

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA CELSO SUCKOW DA
FONSECA – CEFET/RJ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA – DEMEC
BACHAREL EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Gustavo Bittencourt de Seixas

**ABSORÇÃO DE ÁGUA EM COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS
NATURAIS E O EFEITO DA HIBRIDIZAÇÃO INTERLAMINAR E DE
PARTICULADOS SINTÉTICOS NA DIFUSÃO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE BACHAREL EM ENGENHARIA
MECÂNICA**

**RIO DE JANEIRO
2021**

Gustavo Bittencourt de Seixas

**ABSORÇÃO DE ÁGUA EM COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS
NATURAIS E O EFEITO DA HIBRIDIZAÇÃO INTERLAMINAR E DE
PARTICULADOS SINTÉTICOS NA DIFUSÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica, do Departamento de Educação Superior, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca – CEFET/RJ.

Orientador: Profa. Dra. Doina Mariana Banea

**RIO DE JANEIRO
2021**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

S462 Seixas, Gustavo Bittencourt de

Absorção de água em compósitos reforçados com fibras naturais e o efeito da hibridização interlaminar e de particulados sintéticos na difusão / Gustavo Bittencourt de Seixas – 2021.

84f : il. color. ; enc.

Projeto Final (Graduação). Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2021.

Bibliografia: f. 79-84

Orientador: Doina Mariana Banea

1. Engenharia mecânica. 2. Tecnologia de materiais. 3. Nanocompósitos (Materiais). 4. Fibras naturais. I. Banea, Doina Mariana (Orient.). II. Título.

CDD 620.1

Dedico este trabalho a todos os contempladores da ciência, aos quais sou grato pelo registro e propagação do conhecimento científico. Nenhum humano é capaz de reter em si todo o conhecimento da humanidade.

Àqueles que protegem a sabedoria e perpetuam nossa caminhada em direção ao Pai da criação.

É necessário que tenhamos fé nos estudos que nos sustentam, que sejamos éticos no momento da nossa contribuição e que tenhamos gratidão para não regredirmos a qualquer era de escuridão.

AGRADECIMENTOS

As conquistas em minha trajetória acadêmica seriam vazias sem o privilégio da presença de muitas pessoas:

Aos meus pais, agradeço por me valorizarem e estarem sempre presentes em minhas decisões, compreendendo as minhas necessidades.

Ao meu irmão por ser um companheiro de trocas, por me oferecer sabedoria e calma em momentos de tempestade.

Às minhas Avós por me incluírem em suas orações.

À minha imensa família, primos, tios, dindos... por serem o meu porto seguro.

A todas as amigadas que caminharam comigo, que compartilharam dificuldades e vitórias, que estarão sempre perto, mesmo que nas memórias.

Aos meus professores pelo fomento do raciocínio, por me proporcionarem conhecimento e oportunidades, que me fizeram crescer, aprender e melhorar como profissional.

Agradeço a todos os contribuidores da instituição acadêmica CEFET, por fornecerem condições para a educação e formação de tantas pessoas.

Em especial à minha professora orientadora neste projeto, pela sua disponibilidade, profissionalismo e compreensão, que possibilitou a realização deste trabalho.

A Deus. Por me permitir viver todos os desafios e prazeres encontrados ao longo deste curso e aprender com a experiência.

RESUMO

DE SEIXAS, Gustavo Bittencourt. **Absorção de água em compósitos reforçados com fibras naturais e o efeito da hibridização interlaminar e de particulados sintéticos na difusão.** Ano de defesa: 2021. Número total de folhas: 89. Trabalho de Conclusão de Curso – Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca. Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2021.

As fibras naturais apresentam possibilidades sustentáveis em seu emprego na área de engenharia dos materiais, sendo capazes de substituir a utilização de fibras sintéticas, as quais, apesar de possuírem ótimas propriedades mecânicas, necessitam de maior custo infraestrutural e tecnológico para sua produção. Contudo, devido à natureza hidrofílica das fibras celulósicas, estas tendem a absorver água com maior facilidade, acarretando fenômenos de degradação à sua microestrutura e, em geral, enfraquecendo propriedades do material. Uma das aplicações das fibras naturais que vêm apresentando interessantes resultados é sua utilização como reforço de materiais poliméricos, constituindo os chamados materiais compósitos, estes podem oferecer soluções estruturais em diversos setores como: revestimento estrutural e acabamento; artigos esportivos; estruturas internas de menor serviço mecânico em automobilismo, aeromodelismo e setor náutico. Com o objetivo de aumentar a resistência à absorção de umidade dos compósitos reforçados com fibras naturais, estudos apresentaram soluções envolvendo tratamentos químicos, adições de particulados e a hibridização dos reforços com materiais sintéticos nas matrizes poliméricas. O trabalho apresentado estudou e comparou os efeitos da absorção de água em compósitos de matriz de epóxi com reforços naturais, sintéticos e híbridos e aditivados com partículas. Foi colocado em foco o reforço natural da fibra de Juta devido à sua grande capacidade produtiva de origem brasileira, ao seu baixo custo de extração e a possuir boa relação entre leveza e resistência. Foram avaliadas possíveis soluções para o caráter hidrofílico das fibras vegetais em compósitos utilizando testes de absorção com a metodologia da norma ASTM D5229 / D5229M - 20. Foram analisados os efeitos na difusão de umidade, assim como os modelos fickianos, para o uso da hibridização interlaminar com fibra de vidro e o uso de aditivos particulados de óxido de titânio e pó de fibra de vidro. A utilização de materiais sintéticos reduziu as taxas de difusão nos compósitos de fibra de juta. O compósito híbrido com fibra de juta e fibra de vidro apresentou resultados com a maior redução de taxas de difusão e de conteúdo máximo de umidade. Com os resultados foi possível inferir sobre a aplicabilidade de fibras naturais com hibridização e aditivos multiescalares em ambientes úmidos e, possivelmente, substituições de fibras sintéticas na indústria.

Palavras-chave: Compósitos. Fibras naturais. Fibras sintéticas. Fibra de vidro. Absorção de água. Umidade. Imersão. Higroscopia. Difusividade. Compósito híbrido. Hibridização interlaminar. Sustentabilidade. Modelo fickiano. Multiescala. Nanocompósitos. Aditivo particulado. Óxido de titânio. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

DE SEIXAS, Gustavo Bittencourt. **Water absorption in natural fiber reinforced composites and the effect of interlaminar hybridization and synthetic fillers on diffusion.** Year of defence: 2021. Number of sheets: 89. End of Course Project – Federal Center of Technological Education Celso Suckow da Fonseca. Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2021.

Natural fibers present sustainable possibilities with their use as engineering materials, being able to replace the usage of synthetic fibers, which require a higher infrastructure and technological cost for their production, despite having excellent mechanical properties. However, due to the hydrophilic nature of cellulosic fibers, these fibers tend to absorb water more easily, causing degradation phenomena to their microstructure, leading, in general, to weaker material properties. One of the applications of natural fibers that have been showing interesting results is its usage as reinforcement of polymers, constituting complex materials known as composites, these can offer structural solutions in several areas such as: structural coating and finishing; sportive objects; internal structures in motorsport, aeromodelling and nautical sectors. In order to increase the resistance to moisture absorption of natural fiber reinforced composites, studies have presented solutions involving chemical treatments, addition of fillers and the hybridization of reinforcements with synthetic materials inside the polymeric matrices. The presented article has studied and compared the effects of water absorption in epoxy matrix composites reinforced with natural, synthetic and hybrid fibers and synthetic particulate fillers. Jute fiber was the chosen natural fiber to be studied due to its great production capacity in Brazilian regions, its low extraction cost and its good ratio between density and mechanical resistance. Possible solutions using synthetic materials for the hydrophilic aspect of plant fibers in composites were evaluated using absorption tests with the methodology given by the ASTM standard D5229 / D5229M - 20. The effects on the diffusion of moisture, along with the fickian models, were analyzed for the interlaminar hybridization with fiberglass and for the use of titanium oxide and fiberglass powder particulate additives. The hybrid composite with jute and glass fibers presented biggest reduction in diffusion rates and moisture content at saturation equilibrium. With the results, It was possible to validate the application of natural fibers with hybridization and multiscale additives in humid environments and possibly substitutions of synthetic fibers in the industry.

Keywords: Composites. Natural fibers. Synthetic fibers. Fiberglass. Water absorption. Moisture. Immersion. Hygroscopy. Diffusivity. Hybrid composite. Interlaminar hybridization. Sustainability. Fickian model. Multiscale. Nanocomposites. Filler additive. Titanium oxide. Mechanical properties.

LISTA DE DIAGRAMAS E FIGURAS

Diagrama 1 - Classificação dos materiais compósitos quanto à matriz e diferenciações	15
Diagrama 2 - Classificação dos compósitos quanto ao tipo e disposição de reforço	21
Diagrama 3 - Classificação das fibras	21
Diagrama 4 - Classificação dos compósitos biobaseados	35
Figura 1 – Crescimento da razão importação/produção brasileira de fibras naturais	11
Figura 2 – Orientação dos reforços fibrosos.....	22
Figura 3 - Configurações híbridas interlaminares (<i>i, iv e vi</i>), intralaminares (<i>ii e vii</i>) e misturadas (<i>iii, v e viii</i>) para reforços fibrosos em compósitos.....	23
Figura 4 – Manta de fibra de juta.....	27
Figura 5 - Esquema de tipos diferentes e NTCs: a) parede única, b) parede dupla e c) multi-parede	30
Figura 6 - Tipos de sonicadores: a) banho, b) sonda	33
Figura 7 - Processos <i>Hand lay-up</i> (a) e <i>Spray-up</i> (b).....	36
Figura 8 - Processo <i>Vacuum-bag</i> utilizando o autoclave	37
Figura 9 - Processo <i>Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding</i> (VARTM).....	37
Figura 10 – Água livre e água ligada em matrizes poliméricas	40
Figura 11 – Efeitos da absorção de água na interface fibra-matriz	41
Figura 12 - Resina Epoxy HEX 135 - SLOW	47
Figura 13 - Mantas de fibra de juta e de fibra de vidro cortadas em retângulos.....	48
Figura 14 - Sachê sílica gel azul B Herzog 500g.....	49
Figura 15 - Placas metálicas utilizadas como molde	49
Figura 16 - Molde de borracha de silicone	50
Figura 17 – Prensa hidráulica aquecida	50
Figura 18 - Estufa.....	51
Figura 19 - Sonicador ultrassônico.....	52
Figura 20 - Balança digital.....	52
Figura 21 - Medição da proporção de resina e endurecedor em balança eletrônica.	54
Figura 22 - Desmoldante líquido	55
Figura 23 - Processo de <i>hand lay-up</i> do compósito de juta sobre o molde metálico.	56
Figura 24 - Corpos de prova dos compósitos reforçados com fibra de vidro, fibra híbrido (juta e vidro) e com fibra de juta para os testes de absorção	57
Figura 25 - Corpos de prova dos compósitos reforçados com fibra de juta, com filler de partículas de vidro, na fileira de cima, e de nanopartículas de titânio (esbranquiçado), na fileira de baixo, para os testes de absorção.	57
Figura 26 - Corpos de prova inseridos em recipiente com sílica gel	58
Figura 27 - Recipiente no interior da estufa	58
Figura 28 - Selagem das arestas e comparação entre as fibras expostas e seladas	59

Figura 29 - Recipientes de imersão dos CPs em água destilada.....	59
Figura 30 - Problema unidimensional.....	62
Figura 31 - <i>Swelling</i> das fibras dos compósitos <i>multiscale</i> em saturação de umidade: JFRP com filler de pó de fibra de vidro seco (a), envelhecido (b) e recuperado (c) e JFRP com filler de óxido de Ti seco (d), envelhecido (e) e recuperado (f).....	74

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Gráfico típico de Tração <i>versus</i> Deformação de um compósito reforçado por fibras	15
Gráfico 2 - DMA, curva típica para materiais poliméricos do módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura.....	18
Gráfico 3 - DMA, curva típica das propriedades dinâmico-mecânicas (E' , E'' e $\tan \delta$) de um polímero em função da temperatura	19
Gráfico 4 - Ponto médio, T_g , em um termograma DSC de um filme de polímero acrílico	20
Gráfico 5 - Dados típicos de absorção da resina epóxi Fiberdux® 924 (○ 50% UR / 50 °C, ● 96% UR / 85 °C, - - modelo Fickiano, – modelo não Fickiano)	44
Gráfico 6 - Determinação do coeficiente de difusão do compósito JFRP.....	63
Gráfico 7 – Ensaio de absorção: ganho percentual de massa em função do tempo em dias.....	65
Gráfico 8 - Ganho médio percentual de massa dos materiais estudados em razão da raiz quadrada do tempo	66
Gráfico 9 – Absorção dos compósitos JFRP com adição de fillers	69
Gráfico 10 - Fickianas dos compósitos desenvolvidos	70
Gráfico 11 - Ensaio de desabsorção: ganho percentual de massa em função do tempo em dias.....	72
Gráfico 12 - Desabsorção, ou recuperação, dos materiais estudados	72

LISTA DE ABREVIATURAS

CP	Corpo de prova
DGEBA	Éter diglicidílico do bisfenol A
FRP	Polímero reforçado por fibras
GFRP	Glass fiber reinforced polymer
HM	High modulus
HS	High strength
IM	Intermediate modulus
J	Juta
JFRP	Jute fiber reinforced polymer
PE	Polietileno
PHA	Polihidroxialcanoato
PLA	Poliácido láctico
PP	Polipropileno
UHM	Ultra high modulus
UR	Umidade relativa
V	Vidro

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
EGA	Evolved Gas Analysis
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Derivative Thermogravimetry
RTM	Resin Transfer Moulding
TGA	Thermogravimetric Analysis
TMA	Thermomechanical Analysis
VARTM	Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 MOTIVAÇÃO	11
1.2 OBJETIVO GERAL	12
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS	14
2.1.1 Matriz	15
2.1.1.1 Resinas Epóxi.....	16
2.1.1.2 Transição Vítre e temperatura de Transição Vítre	17
2.1.2 Reforço	20
2.1.2.1 Reforços fibrosos.....	21
2.1.2.1.1 <i>Compósitos híbridos</i>	23
2.1.2.1.2 <i>Fibras sintéticas</i>	24
2.1.2.1.3 <i>Fibras naturais</i>	25
2.1.2.1.4 <i>Comparação fibras vegetais e fibras sintéticas</i>	27
2.1.2.2 Reforços particulados	28
2.1.2.2.1 <i>Reforços nano</i>	28
2.1.2.2.2 <i>Reforços micro</i>	31
2.1.2.2.3 <i>Dispersão</i>	32
2.1.3 Materiais compósitos multifásicos e “ <i>multiscale</i> ”	33
2.1.4 Biocompósitos, materiais biodegradáveis em compósitos	35
2.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO	35
2.3 O ENVELHECIMENTO	38
2.3.1 Higroscopia dos materiais.....	38
2.3.2 O cálculo da difusão e previsões analíticas	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 LISTA DE MATERIAIS E MAQUINÁRIO	46
3.1.1 Resina epóxi	46
3.1.2 Fibras	47
3.1.3 Fillers	48
3.1.4 Sílica gel	48
3.1.5 Molde metálico.....	49
3.1.6 Molde de silicone	49
3.1.7 Prensa hidráulica	50
3.1.8 Estufa.....	51
3.1.9 Sonicador.....	51
3.1.10 Balança digital	52

3.2 PROCEDIMENTO.....	53
3.2.1 Fabricação das amostras.....	53
3.2.2 Pré-secagem.....	57
3.2.3 Envelhecimento	59
3.2.3.1 Lei de Fick e soluções de difusão.....	60
3.2.4 Recuperação.....	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 ABSORÇÃO OU ENVELHECIMENTO	65
4.1.1 Lei de Fick	69
4.2 DESABSORÇÃO OU RECUPERAÇÃO	71
4.3 SWELLING	74
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

Em 2015, a Organização das Nações Unidas – ONU definiu, juntamente a governos de diversos países, uma nova agenda de Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) baseada nas ações tomadas entre os anos de 2000 e 2015, as quais se basearam nos oito Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM) e trouxeram avanços em metas globais econômicas, sociais, educacionais e ecológicas (brasil.un.org, 2021). Neste contexto, a crescente demanda por sustentabilidade vem desafiando as indústrias a produzir não apenas soluções sociais, ambientais e econômicas, mas também soluções tecnológicas. Concomitantemente, a engenharia de materiais tem desenvolvido estruturas de alto desempenho mecânico, de menor custo e de melhores impactos ambientais e socioeconômicos.

A partir da década de 1990, o setor de fibras sintéticas no Brasil foi enfraquecido devido à migração de empresas transnacionais para países desenvolvidos, buscando estratégias comerciais para competir com a gigante produtora de fibras químicas, a Ásia. A reestruturação da indústria de fibras sintéticas no Brasil resultou na fragmentação da cadeia produtiva, com redução da escala total de produção de fibras (web.bndes.gov.br, 2019).

De acordo com o site da CropLife Brasil – CLP (croplifebrasil.org, 2021), uma associação criada em 2019 reunindo especialistas, instituições e empresas do setor de tecnologia agrícola sustentável, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de fibras naturais, se destacando na região sul-americana e disputando a liderança entre países como Estados Unidos, Paquistão, China, Índia, França e Bélgica. Contudo, segundo dados do site do Ministério da Agricultura (agricultura.gov.br, 2021), a produção de fibras naturais no Brasil tem sofrido queda na última década, enquanto a importação tem mantido variações tendendo à estabilidade, superando a produção interna no ano de 2014 (Figura 1). Segundo os últimos registros do ministério e do Sindicato de Indústrias de Fiação e Tecelagem do Amazonas – SIFTAM, esta situação permaneceu até o ano 2019.

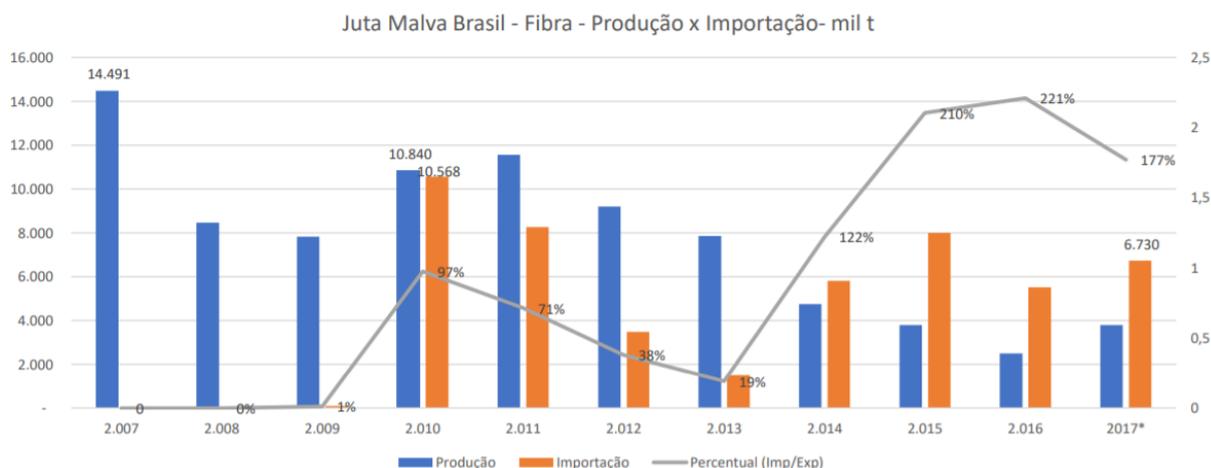


Figura 1 – Crescimento da razão importação/produção brasileira de fibras naturais
 Fonte: agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/fibras-naturais/2017/17a-ro/panorama_atual_fibras_ivo-naves2.pdf (acesso em 2021)

Os materiais compósitos apresentam versatilidade quanto à utilização de fibras naturais que, quando inseridas em matrizes, fornecem propriedades significativas, viabilizando a substituição das fibras sintéticas em aplicações automobilísticas, navais e em estruturas aeronáuticas de interior. Porém, devido à sua natureza higroscópica, as fibras naturais sofrem notáveis variações de propriedades mecânicas quando inseridas em atmosferas com específicos teores de umidade.

Tal característica é explicada por sua microestrutura celulósica, a qual é hidrofílica, tornando importante o estudo das variações de comportamento mecânico das fibras naturais nos compósitos (ALAMRI; LOW, 2012; BRAGA; MAGALHAES, 2015; MA; YAN; SHEN; ZHU *et al.*, 2018; MOHAN; KANNY, 2011). Tal desvantagem muitas vezes é solucionada com tratamentos químicos, processamento das fibras e, em algumas situações, hibridizações com materiais hidrofóbicos, afim de proporcionar embelezamentos na absorção de umidade.

1.1 MOTIVAÇÃO

Este estudo tem como motivação a busca por soluções sustentáveis de engenharia. Neste contexto as fibras vegetais têm evoluído amplamente como material de reforço em compósitos de aplicações industriais devido ao baixo custo e resistência mecânica aceitável para determinadas substituições dos compósitos de fibras sintéticas, além de serem abundantes, biodegradáveis e de fontes renováveis.

Contudo, é conhecido no meio científico que as fibras vegetais, em condições de umidade, possuem característica hidrofílica, deletéria às suas propriedades mecânicas. Isto ocorre devido às estruturas celulósicas das fibras de plantas, as quais tendem a absorver umidade para o interior e arredores de suas células, degradando seus constituintes, ligações químicas e, por sua vez, sua integridade estrutural.

O trabalho tem sua importância, em colaboração à comunidade científica, na área de sistemas compósitos de materiais naturais, visando o desenvolvimento de soluções de engenharia com a substituição das fibras sintéticas por fibras renováveis, fomentando o desenvolvimento sustentável e incentivando a indústria agrícola brasileira local de pequena escala em busca da redução da dependência nacional em relação à importação de fibras sintéticas.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é estudar e comparar o efeito da absorção de água em compósitos naturais, sintéticos e híbridos. Avaliar possíveis soluções para o caráter hidrofílico das fibras vegetais em compósitos. Validar os efeitos na difusão de água através da hibridização interlaminar e do uso de aditivos particulados em compósitos, objetivando comprovar a aplicabilidade de fibras naturais e substituições de fibras sintéticas na indústria.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar a absorção e desabsorção de água dos compósitos de matriz epóxi reforçados com fibra de juta para o condicionamento térmico ambiente (25°C). Desenvolver e avaliar o desempenho higroscópico de sistemas compósitos produzidos por diferentes técnicas de hibridização: reforço interlaminar de fibra de juta e de vidro; reforço de fibra de juta e particulados de vidro e reforço de fibra de juta e particulados de dióxido de titânio.

Encontrar, através de ensaios experimentais, propriedades e características higroscópicas (coeficiente de difusão, densidade, inchamento, absorção percentual máxima e tempo de saturação máxima) em diferentes estágios de absorção. Utilizar

modelos fickianos de difusão para avaliar o comportamento absorptivo e sua preditividade nos compósitos estudados.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho foi estruturado primeiramente pelo presente capítulo (capt. 1) de introdução, seguido pelo capítulo de revisão bibliográfica (capt. 2) dos conceitos e informações necessárias para a compreensão do processo experimental, bem como sua análise e discussão, posteriormente abordado. Os materiais e procedimentos utilizados no experimento laboratorial foram descritos no capítulo seguinte à revisão (capt. 3). Posteriormente, os capítulos abordando os resultados e discussões acerca do estudo realizado (capt. 4) e as considerações finais (capt. 5), concluindo o desenvolvimento do trabalho e apresentando sugestões para trabalhos futuros. Ao final do relatório, é apresentada a bibliografia utilizada no capítulo de referências.

Na revisão, resgatou-se conhecimento sobre os materiais compósitos, seus tipos e constituintes, seus métodos de fabricação, suas propriedades mecânicas e algumas aplicações. Foram estudados tipos de hibridização e soluções para o caráter hidrofílico das fibras naturais, buscando referências da literatura. Foi realizada revisão sobre a interação dos compósitos com o meio no qual são inseridos, aprofundando em assuntos como envelhecimento dos compósitos por umidade e, por fim da revisão, a análise matemática do comportamento absorptivo dos compósitos.

No capítulo de materiais e métodos, foram listados os materiais, as ferramentas, o maquinário e os métodos utilizados nos procedimentos de fabricação e experimentos laboratoriais. Os subcapítulos dos procedimentos foram ordenados de acordo com o planejamento do projeto: fabricação das amostras, secagem, absorção (envelhecimento) e recuperação. Ao decorrer do capítulo, foram citadas as normas e os conceitos utilizados durante os processos.

O capítulo de resultados e discussão apresenta os dados de propriedades dos materiais obtidas, acompanhado de tabelas, gráficos do comportamento fickiano e análises apresentando comparações com outros autores.

Por fim, no capítulo de considerações finais são apresentadas conclusões acerca do estudo, avaliando a efetividade dos materiais desenvolvidos. Após este último capítulo, seguem as referências bibliográficas do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão foi pretendido resgatar conceitos básicos sobre os materiais compósitos e seus constituintes e os comportamentos desses materiais no que diz respeito a umidade. Foram explorados os métodos e resultados dos procedimentos de secagem e absorção d'água dos materiais poliméricos reforçados com fibras naturais, fibras de vidro e particulados (*fillers*). Foram revisados os métodos analíticos mais utilizados para a previsão dos resultados desses procedimentos em compósitos poliméricos, baseados nos modelos Fickiano e não-Fickiano.

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Os compósitos são materiais formados por dois ou mais materiais com propriedades distintas, mas que tornam-se complementares para a composição das propriedades finais do material. Uma característica dos compósitos é a existência de fases macroscópicas dos materiais que os compõem, as fases são definidas como matriz, a qual possui funções estruturais, e fase dispersa, principal responsável pelas propriedades finais do compósito.

O Gráfico 1 demonstra um comportamento de resistência típico de compósitos poliméricos reforçados com fibras (FRP) em um ensaio de tração por deformação. Em geral, o material compósito apresenta propriedades intermediárias entre as de seus constituintes.

Existem diversas combinações de materiais que podem ser utilizados como matrizes e como fases dispersas, também chamadas de reforços. É importante que os materiais sejam imiscíveis e quimicamente compatíveis. Os tipos de matriz são classificados de acordo com o material que a constitui, podendo essa ser metálica, cerâmica ou polimérica, enquanto o reforço é normalmente classificado quanto à sua geometria, podendo ser particulado, laminado ou de fibras contínuas ou descontínuas.

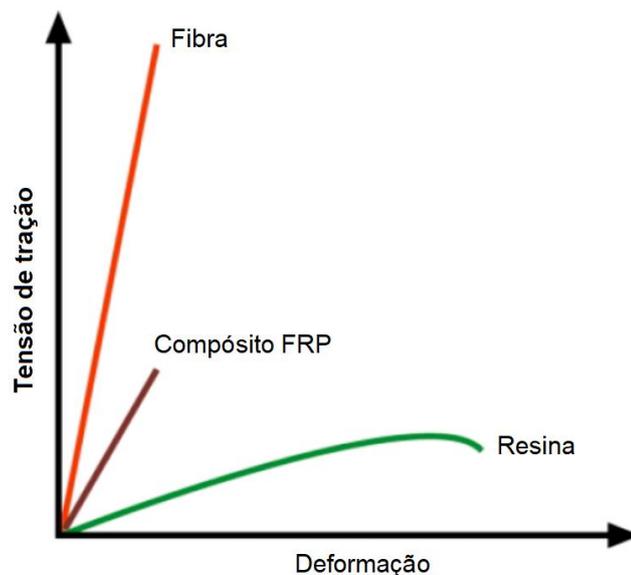


Gráfico 1 – Gráfico típico de Tração versus Deformação de um composto reforçado por fibras
 Fonte: (SCUCCIMARRA, 2012)

2.1.1 Matriz

A matriz é a fase contínua do composto, cujas principais funções são envolver e distribuir a fase dispersa, garantir a coesão e proteção do reforço, distribuir os esforços mecânicos dentro do material e garantir a continuidade das propriedades químicas, térmicas e elétricas do reforço. Como já mencionado, as matrizes são classificadas entre poliméricas, metálicas e cerâmicas (Diagrama 1).

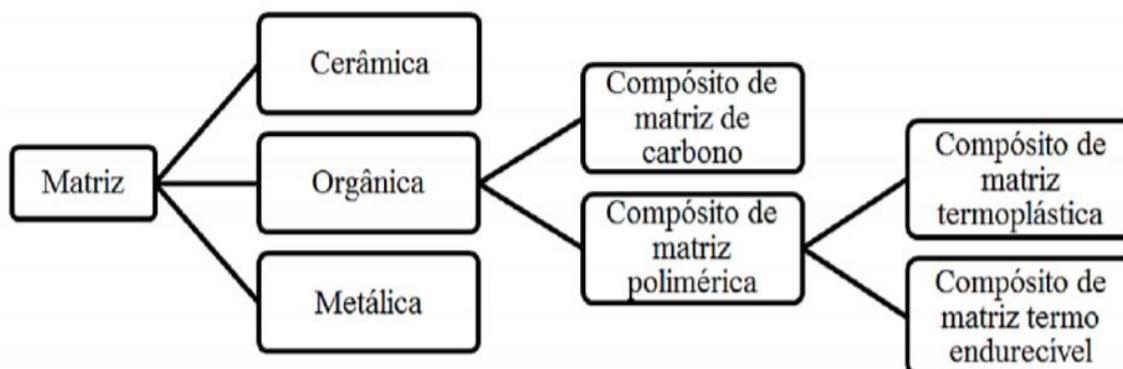


Diagrama 1 - Classificação dos materiais compostos quanto à matriz e diferenciações
 Fonte: (CARVALHO, 2015)

Este trabalho focará os materiais poliméricos como matrizes de compostos pois são os mais comumente reforçados por fibras e por gerarem grande interesse ao tratar de instabilidade mecânica frente à umidade.

As matrizes poliméricas, são constituídas por macromoléculas de hidrocarbonetos, que por sua vez são formadas por monômeros unidos por ligações fortes. Os polímeros podem ser divididos entre termoplásticos e termoendurecíveis (ou termofixos, ou termorrígidos) e a principal diferença entre os dois tipos é a capacidade dos termoplásticos serem refundidos, enquanto os termoendurecíveis se mantêm em estado sólido permanente (MORAIS; MAGALHÃES; MOURA, 2011).

Durante a cura, processamento termoquímico cuja finalidade é o aumento de resistência e dureza dos materiais poliméricos, os plásticos termoendurecíveis formam ligações covalentes entre as moléculas, chamadas de ligações cruzadas ou *crosslinking*. Este processo é chamado de reticulação polimérica, formando uma união química irreversível e impedindo a refusão do material, permitindo aplicações de temperaturas mais elevadas como peças de automóveis, de aeronaves e de pneus. Alguns exemplos desses polímeros são o poliuretano, poliéster e resinas epóxi (DOMUN; HADAVINIA; ZHANG; SAINSBURY *et al.*, 2015; MORAIS; MAGALHÃES; MOURA, 2011).

Os plásticos termoendurecíveis possuem, entre outras características: menor viscosidade durante impregnação do reforço, permitindo paredes mais finas; menor custo; comportamento frágil, menor tenacidade em relação aos termoplásticos; apresenta ligações cruzadas; estabilidade dimensional; maior resistência térmica e química e higroscopia considerável (DOMUN; HADAVINIA; ZHANG; SAINSBURY *et al.*, 2015; MORAIS; MAGALHÃES; MOURA, 2011). Os polímeros termoplásticos, por outro lado, em estado sólido não geram ligações cruzadas, se tornando mais fluidos à medida que se adiciona calor, podendo ser remoldados sem afetar as propriedades físicas do material. Segundo Moraes, Magalhães e Moura (2011) e Domun et al. (2015) os termoplásticos possuem, inclusive, as características: altamente reciclável; ótimo acabamento; capacidade de remoldagem; boa resistência química; utilização em produtos ecológicos e maior resistência higroscópica.

2.1.1.1 Resinas Epóxi

Os éteres de cadeia fechada e de alta reatividade são conhecidos como epóxidos, e são formados a partir da reação de epoxidação de hidrocarbonetos, mais usualmente o etileno e o propileno. As resinas de epóxido, ou resinas epóxi, por sua

vez são caracterizadas como polímeros termoendurecíveis, comumente utilizadas para o processamento de fibras devido à sua elevada resistência mecânica, resistência a abrasão, resistência química e boas propriedades adesivas.

Para a cura de resinas epóxi, são utilizados agentes endurecedores, ou catalizadores, os quais produzem uma reação exotérmica, endurecendo o polímero. O processo de cura deste tipo de resina apresenta baixa retração e grande estabilidade dimensional em resultados de funcionamento entre 100 °C e 200 °C, além de boa trabalhabilidade durante o processamento devido ao baixo peso molecular da resina não curada (CARVALHO, 2015).

A Tabela 1 resume algumas das propriedades mais relevantes das resinas de epóxidos.

Tabela 1 - Propriedades das resinas de epóxidos

Propriedades	Resinas de epóxidos
Resistência à tração [MPa]	55 – 130
Resistência à flexão [MPa]	100 – 150
Módulo de elasticidade [GPa]	2,75 – 4,10
Massa específica [kg/m ³]	1200 – 1300
Temperatura de deflexão térmica [°C]	70 – 170
Retração durante a cura [%]	1 – 5
Absorção H ₂ O durante 24 h [%]	0,08 – 0,15
Coefficiente de expansão térmica linear [10 ⁻⁶ C ⁻¹]	50 – 80
Alongamento específico até a ruptura [%]	2 – 5
Resistência ao corte [MPa]	30 – 50

Fonte: (CARVALHO, 2015).

2.1.1.2 Transição Vítre e temperatura de Transição Vítre

A transição vítrea é definida como a transição que um material amorfo ou semicristalino sofre ao sair de sua condição viscosa elástica para uma condição vítrea rígida e dura, ou ou o processo contrário. Esta transição é conhecida como transição de segunda ordem, onde ocorrem diversas alterações em propriedades características do material e havendo uma reestruturação da rede cristalina. A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura média situada na intervalo da transição vítrea (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI JR, 2016).

A norma ASTM D4762 cita diversos testes utilizando compósitos de matrizes poliméricas. Através da técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA), é possível determinar as propriedades e parâmetros termomecânicos, como por exemplo, o ponto da T_g e o intervalo de cura. Nesta técnica são medidas propriedades, como o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E''), em função da temperatura, frequência ou tempo, permitindo a análise do comportamento vítreo do polímero (Gráficos 2 e 3).

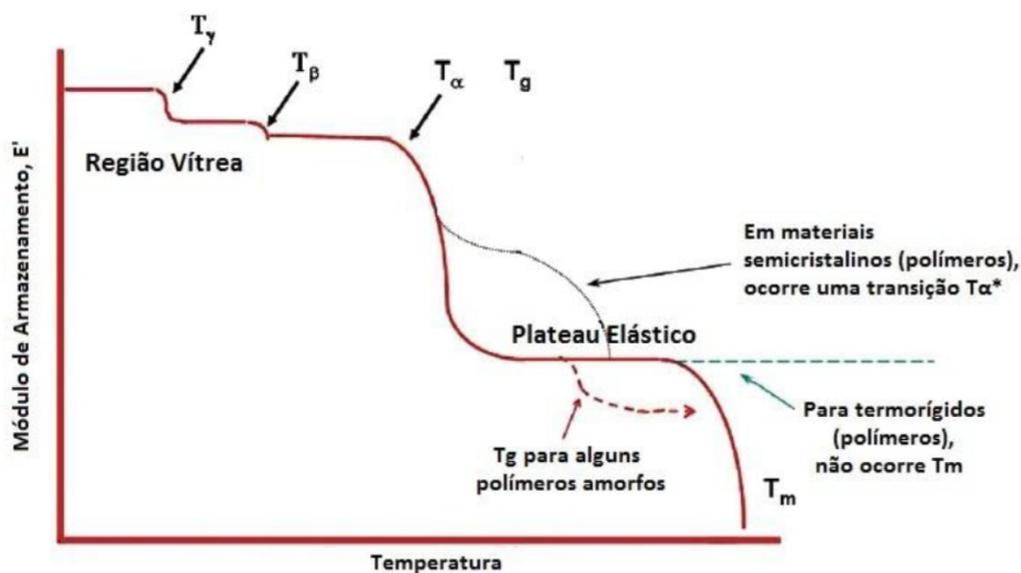


Gráfico 2 - DMA, curva típica para materiais poliméricos do módulo de armazenamento *versus* temperatura

Fonte: (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI JR, 2016)

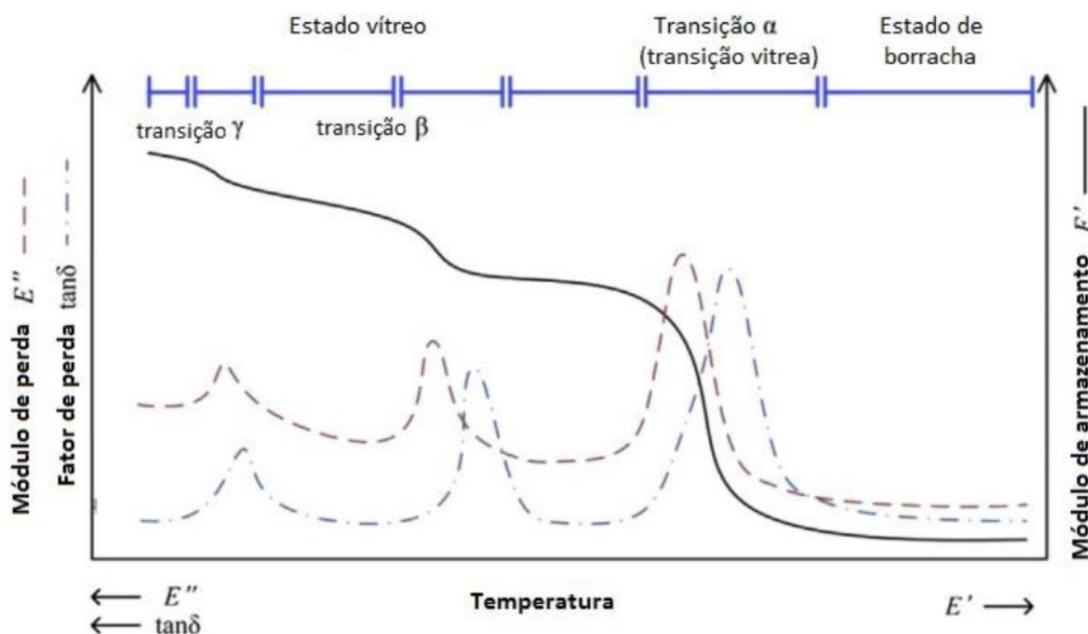


Gráfico 3 - DMA, curva típica das propriedades dinâmico-mecânicas (E' , E'' e $\tan \delta$) de um polímero em função da temperatura
 Fonte: (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI JR, 2016)

Existe, inclusive, a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), na qual é possível obter a região de transição vítrea de materiais poliméricos. Medindo a variação, ou o fluxo, de energia calorífica do material em função da temperatura ou tempo, o termograma da DSC evidencia curvas de transições de primeira e segunda ordem (RIEGER, 2001). É um método bastante utilizado, porém, segundo alguns pesquisadores, a sensibilidade da análise é baixa, principalmente em materiais não puros, como os compósitos (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI JR, 2016).

No termograma da DSC, a transição vítrea aparece como um “transição borrada”, segundo Rieger (2001). De acordo com a norma alemã DIN 53765, a temperatura/ponto de transição vítrea é definida como a temperatura na metade da altura do degrau de variação de fluxo. A temperatura média, T_g , pode ser observada no gráfico que relaciona fluxo de calor *versus* temperatura (Gráfico 4).

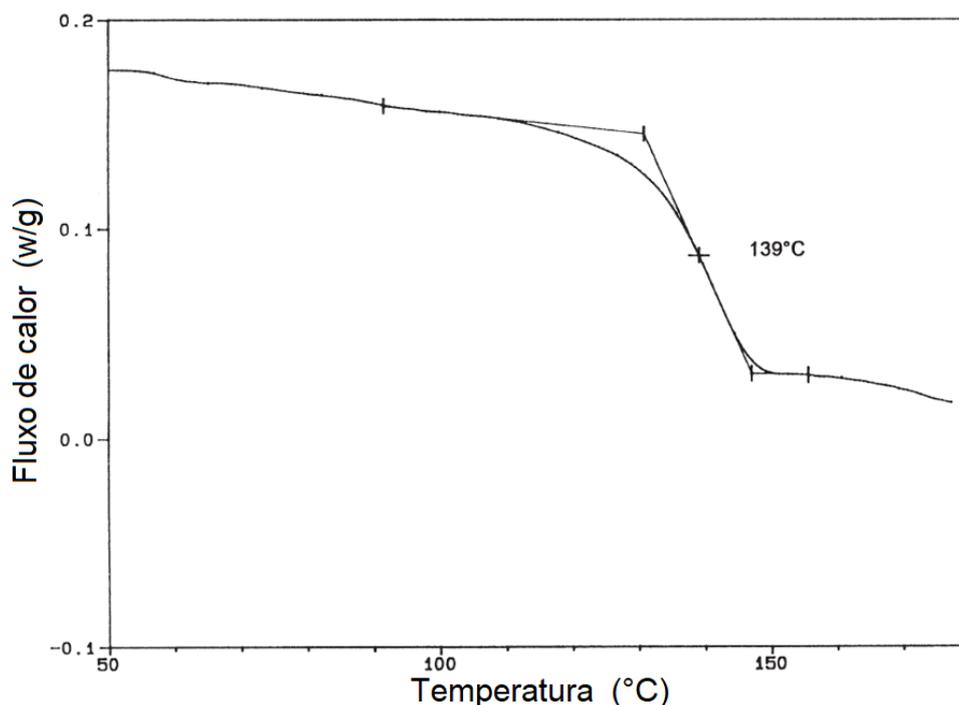


Gráfico 4 - Ponto médio, Tg, em um termograma DSC de um filme de polímero acrílico
Fonte: (RIEGER, 2001).

Existem outros métodos de análise térmica, cujas descrições são pouco relevantes para este estudo, utilizados para a obtenção da Tg e outras propriedades térmicas: Análise Térmica Diferencial (DTA); Termogravimetria (TGA); Termogravimetria Derivada (DTG); Análise de Gás Envolvido (EGA) e Análise Termomecânica (TMA).

2.1.2 Reforço

Os reforços desempenham o principal papel estrutural do material compósito. Estes são as fases construtivas que garantem as principais propriedades físicas do produto final. É importante que os materiais e a fração volumétrica da matriz e do reforço tenham sinergia para que suas propriedades se complementem adequadamente. Desta forma, os compósitos são reforçados, em geral, com partículas, fibras ou elementos estruturais e são classificados quanto a sua geometria, dispersão e orientação, como mostra o Diagrama 2.



Diagrama 2 - Classificação dos compósitos quanto ao tipo e disposição de reforço
 Fonte: (ALVES; OTANI; MELO; AMICO, 2014)

2.1.2.1 Reforços fibrosos

As fibras são classificadas em naturais ou sintéticas, sendo estas últimas fabricadas pelo homem. As fibras naturais são subdivididas em vegetais, animais e minerais de acordo com sua origem, enquanto as sintéticas são subdivididas em orgânicas e inorgânicas. O Diagrama 3 mostra os tipos de fibras e exemplifica as mais comumente utilizadas como reforços em compósitos poliméricos.

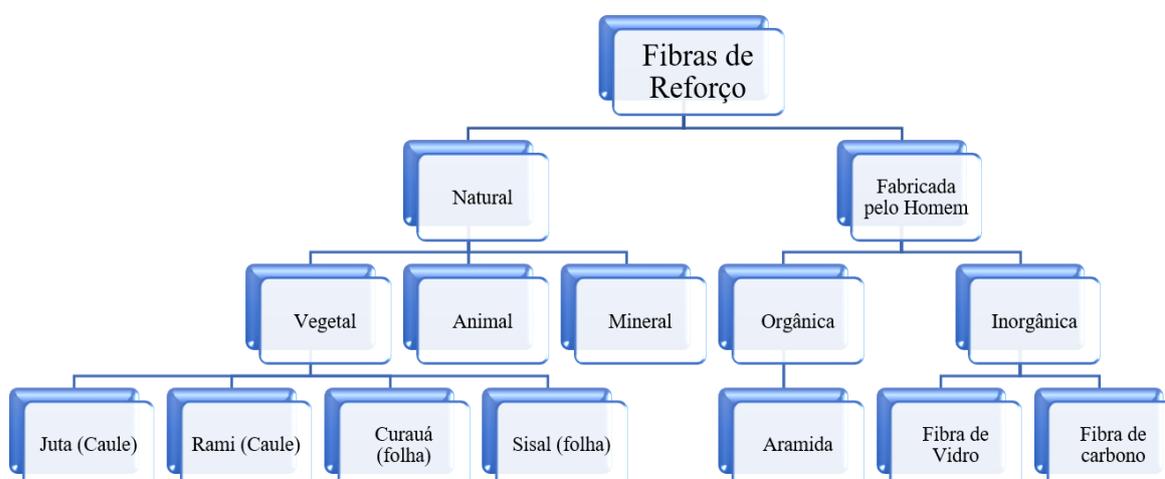


Diagrama 3 - Classificação das fibras

Para a escolha das fibras que serão utilizadas como reforço, deve-se levar em consideração as características específicas de serviço de cada região estrutural do compósito, são elas a fibra, a interface e a matriz (FUCUHARA, 2015). A fibra apresentará as características de serviço: comportamento ao fogo; retenção de resistência mecânica; coeficiente de dilatação linear; resistência à umidade e vida residual. A interface apresentará: resistência à umidade; resistência à agressão química e representará o comportamento a curto e longo prazo. Enquanto a matriz, de acordo com Fucuhara (2015), fornecerá as características: comportamento ao fogo e fumo; temperatura de transição vítrea; coeficiente de dilatação linear; fadiga; fluência e efeitos ambientais.

Os compósitos podem ser constituídos por única ou múltiplas camadas de fibras, neste caso podendo ser orientadas a formar laminados unidirecionais, bidirecionais, multidirecionais ou de fibras orientadas aleatoriamente (Figura 2). Quando se trata de mantas de fibras contínuas, é importante levar em consideração o padrão de trançagem das fibras, pois as fibras são materiais anisotrópicos, ou seja, suas propriedades variam de acordo com a orientação solicitada. Em relação às fibras curtas, estas tendem a promover propriedades isotrópicas quando orientadas aleatoriamente. Inclusive, tratando-se de fibras curtas naturais de origem vegetal, estas apresentam menor resistência mecânica apresentando pouca influência da sua orientação (SILVA; FILHO; FILHO; FAIRBAIRN, 2010).

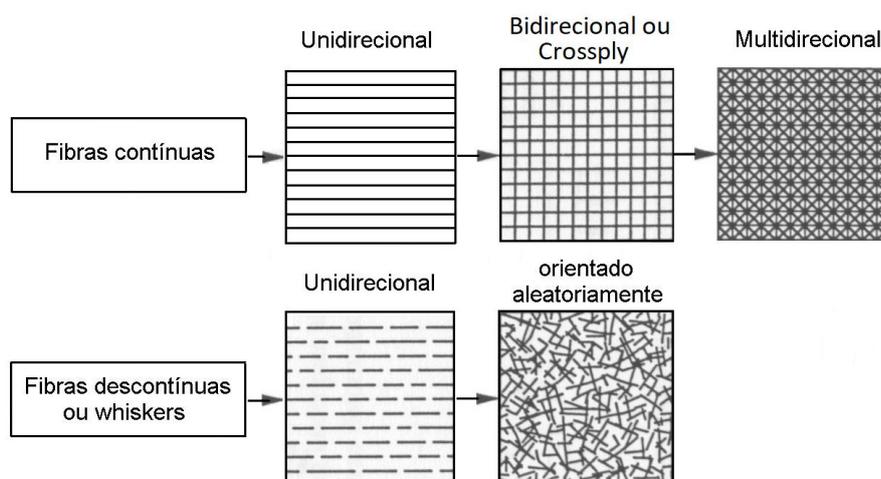


Figura 2 – Orientação dos reforços fibrosos

2.1.2.1.1 Compósitos híbridos

Existe a possibilidade de se utilizar mais de um tipo de material de reforço no mesmo compósito. Os compósitos híbridos consistem em dois ou mais tipos de reforços em uma matriz comum, desta forma é possível influenciar o módulo de elasticidade e a resistência do compósito alterando as razões e orientações entre as fibras ou partículas. Segundo (YU; LONGANA; JALALVAND; WISNOM *et al.*, 2015), baseado na distribuição de cada constituinte, os compósitos híbridos de fibras (contínuas ou descontínuas) podem ser categorizados em três principais tipos, ilustrados na Figura 3: híbridos interlaminares (*i*, *iv* e *vi*), onde a hibridização é realizada em nível laminar, empilhando camadas de diferentes constituintes; híbridos intralaminares (*ii* e *vii*), onde os materiais são misturados em uma mesma camada em paralelo ou entrelaçados; misturados (*iii*, *v* e *viii*), onde as diferentes fibras são misturadas no interior da matriz.

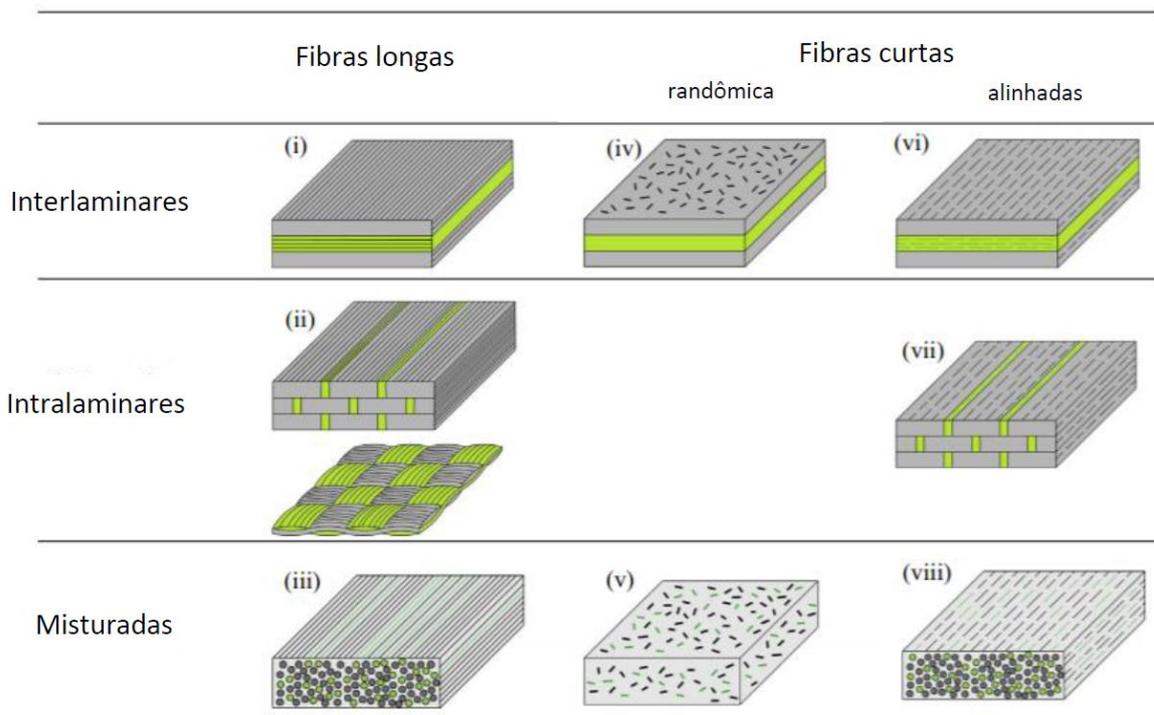


Figura 3 - Configurações híbridas interlaminares (*i*, *iv* e *vi*), intralaminares (*ii* e *vii*) e misturadas (*iii*, *v* e *viii*) para reforços fibrosos em compósitos
 Fonte: (YU; LONGANA; JALALVAND; WISNOM *et al.*, 2015)

2.1.2.1.2 Fibras sintéticas

A obtenção das fibras sintéticas é possível somente pela fabricação artificial, estas não são extraídas diretamente da natureza, são exemplos: fibras de acrílico, de poliamida, de elastano, metálica, de carbono, de aramida e de vidro. As três últimas são conhecidas como fibras de alto desempenho, comumente utilizadas como reforços de materiais compósitos (DE QUEIROZ; VELLOSO, 2018).

As fibras de carbono são utilizadas quando é pretendido um compósito de maior desempenho em diversas propriedades e geometrias específicas. Atualmente, estas fibras possuem a maior resistência específica entre as demais, boa resistência a temperaturas elevadas e ao meio envolvente. Compósitos com fibras de carbono podem ser encontrados em estruturas aeronáuticas, aeroespaciais, de veículos de alta performance e em diversos equipamentos esportivos (ALMEIDA, 2012). As fibras com alto percentual de carbono (chegando a 99%) são denominadas fibras de grafite.

Segundo (VALENTE, 2012), as fibras de carbono são classificadas:

- **UHM (*ultra high modulus*)**: Para fibras com módulos superiores a 500 *GPa*;
- **HM (*high modulus*)**: Para fibras com módulos superiores a 300 *GPa* e razão resistência mecânica/módulo em tração inferior a 1%;
- **IM (*intermediate modulus*)**: para fibras com módulos até 300 *GPa* e razão resistência mecânica/módulo de cerca de 1%;
- **Fibras de baixo módulo (*low modulus*)**: Para fibras com valores inferiores a 100 *GPa*;
- **HS (*high strength*)**: Para fibras de resistência à tração superiores a 3 *GPa* e razão resistência/rigidez entre 0,015 e 0,02.

As fibras de aramida ou kevlar, registrado pela marca *DuPont*, são fibras orgânicas conhecidas pela sua alta resistência à tração longitudinal e alta capacidade de absorver energia por impacto. São reforços utilizados resinas do tipo epóxi ou poliéster. Como estas fibras são flexíveis e dúcteis, permitem ser processados de acordo com operações têxteis mais comuns (VALENTE, 2012).

A aramida é um material comumente usado em compósitos com ótimos resultados quando submetidos a impactos e altas temperaturas, como estruturas de

proteções balísticas, carcaças de armamentos bélicos e artigos esportivos. Possui desvantagens como baixa resistência a compressão e elevada sensibilidade a corte interlaminar (ALMEIDA, 2012).

As fibras de vidro possuem ótima relação entre resistência e leveza, apresentam baixa condutibilidade elétrica e boa resistência a corrosão. As fibras sintéticas, em geral, possuem maior resistência à umidade em relação às fibras naturais, no entanto, a absorção de umidade pela fibra de vidro pode ser considerável em ambientes de alta UR. Estas são fibras inorgânicas, assim como as fibras de carbono, e podem ser produzidas por diversos métodos que variam de acordo com o volume de produção, tamanho, performance e requisitos de qualidade do produto.

Acrescentando, as fibras de vidro possibilitam maior liberdade geométrica no projeto de peças. São fibras que possuem uma razão de qualidade/preço competitiva. Possui aplicações em carrocerias de automóveis, fuselagem de asas de aviões (VALENTE, 2012). No entanto, mesmo sendo esta bastante abrangente no mercado, em situações com uma solicitação estrutural menor, as fibras naturais se apresentam como um possível substituto das fibras, apresentando um custo reduzido (ALMEIDA, 2012).

2.1.2.1.3 Fibras naturais

As fibras naturais podem ser de origem animal, vegetal ou mineral. As fibras naturais de origem animal podem provir da secreção glandular de alguns insetos em que dois filamentos de fibroína são ligados por sericina, como é o caso da seda. As fibras de origem animal também podem provir de pelos animais e apresentar uma estrutura molecular composta de queratina, como é o caso da lã.

As fibras de origem mineral têm a sua origem em rochas com estrutura de cadeias cristalinas com grande comprimento, segundo (BLEDZKI; REIHMANE; GASSAN, 1996), e são constituídas, essencialmente, por silicatos. Um exemplo de uma fibra de origem mineral é a fibra de amianto.

As fibras vegetais são fibras de estrutura alongada celulósica, de secção transversal arredondada, provenientes de plantas, mais especificamente de sementes, caules, folhas e frutos. As fibras vegetais têm evoluído amplamente como material de reforço em compósitos de aplicações industriais devido ao baixo custo e resistência

mecânica aceitável para determinadas substituições de compósitos de fibras sintéticas, além de serem abundantes, biodegradáveis e de fontes renováveis. Contudo, este tipo de fibra apresenta baixa resistência a microorganismos, à umidade e baixa estabilidade térmica (FIBRENAMICS, 2019).

Comumente as fibras naturais vegetais consistem de três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina, na Tabela 2 pode-se observar variações de composição de algumas fibras de plantas. Contudo, a fração volumétrica destes componentes pode naturalmente variar de forma considerável até mesmo entre fibras da mesma espécie e colhidas do mesmo local de cultivo (BISMARCK, 2005).

Tabela 2 - Composição química de algumas fibras de plantas

Fibra	Celulose (peso-%)	Hemicelulose (peso-%)	Lignina (peso-%)	Pectina (peso-%)	Cera (peso-%)
Linho	71	18,6–20,6	2,2	2,3	1,7
Cânhamo	70–74	17,9–22,4	3,7–5,7	0,9	0,8
Juta	61–71,5	13,6–20,4	12–13	0,2	0,5
Kenaf	45–57	21,5	8–13	3–5	
Rami	68,6–76,2	13,1–16,7	0,6–0,7	1,9	0,3
Urtiga	86			10	
Sisal	66–78	10–14	10–14		2
Henequen	60	25	8		2
Banana	63–64	10	5		
Abacá	56–63		12–13	1	
Coco	32–43	0,15–0,25	40–45	3–4	
Palha de cereais	38–45	15–31	12–20	8	

Fonte: adaptado de (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005) e (ANDERSSON; TILLMAN, 1989)

Algumas das fibras vegetais mais comuns no mercado utilizadas em compósitos são sisal, juta (Figura 4) e curauá, estas têm apresentado bons resultados como reforços em polímeros. Em comparação com as fibras sintéticas, as fibras vegetais são mais leves e de menor custo por peso bruto, porém apresentam menor resistência mecânica, menor módulo de elasticidade e menor resistência à umidade.



Figura 4 – Manta de fibra de juta
 Fonte: www.silviaarmarinho.com.br, 2021

2.1.2.1.4 Comparação fibras vegetais e fibras sintéticas

As propriedades mecânicas das fibras, como módulo de Young e a tensão de tração máxima, estão relacionadas com a composição química e estrutura interna da mesmas. As propriedades específicas das fibras vegetais são comparáveis às fibras de vidro. Autores compararam propriedades entre algumas fibras naturais vegetais e fibras sintéticas, a Tabela 3 reúne alguns desses dados (ALMEIDA, 2012; DE QUEIROZ; VELLOSO, 2018; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005). De Queiroz e Velloso (2018) fizeram conclusões sobre as características das fibras vegetais e de fibra de vidro (Tabela 4).

Tabela 3 - Propriedades mecânicas de fibras naturais e sintéticas.

Propriedades	Juta	Sisal	Curauá	Vidro-E	Carbono	Aramida
Densidade [g/cm^3]	1,3-1,49	1,33-1,45	1,4	2,55	1,78	1,44
Diâmetro [μm]	25-200	50-200		<17	5-7	-
Resistência a tração [$10^6 N/m^2$]	393 a 800	468 a 700	500 a 1150	2400-3400	3400-4800	3000
Módulo de Young (E) [GPa]	10 a 30	9,4-38	12	73	240-425	60
Módulo de Young Específico [$E/densidade$]	7 a 21	29	-	29	<238,7	41,7
Alongamento até a ruptura [%]	1,16-1,8	2-7	3,7-4,3	2,5-3	1,4-,18	2,5-3,7
Absorção de umidade [%]	12	11	-	-	-	-
Preço/Kg (\$), bruto	0,35 a 2	0,6-0,7	0,6	1,3	-	-

Fontes: adaptado de (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005), (ALMEIDA, 2012) e (DE QUEIROZ; VELLOSO, 2018).

Tabela 4 - Comparações entre as fibras naturais e a fibra de vidro.

Propriedades	Fibras de plantas	Fibra de vidro
Densidade	Baixa	Duas vezes o das fibras naturais
Custo	Baixo	Baixo, porém mais alto que o das fibras naturais
Renovabilidade	Sim	Não
Reciclabilidade	Sim	Não
Consumo de energia	Baixa	Alto
Distribuição	Ampla	Ampla
Ausência de CO ₂	Sim	Não
Abrasivo para máquinas	Não	Sim
Risco para saúde quando inalado	Não	Sim
Degradação	Biodegradável	Não biodegradável

Fonte: adaptado de (DE QUEIROZ; VELLOSO, 2018).

2.1.2.2 Reforços particulados

Adicionar reforços particulados aos compósitos é um método comum para melhorar suas propriedades. Estes podem ser classificados de acordo com seu tamanho, ou escala: macro, micro e nano (NEMATI GIV; AYATOLLAHI; GHAFARI; DA SILVA, 2018). De forma simples, a partícula de escala macro é a que podemos visualizar facilmente a olho nu a sua fase quando imersa numa matriz, podendo desempenhar funções estruturais no material como, por exemplo, o concreto (cimento reforçado com brita). As demais escalas (nano e micro) são dimensionadas abaixo de 1000 μm .

2.1.2.2.1 Reforços nano

Materiais nano possuem no mínimo uma dimensão inferior a 100 nanômetros. Logo, sua área superficial específica deve ser superior a $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Materiais em escala nano possuem propriedades úteis como: grande área superficial, energia superficial alta e número reduzido de defeitos estruturais. Além disso, estes materiais possuem diferenciais em suas propriedades eletrônicas, cinéticas, magnéticas e óticas em comparação com outras escalas. Devido a estas características, pesquisadores observaram que a adição de nanopartículas em adesivos e materiais poliméricos leva a melhorias nos comportamentos mecânico e térmicos. Estes materiais são utilizados nas áreas cosméticas, biomédicas e eletrônicas.

Existem vários tipos de nanopartículas, incluindo: nano carbono, nano sílicas, óxidos metálicos e nano argilas. Cada um destes materiais afeta as propriedades finais do compósito de modo diferente, logo, é importante a compreensão de cada tipo de nanopartícula (NP). As nanopartículas mais estudadas podem ser descritas:

- **Nano reforços de carbono (NRCs):** são conhecidos por sua condutibilidade térmica e elétrica, além de fortes influenciadores na resistência dos materiais. São classificados em três subdivisões baseado nas suas geometrias: esféricos, tubulares ou placas. Um exemplo bastante utilizado: os nanotubos de carbono (NTCs) são partículas unidimensionais formadas através do enrolamento de uma lâmina de grafeno em um cilindro. Baseado no número de camadas do NTC, estes podem ainda ser classificados em três categorias: NTCs de parede única, parede dupla ou parede múltipla (Figura 5). Possuem comprimento na ordem de 100 nm e alta área superficial assim como ótima resistência mecânica, rigidez e condução elétrica no sentido longitudinal (NEMATI GIV; AYATOLLAHI; GHAFFARI; DA SILVA, 2018).
- **Materiais baseados em metais:** NPs metálicas possuem grande potencial de aplicação em nanotecnologia. A maioria dos elementos metálicos da tabela periódica existem em forma de NPs. Foi observado que a adição de NPs metálicas em polímeros traz melhorias as suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Algumas partículas metálicas possuem propriedades especiais para aplicações médicas. Por exemplo, NPs de prata e cobre possuem propriedades antibactericidas e antifúngicas (TAMAYO; AZÓCAR; KOGAN; RIVEROS *et al.*, 2016);
- **Nano sílica:** Dióxido de silício, ou SiO_2 , é encontrado em formas cristalinas e amorfas e a cor de seu pó é branca. NPs de silício são porosos e possuem alta área superficial que inclui muitos grupos de hidroxila. Em matrizes poliméricas, os particulados de SiO_2 podem apresentar mono ou polidispersão no tamanho dos aglomerados, esta suspensão apresenta geralmente concentração de sólidos entre 5 e 40%, densidade entre 1,3 e 2,3 g.cm^{-3} , e pH entre 7 e 10,5. Suas cores de suspensões variam de transparente a branca, dependendo do tamanho e do teor de partículas. Dentre as aplicações está a fabricação de moldes para peças em indústrias e de agentes em formulações para concreto (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010);

- **Nano argilas (Nas):** são nano estruturas naturalmente em forma de placas. São diferenciados 2 tipos principais: montmorilonita e alofano. A estrutura da montmorilonita é um polissilicato cristalino. Alofano é um alumino silicato não cristalino e é criado através de cinza vulcânica. É utilizado para imobilização enzimática. NAs são materiais de baixo custo que podem melhorar resistência ao fogo, infusão líquida e propriedades mecânicas dos polímeros (NEMATI GIV; AYATOLLAHI; GHAFARI; DA SILVA, 2018);
- **Dióxido de titânio (TiO₂):** Dióxido de titânio é um óxido que ocorre na natureza em forma de minerais. É um nano material de grande importância, o qual tem atraído interesse devido a suas propriedades: ótica, eletrônica, catalítica, espectral, estrutural, mecânica e anticorrosiva muito favoráveis. Este material é extensivamente utilizado em várias indústrias e aplicações como: fotovoltaicos, proteção contra radiação ultravioleta (UV), entre outros (PINTO; BERNARDO; AMARO; LOPES, 2015);
- **Nano reforços naturais:** Reforços naturais na escala nano já foram utilizados em conjunto com compósitos poliméricos e foi observada melhoria de certas propriedades mecânicas e morfológicas assim como propriedades distintas como retardação de chamas e absorção de água (KHAN; SRIVASTAVA; GUPTA, 2018; SABA; PARIDAH; ABDAN; IBRAHIM, 2016; SEN; KUMAR, 2010).

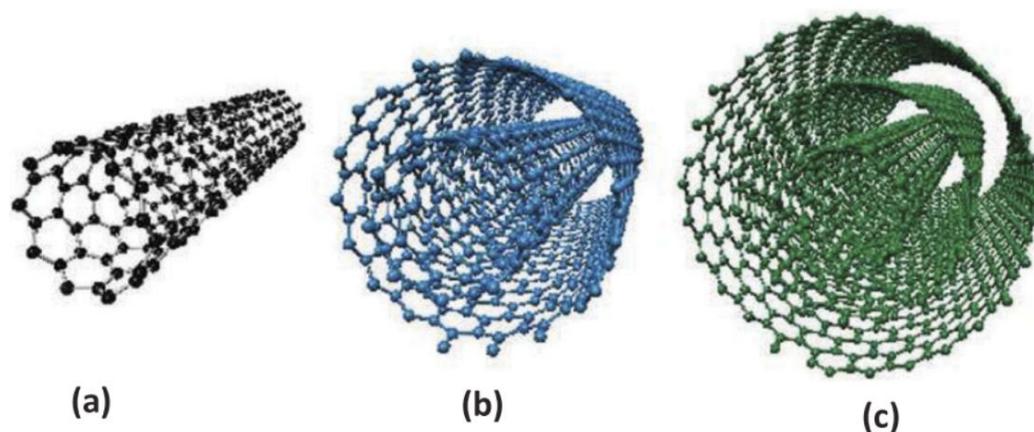


Figura 5 - Esquema de tipos diferentes e NTCs: a) parede única, b) parede dupla e c) multi-parede

Fonte: (NEMATI GIV; AYATOLLAHI; GHAFARI; DA SILVA, 2018)

2.1.2.2.2 Reforços micro

O tamanho de materiais de estrutura micro está entre 1 e 1000 μm e a razão de área de superfície para volume deste tipo de reforço é menor que os NPs, produzindo propriedades diferentes (NEMATI GIV; AYATOLLAHI; GHAFARI; DA SILVA, 2018). Segundo Nemati et al. (2018) e Khan et al. (2018), são alguns tipos de reforços de escala micro:

- **Cortiça:** é um material biológico com estrutura alveolar similar a uma colmeia com células prismáticas sem distância intercelular. As células são formadas de camadas de celulose, lignina, suberina, tanina e graxas. O tamanho das células depende da época de plantio e vai de 10 a 40 μm . Este material é muito leve, versátil, elástico, inócuo, não afetado por atividade microbiana, flexível, consideravelmente impermeável a líquidos e gases e é um bom isolador térmico, elétrico e vibratório. Material utilizado em muitas indústrias e aplicações como aeronáutica, automóvel, assim como reforço para melhorar a tenacidade a fratura de resinas frágeis;
- **Micro materiais metálicos:** A dimensão de pós metálicos está entre 5 e 200 μm . O método de produção do pó pode afetar a forma, tamanho, área superficial, densidade aparente, fluxo, compressibilidade e resistência dos materiais. A maioria dos metais existe em forma de pó. A adição de pós metálicos em polímeros melhora: a condutividade e difusividade térmica, aumenta a rigidez da matriz, reduz tensões internas em peças feitas por injeção em molde, reduz deformação, diminui o preço do material, melhora a aparência final do produto;
- **Pó de borracha:** Micropartículas de borracha são tipicamente feitos de materiais elastoméricos vulcanizados. A maioria deles é feito de pneus. Porém, outras borrachas industriais como o butil, borrachas naturais e nitrílicas também podem ser utilizadas. Tamanho da partícula depende do processo de fabricação e normalmente varia entre 10 a 180 μm . São utilizados em resinas frágeis. Este reforço pode aumentar a tenacidade com poucos efeitos deletérios nas suas características mecânicas. Este procedimento pode ser utilizado quando energias de impacto elevadas são desejadas;

- **Pó de fibra de vidro:** Pó de fibra de vidro consiste em um material extremamente barato e facilmente disponível. Apesar de ser produzido a partir de fibras sintéticas, o comportamento deste material fracionado é semelhante ao de partículas isotrópicas. Pode ser utilizado como reforço particulado em matrizes poliméricas onde são constatadas melhorias em suas propriedades mecânicas (KHAN; SRIVASTAVA; GUPTA, 2018);
- **Micro reforço natural:** Reforços de fibras naturais na escala micro foram utilizados com matrizes poliméricas e foi observado melhorias nas características mecânicas como resistência a tração e módulo assim como redução de absorção de água (KHAN; SRIVASTAVA; GUPTA, 2018; NEMATIGIV; AYATOLLAHI; GHAFARI; DA SILVA, 2018).

2.1.2.2.3 Dispersão

Em geral, estes reforço particulados se apresentam no interior das matrizes de forma dispersa, principalmente quando se trata de partículas em escala nanométrica. A incorporação deste tipo de reforço em matrizes poliméricas leva a uma quantidade excepcionalmente grande de partículas com ampla área superficial, resultando em dificuldades para a dispersão homogênea (DOMUN; HADAVINIA; ZHANG; SAINSBURY *et al.*, 2015). Existem alguns métodos para dispersar as partículas de maneira mais uniforme em matrizes poliméricas. Dentre eles, a ultrasonicação é o método mais comumente utilizado, este consiste na aplicação de energia de ultrassom de modo a agitar partículas em uma solução para propósitos diversos. Em situações laboratoriais, normalmente é utilizado uma ferramenta ou máquina de banho ultrassônico ou sonda, também conhecido como sonicador (Figura 6). Segundo Domun *et al.* (2015), o princípio de agitação desta técnica se baseia na propagação do ultrassom, o qual induz a formação de ondas de compressão atenuadas nas moléculas do meio por onde passa, promovendo o desmantelamento de aglomerados de partícula.

Sonicadores laboratoriais normalmente trabalham em uma faixa de potência de 100 a 1500 W. A sonda é fabricada com material inerte como o titânio com uma geometria cilíndrica com uma diminuição progressiva do diâmetro em direção a ponta que geralmente possui um diâmetro de 1,6 a 12,7 mm. Isto gera uma concentração de energia na ponta da sonda, sendo o tempo de sonicação e a potência fatores

importantes que afetam as características finais do material (DOMUN; HADAVINIA; ZHANG; SAINSBURY *et al.*, 2015).

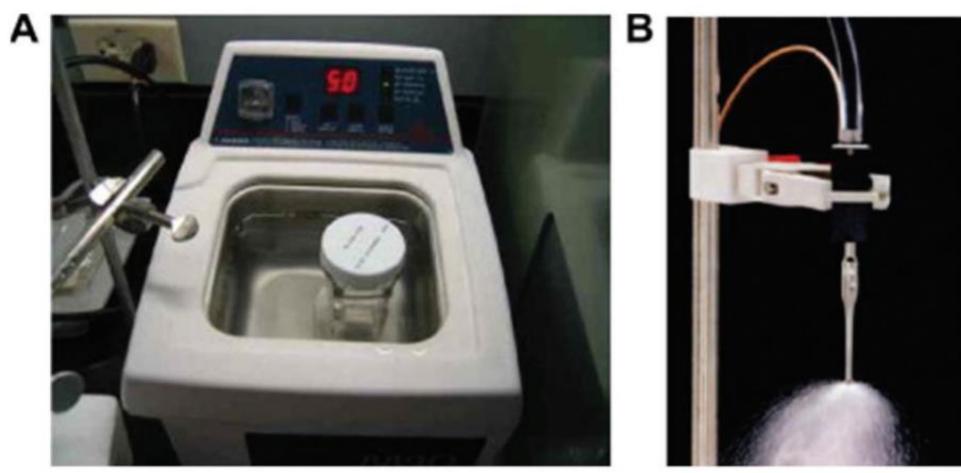


Figura 6 - Tipos de sonicadores: a) banho, b) sonda
Fonte: (DOMUN; HADAVINIA; ZHANG; SAINSBURY *et al.*, 2015).

Outra aplicação de reforços particulados, mais usualmente em escala nanométrica, pode ser feita em tratamentos de superfície de fibras. Esta técnica, conhecida como fibre grafting, pode melhorar as propriedades de adesão da fibra com a matriz do compósito além de poder oferecer diversos benefícios mecânicos, térmicos, elétricos e químicos. Entre as partículas mais utilizadas para este tipo de tratamento estão os nano-fillers à base de carbono, como o grafeno, aumentando a resistência mecânica e condutibilidade térmica e elétrica (TARIQ; SHIFA; BALOCH, 2018). Outro estudo apresentou o TiO_2 como nano-partícula para o tratamento superficial de fibras naturais, apresentando melhorias nas propriedades em ensaios de flexão (WANG; XIAN; LI, 2015).

2.1.3 Materiais compósitos multifásicos e “*multiscale*”

Tanto os reforços fibrosos quanto os particulados podem ser utilizados com dois ou mais tipos de reforços, formando compósitos multifásicos, e em diferentes escalas, compósitos *multiscale*. Com isso, é possível realizar diferentes níveis de hibridização, permitindo diversas combinações e efeitos nas propriedades gerais e interações internas estruturais dos compósitos. A matriz epóxi é comumente escolhida para desenvolvimento de compósitos com reforços multiescalares devido a possuir

várias vantagens sobre outras matrizes termofixas: ausência de matérias voláteis durante a cura, baixo encolhimento durante a cura e excelente adesão a uma ampla variedade de cargas e reforços (SUNG; KIM; PARK, 2018).

De acordo com Bekyarova (2007), extensivas pesquisas e desenvolvimento em compósitos reforçados com fibras, em especial a fibra de carbono, levaram a melhorias notáveis no desempenho do sistema, que exhibe excelentes propriedades no plano dos reforços. Contudo, segundo o mesmo autor, estes compostos normalmente mostram um pobre desempenho fora do plano, o qual é dominado pela matriz polimérica. Entretanto, esta matriz pode ser modificada utilizando reforços de menores escalas, melhorando suas propriedades.

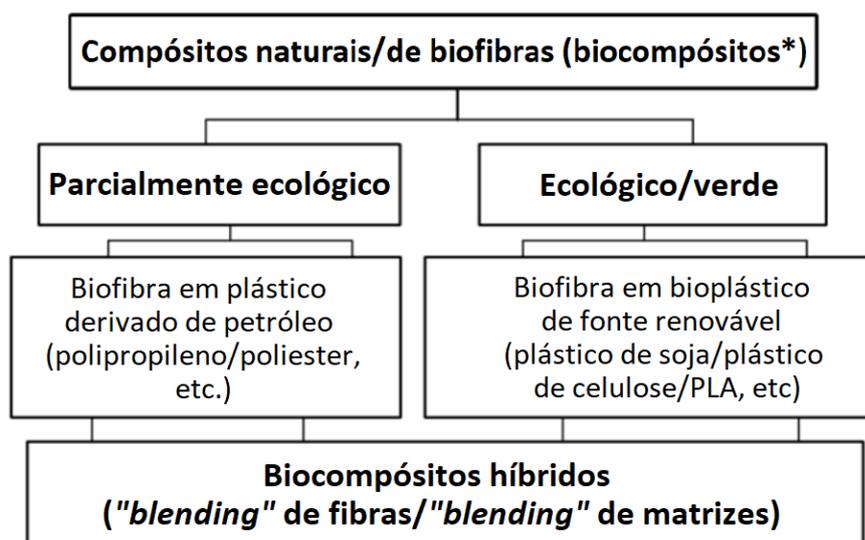
Outro desenvolvimento de compósitos *multiscale*, interessante no ponto de vista de sustentabilidade, é a utilização de micro fibrilas celulósicas como aditivo em compósitos reforçados com fibra de vidro (VU; NGUYEN; SINH; CHOI *et al.*, 2018). O estudo de Vu (2018) utilizou *microfillers* extraídos da polpa de bambú reutilizado. Foi visto que o método de *vacuum bag* melhorou as propriedades mecânicas do compósito fabricado com o *filler* de celulose de micro fibrilas (MFC) em comparação com o compósito obtido pelo método de *hand lay-up*. O aumento na resistência à tração de materiais compostos com 0,3% em peso de MFC foi de 10,24% (*hand lay-up*) e 19,62% (*vacuum bag*) em comparação com material compósito sem MFC.

Outra desvantagem crítica em compósitos estruturais têxteis é a presença de regiões ricas em matriz regiões formadas nas lacunas entre os filamentos de fibras entrelaçadas. Essas regiões, onde as rachaduras se iniciam e se propagam facilmente, são difíceis de reforçar com o reforço de fibra em microescala tradicional. Vários materiais em nanoescala foram explorados para reforço seletivo de regiões ricas em matriz com sucesso (BEKYAROVA; THOSTENSON; YU; KIM *et al.*, 2007). Estudos utilizaram nanofillers com o intuito de melhorar o desempenho das matrizes (CHATTERJEE; ISLAM, 2008; ZHOU; WHITE; HOSUR; JEELANI, 2010).

Zhou et al. (2010) estudaram o efeito do tamanho de partícula de TiO_2 e fração de peso na flexão resistência e modo de falha de epóxi reforçado. Chatterjee e Islam (2008) estudaram o efeito de cargas nano TiO_2 nas propriedades mecânicas do nano compósito TiO_2 -epóxi. Concluiu-se que a infusão do nanofiller melhora as propriedades mecânicas, térmicas e viscoelásticas da resina epóxi. Foi evidenciado, inclusive, melhoria no módulo de armazenamento, módulo de tração, T_g , módulo de flexão e resistência ao cisalhamento de feixe curto de resina epóxi.

2.1.4 Biocompósitos, materiais biodegradáveis em compósitos

Os biocompósitos (Diagrama 4) são materiais compósitos constituídos por fibras naturais, podendo ser subclassificados em compósitos ecológicos (ou verdes) e parcialmente ecológicos, os quais utilizam polímeros não biodegradáveis derivados de petróleo como PP, PE, e epóxis ou biopolímeros como PLA e PHA (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005). Segundo Mohanty et al. (2005), materiais compósitos derivados de biopolímeros e fibras sintéticas como vidro e carbono também são considerados biocompósitos na indústria, contudo compósitos utilizando bioplásticos e fibras naturais são capazes de competir em performance com a fibra de vidro, apresentando ainda melhores benefícios ecológicos, podendo ser chamados de “compósitos verdes”.



*Compósitos feitos de fibra sintética; assim como vidro e bioplástico; assim como PLA pode inclusive ser considerado biocompósito

Diagrama 4 - Classificação dos compósitos biobaseados
 Fonte: Adaptado de Mohanty, Misra e Drzal (2005)

2.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

Alguns dos processos mais comuns de fabricação de compósitos são *Hand lay-up*, *Spray-up*, *Vacuum-bag*, *Resin Transfer Moulding* (RTM) e *Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding* (VARTM). Os métodos de fabricação variam com sua complexidade

e tipos de reforços utilizados, atingindo diferentes funcionalidades e resultados (GIBSON, 2016).

O mais simples processo utilizado é a laminação manual, ou *Hand lay-up* (Figura 7a). Este processo faz uso de um molde aberto onde são depositadas mantas de fibras (curtas ou contínuas) que são, através de um rolo manual, uniformemente molhadas por uma resina previamente misturada com agente endurecedor. A cura deste processo é feita a temperatura e pressão ambiente. Pode-se fazer o uso complementar de prensas, aplicando maiores pressões hidrostáticas, auxiliando a molhabilidade das fibras e, em caso de prensas aquecidas, reduzindo o tempo de cura, melhorando a resistência final do compósito.

O *Spray-up* ou *Spray lay-up* (Figura 7b), consiste no mesmo método utilizado pela laminação manual, porém é utilizado um spray para distribuir fibras curtas e resina líquida, formando camadas de fibras impregnadas sobre a superfície do molde. Este processo é mais rápido do que o *Hand lay-up*, porém é indicado para compósitos de espessuras menores devido ao menor controle topológico durante a aplicação do spray.

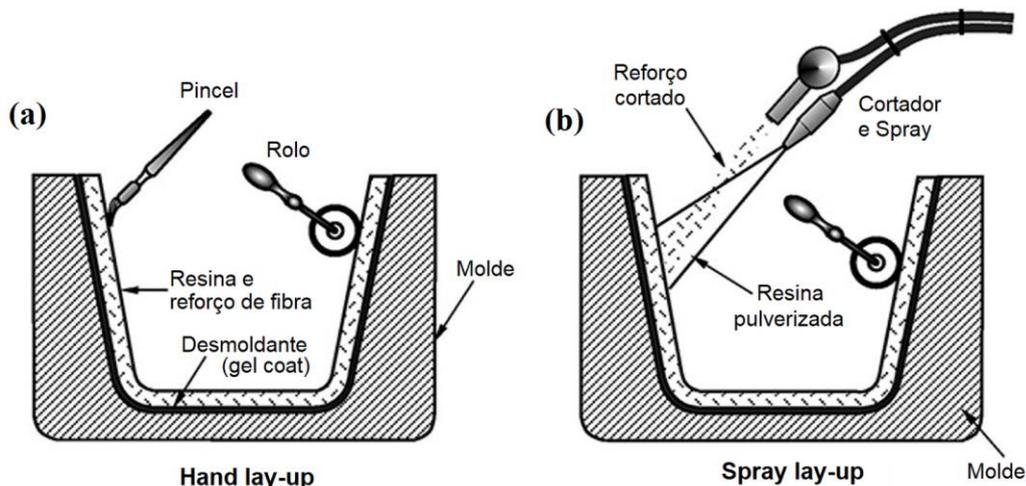


Figura 7 - Processos *Hand lay-up* (a) e *Spray-up* (b)
 Fonte: www.mechanicatech.com (2019)

Na fabricação por *Vacuum-bag*, o compósito não curado, depositado em um molde, é envolto por um filme plástico que irá remover os gases contidos no molde com o auxílio de uma bomba de vácuo. O processo gera maior uniformidade e redução de defeitos, como bolhas de ar e problemas de mobilidade. *Vacuum-bag* exige maior tempo de cura e aplica menores pressões. Tais problemas podem ser resolvidos com a utilização de uma câmara de pressão e temperatura, processo conhecido como

autoclave (Figura 8), contudo este método apresenta maior custo e complexidade em relação aos demais. O autoclave também pode ser combinado com outros métodos.



Figura 8 - Processo *Vacuum-bag* utilizando o autoclave
 Fonte: (SANTE; DONATI; TROIANI; PROLI, 2014)

Os processos de *Resin Injection* (RI) consistem em injetar ou sugar resina através do reforço inserido em um molde rígido. Um exemplo desses processos é o *Resin Transfer Moulding* (RTM), este oferece maior produtividade, qualidade e controle de processo utilizando altas pressões de transferência de resina e moldes aquecidos. Uma variação do processo é o *Vacuum Assisted Resin Moulding* (VARTM), onde o molde é envolvido por um filme plástico e a transferência da resina é assistida por uma bomba de vácuo, travessando as fibras e expulsando bolhas, como mostra a Figura 9, (NAIK; SIRISHA; INANI, 2014).

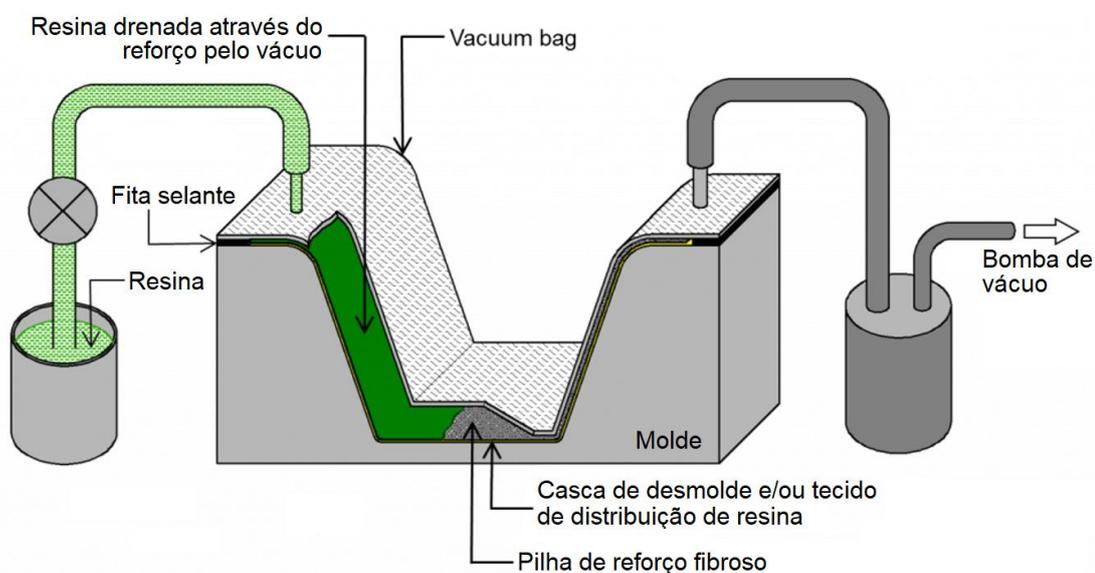


Figura 9 - Processo *Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding* (VARTM)
 Fonte: www.nal.res.in (2019)

2.3 O ENVELHECIMENTO

Embora os materiais compósitos poliméricos apresentem ótima relação entre leveza e resistência, sabe-se que o desempenho mecânico destes é afetado pelo envelhecimento por temperatura, por umidade relativa e por radiação, ou por combinações destas (RODRIGUES, 2007). Este trabalho põe em foco os efeitos degradantes de um ambiente úmido no qual estão inseridos compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras naturais (juta).

Foram encontrados na literatura autores que exploraram a absorção em compósitos de fibras celulósicas e apresentaram possíveis soluções para redução dos efeitos da umidade utilizando tratamentos químicos, hibridização e adição de materiais sintéticos em sua matriz (MASLINDA; ABDUL MAJID; RIDZUAN; AFENDI *et al.*, 2017; MOKHOTHU; JOHN, 2017; PRASAD; JOSEPH; SEKAR, 2018).

2.3.1 Higroscopia dos materiais

As fibras naturais vegetais apresentam baixa resistência a absorção de umidade devido à grande quantidade de grupos de hidroxilas presentes em suas composições (MA; YAN; SHEN; ZHU *et al.*, 2018). Tal característica hidrofílica tem sido uma das principais preocupações em relação às aplicações dos compósitos de fibras naturais em ambientes com umidade relativa (UR) elevada, pois a saturação dos compósitos gera instabilidade das propriedades mecânicas, além de alterações dimensionais e de peso.

Por outro lado, fibras sintéticas apresentam, em geral, ótima resistência higroscópica. A fibra de vidro é a fibra sintética mais utilizada em combinação com outras fibras naturais em compósitos híbridos, devido ao seu baixo custo, alta estabilidade dimensional e resistência a condicionamentos físico-químicos (CALABRESE; FIORE; SCALICI; VALENZA, 2019). Estudos apresentaram que, na hibridização de fibras de juta com fibras de vidro, quanto maior a porcentagem relativa de juta nos compósitos, maior é a resposta hidrofílica (BRAGA; MAGALHAES, 2015).

Tratando-se da higroscopia dos polímeros, em geral estes materiais possuem característica hidrofílica. Contudo, alguns termorrígidos podem apresentar maior resistência e previsibilidade em seu comportamento absorvivo do que outros polímeros.

As normas ASTM D570 – 18 e ASTM D5229 / 5229 – 20 estabelecem parâmetros para ensaios de absorção em plásticos e materiais compósitos de matrizes poliméricas.

Kootsookos e Mouritz (2004) ensaiaram a absorção em compósitos com matrizes de poliéster e de vinil reforçados com fibra de vidro e fibra de carbono em água do mar a 30 graus Celsius com o objetivo de testar a degradação dos compósitos em aplicações marítimas. As curvas experimentais dos compósitos de poliéster apresentaram falta de correspondência com os modelos teóricos a partir do ponto de saturação aparente, seguindo em concordância com outros estudos que demonstraram o comportamento não-Fickiano do poliéster. Os resultados relacionados ao vinil também apresentaram comportamento não-Fickiano, porém durante todos os estágios do ensaio (KOOTSOOKOS; MOURITZ, 2004).

Dentre os polímeros mais utilizados em sistemas compósitos, os epóxidos costumam apresentar resistência, previsibilidade e reversibilidade à interação com a umidade (AZWA; YOUSIF; MANALO; KARUNASENA, 2013; GAO; ZHOU, 2019). Estudos analisaram parâmetros de difusão em resinas epóxi, evidenciando dois mecanismos que caracterizam de forma geral a natureza da água nestes materiais. O primeiro mecanismo se dá pelo preenchimento do volume livre do material pela difusão da água, onde a ligação entre a molécula de água e a rede de resina é considerada insignificante. No segundo mecanismo as moléculas de água se unem fortemente com certos grupos hidrofílicos de hidroxilas ou aminas presentes na resina epóxi. A Figura 10 ilustra os dois mecanismos de absorção citados.

As moléculas de água são ligadas aos epóxidos através de ligações de hidrogênio (LEE; PEPPAS, 1993; ZHOU; LUCAS, 1999). Foram encontrados dois tipos de ligação da água classificados em tipo I e tipo II, dependendo de sua complexidade e energia de ativação/remoção (~10 e ~15 kcal/mol, respectivamente). O tipo I corresponde à molécula de água formando uma única ligação de hidrogênio à rede cristalina do polímero, enquanto no tipo II a água realiza múltiplas ligações, sendo este o principal motivo da necessidade de maior energia para remoção da molécula. No estudo de Zhou e Lucas (1999), o tipo I foi predominantemente encontrado nas resinas epóxi. A quantidade de água ligada pelo tipo II depende fortemente da exposição à temperatura e ao tempo de imersão. Testes mostraram que a maioria das resinas epóxi corresponde bem à previsão do modelo Fickiano em temperatura ambiente (AZWA; YOUSIF; MANALO; KARUNASENA, 2013; GAO; ZHOU, 2019; LEE; PEPPAS, 1993; ZHOU; LUCAS, 1999).

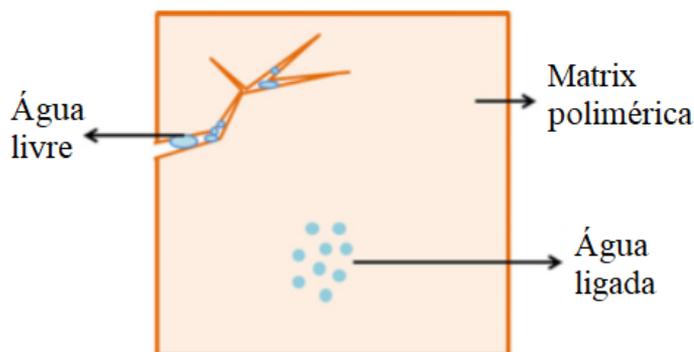


Figura 10 – Água livre e água ligada em matrizes poliméricas
 Fonte: (AZWA; YOUSIF; MANALO; KARUNASENA, 2013)

A interface entre a fibra e a matriz é um dos parâmetros críticos no desempenho de um compósito. Esta superfície tende a absorver mais umidade devido aos vazios e microfissuras oriundas de falhas de adesão, se tornando, conseqüentemente, uma região com piores propriedades mecânicas. No estudo dos epóxis reforçados com fibra de vidro, Joliff (2014) relatou que o coeficiente de difusão de água é cerca de cinco vezes maior na área da interfase do que na matriz. O estudo experimental obteve correspondência com os modelos analíticos e de computação numérica de elementos finitos. A maior parte da absorção de umidade ocorre nas lacunas na matriz da fibra espaço de interface usando o mecanismo de transporte capilar (JOLIFF; REKIK; BELEC; CHAILAN, 2014).

Segundo Azwa (2013), existem muitas possíveis causas para a produção de lacunas e rachaduras na interface entre fibra e matriz. A Figura 11 ilustra as possibilidades de produção de fissuras e vazios, descritas a seguir:

- *Swelling*: transporte de moléculas de água através das microfissuras que podem aparecer na matriz resultantes do inchaço, *swelling*, da fibra. Ocorre principalmente em compósitos reforçados com fibra natural, pois a fibra absorve mais umidade devido a seu caráter hidrofílico (Figura 11a).
- Processo de fabricação: onde a impregnação do reforço com a resina que constituirá a matriz foi incompleta. O defeito pode promover a absorção de umidade através do mecanismo capilar e passagem direta em direção à região conhecida como interfase, compreendida entre a fibra e a matriz (Figura 11b).
- Em alguns compósitos imersos em substância solvente, presente em solução aquosa, ocorre lixiviação, o que reduz o peso total do compósito mesmo pela

absorção de água (Figura 11c). Para este caso, a curva Fickiana tende a não seguir o comportamento de absorção empírica de umidade (AZWA; YOUSIF; MANALO; KARUNASENA, 2013).

- Quando a quantidade de umidade absorvida pela resina da matriz é significativamente diferente daquela pela fibra de reforço. Isso resulta em uma incompatibilidade significativa na expansão volumétrica induzida pela umidade, bem como a expansão do coeficiente térmico entre a matriz e as fibras, levando, portanto, à evolução de campos de tensão e deformação localizados em compósitos reforçados com fibra (Vadadi et al. 2003, Azwa et al. 2013). A microfissura que aparece em uma matriz epóxi quebradiça é devido a: *swelling* da fibra, incompatibilidade na expansão térmica e na expansão de umidade da fibra e matriz (Figura 11d).

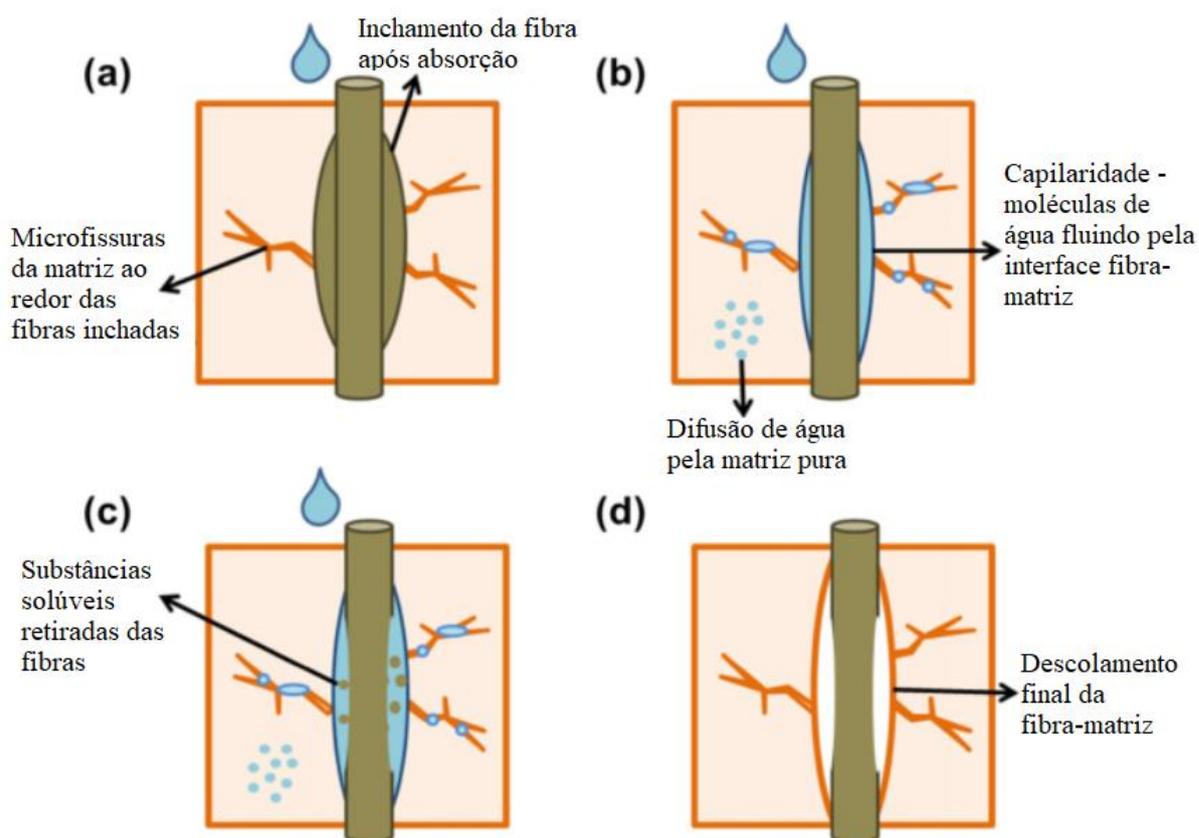


Figura 11 – Efeitos da absorção de água na interface fibra-matriz
 Fonte: (AZWA; YOUSIF; MANALO; KARUNASENA, 2013).

Existem outras formas de diminuir o efeito da absorção de água das fibras naturais em compósitos, entre estas estão: tratamentos alcalinos, acetilação, branqueamento, fillers e revestimento das fibras (BANEA; NETO; CAVALCANTI, 2021).

A incorporação de aditivos, ou fillers, sintéticos hidrofóbicos em sua matriz, podem preencher os vazios estruturais, distribuir melhor as tensões internas nos compósitos e fornecer melhor bloqueio de moléculas de água (ALAMRI; LOW, 2012). O preenchimento com partículas de óxido metálicos na estrutura de compostos de fibra natural melhora sua resistência a absorção e propriedades de dilatação devido à boa capacidade destes óxidos de se ligarem a polímeros hidrofílicos.

Pesquisadores investigaram os efeitos da inserção de fillers de óxido de titânio (TiO_2) e de pó de fibra de vidro na matriz polimérica com o objetivo de retardar o efeito de absorção de água em compósitos (PINTO; BERNARDO; AMARO; LOPES, 2015; PRASAD; JOSEPH; SEKAR, 2018). Prasad (2018) descobriu que a adição de TiO_2 na matriz epóxi reduz a tendência de absorção de água em compósitos reforçados com fibra de linho, reduzindo o coeficiente de difusão em 31,66% comparado ao compósito sem o aditivo.

Alamri (2012) estudou a absorção de água em eco-compósitos de epóxi reforçados fibras de celulose reciclada. Foi adicionado filler de n-SiC à matriz do compósito com o objetivo de analisar os efeitos nas propriedades mecânicas após os ensaios de absorção. Foi encontrado aumento de 14,4% na resistência e 7,5% no módulo elástico em flexão, somado ao aumento na resistência a fratura de 6,1% comparado aos compósitos sem o aditivo. A utilização do filler melhorou a adesão interfacial entre matriz e fibra, gerando maior resistência à absorção.

Entre os efeitos observados na interface de adesão entre fibras e matriz utilizando fillers em combinação com tratamentos químicos está o fortalecimento do intertravamento mecânico através do aumento da rugosidade da superfície do fibras naturais. A utilização de fillers apresenta melhora nas propriedades gerais de barreira dos compostos naturais por meio da eliminação lacunas de ar e vazios gerados entre a fibra natural hidrofílica e a matriz hidrofóbica, gerando caminhos tortuosos de penetração das moléculas de água na estrutura e desacelerando a absorção (ALAMRI; LOW, 2012; MOHAN; KANNY, 2011).

2.3.2 O cálculo da difusão e previsões analíticas

A absorção e desabsorção de água por um material compósito é geralmente medida pelo ganho e perda de peso e o comportamento de transporte de umidade é

caracterizado por diferentes mecanismos. O fenômeno da entrada de umidade e fluido é mais frequentemente governado por uma força motriz termodinâmica, osmose, osmose reversa ou difusão (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1996). Dependendo das condições do ambiente e do material, este pode absorver ou perder umidade, podendo ser medida esta variação aferindo seu ganho ou perda de peso. A porcentagem de umidade M presente em um material, a qual varia em função do tempo t , pode ser obtida através da equação [1].

$$M = M_{(t)} = \frac{\text{Peso do material molhado} - \text{Peso do material seco}}{\text{Peso do material seco}} \times 100 \quad [1]$$

Vários modelos têm sido propostos na literatura para descrever a cinética de absorção de umidade em polímeros e seus compósitos. O modelo de difusão de Fickiano é um dos mais amplamente utilizados. No entanto, abordagens mais elaboradas que levam em consideração a absorção de umidade anômala (não-Fickiana) frequentemente exibida pelas resinas termorrígidas também foram desenvolvidas.

Em um caso simples de difusão Fickiana unidimensional, a difusividade D e a absorção máxima de umidade do compósito são suficientes para caracterizar a cinética de absorção. No entanto, alguns polímeros apresentam comportamentos de absorção mais complexos, podendo ser representados de forma mais fiel por modelos não-Fickianos (BOND, 2005). Neste caso, parâmetros de absorção adicionais são necessários, de modo que o comportamento de absorção experimentalmente observado possa ser reproduzido. O Gráfico 5 mostra modelos Fickianos e não-Fickianos para o comportamento de difusão típico de uma resina epóxi.

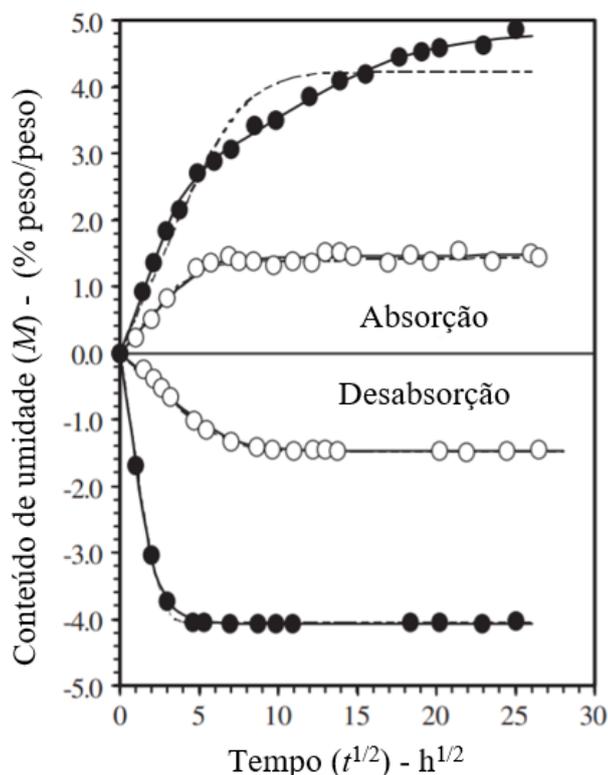


Gráfico 5 - Dados típicos de absorção da resina epóxi Fiberdux® 924 (○ 50% UR / 50 °C, ● 96% UR / 85 °C, -- modelo Fickiano, – modelo não Fickiano)
Fonte: (BOND, 2005)

Azwa (2013) observou que compósitos poliméricos em temperatura ambiente tendem a seguir comportamento Fickiano, onde o processo de absorção é inicialmente linear (em relação à raiz quadrada do tempo), depois sofre lentidão e somente um longo período de tempo se aproxima da saturação. Esta difusão ocorre principalmente por efeitos da diferença de concentração. Estudos mostram que existe relação entre diferentes temperaturas e o comportamento absorptivo durante os ensaios de difusão de epoxi puro e reforçado com fibras (GAO; ZHOU, 2019; LEE; PEPPAS, 1993). Em temperaturas de imersão mais elevadas, a recepção de água é acelerada e o tempo até a saturação é drasticamente reduzido. Este comportamento não-Fickiano pode ser atribuído a diferenças de estado das moléculas de água, além de microfissuras na matriz, provocados pelo aumento de temperatura no ambiente úmido (AZWA; YOUSIF; MANALO; KARUNASENA, 2013; BOND, 2005).

De forma geral, utiliza-se a Lei de Fick para descrever o comportamento de difusão dentro de um material, onde o fluxo da difusão é diretamente proporcional ao gradiente de concentração do material (FICK, 1855). A 1ª Lei de de Fick, conforme mostra a equação [2], é desenvolvida para processos de difusão em estado estacionário, relacionando o fluxo de difusão F_x com o gradiente dc/dx :

$$F_x = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad [2]$$

onde D é o coeficiente de difusão, ou difusividade, propriedade do material que descreve a taxa de absorção ou desabsorção de umidade; c é a concentração e x é o eixo no qual se estende o gradiente.

Para o estado não-estacionário em uma placa plana, onde a concentração na extensão da placa varia com o tempo, obtendo a expressão se torna a equação diferencial parcial [3]:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad [3]$$

para a qual foram apresentadas algumas soluções de difusão conhecidas e implementadas em normas internacionais de ensaios de materiais (SHEN; SPRINGER, 1976) (CRANK, 1979).

Segundo Bond (2005), os modelos não-Fickianos originam-se dos fenômenos de absorção experimentalmente observados durante os experimentos termogravimétricos de vários polímeros termofixos e compósitos. A adição de reforços fibrosos impermeabilizantes tende a aproximar o comportamento absorptivo experimental dos polímeros hidrofílicos ao comportamento Fickiano. Em alguns casos para sistemas epóxi, por exemplo o éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA), o modelo de duas etapas do tipo Langmuir poderia ajustar melhor aos dados de absorção em determinadas temperaturas, enquanto um modelo Fickiano poderia se ajustar a casos de temperatura mais elevadas (LEE; PEPPAS, 1993). O modelo de duas etapas do tipo Langmuir pode ser representado por equações [4] e [5]:

$$D \frac{\delta^2 n}{\delta x^2} = \frac{\delta n}{\delta t} + \frac{\delta N}{\delta t} \quad [4]$$

$$\frac{\delta N}{\delta t} = \gamma n + \beta N \quad [5]$$

onde D é o coeficiente de difusão de moléculas móveis; n , a densidade numérica de moléculas móveis; N , a densidade numérica das moléculas ligadas e γ e β , constantes que expressam a probabilidade de que a água seja ligada por unidade de tempo t .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são mostrados todos os materiais e equipamentos utilizados, o passo a passo da preparação dos corpos de prova e os procedimentos dos ensaios para aferição das propriedades higroscópicas.

Os procedimentos consistem nas seguintes etapas: fabricação das amostras, pré-secagem, envelhecimento e recuperação. Foram fabricadas amostras dos compósitos estudados e preparados corpos de prova (CP) para cada específico ensaio de acordo com as normas da *American Society for Testing and Materials* – ASTM.

O processo de fabricação dos compósitos *hand lay-up* foi escolhido devido à simplicidade e não exigir grande infraestrutura, além de ser amplamente utilizado em laboratórios ou aplicações industriais de pequena escala.

Entre cada estágio de absorção de umidade foram aferidas propriedades e observados comportamentos de difusão.

Todo o material e infraestrutura para os procedimentos foi oferecido pelo Laboratório de Compósitos e Adesivos LADES – CEFET/RJ.

3.1 LISTA DE MATERIAIS E MAQUINÁRIO

3.1.1 Resina epóxi

A resina utilizada foi a bi-componente epóxi HEX 135 fornecida pela E-Composites, foi escolhido o endurecedor HEX 135 - SLOW devido ao maior tempo de trabalho dentro do *gelttime*, a embalagem destes pode ser vista na Figura 12.



Figura 12 - Resina Epoxy HEX 135 - SLOW
Fonte: E-Composites, 2021

Segundo a fornecedora, esta resina apresenta bom processamento com fibras de vidro, apresentando alta capacidade de carga estática e dinâmica, além de boa interação adesiva com madeiras. Por tais motivos foi selecionada como matriz dos compósitos estudados. Algumas propriedades desta resina podem ser vistas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades da resina epóxi HEX 135

Propriedade	Valor
Resistência à tração [MPa]	65 – 75
Resistência à flexão [MPa]	100 – 120
Módulo de elasticidade [GPa]	2,8 – 3,2
Resistência à compressão [MPa]	80 – 100
Força de impacto [kJ/m^2]	60 – 80
Densidade [g/cm^3]	1,10 – 1,30
Absorção de água a 23°C durante 24h [%]	0,10 – 0,50
Absorção de água a 23°C durante 7d [%]	0,20 – 0,80
Tempo de cura a 70°C [h]	8
Geltime HEX 135 - SLOW [min]	Aprox. 60 min

Fonte: E-Composites, 2021

3.1.2 Fibras

Foram utilizadas mantas bidirecionais (0 e 90 graus) de Juta e de Vidro adquiridos por Sisalsul, São Paulo – Brasil. As mantas utilizadas podem ser vistas na Figura 13.



Figura 13 - Mantas de fibra de juta e de fibra de vidro cortadas em retângulos

3.1.3 Fillers

Foram utilizados pó de fibra de vidro, em dimensões microscópicas, e particulado de titânio (TiO_2), em dimensões nanoscópicas, como fillers nas matrizes dos compósitos fabricados. O pó de vidro comercial básico foi obtido no comércio local. O particulado de dióxido de titânio foi fornecido pela *Nanostructured & Amorphous Materials Inc.* (NanoAmor), as propriedades do pó de titânio podem ser observadas pela Tabela 6.

Tabela 6 – Dados técnicos das nanopartículas de TiO_2 (dados da fornecedora)

Propriedade	Valor
Morfologia	Esférica
Pureza [%]	99
Tamanho médio de partícula [<i>nm</i>]	15
Superfície específica [m^2/g]	40 – 60
Densidade [g/cm^3]	3,9

Fonte: www.nanoamor.com, 2021.

3.1.4 Sílica gel

Foi utilizada sílica gel azul em pelotas, sachê de 500g, marca B Herzog, para a manutenção da baixa umidade relativa da atmosfera de secagem dos materiais (Figura 14). Este material, segundo a fabricante, apresenta mudança de coloração de azul para rosa quando atinge determinado nível de saturação, perdendo capacidade absorviva.



Figura 14 - Sachê sílica gel azul B Herzog 500g

3.1.5 Molde metálico

O molde utilizado para a fabricação dos compósitos é composto por placas metálicas usinadas (Figura 15) utilizadas para prensar os compósitos e moldar sua geometria.



Figura 15 - Placas metálicas utilizadas como molde

3.1.6 Molde de silicone

Foi utilizado um molde de borracha de silicone (Figura 16) para a fabricação das amostras de resina epóxi. O silicone é um material plástico flexível, facilitando a desmoldagem da resina após a cura.



Figura 16 - Molde de borracha de silicone

3.1.7 Prensa hidráulica

Para a compressão e aquecimento dos moldes metálicos, e por sua vez os compósitos, foi utilizada a prensa hidráulica com aquecimento da marca SOLAB modelo SL-12/20, com carga máxima de 20 toneladas (Figura 17).



Figura 17 – Prensa hidráulica aquecida

3.1.8 Estufa

Uma estufa de esterilização com circulação de ar forçada, marca LUCADEMA, modelo LUCA-82/100 (Figura 18) foi utilizada para manter os materiais em atmosfera controlada por temperatura.



Figura 18 - Estufa

3.1.9 Sonicador

Foi utilizado o sonicador ultrassônico QR500, Ultronique, marca Eco Sonics, (Figura 19) para a dispersão dos reforços particulados de TiO_2 e pó de fibra de vidro inseridos na resina.



Figura 19 - Sonicador ultrassônico

3.1.10 Balança digital

Balança eletrônica digital, marca EVEN, modelo BL-2200BS-BI, $d = 0,01g$ (Figura 20). A balança foi utilizada para medir a massa dos materiais e corpos de prova durante os ensaios de absorção.



Figura 20 - Balança digital

3.2 PROCEDIMENTO

Nesta pesquisa, foram fabricados 6 tipos diferentes de materiais em sistemas de resina epóxi:

- resina pura;
- resina reforçada com fibra de juta (JFRP);
- resina reforçada com fibra de vidro (GFRP);
- resina reforçada com fibra de juta e fibra de vidro (híbrido interlaminar).
- resina reforçada com fibra de juta e pó de fibra de vidro (JFRP + filler de vidro);
- resina reforçada com fibra de juta e nanopartículas de TiO_2 (JFRP + filler de TiO_2).

Após a fabricação dos espécimes em placas, estas foram cortadas reservando quantidade de corpos de prova (CP) suficiente e no formato designado pelas normas específicas de ensaios de difusão, difundidas pela ASTM. Os CPs foram submetidos a ensaios de absorção de água destilada, afim de se obter propriedades mecânicas e seus comportamentos de difusão em diferentes estados de saturação de umidade: estado seco (*unaged*), saturados ou envelhecidos (*aged*) e recuperado (*deaged*).

Os procedimentos de fabricação e de cada etapa dos ensaios, assim como a base de suas metodologias e normas, foram evidenciados nos seguintes subcapítulos.

3.2.1 Fabricação das amostras

A fabricação do compósito híbrido interlaminar de vidro (V) e juta (J) foi planejada segundo a ordem das mantas de fibras: 3V-5J-3V. Com o intuito de fazer com que a natureza hidrofóbica da fibra sintética gere resistência para a entrada de umidade nas camadas interiores do compósito, as mantas de fibra de vidro foram inseridas nas regiões externas, próximas às faces do material, mantendo as camadas de juta ao núcleo do laminado.

O compósito de juta (JFRP) foi confeccionado com o mesmo número de mantas do compósito híbrido (11 mantas). O JFRP e o compósito de vidro GFRP foram fabricados visando obter a mesma fração mássica de fibras em relação à resina

(aproximadamente 50% fibra e 50% resina). As amostras de resina pura foram feitas em um molde de silicone.

Após todas os materiais serem fabricados pelo processo *hand lay-up*, as mantas foram cortadas nas dimensões do molde e pesadas com a utilização de uma balança eletrônica para o cálculo da resina e endurecedor necessários. A resina utilizada necessita de uma proporção de 100 para 33 com o endurecedor para uma boa reação de cura, esta mistura também foi medida pela balança eletrônica (Figura 21) e homogeneizada com movimentos suaves utilizando uma espátula metálica limpa com acetona.

Posteriormente, a razão mássica entre os constituintes dos compósitos foi medida a partir das placas fabricadas, apresentando percentualmente para os materiais:

- JFRP: 48,74% juta e 51,26% resina;
- GFRP: 51,35% vidro e 48,65% resina;
- Híbrido interlaminar: 24% juta, 30% vidro e 46% resina.



Figura 21 - Medição da proporção de resina e endurecedor em balança eletrônica

Para os compósitos de fibra de juta reforçados com partículas, os fillers foram previamente misturados à resina, sem o endurecedor, utilizada a porcentagem de 3% de aditivo em relação ao peso da mistura total de resina + endurecedor. A mistura do

aditivo (filler) à resina foi feita manualmente e, posteriormente, com um equipamento de sonicação ultrassônica. A sonicação tem como finalidade expelir bolhas de um sistema, foi utilizada a potência de 25W por 20 minutos no nível macro e 10 minutos no nível micro. Após esse processo, foi adicionado o endurecedor e seguido o mesmo processo do compósito de JFRP.

O molde utilizado é composto por placas metálicas, utilizadas para prensar os compósitos. Estas placas receberam um tratamento com desmoldante líquido (Figura 22) para permitir que o compósito seja facilmente retirado do molde após a cura.



Figura 22 - Desmoldante líquido

Com as mantas cortadas e separadas, o molde seco e a resina homogeneizada, começou-se o processo *hand lay-up*, vide a Figura 23. As mantas foram dispostas uma a uma no interior do molde. Entre cada lâmina foi depositado um volume proporcional de resina e espalhado sobre a superfície da forma mais homogênea possível utilizando um rolo manual. Tiras de silicone foram colocadas nas extremidades abertas do molde a fim de reduzir o fluxo de vazamento de resina na prensa e permitir maior controle dimensional e uniformidade da resina no reforço.



Figura 23 - Processo de *hand lay-up* do compósito de juta sobre o molde metálico

Os compósitos foram colocados na prensa a uma pressão correspondente a aproximadamente 9 toneladas de massa e a uma temperatura de 75°C, o período de cura durou 8 horas. Os compósitos laminados foram resfriados naturalmente no molde até a temperatura ambiente. Após sua fabricação, as placas produzidas foram marcadas e cortadas manualmente com o auxílio da retífica, fornecida pelo LADES, de acordo com os métodos de ensaios de absorção, tração e flexão normatizados pela *American Society for Testing and Materials – ASTM*.

Os corpos de prova cortados para os ensaios de absorção podem ser vistos nas Figuras 24 e 25. De acordo com as normas de dimensões e quantidade de corpos de prova (ASTM D5229/D5229M – 20), foi fabricado o número mínimo de 3 CPs para cada material, com exceção das amostras sem reforço de manta de vidro, das quais foi utilizado maior número de CPs para aperfeiçoar a confiabilidade dos dados obtidos das fibras naturais, pois estas apresentam menor estabilidade dimensional e de propriedades mecânicas diante de ensaios de engenharia. Foram fabricadas amostras de resina epóxi pura utilizando um molde de borracha de silicone.



Figura 24 - Corpos de prova dos compósitos reforçados com fibra de vidro, fibra híbrido (juta e vidro) e com fibra de juta para os testes de absorção



Figura 25 - Corpos de prova dos compósitos reforçados com fibra de juta, com filler de partículas de vidro, na fileira de cima, e de nanopartículas de titânio (esbranquiçado), na fileira de baixo, para os testes de absorção.

3.2.2 Pré-secagem

Antes de iniciar o ensaio de absorção, é preciso certificar que os materiais estão em estado de menor grau de umidade possível absorvido do ambiente. Com esse objetivo, os CPs foram colocados para secar em um recipiente com sílica, Figura 26, e foram espaçados entre si de forma que a sílica cubra todas as superfícies do material. O recipiente foi inserido dentro de uma estufa, para que o ambiente de secagem tenha a umidade e a temperatura controladas (Figura 27).



Figura 26 - Corpos de prova inseridos em recipiente com sílica gel



Figura 27 - Recipiente no interior da estufa

Após 48 horas imersos na sílica, em atmosfera controlada a 25°C, os CPs reforçados foram retirados da estufa para a selagem das bordas com a resina HEX 135. Esse tratamento se faz necessário, de acordo com a ASTM D5229, pois as superfícies laterais das amostras se encontram com o reforço exposto ao ambiente e a selagem com resina garante que tais superfícies tenham a mesma resistência absorptiva que as demais superfícies do CP.

As amostras seladas com resina foram curadas a 30°C durante 24h e reinsertas na sílica por mais 2 semanas para permanecerem secas até o início dos testes de absorção. A Figura 28 mostra a aplicação da resina nas arestas e a aparência

das fibras após a selagem. Após a pré-secagem, foram medidas as dimensões e pesados os CPs para os ensaios de difusão.

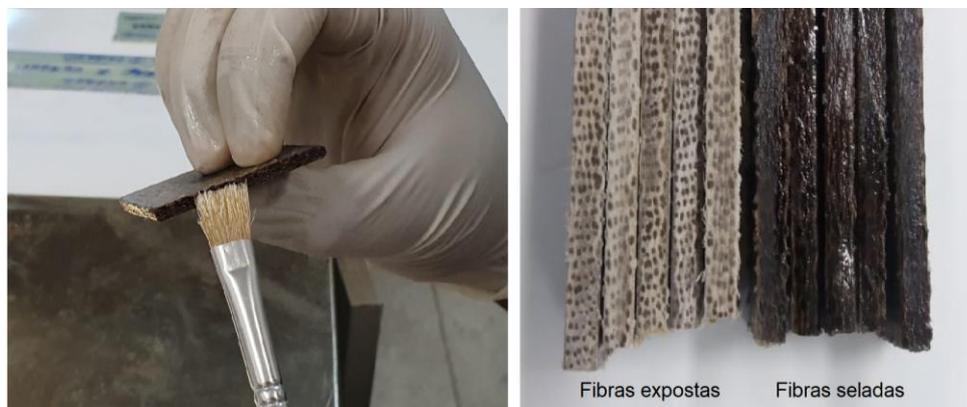


Figura 28 - Selagem das arestas e comparação entre as fibras expostas e seladas

3.2.3 Envelhecimento

Após a secagem da selagem e longo período em ambiente isolado com sílica, os CPs foram pesados e inseridos separadamente em suspensão, com auxílio de fios de náilon, em recipientes herméticos contendo água destilada (Figura 29). Os recipientes foram mantidos dentro da estufa à temperatura controlada de 25°C.



Figura 29 - Recipientes de imersão dos CPs em água destilada

O controle da periodicidade das medições de massa foi embasado na norma da ASTM e nos artigos estudados na revisão bibliográfica. De acordo com a literatura, foi esperado que, nos períodos iniciais de medição, a taxa de absorção nos materiais poliméricos fosse alta devido a fatores como capilaridade e maior gradiente de

concentração de umidade entre o interior do material e o meio no qual está inserido, acarretando em maiores taxas de difusão.

Inicialmente, os materiais foram medidos em intervalos de 1h, até o momento em que as aferições de massa de cada CP apresentavam variações menores que 0,02g. Respectivamente, os períodos se desenvolveram para 2, 3, 6, 8, 12h e assim por diante, havendo situações de pequenas variações dos períodos devido à disponibilidade do laboratório, contudo sem comprometer o controle dos dados. O curto intervalo inicial entre medições foi escolhido visando obter maior número de aferições neste período, portanto, melhorando a confiabilidade dos dados.

Durante os processos de pesagem, os materiais foram retirados dos recipientes somente durante o tempo necessário para medição, entre 4 e 5 minutos, estes tempos foram reinseridos na contagem dos intervalos de medição. No processo de pesagem foi utilizado papel absorvente comum para retirar o excesso de líquido nas superfícies dos CPs, em seguida os mesmos foram pesados usando uma balança digital de precisão e imediatamente foram devolvidos aos recipientes. A retirada e pesagem dos CPs foram realizadas por grupos de cada tipo de material, sempre na mesma ordem e metodologia, com o objetivo de manter o mesmo período de imersão dos diferentes espécimes e menor tempo de pesagem.

Acompanhando o desenvolvimento da absorção através da plotagem das medições em um gráfico relacionando o ganho percentual médio de massa e a raiz quadrada do tempo de imersão, de acordo com a norma ASTM D5229, foram seguidas as medições até a saturação hidrostática. Com os dados obtidos durante o processo foi possível determinar os valores de absorção máxima em saturação ($M_{sat} = M_m$), tempo de saturação ($t_{sat} = t_m$), coeficiente de difusão (D), conseqüentemente, modelar as fickianas de absorção dos materiais.

3.2.3.1 Lei de Fick e soluções de difusão

A norma ASTM D570 – 98, reprovada em 2018, trata da metodologia para testes de absorção de água em plásticos e é comumente utilizada para ensaios de absorção em materiais compósitos. Contudo, a norma ASTM D5229/D5229M – 14 (reprovada em 2020) apresenta um procedimento mais rigoroso de condicionamento ao equilíbrio de umidade de um material, capaz de fornecer propriedades de absorção

necessárias para a análise Fickiana de difusão de umidade, e por tal motivo foi utilizada neste trabalho.

Com a finalidade de descrever o comportamento do conteúdo de umidade M em função do tempo t , uma análise Fickiana é baseada em registros de variações de peso do material estudado durante seu período de imersão. A precisão de M e do tempo de saturação higroscópica t_m depende diretamente da precisão da experiência. Os procedimentos de teste apropriados para determinar o conteúdo máximo de umidade M_m e a difusividade D , assim como seu método analítico, são descritos pela norma ASTM D5229 / D5229M – 20.

As soluções de difusão para os cálculos da segunda lei de Fick, segundo Shen e Springer (1976) e Crank (1979), dão-se aplicando as seguintes condições:

- a) O material é exposto ao ambiente em apenas um dos lados, ou em dois lados paralelos, com as mesmas concentrações (problema de uma dimensão, Figura 30);
- b) Inicialmente, as distribuições de temperatura e umidade dentro do material são uniformes;
- c) O grau de umidade e temperatura do ambiente são constantes durante a absorção e desabsorção.

pode-se admitir que:

$$M = G(M_m - M_i) + M_i, \quad [6]$$

onde M_i é a porcentagem de umidade inicial do material, M_m é a porcentagem de umidade máxima que pode ser obtida nas condições ambientais dadas e G é um parâmetro em série dependente do tempo:

$$G = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp\left[-(2j+1)^2 \pi^2 \left(\frac{Dx^t}{s^2}\right)\right]}{(2j+1)^2}. \quad [7]$$

Shen aproximou a expressão acima para:

$$G = 1 - \exp \left[-7,3 \left(\frac{D_x t}{s^2} \right)^{0,75} \right], \quad [8]$$

onde s é igual à espessura ($s=h$) quando estiver os dois lados do material expostos ao mesmo ambiente; para material com um lado isolado, s é o dobro da espessura ($s=2h$) e D_x é a difusividade do material na direção normal à superfície. Contudo, para fins analíticos mais precisos este trabalho utilizou a expressão não aproximada de G [7].

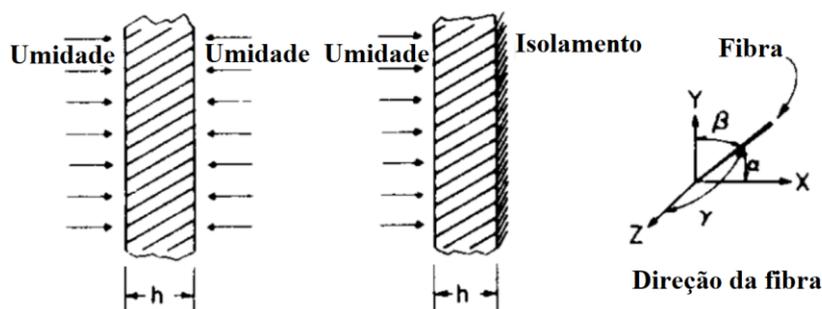


Figura 30 - Problema unidimensional
Fonte: (SHEN; SPRINGER, 1976)

Para calcular a difusividade, foram selecionados 2 pontos do gráfico de absorção, vide exemplo para a absorção do compósito reforçado com juta no Gráfico 6. De acordo com a ASTM D5229 / 5229M – 20, o material apresenta comportamento linear no período inicial de absorção, compreendido durante o intervalo entre estado seco até seu ganho de umidade atingir $0,6M_m$. Os pontos selecionados necessitam pertencer a este intervalo, fornecendo dois valores de umidade, M_1 e M_2 , e dois instantes da ordenada raiz de tempo, $\sqrt{t_1}$ e $\sqrt{t_2}$.

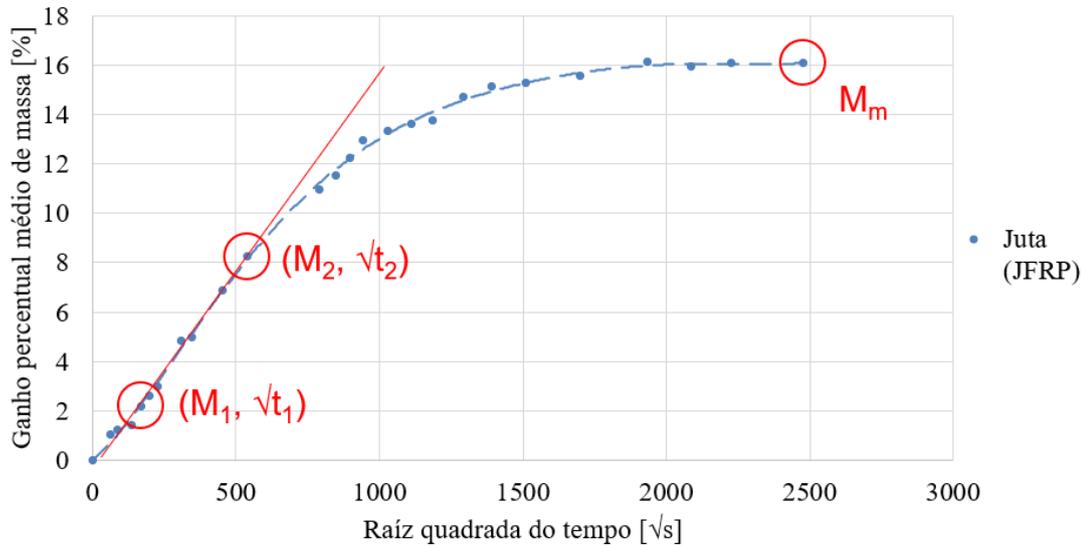


Gráfico 6 - Determinação do coeficiente de difusão do composto JFRP

O coeficiente de difusão $D_x = D_z$ (mudando apenas a referência direcional de D , afim de seguir a convenção da norma ASTM D5229) descreverá a taxa de absorção, representada pela inclinação inicial da curva de absorção, de acordo com a equação [9].

$$D_z = \pi \left(\frac{h}{4M_m} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad [9]$$

A taxa de difusão durante a absorção é influenciada pelas dimensões do CP. Crank (1979) destacou a efetividade do fator de correção, utilizando o comprimento (L), largura (W) e espessura (h), para o coeficiente de difusão corrigido D_c . Este pode ser calculado pela equação [10]:

$$D_c = D \left(1 + \frac{h}{L} + \frac{h}{W} \right)^{-2} \quad [10]$$

3.2.4 Recuperação

Após obter saturação máxima de água, foi realizado o ensaio de recuperação, para retornar o material ao estado seco. Este ensaio é comumente utilizado para restabelecer as propriedades mecânicas do material, verificando inclusive o efeito de perda de massa por lixiviação. Os CPs, após serem medidos pela última vez no procedimento anterior, foram imediatamente preparados, retirando o excesso superficial de água, para inserção em um ambiente seco (caixa com sílica gel).

Um procedimento de pesagem periódica semelhante ao utilizado na absorção foi realizado durante a recuperação. Utilizando a norma ASTM D5229 / 5229M – 20, assim como no ensaio anterior. Nos primeiros instantes a variação de massa é mais acentuada, previsto pela literatura.

O estado de saturação da sílica foi observado durante o processo e a mesma foi substituída quando apresentou perda de coloração azul, indicando ganho de umidade.

A pesagem durante a absorção foi executada até a constatação de equilíbrio no conteúdo úmido dos materiais, observado através do acompanhamento de um gráfico de variação de massa em função da raiz do tempo. Em alguns compósitos e na resina o equilíbrio aconteceu do material atingir a quantidade de massa semelhante à inicial, indicando retenção de umidade. Nestes materiais o período de secagem foi prolongado e com manutenção da sílica para a certificação da umidade retida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados os resultados dos ensaios, gráficos e considerações aos comportamentos dos materiais estudados. A análise foi realizada colocando em foco os materiais compósitos desenvolvidos para o projeto: o compósito híbrido interlaminar de mantas de fibra de juta e de fibra de vidro e os compósitos de fibra de juta com aditivos (*fillers*), um com nano partículas de titânio, outro com pó de fibra de vidro, em comparação com as propriedades obtidas para o compósito de fibra de juta puramente.

A exibição dos resultados abrange todos os materiais descritos nos ensaios de difusão e relaciona as propriedades dos materiais nos estados seco, envelhecido e recuperado.

4.1 ABSORÇÃO OU ENVELHECIMENTO

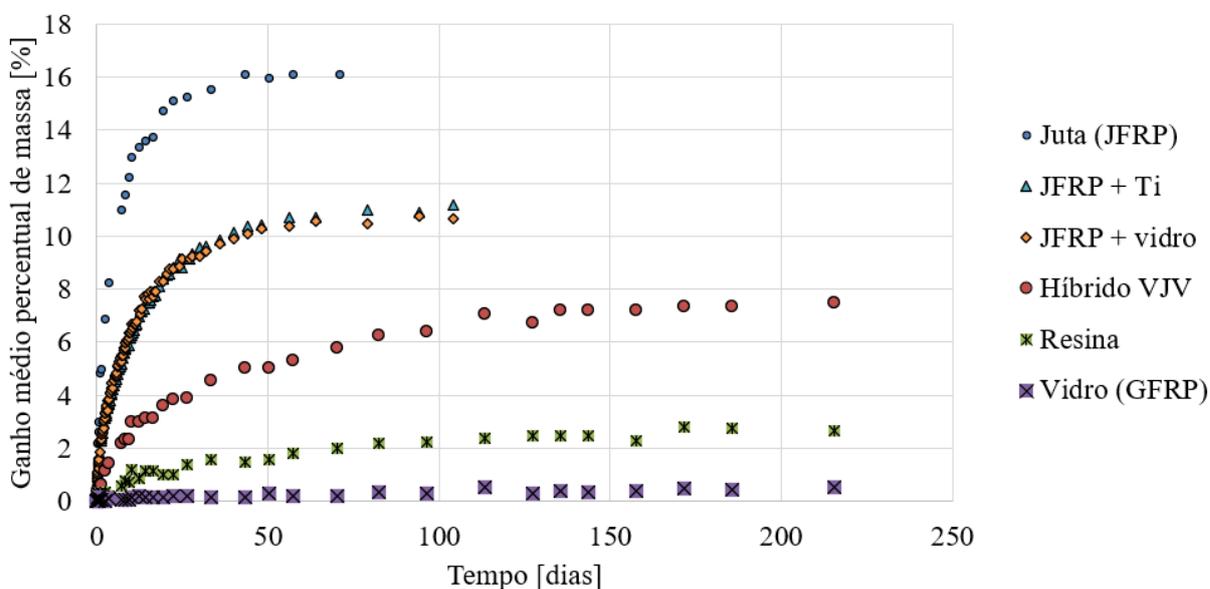


Gráfico 7 – Ensaio de absorção: ganho percentual de massa em função do tempo em dias

As variações médias das massas dos CPs, as quais foram medidas periodicamente desde seu estado seco inicial até sua saturação sob água destilada, pode ser visualizado pelo Gráfico 7 acima, em função dos dias de ensaio de absorção. O tempo necessário para a saturação foi determinado pelo acompanhamento do desenvolvimento da difusão através do Gráfico 8, o qual relaciona o ganho médio de

massa por espécime e raiz quadrada do tempo. Os materiais: resina; GFRP e o compósito híbrido interlaminar de fibra de juta e fibra de vidro atingiram saturação posteriormente a 185 dias de imersão.

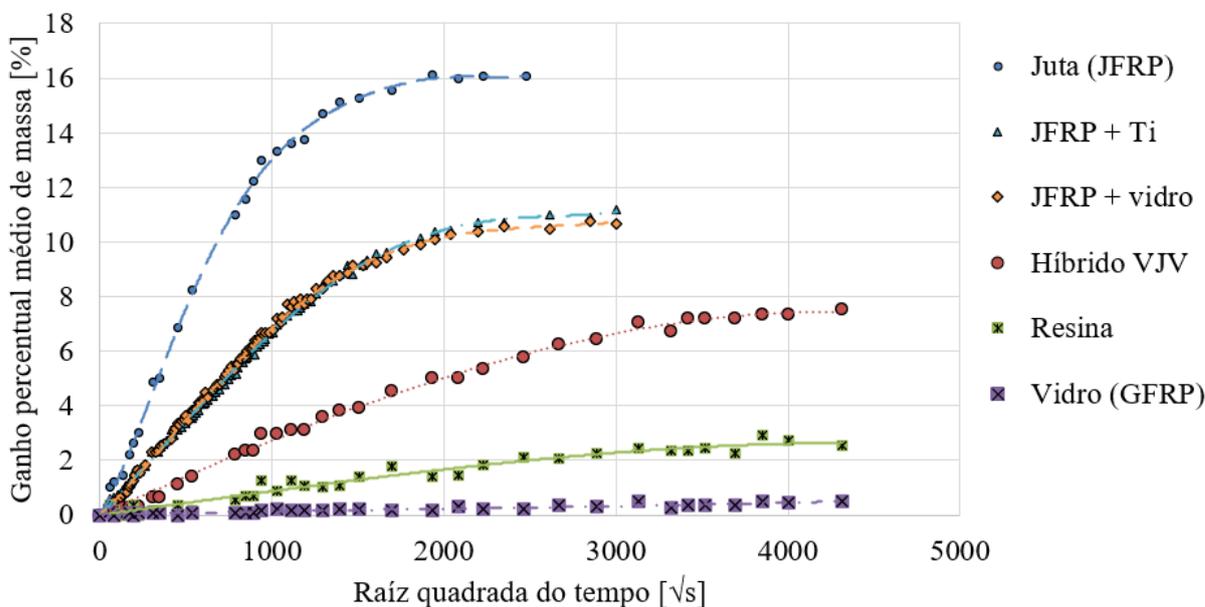


Gráfico 8 - Ganho médio percentual de massa dos materiais estudados em razão da raiz quadrada do tempo

Foi observado que o composto da resina epóxi HEX 135 atingiu a saturação em 215 dias, estabilizando sua absorção máxima em $M_m = 2,7\%$. Apresentou maior resistência higroscópica do que qualquer outro material reforçado com fibras naturais deste estudo. Por outro lado, o epóxi puro demonstrou maior afinidade à água do que o compósito de fibra de vidro. Tal comportamento correspondeu às expectativas das influências das fibras naturais, hidrofílicas, e das fibras sintéticas, hidrofóbicas. Joliff (2014) em seu estudo encontrou absorção máxima do epóxi em 2,29%.

O compósito reforçado com fibra de juta (JFRP) obteve alta taxa de absorção, $D_z = 3,17 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$. Foram necessários 71 dias para a saturação, obtendo o ganho percentual médio máximo de massa $M_m = 16,09\%$. A absorção máxima foi similar, porém o processo foi mais lento comparado a valores encontrados na literatura de compósitos de epóxi e juta com fração volumétrica de fibra de aproximadamente 30%: $t_m = \sim 28$ dias, $M_m = 15,8\%$ (BRAGA; MAGALHAES, 2015). Outros autores realizaram a absorção utilizando outras dimensões de CP e frações de peso da fibra, obtendo diferentes resultados:

- CP: 50x50x3mm³; 50%J; $t_m = 15$ dias e $M_m = \sim 67\%$ (DINESH; KUMARAN; MOHANAMURUGAN; VIJAY *et al.*, 2019);
- Fibras contínuas de 40mm. CP: 64x12,7x3mm³; 25%J; $t_m = 10$ h; $M_m = \sim 11\%$ (RAMAKRISHNAN; KRISHNAMURTHY; RAJASEKAR; RAJESHKUMAR, 2018)
- Fibras de juta manualmente trançadas. 30%J; $t_m = 35$ h; $M_m = \sim 13,5\%$ (MASLINDA; ABDUL MAJID; RIDZUAN; AFENDI *et al.*, 2017).

É evidente que a fibra vegetal influenciou no comportamento higroscópico do compósito, elevando o conteúdo máximo de água. Quanto maior a absorção de água do material, maiores são os efeitos deletérios em sua estrutura e, conseqüentemente, pior o desempenho mecânico (CHAUDHARY; SAHU; MANRAL; AHMAD, 2020; MASLINDA; ABDUL MAJID; RIDZUAN; AFENDI *et al.*, 2017).

As camadas de fibra de vidro forneceram ao compósito GFRP uma resistência relativamente alta à absorção de água comparado a todos os outros materiais deste estudo. É esperado que os compósitos de epóxi reforçados com fibra de vidro necessitem de longo período de imersão para atingir sua saturação hidroestática além de valores muito baixos de absorção máxima (1-3%) comparado aos compósitos de fibras naturais devido a natureza hidrofóbica da fibra de vidro (JOLIFF; REKIK; BELEC; CHAILAN, 2014; PAPANICOLAOU; XEPAPADAKI; ZAROUCHAS, 2009). Por tal motivo, neste trabalho foi optado pela interrupção do teste de absorção do GFRP ao momento de estabilização da resina. O valor máximo de ganho de massa obtido para o compósito foi $M = 0,5\%$.

O desenvolvimento do compósito híbrido interlaminar de fibra de juta e fibra de vidro favoreceu de forma esplêndida as propriedades de absorção, $D_z = 2,89 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$, uma redução de 90% do coeficiente de difusão em relação ao JFRP. Houve a diminuição do valor máximo de saturação para 7,51%, cerca da metade do encontrado para o compósito JFRP (16,09%). Outro benefício obtido com a hibridização foi o longo tempo para saturação, 185 dias, próximo ao tempo necessário para o equilíbrio da resina pura. A configuração das mantas de fibras escolhida (V-J-V) proporcionou boa resistência higroscópica pelas superfícies sintéticas externas. Do ponto e vista mecânico, percebeu-se que a densidade do material se fez maior à medida que se diminuiu o volume de fibras naturais e se aumentou o volume de fibra de vidro. Braga e Magalhães (2015) ensaiaram o compósito híbrido interlaminar V-J-V com fração de massa E64%-J18%-V19%, imerso em água a 23°C e, após 49 dias, o material obteve

a saturação em 11,7% da massa inicial. Outro estudo obteve a absorção máxima um pouco maior que 4% (BORAH; SAMANTA, 2020)

Os compósitos com aditivos, de nanopartículas de óxido de titânio e de micropartículas de pó de fibra de vidro, proporcionaram absorção máxima de 11,17% e 10,76%, respectivamente. Pode se dizer que ambos apresentaram redução de aproximadamente 1/3 do conteúdo máximo absorvido pelo JFRP, sem aditivos. Além disso, seus comportamentos se aproximaram do obtido para o JFRP em perspectiva do tempo até a saturação: levou-se 78 dias para o equilíbrio dos compósitos com aditivos. Utilizando fillers de TiO_2 e de pó de vidro, as difusividades foram reduzidas em 38,2% e 33,7% respectivamente. Prasad, Joseph e Sekar (2018) encontraram uma redução de 31,66% no coeficiente de difusão do compósito de epóxi e fibras naturais utilizando filler de TiO_2 , evidenciando inclusive as melhorias na interface do reforço com a matriz.

Na literatura foi visto que nanopartículas, devido a capacidade de preencher de forma mais eficaz os vazios da região de interfase fibra-matriz, podem ser uma solução mais efetiva para o bloqueio da difusão de água do que as micro partículas (BEKYAROVA; THOSTENSON; YU; KIM *et al.*, 2007). Contudo, os particulados de diferentes escalas, TiO_2 (nano) e Pó de fibra de vidro (micro), expressaram comportamentos muito semelhantes (Gráfico 9). Sem deixar de levar em consideração as diferentes características químicas, físicas e dimensionais dos fillers estudados, os resultados permitem inferir que, no compósito JFRP estudado, a inserção de reforços particulados pode gerar modificações na matriz polimérica de forma indiferente à variação entre as escalas nano e micro.

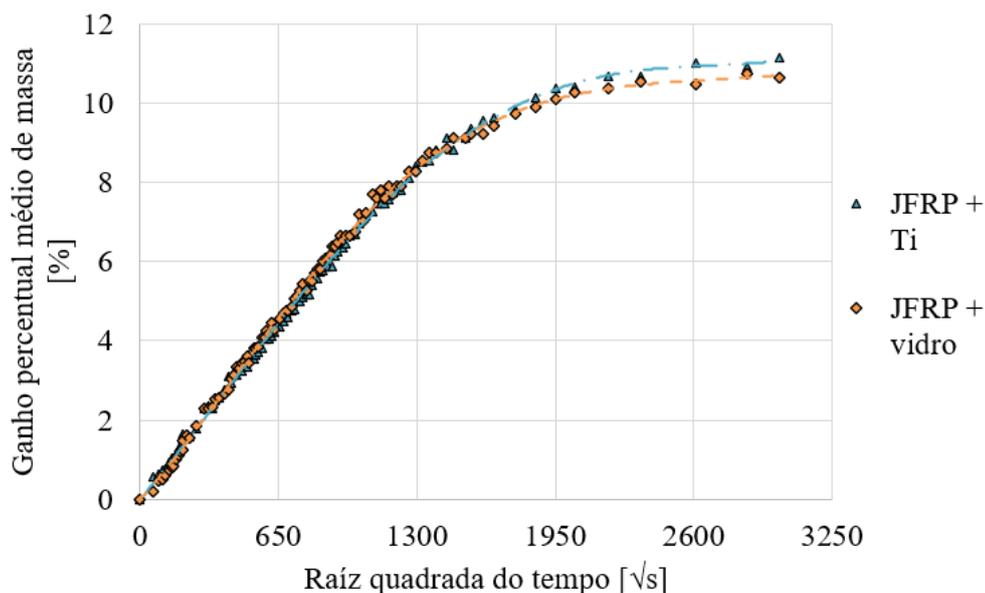


Gráfico 9 – Absorção dos compósitos JFRP com adição de fillers

4.1.1 Lei de Fick

As dimensões médias das espessuras corpos de prova e os dados obtidos nos ensaios de absorção foram utilizados para calcular a propriedade de difusão D através da equação [7], necessária para a modelagem das curvas fickianas previstas na norma ASTM D5229 / 5229M - 20. A norma exige proporções para os corpos de prova, desvio padrão em relação ao valor médio da dimensão, além de massa mínima de 5g. A Tabela 6 mostra as dimensões médias dos CPs para os materiais submetidos à análise Fickiana. Os tempos de imersão até o equilíbrio de saturação dos principais materiais estudados podem ser vistos na Tabela 7, assim como as propriedades de difusão, obtidas a partir dos ensaios e cálculos descritos na metodologia.

Tabela 6 - Dimensões médias dos corpos de prova

Dimensão	Juta (JFRP)	Híbrido VJV	JFRP+Ti	JFRP+vidro
Comprimento, L [mm] – desvio [%]	44,08 – 1,2%	42,16 – 3,9%	41,34 – 0,9%	41,87 – 1,0%
Largura, W [mm] – desvio [%]	41,74 – 4,0%	42,77 – 5,3%	41,75 – 0,5%	41,82 – 2,5%
Espessura, h [mm] – desvio [%]	3,78 – 4,0%	3,13 – 2,4%	5,27 – 1,9%	5,46 – 4,4%

Fonte: autor

Tabela 7 – Resultados e propriedades dos materiais obtidos após ensaio de absorção ou envelhecimento

Propriedade	Juta (JFRP)	Híbrido VJV	JFRP+Ti	JFRP+vidro
Massa específica inicial [g/cm^3]	0,98	1,24	1,12	1,10
Massa específica em saturação [g/cm^3]	1,14	1,35	1,24	1,22
Absorção máxima, M_m [%]	16,09	7,51	11,17	10,76
Difusividade em absorção, D [mm^2/s]	$3,17 \times 10^{-6}$	$2,89 \times 10^{-7}$	$1,96 \times 10^{-6}$	$2,10 \times 10^{-6}$
Tempo até saturação [dias]	71	185	78	78

Fonte: autor

De forma geral, os comportamentos dos materiais estudados corresponderam às curvas Fickianas, de acordo com outros estudos de compósitos de matriz epóxi referidos na bibliografia (AZWA; YOUSIF; MANALO; KARUNASENA, 2013; GAO; ZHOU, 2019; LEE; PEPPAS, 1993; ZHOU; LUCAS, 1999). Os aditivos em escalas nano e micro não obtiveram grandes diferenças entre si em suas influências na absorção e se adequaram às curvas fickianas sem a utilização da correção.

O Gráfico 10 apresenta as fickianas para os principais compósitos desenvolvidos no projeto. As fickianas apresentaram estatística R-quadrado maiores que 98%, contudo, as curvas dos compósitos com aditivos atingiram tais resultados somente sem a utilização da correção da difusividade.

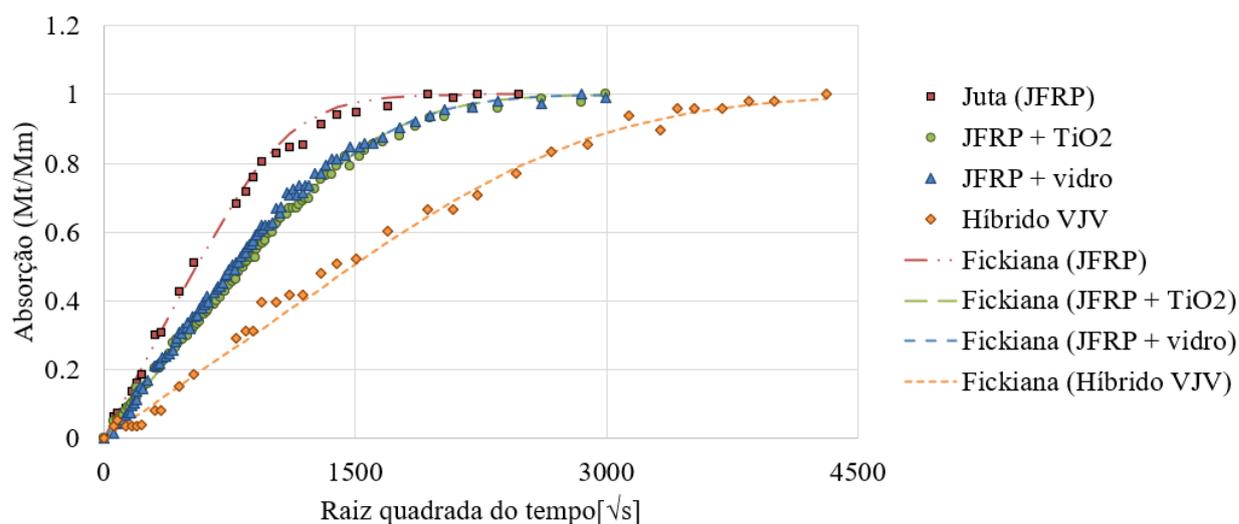


Gráfico 10 - Fickianas dos compósitos desenvolvidos

Um aspecto curioso encontrado nos modelos Fickianos para os compósitos com aditivos foram os resultados sem a utilização do fator de correção da difusividade

proposta por Crank (1979) e Shen (1976). O uso do fator divergiu a curva fickiana dos pontos dos ensaios e conseqüentemente reduziu a estatística R-quadrado para valor aproximado de 90%, diferente do valor encontrado para a fickiana com difusividade não corrigida: 99,3%.

Tal desvio para os compósitos com aditivos pode ter acontecido em virtude de fatores geométricos, relação entre espessura e comprimentos, apresentando forma proporcionalmente mais espessa. A utilização das misturas de resina com particulados para o procedimento de selagem das bordas dos corpos de prova, podendo gerar diferentes efeitos sobre a selagem. Inclusive, é possível que o desvio do comportamento provocado pela difusividade corrigida se deva, na realidade, a um comportamento não-Fickiano derivado da utilização dos fillers.

A cinética de difusão da resina depende diretamente de muitos parâmetros, tais como: a composição química da resina, a natureza do agente de cura, a temperatura de cura, e os aditivos inseridos em sua matriz (ALAMRI; LOW, 2012; BOND, 2005; MOHAN; KANNY, 2011). Em tentativas de descrever o comportamento dos materiais poliméricos de forma analítica, muitas vezes o modelo não atende aos modos de difusão, sendo necessárias aproximações, modelos mais complexos como os não-Fickianos e fatores de correção.

4.2 DESABSORÇÃO OU RECUPERAÇÃO

A mesma metodologia utilizada nas aferições da absorção foi realizada durante a desabsorção, ou recuperação, produzindo comportamento exibido no Gráfico 11, em função dos dias de ensaio. No Gráfico 12, em função da raiz quadrada do tempo [\sqrt{t}], pode-se perceber a variação de massa se estabilizando para os materiais estudados.

Para todos os materiais, a desabsorção se fez em menor tempo do que a absorção. Em aproximadamente 21 dias foi possível obter estabilização das massas dos espécimes do compósito de fibra de juta. Esta dessaturação ocorreu de forma mais acentuada e atingindo a estabilização em menor tempo do que os demais materiais. O comportamento de rápida difusão de umidade do material JFRP era esperado, assim como na absorção, devido ao maior percentual em volume de fibras naturais.

A leve inclinação da curva de desabsorção da resina epóxi proporcionou longo tempo para a estabilização da mesma, atingindo equilíbrio em 62 dias. Assim como na absorção, a resina demonstrou significativa resistência à difusão de umidade.

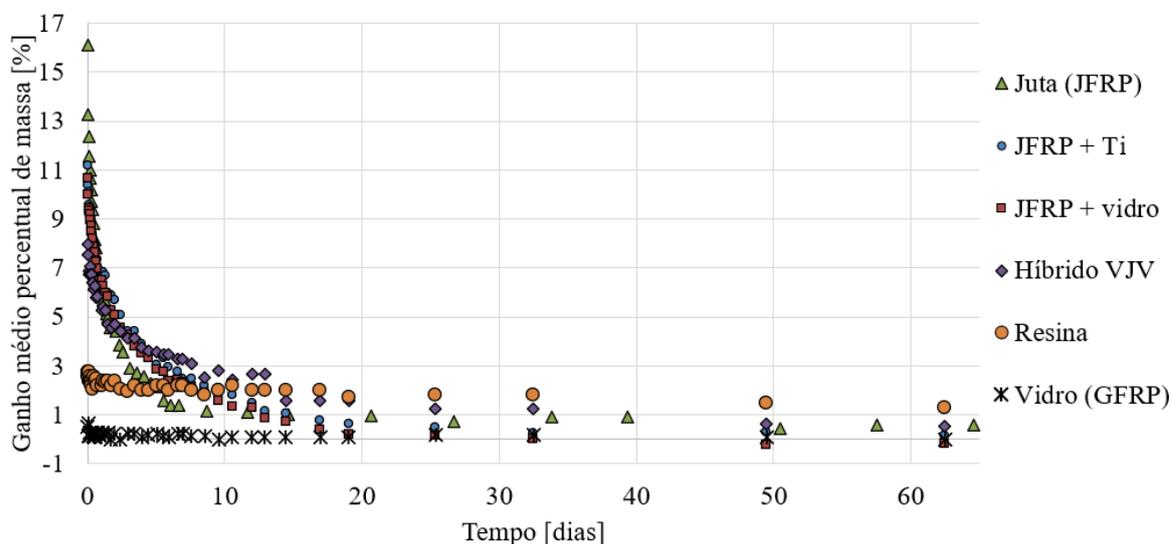


Gráfico 11 - Ensaio de desabsorção: ganho percentual de massa em função do tempo em dias

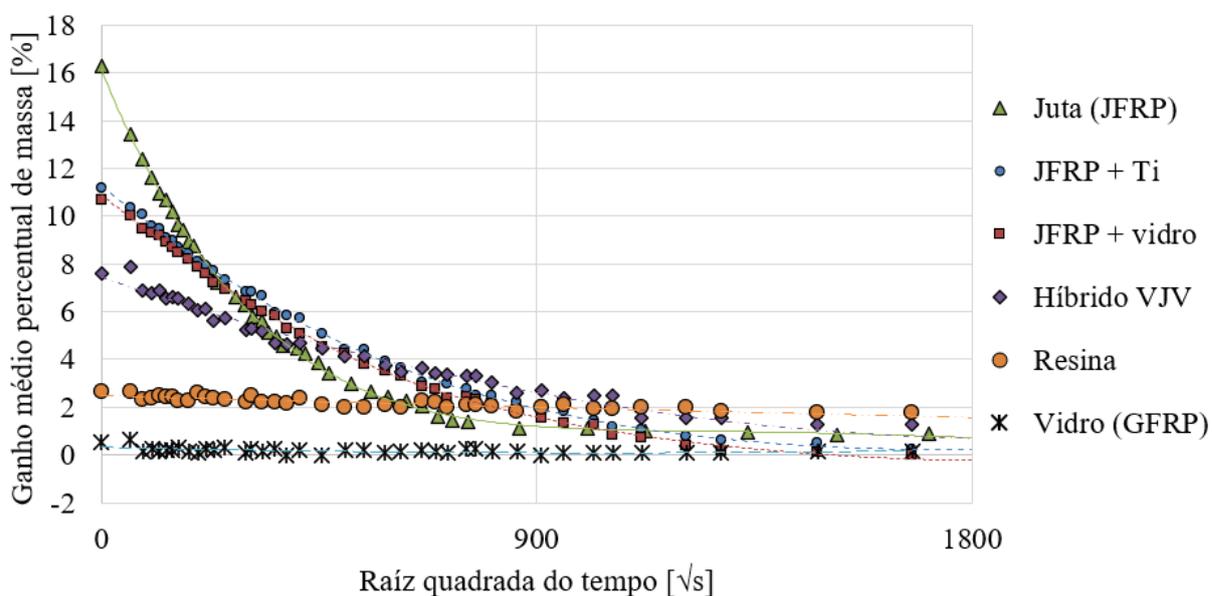


Gráfico 12 - Desabsorção, ou recuperação, dos materiais estudados

A literatura mostra que os compósitos poliméricos comumente retornam ao seu valor de massa inicial, ou até atingem valores menores, após a recuperação. Neste estudo, a maioria dos materiais retornou às quantidades de massa iniciais, somente houve perda de massa, de valor desprezível ($\sim 0,2\%$), no compósito JFRP com filler de micro partículas de vidro. No compósito híbrido interlaminar, no JFRP com aditivo de

TiO₂ e no GFRP as massas retornaram às quantidades iniciais com retenções de matéria inferiores a 0,5% e 0,2%, respectivamente. Quanto ao compósito de fibra de juta e a resina pura, foi observado leve retenção de massa, ~0,7% e ~1,2% respectivamente. Na literatura foi registrado perda de massa para os compósitos de juta em torno de 0,8% (BOOPALAN; NIRANJANAA; UMAPATHY, 2013). Os dados da recuperação dos principais compósitos deste estudo podem ser vistos na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados obtidos após ensaio de desabsorção ou recuperação

Propriedade	Juta (JFRP)	Híbrido VJV	JFRP+Ti	JFRP+vidro
Massa específica recuperado [g/cm ³]	0,99	1,24	1,10	1,09
Varição de massa após recuperação [%] (valores negativos representam perda de massa)	0,7	0,5	0,3	-0,2
Tempo até equilíbrio em desabsorção [dias]	21	25	32	32

Fonte: autor

É esperado que grande parte dos compósitos poliméricos apresentem perda de massa após a recuperação. A perda ocorre devido ao fenômeno de capilaridade entre os vazios da interface matriz e fibras, pelo qual se dá a maior parte da absorção (AZWA; YOUSIF; MANALO; KARUNASENA, 2013). Segundo Azwa, o efeito do transporte de água pelas falhas da matriz tende a provocar o inchamento, ou swelling, principalmente em fibras hidrofílicas. Em seu artigo tratando de fibras naturais em matrizes poliméricas, ao desorver a solução aquosa, relatou a ocorrência de lixiviação de compostos do material, reduzindo a massa total do compósito.

Contudo, nos materiais estudados neste trabalho foi observada a retenção de massa após a desabsorção, a resina apresentou a maior tendência a reter água. É por muitos anos conhecido que a desabsorção a partir de um ponto de alta saturação de umidade tende a não eliminar por completo a água contida nos materiais poliméricos (SPRINGER, 1988; ZHOU; LUCAS, 1999).

Uma solução encontrada para retirar a pequena umidade residual e também favorecer a recuperação das propriedades dos compósitos é o aquecimento a temperaturas em que os fluidos aquosos possam ser expelidos. Foi relatado que a água absorvida não pode ser totalmente removida durante a desabsorção em temperaturas

relativamente baixas e que temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T_g) foram necessárias para remover a água residual (SPRINGER, 1988).

4.3 SWELLING

Relativo ao inchamento dos compósitos deste estudo, não foi observado alterações nas dimensões gerais dos corpos de prova após a absorção. Contudo, foi possível observar pela translucidez da resina o inchamento, *swelling*, das fibras nas regiões internas do compósito. O inchamento foi perceptível inclusive nos compósitos com aditivos, podendo ser observado os estados do JFRP com filler de pó de fibra de vidro seco (Figura 31a), envelhecido (Figura 31b) e recuperado (Figura 31c) e JFRP com filler de óxido de Ti seco (Figura 31d), envelhecido (Figura 31e) e recuperado (Figura 31f). Após o ensaio de recuperação, as proporções das fibras aparentaram voltar às dimensões observadas no estado seco.

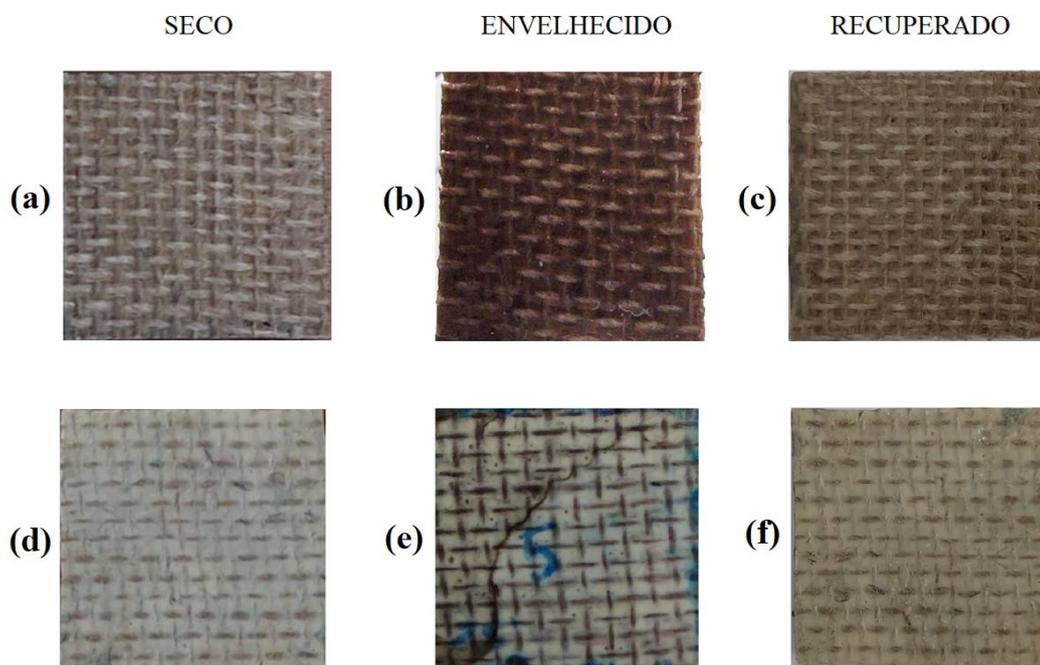


Figura 31 - *Swelling* das fibras dos compósitos *multiscale* em saturação de umidade: JFRP com filler de pó de fibra de vidro seco (a), envelhecido (b) e recuperado (c) e JFRP com filler de óxido de Ti seco (d), envelhecido (e) e recuperado (f).

O preenchimento com nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2) e micropartículas de pó de fibra de vidro na matriz dos compósitos de fibra natural

melhorou sua resistência a absorção. Contudo, é possível inferir que, devido ao inchamento aparente das fibras, existe a possibilidade de haver ocorrido acúmulo de tensão de dilatação.

De acordo com Alamri e Low (2012), a incorporação de aditivos sintéticos em matrizes poliméricas pode diminuir o efeito da absorção de água em compósitos. Os fillers, de diferentes escalas (micro e nano), podem preencher os vazios estruturais, distribuir melhor as tensões internas nos compósitos e fornecer melhor bloqueio de moléculas de água. Os aditivos ligados aos polímeros modificam suas propriedades de dilatação, mantendo maior estabilidade dimensional dos materiais compósitos durante os ensaios de difusão (ALAMRI; LOW, 2012).

O ganho de peso por absorção de umidade no polímero epóxi durante os ciclos de absorção depende de muitos parâmetros, mais significativamente, das condições de temperatura e umidade. É conhecido que: quanto mais alto o teor de equilíbrio de umidade, maior é a tensão de dilatação nos materiais e maior é a possibilidade de ocorrência de microfissuras e hidrólise (GAO; ZHOU, 2019).

O conhecimento do caráter de ligação das moléculas de água em resinas epóxi é importante e fundamental para compreender os efeitos higrotérmicos. Muitas pesquisas analisam os efeitos higrotérmicos, modo de difusão de água e mecanismos relacionados em resinas epóxi, porém seus comportamentos ainda não são totalmente compreendidos. Isto se deve, em parte, ao fato de que os efeitos higrotérmicos em epóxi são bastante complexos (AZWA; YOUSIF; MANALO; KARUNASENA, 2013; LEE; PEPPAS, 1993).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em geral, as aplicações de compósitos poliméricos envolvem exposição a algum grau de umidade relativa, causando ao material a absorção de umidade, podendo, com isso, afetar suas propriedades mecânicas. Além de fornecerem boa resistência química e mecânica, os reforços sintéticos possuem boa resistência higroscópica, tornando-se uma opção efetiva para diversas aplicações envolvendo interação com meios úmidos. Porém, estes materiais apresentam consideráveis custos de produção, visto que não são extraídos diretamente da natureza, além de não serem biodegradáveis.

As fibras naturais, por outro lado, utilizam de menos recursos para sua extração, são renováveis, biodegradáveis e oferecem, inclusive, propriedades mecânicas suficientes para determinados serviços. Entretanto, foi observado em diversos estudos a característica hidrofílica destas, tendendo a absorver umidade com facilidade e degradando suas propriedades mecânicas. Contudo, estas fibras podem ainda ser combinadas aos materiais sintéticos para constituir reforços com propriedades interessantes em perspectivas mecânicas, sustentáveis e de absorção de umidade.

Como esperado, neste estudo os reforços fibrosos se mostraram como fator importante para a velocidade de difusão e para o valor máximo de absorção do compósito. Foi possível concluir que, à temperatura ambiente, com a presença das fibras naturais, os materiais de matriz de epóxido demonstram maior afinidade na absorção de umidade. Por outro lado, a adição de materiais sintéticos apresentou relação com o aumento da característica hidrofóbica dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais.

Ambos os fillers de óxido de titânio e pó de fibra de vidro produziram comportamentos semelhantes de difusão, tanto no envelhecimento quanto na recuperação dos materiais. Os aditivos de particulados sintéticos inseridos nas matrizes de epóxi obtiveram resultados positivos para o aumento da resistência à absorção e a desabsorção de umidade, restringindo inclusive o ganho máximo de umidade nos compósitos de fibra de juta.

A hibridização interlaminar de fibras naturais com fibras de vidro proporcionou ainda maior resistência à difusão comparada aos efeitos dos aditivos particulados. Tais

efeitos são observados nas taxas e tempos de saturação e dessaturação até seus respectivos equilíbrios hidroestáticos.

Concluiu-se, a partir da modelagem das fickianas, que os materiais deste estudo apresentaram boa previsibilidade em sua curva de saturação. A proximidade dos dados experimentais com a curva teórica favorecem a hipótese de estabilidade estrutural dos materiais estudados.

A partir da análise de swelling, não foram obtidas variações consideráveis das dimensões gerais dos corpos de prova dos materiais. Contudo, foi possível observar pela translucidez da resina o inchamento das fibras naturais nas regiões internas dos compósitos, exceto do GFRP, o qual apenas fibras sintéticas (vidro), obtendo taxa de difusão muito baixa, assim como seu conteúdo máximo de umidade. Apesar da ocorrência do inchamento das fibras nos compósitos com fillers, o comportamento de absorção se deu com menor coeficiente de difusão em relação ao JFRP sem os aditivos. Pode-se inferir, portanto, que as partículas retardaram a difusão, conforme os apontamentos da literatura, através do preenchimento dos vazios da interface matriz-fibra.

Durante o trabalho validou-se a efetividade da utilização de diferentes níveis dimensionais de reforços sintéticos na redução dos efeitos hidrofílicos das fibras naturais em compósitos poliméricos. Destacou-se a hibridização interlaminar com fibras de vidro, tendo em vista sua atuação promissora na higroscopia e na área de resistência dos materiais, propondo possibilidades de desenvolvimento de compósitos híbridos que permitam substituições de materiais 100% sintéticos, oferecendo opções com benefícios de custo e de sustentabilidade.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em prosseguimento ao trabalho deste projeto, saber como a higroscopia afeta o desempenho mecânico dos materiais e estudar a desabsorção como um processo de recuperação das propriedades são passos importantes para o desenvolvimento dos materiais compósitos. Uma extensão do estudo está em processo para a análise mecânica dos materiais estudados, caracterizando as propriedades mecânicas nos estágios seco, saturado e após a recuperação do material.

Como sugestão de trabalho, objetivando a potencialização dos efeitos da recuperação das propriedades dos materiais estudados, estes poderiam ser expostos a tratamentos térmicos com o intuito de retirar a umidade retida. Acompanhado deste ensaio, poderia iniciar-se um estudo a nível molecular da retenção de massa dos compósitos após a desabsorção.

Outra sugestão de trabalho seria a complementação do estudo dos efeitos dos *fillers* nos vazios da interface matriz-fibras, adicionando fillers de titânio e pó de fibra de vidro na resina epóxi sem qualquer reforço fibroso e comparar sua absorção com o epóxi sem aditivos. Juntamente, uma análise de microscopia eletrônica MEV, a fim de compreender a situação da adesão e perda de material da interfase e os efeitos dos particulados.

REFERÊNCIAS

ASTM D5229 / D5229M-20, Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, www.astm.org.

ASTM D570-98(2018), Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org.

ALAMRI, H.; LOW, I. M. Effect of water absorption on the mechanical properties of n-SiC filled recycled cellulose fibre reinforced epoxy eco-nanocomposites. **Polymer Testing**, 31, n. 6, p. 810-818, 2012/09/01/ 2012.

ALMEIDA, N. M. B. d. Estudo estrutural de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de juta. 2012.

ALVES, H.; OTANI, L.; MELO, J.; AMICO, S. **Caracterização dos módulos elásticos de compósitos utilizando a Técnica de Excitação por Impulso**. 2014.

ANDERSSON, M.; TILLMAN, A. M. Acetylation of jute: Effects on strength, rot resistance, and hydrophobicity. **Journal of applied polymer science**, 37, n. 12, p. 3437-3447, 1989.

AZWA, Z. N.; YOUSIF, B. F.; MANALO, A. C.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials & Design**, 47, p. 424-442, 2013/05/01/ 2013.

BANEA, M. D.; NETO, J. S. S.; CAVALCANTI, D. K. K. Recent Trends in Surface Modification of Natural Fibres for Their Use in Green Composites. *In*: THOMAS, S. e BALAKRISHNAN, P. (Ed.). **Green Composites**. Singapore: Springer Singapore, 2021. p. 329-350.

BEKYAROVA, E.; THOSTENSON, E. T.; YU, A.; KIM, H. *et al.* Multiscale Carbon Nanotube–Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites. **Langmuir**, 23, n. 7, p. 3970-3974, 2007/03/01 2007.

BLEDZKI, A.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. **Journal of applied polymer science**, 59, n. 8, p. 1329-1336, 1996.

BOND, D. A. Moisture Diffusion in a Fiber-reinforced Composite: Part I – Non-Fickian Transport and the Effect of Fiber Spatial Distribution. **Journal of Composite Materials**, 39, n. 23, p. 2113-2141, 2005.

BOOPALAN, M.; NIRANJANAA, M.; UMAPATHY, M. J. Study on the mechanical properties and thermal properties of jute and banana fiber reinforced epoxy hybrid composites. **Composites Part B: Engineering**, 51, p. 54-57, 2013/08/01/ 2013.

BORAH, P.; SAMANTA, S. Wear behaviour of glass/jute hybrid epoxy composites with addition of fillers. **Advances in Materials and Processing Technologies**, p. 1-14, 2020.

BRAGA, R. A.; MAGALHAES, P. A. A. Analysis of the mechanical and thermal properties of jute and glass fiber as reinforcement epoxy hybrid composites. **Materials Science and Engineering: C**, 56, p. 269-273, 2015/11/01/ 2015.

BRASIL, M. d. A. d. **Panorama das fibras naturais no Brasil e cenários futuros**. 2017. Disponível em: agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/fibras-naturais/2017/17a-ro/panorama_atual_fibras_ivo-naves2.pdf.

CALABRESE, L.; FIORE, V.; SCALICI, T.; VALENZA, A. Experimental assessment of the improved properties during aging of flax/glass hybrid composite laminates for marine applications. **Journal of Applied Polymer Science**, 136, n. 14, p. 47203, 2019.

CARVALHO, R. R. M. B. **Degradação mecânica em compósitos de vidro/epóxico sujeitos a soluções cimentíficas**. 2015. -.

CHATTERJEE, A.; ISLAM, M. S. Fabrication and characterization of TiO₂-epoxy nanocomposite. **Materials Science and Engineering: A**, 487, n. 1, p. 574-585, 2008/07/25/ 2008.

CHAUDHARY, V.; SAHU, R.; MANRAL, A.; AHMAD, F. Comparative study of mechanical properties of dry and water aged jute/flax/epoxy hybrid composite. **Materials Today: Proceedings**, 25, p. 857-861, 2020/01/01/ 2020.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. Wiley, 1996. 9780471598732.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford university press, 1979. 0198534116.

DE QUEIROZ, H. F. M.; VELLOSO, D. Análise de Juntas Coladas de Compósitos de Fibras Naturais. : CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA CELSO SUCKOW DA FONSECA – CEFET/RJ 2018.

DINESH, S.; KUMARAN, P.; MOHANAMURUGAN, S.; VIJAY, R. *et al.* Influence of wood dust fillers on the mechanical, thermal, water absorption and biodegradation

characteristics of jute fiber epoxy composites. **Journal of Polymer Research**, 27, n. 1, p. 9, 2019/12/06 2019.

DOMUN, N.; HADAVINIA, H.; ZHANG, T.; SAINSBURY, T. *et al.* Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status. **Nanoscale**, 7, n. 23, p. 10294-10329, 2015. 10.1039/C5NR01354B.

FICK, A. Ueber Diffusion. **Annalen der Physik**, 170, p. 59, January 01, 1855.

FUCUHARA, K. A. Aplicação de adesivos estruturais em painéis de carros. 2015.

GAO, C.; ZHOU, C. Moisture absorption and cyclic absorption–desorption characters of fibre-reinforced epoxy composites. **Journal of Materials Science**, 54, n. 11, p. 8289-8301, 2019/06/01 2019.

GIBSON, R. F. **Principles of composite material mechanics**. CRC press, 2016. 0429190581.

JOLIFF, Y.; REKIK, W.; BELEC, L.; CHAILAN, J. F. Study of the moisture/stress effects on glass fibre/epoxy composite and the impact of the interphase area. **Composite Structures**, 108, p. 876-885, 2014/02/01/ 2014.

KHAN, M. Z.; SRIVASTAVA, S. K.; GUPTA, M. Tensile and flexural properties of natural fiber reinforced polymer composites: A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, 37, n. 24, p. 1435-1455, 2018.

KOOTSOOKOS, A.; MOURITZ, A. P. Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites. **Composites Science and Technology**, 64, n. 10, p. 1503-1511, 2004/08/01/ 2004.

LEE, M. C.; PEPPAS, N. A. Water transport in graphite/epoxy composites. **Journal of Applied Polymer Science**, 47, n. 8, p. 1349-1359, 1993.

LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI JR, H. Dynamic mechanical analysis (DMA) of polymeric composite materials. **Scientia cum Industria**, 4, n. 1, p. 48-60, 2016.

MA, G.; YAN, L.; SHEN, W.; ZHU, D. *et al.* Effects of water, alkali solution and temperature ageing on water absorption, morphology and mechanical properties of natural FRP composites: Plant-based jute vs. mineral-based basalt. **Composites Part B: Engineering**, 153, 09/01 2018.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Características da sílica coloidal e seus efeitos em concretos refratários. **Cerâmica**, 56, p. 141-147, 2010.

MASLINDA, A. B.; ABDUL MAJID, M. S.; RIDZUAN, M. J. M.; AFENDI, M. *et al.* Effect of water absorption on the mechanical properties of hybrid interwoven cellulosic-cellulosic fibre reinforced epoxy composites. **Composite Structures**, 167, p. 227-237, 2017/05/01/ 2017.

MOHAN, T. P.; KANNY, K. Water barrier properties of nanoclay filled sisal fibre reinforced epoxy composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 42, n. 4, p. 385-393, 2011/04/01/ 2011.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. CRC press, 2005. 0203508203.

MOKHOTHU, T. H.; JOHN, M. J. Bio-based coatings for reducing water sorption in natural fibre reinforced composites. **Scientific Reports**, 7, n. 1, p. 13335, 2017/10/17 2017.

MORAIS, A. d.; MAGALHÃES, A. d.; MOURA, M. d. **Materiais Compósitos-Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico**. : PUBLINDUSTRIA 2011.

NAIK, N.; SIRISHA, M.; INANI, A. Permeability characterization of polymer matrix composites by RTM/VARTM. **Progress in aerospace sciences**, 65, p. 22-40, 2014.

NEMATI GIV, A.; AYATOLLAHI, M. R.; GHAFARI, S. H.; DA SILVA, L. F. M. Effect of reinforcements at different scales on mechanical properties of epoxy adhesives and adhesive joints: a review. **The Journal of Adhesion**, 94, n. 13, p. 1082-1121, 2018/11/10 2018.

PAPANICOLAOU, G. C.; XEPAPADAKI, A. G.; ZAROUCAS, D. S. Effect of water uptake on creep behaviour of glass-epoxy composites. **Plastics, Rubber and Composites**, 38, n. 2-4, p. 72-79, 2009/05/01 2009.

PINTO, D.; BERNARDO, L.; AMARO, A.; LOPES, S. Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement – A review. **Construction and Building Materials**, 95, p. 506-524, 2015/10/01/ 2015.

PRASAD, V.; JOSEPH, M. A.; SEKAR, K. Investigation of mechanical, thermal and water absorption properties of flax fibre reinforced epoxy composite with nano TiO₂ addition. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 115, p. 360-370, 2018/12/01/ 2018.

RAMAKRISHNAN, S.; KRISHNAMURTHY, K.; RAJASEKAR, R.; RAJESHKUMAR, G. An experimental study on the effect of nano-clay addition on mechanical and water absorption behaviour of jute fibre reinforced epoxy composites. **Journal of Industrial Textiles**, 49, n. 5, p. 597-620, 2019/11/01 2018.

RIEGER, J. The glass transition temperature T_g of polymers—comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum). **Polymer testing**, 20, n. 2, p. 199-204, 2001.

RODRIGUES, L. P. S. **Efeitos do envelhecimento ambiental acelerado em compósitos poliméricos**. 2007. -, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SABA, N.; PARIDAH, M. T.; ABDAN, K.; IBRAHIM, N. A. Effect of oil palm nano filler on mechanical and morphological properties of kenaf reinforced epoxy composites. **Construction and Building Materials**, 123, p. 15-26, 2016/10/01/ 2016.

SANTE, R.; DONATI, L.; TROIANI, E.; PROLI, P. Reliability and Accuracy of Embedded Fiber Bragg Grating Sensors for Strain Monitoring in Advanced Composite Structures. **Metals and Materials International**, 20, p. 537-543, 05/01 2014.

SCUCCIMARRA, D. Vehicle lightening with composite materials: Objective performance comparison of material-systems for structural applications. 2012.

SEN, A. K.; KUMAR, S. Coir-fiber-based fire retardant nano filler for epoxy composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 101, n. 1, p. 265-271, 2010/07/01 2010.

SHEN, C.-H.; SPRINGER, G. S. Moisture absorption and desorption of composite materials. **Journal of composite materials**, 10, n. 1, p. 2-20, 1976.

SILVA, F. d. A.; FILHO, R. D. T.; FILHO, J. d. A. M.; FAIRBAIRN, E. d. M. R. Physical and mechanical properties of durable sisal fiber–cement composites. **Construction and building materials**, 24, n. 5, p. 777-785, 2010.

SPRINGER, G. **In Environmental Effects on Composite Materials**. 1988.

SUNG, D. H.; KIM, M.; PARK, Y.-B. Prediction of thermal conductivities of carbon-containing fiber-reinforced and multiscale hybrid composites. **Composites Part B: Engineering**, 133, p. 232-239, 2018/01/15/ 2018.

TAMAYO, L.; AZÓCAR, M.; KOGAN, M.; RIVEROS, A. *et al.* Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces. **Materials Science and Engineering: C**, 69, p. 1391-1409, 2016/12/01/ 2016.

TARIQ, F.; SHIFA, M.; BALOCH, R. A. Mechanical and Thermal Properties of Multi-scale Carbon Nanotubes–Carbon Fiber–Epoxy Composite. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 43, n. 11, p. 5937-5948, 2018/11/01 2018.

VALENTE, P. A. L. **Juntas mecânicas em material compósito**. 2012. -.

VU, C. M.; NGUYEN, D. D.; SINH, L. H.; CHOI, H. J. *et al.* Micro-fibril cellulose as a filler for glass fiber reinforced unsaturated polyester composites: Fabrication and mechanical characteristics. **Macromolecular Research**, 26, n. 1, p. 54-60, 2018/01/01 2018.

WANG, H.; XIAN, G.; LI, H. Grafting of nano-TiO₂ onto flax fibers and the enhancement of the mechanical properties of the flax fiber and flax fiber/epoxy composite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 76, p. 172-180, 2015/09/01/ 2015.

YU, H.; LONGANA, M. L.; JALALVAND, M.; WISNOM, M. R. *et al.* Pseudo-ductility in intermingled carbon/glass hybrid composites with highly aligned discontinuous fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 73, p. 35-44, 2015/06/01/ 2015.

ZHOU, J.; LUCAS, J. P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. **Polymer**, 40, n. 20, p. 5505-5512, 1999/09/01/ 1999.

ZHOU, Y.; WHITE, E.; HOSUR, M.; JEELANI, S. Effect of particle size and weight fraction on the flexural strength and failure mode of TiO₂ particles reinforced epoxy. **Materials Letters**, 64, p. 806-809, 04/01 2010.