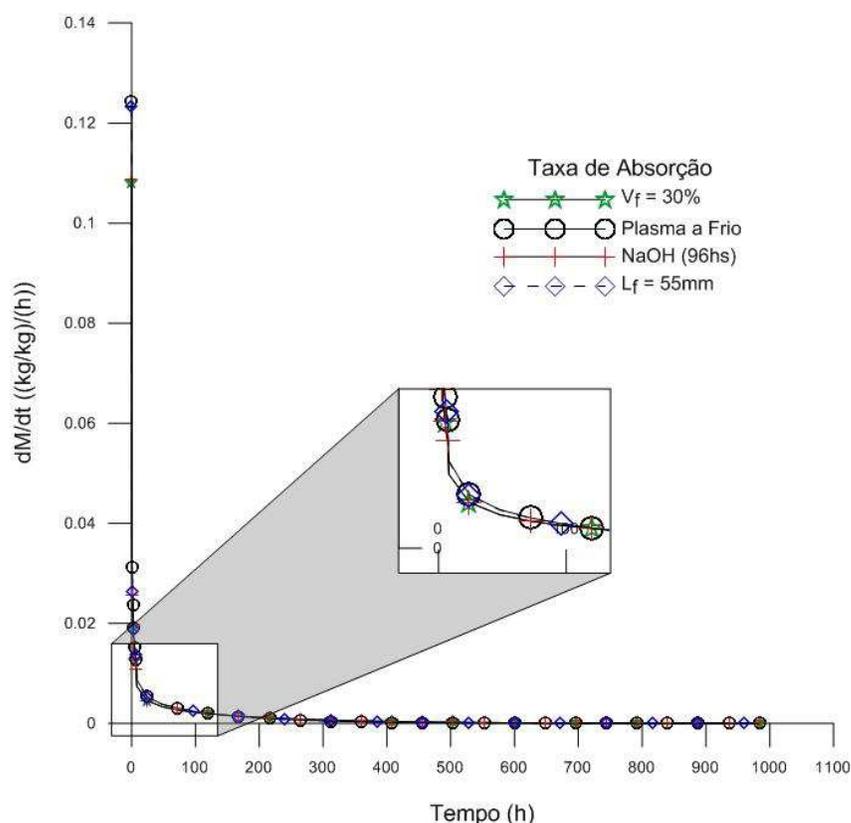


Figura 5.25 – Taxa de absorção de água em função do tempo para compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras da folha de abacaxi em condições pré-definidas.

Deve-se observar também na Figura 5.25 que inicialmente a taxa de absorção de água para todas as condições apresentadas pelo gráfico é alta, e isto se deve ao motivo de que as fibras estão secas e toda a água que penetra através das moléculas da matriz polimérica são absorvidas pelas fibras através da capilaridade e difusão, uma vez que a matriz polimérica é hidrofóbica. Esta taxa de absorção diminui com o tempo, permanecendo praticamente constante, havendo apenas uma pequena variação para tempos de absorção entre 50 e 100 horas concordando com a literatura (Sanchez et. al., 2010).

Para tempos acima de 100 horas praticamente ocorre a saturação o que contribui para a diminuição gradativa da taxa de absorção, tendendo para zero em tempos muito longos.

CAPÍTULO VI

6.0 Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos

6.1 Conclusões

Com a proposta de se estudar o fenômeno de transporte de massa em compósitos poliméricos de matriz poliéster insaturado, reforçados por fibras da folha do abacaxi, com o uso da solução analítica da equação de difusão de aplicada a um sólido tridimensional, pode-se concluir que:

- O modelo proposto mostrou-se adequado para prever os valores dos coeficientes de difusão de massa, pois se comparando os valores obtidos teoricamente com os experimentais obteve-se um erro máximo de 8% para a condição do compósito com volume de fibra de 40 %.
- Tanto os valores do teor de umidade médio obtidos pelo modelo, quanto os experimentais mostraram que o volume de fibras influencia diretamente na umidade absorvida.
- A variação dos comprimentos das fibras influencia na absorção de umidade até certo comprimento. Foi verificado que, para valores de comprimento de fibras acima de 55 mm, a absorção de umidade tende a diminuir.
- Para todas as condições analisadas foi verificado que a transferência de massa (umidade) nos compósitos é maior nos vértices e planos mais próximos da superfície por estarem em contato mais direto com a água.
- Os valores do teor de umidade médio adimensional, calculados pelo modelo e comparados aos valores experimentais apresentaram as seguintes diferenças: entre 1,5 % e 3,3 % para o volume de fibras variando de 15 % até 40 %, entre 1,9 % e 2,4 % para o comprimento das fibras variando de 15 mm até 75 mm, entre 2,5 % e 2,8 % para fibras

tratadas por solução de NaOH a 10 % de concentração, e 8 % para as fibras tratadas por plasma a frio.

- Os valores do teor de umidade obtidos teoricamente para os compósitos estudados, mostraram que os tratamentos das fibras com NaOH e Plasma a frio não contribuíram para uma diminuição da absorção de umidade pelo compósito.
- Podemos afirmar que o modelo matemático proposto é válido para prever a distribuição de umidade em regime transiente para os compósitos de matriz poliéster insaturado e reforçados por fibras da folha do abacaxi em qualquer condição de volume, comprimento e tratamento das fibras.
- Para valores do número de Biot a partir de 10, a distribuição do teor de umidade no interior do compósito apresenta um gradiente bem definido e que o fenômeno de transporte de massa nestes casos é determinado pelo coeficiente de difusão de massa, enquanto que para número de Biot menores que 1, quem define o processo de transferência de massa é o coeficiente de transferência de massa convectivo.

6.2 Sugestões para Futuros Trabalhos

- Estudar o fenômeno de sorção de água para compósitos reforçados por vários tipos de fibras vegetais e aplicar a modelagem matemática desenvolvida.
- Aplicar a modelagem desenvolvida, considerando o coeficiente de difusão de massa para tempo curto e tempo longo de absorção.
- Estudar o efeito da geometria do compósito no fenômeno de sorção de água e aplicar a modelagem matemática.

- Estudar o fenômeno de sorção de água para compósitos reforçados com fibras de abacaxi de diversos estados produtores (analisar o efeito do solo).
- Estudar o efeito da degradação do compósito reforçado com fibra da folha do abacaxi, correlacionando com o fenômeno de sorção de água.
- Estudar o efeito dos fenômenos tais como: tipo de solo plantado, período de colheita, índice de pluviosidade, etc., nas propriedades das fibras usadas como reforço.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Angrizani, C. A.; Vieira, C. A. B. Zattera, A. J.; Freire, E.; Santana, R.M.C.; Amico, S. C, “Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento químico nas propriedades de compósitos com poliéster”, 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Foz do Iguaçu, Paraná, 2006.

Alexandre, M.E.O, “Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados com Fibra da Folha do Abacaxi: Propriedades Mecânicas e de Absorção da Água”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal, 2005.

Araújo, J. R. “Compósitos de Polietileno de alta Densidade Reforçados com Fibras de Carauá Obtidos de Extrusão e Injeção”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2009.

Arib, R.M.N.; Sapuan, S.M.; Ahmad, M.M.H.M.; Paridah, M.T.; Khairul Zaman, H.M.D, “Mechanical properties of pineapple leaf fibre reinforced polypropylene composites”, *Materials and Design*, v. 27, n° 5, p. 391-396, 2006.

Ashby, M. F.; Jones, D. R. H, “An Introduction to Microstructures, Processing and Design”, *Engineering Materials*, v. 2, Butterworth Heinemann, 2ª ed. UK, 1999.

Brazilian Fibres, “Projeto setorial de fibras naturais”, Brazilian Fibres (on line), disponível em: < [http:// www.brazilianfibres.com.br/?page_id=17&lang=pt](http://www.brazilianfibres.com.br/?page_id=17&lang=pt) >, acessado em: março de 2013.

Bledzki, A. K.; Gassan, J., “Composite reinforced with cellulose based fiber”, *Progress in Polymer Science*, v.24, n° 2, p.221-274, 1999.

Callister Jr.; W.D., “Materials Science and Engineering an Introduction”, 7ª.ed, USA: Jonh Wily & Sons, Inc., 2008.

Canevarolo JR., Sebastião V, “Ciência Dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros”, 3ªed. São Paulo, Artliber Editora, 2010.

Carvalho, L.H.; Cavalcanti, W.S, “Propriedades Mecânicas de Tração de Compósitos Poliéster/Tecidos Híbridos Sisal/Vidro”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, n° 1, p. 33-37, 2006.

Carvalho, R.F. “Compósitos de fibras de sisal para uso em reforço de estruturas de madeira”, Tese de Doutorado, Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

Cavalcanti, W. S. “Compósitos poliéster/tecidos tramados vegetal-vidro: caracterização mecânica e simulação da sorção de água”, Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

Cavalcanti, W.S.; Carvalho, L. H.; Alsina, O.L. S.; Lima, A.G.B. “Sorção de Água de em Compósito Poliéster Insaturado Reforçados com Tecido de Juta e Juta/Vidro: Modelagem, Simulação e Experimentação”, *Polímeros: Ciências e Tecnologia*, v. 20, nº 1, p. 78 – 83, 2010.

Céline, A.; Frécur, S.; Jacquemin, F.; Casari, P, “The higrscopic behavior of plant fibers: a review”, *Frontiers in Chemistre*, v. 1, nº 1, p. 1 – 12, 2014.

Chawla, K.K. “Composite Materials: Science and Engineering”, Springer New York, 2012.

Cremasco, M.A. “Fundamentos de transferência de massa”, 2ª ed., Editora UNICAMP, Campinas, 2008.

Cruz, V. C. A, “Compósitos de Matriz Poliéster com Fibras de Macambira (Bromélia Lacinosa): Modelagem, Simulação e Experimentação”, Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

Correia, E.A.S. “Compósitos de Matriz Geopoliméricas Reforçados com Fibras Vegetais de Abacaxi e Sisal”, Tese de Doutorado, Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

D’Almeida, A.L.F.S.; Carvalho, L.H.; D’Almeida, J.R.M., “Characterization of caroá (Neoglaziovia variegata) fibers”, World Polymer Congress, 41st International Symposium on Macromolecules, Anais Rio de Janeiro, Brazil, 2006.

D’Almeida, M.L.O, “Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica”, 2ª Ed.1, Paulo, SENAI, Departamento Regional de São Paulo, 1988.

Devi, L. U.; Kuruvila, J.; Manikandan, K. C.; Sabu, T, “Ageing Studies of Pineapple Leaf Fiber - Reinforced Polyester Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.94, nº 2, p. 503 – 510, 2004.

Devi, L. U.; Bhagawan, S. S.; Thomas, S, “Mechanical Properties of Pineapple Leaf Fiber – Reinforced Polyester Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, nº 9, p. 1739 – 1748, 1977.

Engel, L.; Kimgel, H.; Ehrensteing, G.W.; Scahper, H. “Atlas of polymer damage”, Wofe Publishing, London, 1981.

Fagury, R. V. G. “Avaliação de Fibras Naturais para a fabricação de compósitos: açaí, coco e juta”, Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pará, Centro Tecnológico, Belém, 2005.

Fengel, D.; Wegener. “Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions”, New York, Walter de Gruyter, 1989.

Fernandes, R. I. M.; “Desenvolvimento e caracterização de compósitos polipropileno/fibra de vidro/fibra de abacaxi”, Tese de Doutorado, Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2010.

Gassan, J.;Chate,A.; Bledzki, A. K. “Calculation of elastic properties of natural fibers”, Journal of Materials Science,v.36, p. 3715– 3720,2001.

Hage, Jr. E. “Compósitos e Blendas Poliméricas”. Instituto Latino Americano e IBM, Campinas – São Paulo, 1998.

Hull, D.; Clyne, T. W., “An introduction to composite materials”, Cambridge University Press, New York, 1996.

Idicula, H.; Boudenne, A.; Umadevi, L.; Ibos, L.; Candau, Y.; Thomas, S. “Thermophysical properties of natural fibre reinforced polyester Composites”,Composites Science and Technology,v.66, n° 15,p. 2719 – 2725, 2006.

IMEA – Instituto Mato-Grossenses de Economia Agropecuária, “Boletim Semanal”, n° 64, 2011.

Ishizaki, M.H.; Visconte, L.Y.L.; Furtado, R.G.C.; Melo, C.A.M.; Leite, L.J, “Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura”,Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, n° 3, p. 182-186, 2006.

Jayamol, G.;Bhagawan, S.S; Thomas, S, “Effects of Environment on the Properties of Low-Density Polyethylene Composites Reinforced With Pineapple-Leaf Fibre”, Composites Science and Technology,v.58, n° 9, p. 1471 – 1485, 1998.

Joseph, K.; Mattoso, L. H. C.; Toledo, R.D.; Thomas, S.; Carvalho, L. H.;Pothen, L.; Kala, S.; James, B, “Natural fiber reinforced thermoplastic composites,” In Natural polymers and agrofibers based composites,1ªed., São Carlos, 2000.

Kalia,S.;Kaith,B.S.;Kauri,I, “Cellulose Fibers Bio and Nano Polimer Composites”,Green Chemistry and Technology,In Greener Surface Treatments of Natural Fibres for the Production of Renewable Composite Materials,1ª ed.,Springer, Heidelberg,2011.

Klock, U.; Muniz, G. I. B.; Hernandez, J. A.; Andrade, A. S., “Química da Madeira”, 3ª ed., Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Curitiba, 2005.

Luo, S.; Netravali, A.N.; “Mechanical and thermal properties of environment – friendly green composites made from pineapple leaf fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin”, *Polymer Composites*, v. 20,nº 3,p. 367-378, 1999.

Mano, E.B. “Introdução à polímeros”, 2ª ed. revisada e ampliada, Editora Edgar Blucher Ltda., São Paulo, 2004.

Matthews, F. L.; Rawlings, R. D. “Composite materials: engineering and science”, In *Reinforcements and the reinforcement – matrix interface*, Chapman & Hall, 1994.

Medeiros, E.S.; Agnelli, J.A.M.; Joseph, K.; Carvalho, L.H.; Mattoso, L.H.C., “Curing Behavior of a Novolac-Type Phenolic Resin Analyzed by Differential Scanning Calorimetry”, *Journal Applied Polymer Science*, v. 90, n º6, p.1678 - 1682, 2003.

Mendes, T.M.F., “Propriedades de resistência à tração e ao impacto de compósitos poliéster/sisal – Um estudo comparativo”, *Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1992.*

Merline, C.; “Análise Experimental de Compósitos de Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona e Fibras de Bananeira”, *Dissertação de Mestrado, Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.*

Mishra, S.; Mohanty, A. K.; Drzal, L. T.; Mishra, M.; Hinrichsen, G,” *A Review on Pineapple Leaf Fibers, Sisal Fibers and Their Biocomposites*”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 289, nº 11, p. 955 – 974,2004.

Mitchell, B. S.; “An Introduction to Materials Engineering and Science”, *Jonh Wiley & Sons. Inc. Hoboken, New Jersey, USA, 2004.*

Mohanty, E.; Singh, B. C.; “Studies on jute composite – A Literature Review”, *Polymer Plastics Technological Engineering*, v. 34,nº 5,p. 729 – 792, 1995.

Mokhtar, M.; Rahmat, A. R.; Hassan, A, “Characterization and Treatments of Pineapple Leaf Fibre Thermoplastic Composite for Construction Application”, *Kejuruteraan Polimer, pesquisa nº 75147, Faculdade de Química, Universidade de Tecnologia da Malásia, 2007.*

Morais,S.A.L.;Nascimento,E.A.;Melo, D.C.; “Análise da madeira de Pinus oocarpa, parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis”, *RevistaÁrvore*, vol. 23,nº 3, p. 461 – 470, 2005.

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

Mulinari, D. R.; “Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de celulose do bagaço de cana de açúcar”, Tese de doutorado, Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2009.

Nóbrega, M.M.S.; Braz, C.J.F.; Alves, T.S.; Fonseca, V.M.; Carvalho, L.H, “Uso de Fibras de Caroá e Macambira em Compósitos de Matriz Poliéster”, 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, v. 1, nº16, p.1231-1232, 2005.

Nóbrega, M. M. S.; “Compósito de matriz poliéster com fibras de caroá (Neoglaziovia variegata): caracterização mecânica e sorção de água”, Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

Nohara, L. B.; Kawamoto, A. M.; Takahashi, M. F. K.; Wills, M.; Nohara, E. L.; Rezende, M. C.; “Síntese de um Poli (Ácido Âmico) para Aplicação como Interfase em Compósitos Termoplásticos de Alto Desempenho”, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, nº 2, p. 122 – 128, 2004.

Oliveira, F. L.; “A adição de fibras vegetais na composição dos polímeros com ênfase no Polipropileno adicionado a fibra de sisal”, Trabalho de conclusão de curso, Faculdade do Leste de São Paulo, São Paulo, 2009.

“Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO),” Produção Mundial de Abacaxi”, FAO (on line), disponível em: <<http://www.fao.org.br>>, acessado em: março de 2012.

Pachekoski, W.M.; “Classificação dos Polímeros”, Notas de aula, Faculdade Tecnologia Senai – CIMATEC, Salvador, 2010.

Pereira, G.S.F.; “Fundamentos Científicos e Tecnológicos”, Apostila, Instituto Federal de Pernambuco, 2009.

Pinheiro, M. F. C. A.; “Compósitos Avançados Reforçados com Fibras Naturais (Faia e Pinho) para Construção”, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia Mecânica, Aveiro, 2008.

Razera, I. A. T.; “Fibras lignocelulosicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica”, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2006.

Regiani, A.M.; “Eletrólitos Sólidos Poliméricos à base de polissacarídeos: síntese e caracterização”, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, 2000.

Rowell, R. M.; Han, J.S.; Rowell, J.S.; “Natural polymers and agrofibers based composites”, In Characterization and factors affecting fiber properties, Editora. L.H.C.; São Carlos, 2000.

Rowell, R. M.; Sanadi, A. R.; Caulfield, D. F.; Jacobson, R.E.; “Utilization of natural fibers in plastic composite: Problems and Opportunities”. 1ª International Lignocellulosics Plastics Composites, São Paulo, p. 23 – 51, 1996.

Santos, A. M.; “Estudos de Compósitos Híbridos Polipropileno/Fibras de Vidro e Coco para Aplicações em Engenharia”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

Silva, R.; Haraguchi, S.K.; Muniz, E.C.; Rubira, A.F.; “Aplicações de fibras lignocelulosicas na química de polímeros e em compósitos”, Química Nova, Vol. 32, nº 3, p. 661 – 671, 2009.

Silva, L.J.; “Estudo Experimental e Numérico das Propriedades Mecânicas de Compósitos Laminados com Fibras Vegetais”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São João Del Rei, São João Del Rei, 2001.

Shackelford, J. F.; “Materials Science for Engineers”, 6ª.ed., Pearson Prentice Hall, New Jersey, USA, 2005.

Sanchez, E. M. S.; Calvani, C. S.; Leal, C.V.; Sanchez, C. G.; “Compósito de Resina de Poliéster Insaturado com Bagaço de Cana-De-Açúcar: Influência do Tratamento das Fibras nas Propriedades do Compósito”, Polímeros, v. 20, nº 3, p. 194 – 200, 2010.

Sreekala, M. S.; Kumaran, M. G.; Thomas, S. S.; “Water sorption in oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites”. Composites: Part A, v. 33, p. 763 – 777, 2002.

Taha, I.; Steuernagel, L.; Ziegmann, G.; “Optimization of the alkali treatment process of date palm fibres for polymeric composites”, Composite Interfaces, v.14, nº 9, p. 669 – 684, 2007.

Tasdemir, M.; Bitekin, H.; Caneba, G.T.; “Preparation and characterization of LDPE and PP – wood fiber composite”, Journal of Applied Polymer Science, v.112, nº 5, p. 3095-3102, 2009.

Tita, S. P. S.; Paiva, J. M. F.; Frollini, E.; “Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar”, Polímeros v. 12, nº 4, p. 228 – 239, 2002.

Vieira, C.A.B.; “Avaliação de métodos de fabricação de mantas híbridas de fibras curtas de vidro e sisal em compósitos poliméricos”, Dissertação de mestrado, Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.

Xantos M.; “Functional Fillers for Plastics”, 1ª Edição, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, Weinheim, 2005.

Wollerdorfer, M.; Bader, H.; “Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers”, Industrial Crops and Products, v. 8, nº 2, p.105-112, 1998.

ANEXOS

Anexo 01
Código Computacional

```

(*Programa que soluciona o problema de difusão num
paralelepípedo*)
(*Está preparado para Bi->□ *)
(*m=umidade adimensional*)
(*nn=número de pontos experimentais*)
(*nnn=30,número de raízes ou autovalores encontrados para a
equação transcendental*)
(*minn=Subscript[BETAS, is],raízes da equação transcendental*)
(*mc[[k]]=umidade adimensional média*)
Clear
[m,betam,betan,betak,mc,lis,fig2,lis11,lis22,lis33,lis44,lis55,lis66,lista,lis,Umidade];
mm=20;(*espaçamento total em x*)
nn=53;(* numero de dados*)
d=1.06*10^-12(*m^2/s*);
R1=0.01 (*m*);
R2=0.01 (*m*);
R3=0.0015 (*m*);
dx=(R1)/(mm-1);
dz=(R3)/(mm-1);
deltax= dx;
deltaz =dz;
tt = Table[0.0,{53}];
y=(R2)/(2);
h1=1*10^30;
h2=1*10^30;
h3=1*10^30;
bi1=h1*R1/d;
bi2=h2*R2/d;
bi3=h3*R3/d;
fig1=Table[0.0,{i,1,nn}];
lista=Table[{0`20.,0`20.},{i,1,nn}];
lis=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
lis1=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
lis2=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
lis3=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
lis4=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
lis5=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
lis6=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
lis11=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
lis22=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
lis33=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
lis44=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
lis55=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
lis66=Table[{0`20.,0`20.,0`20},{i,1,mm*mm}];
m=Table[0.0,{i,1,mm*mm}];
mc=Table[0.0,{i,1,nn}];
nnn=30;
betam=Table[0.0,{i,1,nnn}];
betan=Table[0.0,{i,1,nnn}];
betak=Table[0.0,{i,1,nnn}];
If[h1==1*10^30&&R1==0.01,
betam[[1]]=1.57079/R1;

```

```

betam[[2]]=4.75239/R1;
betam[[3]]=7.85398/R1;
betam[[4]]=10.99557/R1;
betam[[5]]=14.13717/R1;
betam[[6]]=17.27875/R1;
betam[[7]]=20.42035/R1;
betam[[8]]=23.56195/R1;
betam[[9]]=26.70354/R1;
betam[[10]]=29.84513/R1;
betam[[11]]=32.98672/R1;
betam[[12]]=36.12831/R1;
betam[[13]]=39.26991/R1;
betam[[14]]=42.41151/R1;
betam[[15]]=45.55310/R1;
betam[[16]]=48.69468/R2;
betam[[17]]=51.83628/R1;
betam[[18]]=54.93788/R1;
betam[[19]]=58.11947/R1;
betam[[20]]=61.26105/R1;
betam[[21]]=64.40265/R1;
betam[[22]]=67.54424/R1;
betam[[23]]=70.65584/R1;
betam[[24]]=73.82743/R1;
betam[[25]]=76.96902/R1;
betam[[26]]=80.11061/R1;
betam[[27]]=83.25220/R1;
betam[[28]]=86.39380/R1;
betam[[29]]=89.53539/R1;
betam[[30]]=92.67698/R1;

```

```

,
]
If[h2< 1*10^30&&R2==0.01,
betan[[1]]=1.57079/R2;
betan[[2]]=4.75239/R2;
betan[[3]]=7.85398/R2;
betan[[4]]=10.99557/R2;
betan[[5]]=14.13717/R2;
betan[[6]]=17.27875/R2;
betan[[7]]=20.42035/R2;
betan[[8]]=23.56195/R2;
betan[[9]]=26.70354/R2;
betan[[10]]=29.84513/R2;
betan[[11]]=32.98672/R2;
betan[[12]]=36.12831/R2;
betan[[13]]=39.26991/R2;
betan[[14]]=42.41151/R2;
betan[[15]]=45.55310/R2;
betan[[16]]=48.69468/R2;
betan[[17]]=51.83628/R2;
betan[[18]]=54.93788/R2;
betan[[19]]=58.11947/R2;
betan[[20]]=61.26105/R2;
betan[[21]]=64.40265/R2;
betan[[22]]=67.54424/R2;

```

```

betan[[23]]=70.65584/R2;
betan[[24]]=73.82743/R2;
betan[[25]]=76.96902/R2;
betan[[26]]=80.11061/R2;
betan[[27]]=83.25220/R2;
betan[[28]]=86.39380/R2;
betan[[29]]=89.53539/R2;
betan[[30]]=92.67698/R2;

,
]

If[h3==1*10^30&&R3==0.0015,
betak[[1]]=1.57079/R3;
betak[[2]]=4.75239/R3;
betak[[3]]=7.85398/R3;
betak[[4]]=10.99557/R3;
betak[[5]]=14.13717/R3;
betak[[6]]=17.27875/R3;
betak[[7]]=20.42035/R3;
betak[[8]]=23.56195/R3;
betak[[9]]=26.70354/R3;
betak[[10]]=29.84513/R3;
betak[[11]]=32.98672/R3;
betak[[12]]=36.12831/R3;
betak[[13]]=39.26991/R3;
betak[[14]]=42.41151/R3;
betak[[15]]=45.55310/R3;
betak[[16]]=48.69468/R3;
betak[[17]]=51.83628/R3;
betak[[18]]=54.93788/R3;
betak[[19]]=58.11947/R3;
betak[[20]]=61.26105/R3;
betak[[21]]=64.40265/R3;
betak[[22]]=67.54424/R3;
betak[[23]]=70.65584/R3;
betak[[24]]=73.82743/R3;
betak[[25]]=76.96902/R3;
betak[[26]]=80.11061/R3;
betak[[27]]=83.25220/R3;
betak[[28]]=86.39380/R3;
betak[[29]]=89.53539/R3;
betak[[30]]=92.67698/R3;
,
]
t=1800.;
kk=0;

(* Tempos escolhidos para análise*)
tt1 = 14400.;
tt2 = 172800.;
tt3 = 432000.;
tt4 = 691200.;
tt5 = 950400.;
tt6 = 1814400.;

```

```

While[t<3628900.,

If[t□1800.||t□3600.||t□5400.||t=7200.||t=9000.||

t=10800.||t=14400.||t=18000.||t=21600.||t=25200.||t=288
00.||t=86400.||t==172800.||t=259200.||t=345600.||t=432000.||
t=518400.||t=604800.||t□691200.||t=777600.||t□864000.||t□950
400.||

t=1036800.||t=1123200.||t=1209600.||t=1296000.||t=13824
00.||t=1468800.||

t=1555200.||t=1641600.||t=1728000.||t=1814400.||t=19008
00.||t=1987200.||t=2073600.||t=2160000.||t=2246400.||t=23328
00.||t=2419200.||t=2505600.||t=2592000.||t□2678400.||t=27648
00.||t=2851200.||

t=2937600.||t=3024000.||t=3110400.||t=3196800.||t=3283200.||
t=3369600.||t=3456000.||t=3542400.||t=3628800.,
p=0;
kk=kk+1;

Do[
Do[

p=p+1;
m[[p]]=(

(Sum[(2.*Sin[betam[[m]]*R1)*Cos[betam[[m]]*x])/(betam[[m]]*R1+Si
n[betam[[m]]*R1)*Cos[betam[[m]]*R1])*Exp[-
(betam[[m]])^2*d*t],{m,nnn}])*(Sum[(2.*Sin[betan[[n]]*R2)*Cos[be
tan[[n]]*y])/(betan[[n]]*R2+Sin[betan[[n]]*R2)*Cos[betan[[n]]*R2
])*Exp[-
(betan[[n]])^2*d*t],{n,nnn}])*(Sum[(2.*Sin[betak[[k]]*R3)*Cos[be
tak[[k]]*z])/(betak[[k]]*R3+Sin[betak[[k]]*R3)*Cos[betak[[k]]*R3
])*Exp[-(betak[[k]])^2*d*t],{k,nnn}])
)/N;

lis[[p]]={x,z,1-m[[p]]}; (*valores pontuais da
propriedade*)
(*
ksi=x/R1;
lis[[p]]={ksi,m[[p]]};*)

,{x,1.0*10^-6,R1+1.0*10^-6,dx}
];
,{z,1.0*10^-6,R3+1.0*10^-6,dz}
];

If[t□tt1, lis1=lis];
If[t□tt2, lis2=lis];
If[t□tt3, lis3=lis];
If[t□tt4, lis4=lis];
If[t□tt5, lis5=lis];

```

```

If[t<tt6, lis6=lis];

mc[[kk]]=(Sum[2*bi1^2/((betam[[m]]*R1)^2*(bi1^2+bi1+(betam[[m]]*
R1)^2))
*Exp[-
(betam[[m]])^2*d*t],{m,nnn}])*(Sum[2*bi2^2/((betan[[n]]*R2)^2*(b
i2^2+bi2+(betan[[n]]*R2)^2))
*Exp[-
(betan[[n]])^2*d*t],{n,nnn}])*(Sum[2*bi3^2/((betak[[k]]*R3)^2*(b
i3^2+bi3+(betak[[k]]*R3)^2))
*Exp[-(betak[[k]])^2*d*t],{k,nnn}]);

lista[[kk]]={t,mc[[kk]]}; (*valores médios da
propriedade*)
tt[[kk]]=t;
',
];
t=t+100.];
fig2=ListPlot[lista,PlotJoined->True,
AxesOrigin->{0.,0.},
PlotStyle->{Hue[0.2]},
PlotRange-
>{{0.,t},{0.,1}},
Frame->True,
FrameLabel->{"t","(M-
Me)/(Mo-Me)"}];

(*fim do programa*)

TamLis = Length[lis];
Do[
If[f1,
For[b=1,b400,b++,

lis11[[b,1]]=lis1[[b,1]];
lis11[[b,2]]=lis1[[b,2]];

If[lis1[[b,3]]<0,
lis11[[b,3]]=0;,
lis11[[b,3]]=lis1[[b,3]];
];

];];

If[f2,
For[b=1,b400,b++,

lis22[[b,1]]=lis2[[b,1]];
lis22[[b,2]]=lis2[[b,2]];

If[lis2[[b,3]]<0,
lis22[[b,3]]=0;,

```

```

lis22[[b,3]]=lis2[[b,3]];
];
];];

If[f□3,
For[b=1,b□400,b++,

lis33[[b,1]]=lis3[[b,1]];
lis33[[b,2]]=lis3[[b,2]];

If[lis3[[b,3]]<0,
lis33[[b,3]]=0;,
lis33[[b,3]]=lis3[[b,3]];
];

];];

If[f□4,
For[b=1,b□400,b++,

lis44[[b,1]]=lis4[[b,1]];
lis44[[b,2]]=lis4[[b,2]];

If[lis4[[b,3]]<0,
lis44[[b,3]]=0;,
lis44[[b,3]]=lis4[[b,3]];
];

];];

If[f□5,
For[b=1,b□400,b++,

lis55[[b,1]]=lis5[[b,1]];
lis55[[b,2]]=lis5[[b,2]];

If[lis5[[b,3]]<0,
lis55[[b,3]]=0;,
lis55[[b,3]]=lis5[[b,3]];
];

];];

If[f□6,
For[b=1,b□400,b++,

lis66[[b,1]]=lis6[[b,1]];
lis66[[b,2]]=lis6[[b,2]];

If[lis6[[b,3]]<0,
lis66[[b,3]]=0;,
lis66[[b,3]]=lis6[[b,3]];
];

```

```

];];

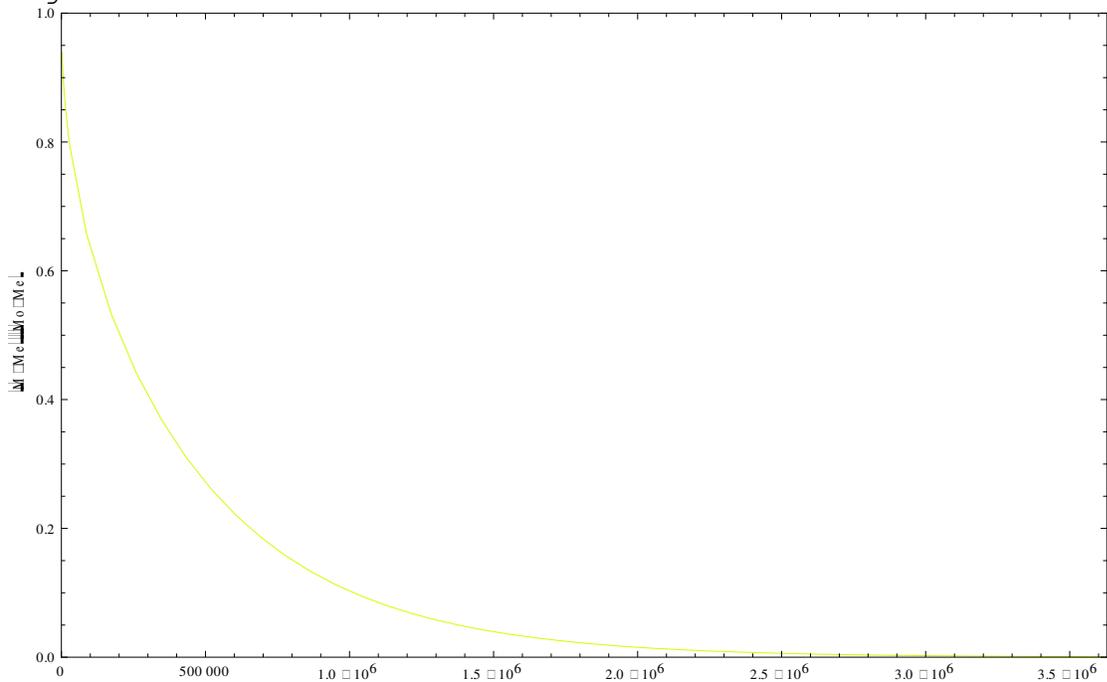
,{f,1,6}];

(* (*t=3628800, z=R3/2*)
(*lis1=Chop[lis]*)
lis11
(*lis11=Chop[lis1];*)
lis22=Chop[lis2];
lis33=Chop[lis3];
lis44=Chop[lis4];
lis55=Chop[lis5];
lis66=Chop[lis6];
lista;
lista[[3,2]]*)

hh=Length[lista];
UmidadeMed = Table[{tt[[g]], lista[[g,2]]}, {g,1,hh}];
UmidadeGraf= Table[{tt[[g]], (1-lista[[g,2]])}, {g,1,hh}];
Umidade;
(*Export["João_Tese_dados\Caso_novo\umidade_adimencional_med.xls
", {"Umidade Adimensional" -> UmidadeMed}];*)
(*Export["João_Tese_dados\Caso_novo\umidade_adimencional_Graf.xls
s", {"Umidade Adimensional" -> UmidadeGraf}];*)
(*lis11[[1,3]]*)

```

fig2



```

x = Table[x, {x,0,R1,deltax}]; (* Eixo das abscissas *)
m = Length[x]; (* Quantidade de pontos no eixo das abscissas *)

```

```

z = Table[z, {z,0,R3,deltaz}]; (* Eixo das ordenadas *)
n = Length[z]; (* Quantidade de pontos no eixo das ordenadas *)

s=1;
Do [

If[s<= 1,

  S = Array[s,{m*n,3}]; (* Matriz solução 1° Coluna: x - 2°
Coluna: y - 3° Coluna: m[[p]] *)

q=1; (* Valor inicial do contador *)
Do[ (* 1° Loo da variavel espacial x *)
Do[ (* 2° Loo da variavel espacial x *)
  S[[q,1]]= x[[i]]; (* Eixo da abscissas *)
  S[[q,2]]= z[[j]]; (* Eixo da ordenadas *)
  S[[q,3]]= lis11[[q,3]];(* Distribuição de umidade na
placa *)
q = q + 1; (* Contador *)
,{j,n}},{i,m}]
Export["João_Tese_dados\Teste\perfil_umidade8h.xls",{"Temperatur
a Adimensional" -> S}]; ];

If[s<= 2,

  S = Array[s,{m*n,3}]; (* Matriz solução 1° Coluna: x - 2°
Coluna: y - 3° Coluna: m[[p]] *)

q=1; (* Valor inicial do contador *)
Do[ (* 1° Loo da variavel espacial x *)
Do[ (* 2° Loo da variavel espacial x *)
  S[[q,1]]= x[[i]]; (* Eixo da abscissas *)
  S[[q,2]]=z[[j]]; (* Eixo da ordenadas *)
  S[[q,3]]= lis22[[q,3]];(* Distribuição de umidade na
placa *)
q = q + 1; (* Contador *)
,{j,n}},{i,m}]
Export["João_Tese_dados\Teste\perfil_umidade24h.xls",{"Temperatu
ra Adimensional" -> S}]; ];

If[s<= 3,

  S = Array[s,{m*n,3}]; (* Matriz solução 1° Coluna: x - 2°
Coluna: y - 3° Coluna: m[[p]] *)

q=1; (* Valor inicial do contador *)
Do[ (* 1° Loo da variavel espacial x *)
Do[ (* 2° Loo da variavel espacial x *)
  S[[q,1]]= x[[i]]; (* Eixo da abscissas *)
  S[[q,2]]= z[[j]]; (* Eixo da ordenadas *)
  S[[q,3]]= lis33[[q,3]];(* Distribuição de umidade na
placa *)
q = q + 1; (* Contador *)
,{j,n}},{i,m}]

```

```

Export["João_Tese_dados\Teste\perfil_umidade48h.xls",{"Temperatura Adimensional" -> S}]; ];

If[s<= 4,

  S = Array[s,{m*n,3}]; (* Matriz solução 1° Coluna: x - 2° Coluna: y - 3° Coluna: m[[p]] *)

  q=1; (* Valor inicial do contador *)
  Do[ (* 1° Loo da variavel espacial x *)
  Do[ (* 2° Loo da variavel espacial x *)
    S[[q,1]]= x[[i]]; (* Eixo da abscissas *)
    S[[q,2]]= z[[j]]; (* Eixo da ordenadas *)
    S[[q,3]]= lis44[[q,3]]; (* Distribuição de umidade na placa *)
  q = q + 1; (* Contador *)
  ,{j,n}},{i,m}]
Export["João_Tese_dados\Teste\perfil_umidade96h.xls",{"Temperatura Adimensional" -> S}]; ];

If[s<= 5,

  S = Array[s,{m*n,3}]; (* Matriz solução 1° Coluna: x - 2° Coluna: y - 3° Coluna: m[[p]] *)

  q=1; (* Valor inicial do contador *)
  Do[ (* 1° Loo da variavel espacial x *)
  Do[ (* 2° Loo da variavel espacial x *)
    S[[q,1]]= x[[i]]; (* Eixo da abscissas *)
    S[[q,2]]= z[[j]]; (* Eixo da ordenadas *)
    S[[q,3]]= lis55[[q,3]]; (* Distribuição de umidade na placa *)
  q = q + 1; (* Contador *)
  ,{j,n}},{i,m}]
Export["João_Tese_dados\Teste\perfil_umidade144h.xls",{"Temperatura Adimensional"-> S}]; ];

If[s<= 6,

  S = Array[s,{m*n,3}]; (* Matriz solução 1° Coluna: x - 2° Coluna: y - 3° Coluna: m[[p]] *)

  q=1; (* Valor inicial do contador *)
  Do[ (* 1° Loo da variavel espacial x *)
  Do[ (* 2° Loo da variavel espacial x *)
    S[[q,1]]= x[[i]]; (* Eixo da abscissas *)
    S[[q,2]]= z[[j]]; (* Eixo da ordenadas *)
    S[[q,3]]= lis66[[q,3]]; (* Distribuição de umidade na placa *)
  q = q + 1; (* Contador *)
  ,{j,n}},{i,m}]
Export["João_Tese_dados\Teste\perfil_umidade192h.xls",{"Temperatura Adimensional"-> S}]; ];

```

, {s, 6}]