



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



## ***TESE DE DOUTORADO***

**TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM MATERIAIS  
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR FIBRAS  
VEGETAIS: MODELAGEM AVANÇADA E SIMULAÇÃO**

**AUTORA: Wanessa Raphaella Gomes dos Santos**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima**

**Campina Grande – PB, 2019**

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

**TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM MATERIAIS COMPÓSITOS  
POLIMÉRICOS REFORÇADOS POR FIBRAS VEGETAIS: MODELAGEM  
AVANÇADA E SIMULAÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia de Processos.

Autora: Wanessa Raphaella Gomes dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima

Campina Grande – PB, 2019

S237t Santos, Wanessa Raphaella Gomes dos.  
Transferência de calor e massa em materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais: modelagem avançada e simulação / Wanessa Raphaella Gomes dos Santos. – Campina Grande, 2019.  
187 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, 2019.  
"Orientação: Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima".  
Referências.

1. Compósitos Poliméricos. 2. Sisal. 3. Umidade. 4. Temperatura. 5. Modelo de Langmuir. 6. Volumes Finitos. I. Lima, Antonio Gilson Barbosa de. II. Título.

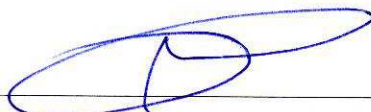
CDU 678.7(043)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA MARIA ANTONIA DE SOUSA CRB 15/398

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **WANESSA RAPHAELLA GOMES DOS SANTOS** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE.

Tese de Doutorado **aprovada** em 23 de Agosto de 2019.

### BANCA EXAMINADORA



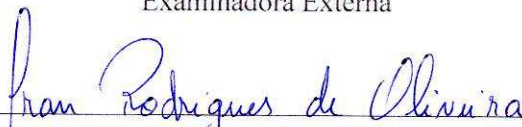
Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima (UFMG)  
Orientador



Prof. Dr. Laura Hecker de Carvalho (UFMG)  
Examinadora Externa



Prof. Dr. Wilma Sales Cavalcanti (UFMG)  
Examinadora Externa



Prof. Dr. Iran Rodrigues de Oliveira (FADIMAB)  
Examinador Externo



Prof. Dr. Danielton Gomes dos Santos (IFCE)  
Examinador Externo

Campina Grande, Agosto de 2019.

## DEDICATÓRIA

*A minha mãe, Walenska Maysa,  
pelo apoio e investimento incondicional de sempre.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me fazer acreditar e me ajudar a alcançar os objetivos preestabelecidos.

À minha família, especialmente minha mãe Walenska, minha avó Penha, minha tia Maria e Leila, minha irmã Gabrielle por toda a paciência e apoio dado durante esses anos e por sempre me motivarem, entenderem as minhas faltas e momentos de afastamento e reclusão.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima, pelas oportunidades dadas, auxílios e orientações durante a trajetória.

Aos meus amigos de Pernambuco, principalmente, Kelly, Renata, Deise, Daniel, Anita e Thiago pela motivação, pelos bons momentos e por estarem próximos quando mais precisei de forças para seguir.

Aos amigos que fiz durante a trajetória em Campina Grande, Veruska, Rodrigo, Galgan e Helton que fizeram os dias serem mais leve neste período de abdicação.

A todos do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização desta pesquisa, especialmente Mirenia, Robson, Valdeiza, Balbina, Danilo e Antonildo que tornaram o dia a dia na pós-graduação tão prazeroso.

Ao Laboratório Computacional de Térmica e Fluido (LCTF/UAEM), da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Campina Grande pela infraestrutura.

Ao CNPq, FINEP, CAPES e a UFCG pelo financiamento deste trabalho.

Agradeço, por fim, a todos que, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

SANTOS, Wanessa Raphaella Gomes dos. **Transferência de Calor e Massa em Materiais Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras Vegetais: Modelagem Avançada e Simulação.** Campina Grande: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2019. Tese (Doutorado).

Materiais compósitos tem se tornado de grande importância para a engenharia, uma vez que possuem certas propriedades não obtidas por seus constituintes, individualmente. Compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais apresentam como vantagem baixa densidade, maior disponibilidade, alta deformabilidade, baixo custo e biodegradabilidade, contudo, a natureza hidrofílica das fibras vegetais afeta negativamente as propriedades mecânicas dos compósitos. Assim, torna-se essencial prever a dinâmica de absorção de umidade e aquecimento, e seus efeitos nas propriedades mecânicas dos compósitos. Este trabalho tem como objetivo estudar teoricamente, numa abordagem tridimensional e transiente, a absorção de umidade (modelo de Langmuir) e transferência de calor (Lei de Fourier) em materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais. As soluções analítica (método de Transformada de Laplace) e numérica (Método de Volumes Finitos) das equações governantes são apresentadas e analisadas. Resultados das concentrações de soluto livre e aprisionado, teor de umidade, temperatura e teor de umidade médio obtidos no interior do material em diferentes instantes do processo são apresentados e analisados. Verificou-se que os gradientes de concentração das moléculas (livres e aprisionadas) são mais altos na superfície do material e que, quanto maior a concentração de soluto livre, maior a concentração de soluto aprisionado dentro do material, em qualquer tempo de processo. Além disso, observou-se que os efeitos geométricos e os parâmetros físicos do Modelo de Langmuir influenciam diretamente a cinética e distribuição das propriedades mássicas.

Palavras-chave: compósitos poliméricos; sisal; umidade; temperatura; modelo de Langmuir; volumes finitos.

## ABSTRACT

SANTOS, Wanessa Raphaella Gomes dos. **Heat and Mass Transfer in Polymeric Composites Reinforced by Vegetable Fibers: Advanced Modeling and Simulation.** Campina Grande: Post-Graduate Program in Process Engineering, Federal University of Campina Grande, 2019. Doctoral Thesis.

Composite materials are of great importance for engineering, since they possess certain properties not obtained by their constituent materials individually. Polymeric composites reinforced by vegetable fibers, for instance, have low density, higher availability and deformability, low cost and biodegradability as advantages. However, the hydrophilic nature of vegetable fibers negatively affects the mechanical properties of these composites. Thus, it is essential to predict the dynamics of moisture absorption and heating, and their effects on the mechanical properties of these composites. The aim of this work is to study the moisture absorption (Langmuir model) and heat transfer (Fourier law) in polymeric composites reinforced by vegetable fibers using a three-dimensional and transient approach. The analytical (Laplace Transform method) and numerical (Finite Volume Method) solutions of the governing equations are presented and analyzed. Results of concentrations of free and entrapped solute, moisture content, temperature and average moisture content obtained within the material at different instants of the process are presented and analyzed. It has been found that the gradients of molecule concentrations (free and entrapped) are higher on the surface of the material and how higher the concentration of free solute, will be higher the concentration of solute entrapped within the material at any time. In addition, it was observed that the geometric effect and the physical parameters of the Langmuir Model directly influence the kinetics and distribution of the mass properties.

**Keywords:** Polymeric Composites, Sisal Fibers, Moisture Content; Temperature; Langmuir Model; Finite Volumes.



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1 – Classificação dos compósitos de acordo com sua fase dispersa.....   | 5  |
| Figura 2.2 – Classificação dos compósitos de acordo com a estrutura da matriz.....   | 7  |
| Figura 2.3 – Classificação das fibras naturais.....  | 10 |
| Figura 2.4 – Casos limitantes da cinética de sorção.....   | 17 |
| Figura 3.1 – Esquema do problema físico estudado. a) compósito imerso no fluido e b) dimensões geométricas do compósito..... | 29 |
| Figura 3.2 – Modelo físico da placa plana.....   | 31 |
| Figura 3.3 – Diferentes volumes de controle que compõem o compósito estudado..   | 39 |
| Figura 3.4 – Volume de controle utilizado para a solução numérica.....   | 40 |
| Figura 3.5 – Volume de controle com condições de simetria nos eixos x, y e z.....  | 43 |
| Figura 3.6 – Volume com condições de fluxo mássico nas direções x, y e z.....  | 45 |
| Figura 3.7 – Volume com condições de equilíbrio nas faces, nas direções x, y e z...  | 53 |
| Figura 3.8 – Fluxograma de operação do código para a solução analítica.....  | 55 |
| Figura 3.9 – Esquema da localização dos pontos nodais na direção x.....  | 56 |
| Figura 3.10 – Esquema da localização dos pontos nodais na direção y.....   | 56 |
| Figura 3.11 – Esquema da localização dos pontos nodais na direção z.....   | 57 |
| Figura 3.12 – Pontos nodais no plano $x = 0$ .....   | 59 |
| Figura 3.13 – Pontos nodais no plano $y = 0$ .....   | 60 |
| Figura 3.14 – Pontos nodais no plano $z = 0$ .....   | 61 |
| Figura 3.15 – Pontos nodais no plano $x = R_x$ .....   | 62 |
| Figura 3.16 – Pontos nodais no plano $y = R_y$ .....   | 63 |
| Figura 3.17 – Pontos nodais no plano $z = R_z$ .....   | 64 |
| Figura 3.18 – Pontos nodais nas arestas superiores do sólido ( $y = R_y$ ).....  | 64 |
| Figura 3.19 – Pontos nodais nas arestas superiores do sólido ( $y = 0$ ).....  | 66 |
| Figura 3.20 – Pontos nodais nas arestas esquerda ( $x = 0$ ) e direita ( $x = R_x$ ) do sólido...                            | 67 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.21 – Pontos nodais nos vértices superiores ( $y = R_y$ ) e inferiores ( $y = 0$ ) do sólido.....  | 68 |
| Figura 3.22 – Esquema mostrando os pontos nodais nos vértices superiores ( $y = R_y$ )   | 69 |
| Figura 3.23 – Esquema mostrando os pontos nodais nos vértices inferiores ( $y = 0$ )..   | 70 |
| Figura 3.24 – Fluxograma de operação do código para solução numérica.....  | 72 |
| Figura 3.25 – Placa do compósito no molde (a) e corpos de prova já cortados para a realização dos ensaios de sorção (b).....   | 77 |
| Figura 3.26 – Amostra no interior do banho térmico durante o ensaio de sorção de água.....   | 78 |
| Figura 4.1 Comportamento transiente da concentração de soluto livre média para diferentes malhas.....  | 82 |
| Figura 4.2 – Comportamento transiente da concentração de soluto aprisionado média para diferentes malhas.....  | 83 |
| Figura 4.3 – Comportamento transiente do teor de umidade médio para diferentes malhas.....   | 83 |
| Figura 4.4 – Comportamento transiente da concentração de soluto livre média para diferentes passos de tempo.....   | 84 |
| Figura 4.5 – Comportamento transiente da concentração de soluto aprisionado média para diferentes passos de tempo.....   | 84 |
| Figura 4.6 – Comportamento transiente do teor de umidade médio para diferentes passos de tempo.....  | 85 |
| Figura 4.7 – Comparação entre os teores de umidade média adimensional preditos pela solução numérica e analítica e os dados experimentais em função do tempo de processo.....      | 86 |
| Figura 4.8 – Planos Cartesianos usados para análise da concentração de soluto livre e aprisionado no interior do compósito. a) $x = R_x/2$ ; b) $y = R_y/2$ e c) $z = R_z/2$ ..... | 87 |
| Figura 4.9 – Temperatura média em função do tempo de processo (Caso 8).....  | 88 |
| Figura 4.10 – Distribuição da temperatura no interior do compósito (plano $x = R_x/2$ ) para diferentes tempos de processo (Caso 8).....   | 89 |
| Figura 4.11 – Distribuição da temperatura no interior do compósito (plano $z = R_z/2$ ) para diferentes tempos de processo (Caso 8).....   | 90 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.12 – Distribuição da temperatura no interior do compósito (plano $y = R_y/2$ ) para diferentes tempos de processo (Caso 8)..... | 90  |
| Figura 4.13 – Cinéticas de concentração de soluto livre média para diferentes dimensões $R_x$ (Casos 9, 16 e 17).....                    | 91  |
| Figura 4.14 – Cinéticas de concentração de soluto aprisionado média para diferentes dimensões $R_x$ (Casos 9, 16 e 17).....              | 92  |
| Figura 4.15 – Cinéticas do teor de umidade médio para diferentes dimensões $R_x$ (Casos 9, 16 e 17).....                                 | 92  |
| Figura 4.16 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $x = R_x/2$ para dois tempos de processo (Caso 16).....          | 93  |
| Figura 4.17 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $z = R_z/2$ para dois tempos de processo (Caso 16).....          | 93  |
| Figura 4.18 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $y = R_y/2$ para dois tempos de processo (Caso 16).....          | 94  |
| Figura 4.19 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $x = R_x/2$ para dois tempos de processo (Caso 16).....    | 95  |
| Figura 4.20 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $z = R_z/2$ para dois tempos de processo (Caso 16).....    | 95  |
| Figura 4.21 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $y = R_y/2$ para dois tempos de processo (Caso 16).....    | 96  |
| Figura 4.22 – Cinéticas de concentração de soluto livre média para diferentes dimensões de $R_y$ (Casos 9, 20 e 21).....                 | 96  |
| Figura 4.23 – Cinéticas de concentração de soluto aprisionado média para diferentes dimensões de $R_y$ (Casos 9, 20 e 21).....           | 97  |
| Figura 4.24 – Cinéticas do teor de umidade médio para diferentes dimensões $R_y$ (Casos 9, 20 e 21).....                                 | 97  |
| Figura 4.25 – Distribuições da concentração de soluto livre (C) no plano $x = R_x/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 21).....   | 98  |
| Figura 4.26 – Distribuições da concentração de soluto livre (C) no plano $z = R_z/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 21).....   | 99  |
| Figura 4.27 – Distribuições da concentração de soluto livre (C) no plano $y = R_y/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 21).....   | 100 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.28 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $x = R_x/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 21).....   | 101 |
| Figura 4.29 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $z = R_z/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 21).....   | 102 |
| Figura 4.30 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $y = R_y/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 21).....   | 103 |
| Figura 4.31 – Cinéticas de concentração de soluto livre média para diferentes dimensões $R_z$ (Casos 9, 18 e 19).....   | 104 |
| Figura 4.32 – Cinéticas de concentração de soluto aprisionado média para diferentes dimensões $R_z$ (Casos 9, 18 e 19).....   | 104 |
| Figura 4.33 – Cinéticas do teor de umidade médio para diferentes dimensões $R_z$ (Casos 9, 18 e 19).....  | 105 |
| Figura 4.34 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $x = R_x/2$ para dois tempos de processo (Caso 18).....   | 106 |
| Figura 4.35 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $z = R_z/2$ para dois tempos de processo (Caso 18).....   | 106 |
| Figura 4.36 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $y = R_y/2$ para dois tempos de processo (Caso 18).....   | 107 |
| Figura 4.37 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $x = R_x/2$ para dois tempos de processo (Caso 18).....   | 107 |
| Figura 4.38 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $z = R_z/2$ para dois tempos de processo (Caso 18).....   | 108 |
| Figura 4.39 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $y = R_y/2$ para dois tempos de processo (Caso 18).....   | 108 |
| Figura 4.40 - Concentração de soluto livre (C) no plano $y = R_y/2$ e $t = 54$ h para diferentes dimensões $R_x$ , $R_y$ e $R_z$ da amostra. a) Casos 9, b) Caso 16, c) Caso 17, d) Caso 18, e) Caso 19, f) Caso 20 e g) Caso 21..... | 109 |
| Figura 4.41 – Cinética da concentração de soluto livre média para diferentes distâncias $l_x$ (Casos 9, 12 e 13).....   | 110 |
| Figura 4.42 – Cinética da concentração de soluto aprisionado média para diferentes distâncias $l_x$ (Casos 9, 12 e 13).....   | 111 |
| Figura 4.43 – Cinética do teor de umidade médio para diferentes distâncias $l_x$ (Casos 9, 12 e 13).....  | 111 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.44 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $x = R_x/2$ para diferentes distâncias $l_x$ ( $t = 211$ h; Casos 9, 12 e 13).....                                  | 112 |
| Figura 4.45 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $z = R_z/2$ para diferentes distâncias $l_x$ ( $t = 211$ h; Casos 9, 12 e 13).....                                  | 113 |
| Figura 4.46 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $y = R_y/2$ para diferentes distâncias $l_x$ ( $t = 211$ h; Casos 9, 12 e 13).....                                  | 114 |
| Figura 4.47 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $x = R_x/2$ para diferentes distâncias $l_x$ ( $t = 211$ h; Casos 9, 12 e 13).....                            | 115 |
| Figura 4.48 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $z = R_z/2$ para diferentes distâncias $l_x$ ( $t = 211$ h; Casos 9, 12 e 13).....                            | 115 |
| Figura 4.49 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $y = R_y/2$ para diferentes distâncias $l_x$ ( $t = 211$ h; Casos 9, 12 e 13).....                            | 116 |
| Figura 4.50 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $x = R_x/2$ para os diferentes tempos de processo ( $l_x = 1$ m, $l_y = 0,01$ m e $l_z = 0,1$ m; Caso 13).....      | 117 |
| Figura 4.51 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $z = R_z/2$ para os diferentes tempos de processo ( $l_x = 1$ m, $l_y = 0,01$ m e $l_z = 0,1$ m; Caso 13).....      | 117 |
| Figura 4.52 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $y = R_y/2$ para os diferentes tempos de processo ( $l_x = 1$ m, $l_y = 0,01$ m e $l_z = 0,1$ m; Caso 13).....      | 118 |
| Figura 4.53 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $x = R_x/2$ para os diferentes tempos de processo ( $l_x = 1$ m, $l_y = 0,01$ m e $l_z = 0,1$ m; Caso 13).... | 119 |
| Figura 4.54 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $z = R_z/2$ para os diferentes tempos de processo ( $l_x = 1$ m, $l_y = 0,01$ m e $l_z = 0,1$ m; Caso 13).... | 119 |
| Figura 4.55 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $y = R_y/2$ para os diferentes tempos de processo ( $l_x = 1$ m, $l_y = 0,01$ m e $l_z = 0,1$ m; Caso 13).... | 120 |
| Figura 4.56 – Cinética da concentração de soluto livre média para diferentes distâncias $l_y$ (Casos 9, 14 e 15).....   | 121 |
| Figura 4.57 – Cinética da concentração de soluto aprisionado média para diferentes distâncias $l_y$ (Casos 9, 14 e 15).....   | 121 |
| Figura 4.58 – Cinética do teor de umidade médio para diferentes distâncias $l_y$ (Casos 9, 14 e 15).....  | 122 |
| Figura 4.59 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $x = R_x/2$ para diferentes distâncias $l_y$ ( $t = 211$ h, Casos 9, 14 e 15).....                                  | 123 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.60 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $z = R_z/2$ para diferentes distâncias $l_y$ ( $t = 211$ h, Casos 9, 14 e 15).....                                   | 123 |
| Figura 4.61 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $y = R_y/2$ para diferentes distâncias $l_y$ ( $t = 211$ h, Casos 9, 14 e 15).....                                   | 124 |
| Figura 4.62 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $x = R_x/2$ para diferentes distâncias $l_y$ ( $t = 211$ h, Casos 9, 14 e 15).....                             | 125 |
| Figura 4.63 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $z = R_z/2$ para diferentes distâncias $l_y$ ( $t = 211$ h, Casos 9, 14 e 15).....                             | 125 |
| Figura 4.64 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $y = R_y/2$ para diferentes distâncias $l_y$ ( $t = 211$ h, Casos 9, 14 e 15).....                             | 126 |
| Figura 4.65 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $x = R_x/2$ para os diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$ m, $l_y = 0,001$ m e $l_z = 0,1$ m; Caso 14).....    | 127 |
| Figura 4.66 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $z = R_z/2$ para os diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$ m, $l_y = 0,001$ m e $l_z = 0,1$ m; Caso 14).....    | 128 |
| Figura 4.67 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $y = R_y/2$ para os diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$ m, $l_y = 0,001$ m e $l_z = 0,1$ m; Caso 14).....    | 129 |
| Figura 4.68 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $x = R_x/2$ para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$ m; $l_y = 0,001$ m e $l_z = 0,1$ m; Caso 14)..... | 130 |
| Figura 4.69 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $z = R_z/2$ para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$ m; $l_y = 0,001$ m e $l_z = 0,1$ m; Caso 14)..... | 131 |
| Figura 4.70 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $y = R_y/2$ para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$ m; $l_y = 0,001$ m e $l_z = 0,1$ m; Caso 14)..... | 132 |
| Figura 4.71 – Cinética da concentração de soluto livre média para diferentes distâncias $l_z$ (Casos 9, 10 e 11).....  | 133 |
| Figura 4.72 – Cinética da concentração de soluto aprisionado média para diferentes distâncias $l_z$ (Casos 9, 10 e 11).....  | 133 |
| Figura 4.73 – Cinética do teor de umidade médio para diferentes distâncias $l_z$ (Casos 9, 10 e 11).....   | 134 |
| Figura 4.74 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $x = R_x/2$ para diferentes distâncias $l_z$ ( $t = 211$ h; Casos 9, 10 e 11).....                                   | 135 |
| Figura 4.75 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $z = R_z/2$ para diferentes distâncias $l_z$ ( $t = 211$ h; Casos 9, 10 e 11).....                                   | 135 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.76 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $y = R_y/2$ para diferentes distâncias $l_z$ ( $t = 211$ h; Casos 9, 10 e 11).....                                | 136 |
| Figura 4.77 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $x = R_x/2$ para diferentes distâncias $l_z$ ( $t = 211$ h; Casos 9, 10 e 11).....                          | 137 |
| Figura 4.78 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $z = R_z/2$ para diferentes distâncias $l_z$ ( $t = 211$ h; Casos 9, 10 e 11).....                          | 137 |
| Figura 4.79 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $y = R_y/2$ para diferentes distâncias $l_z$ ( $t = 211$ h; Casos 9, 10 e 11).....                          | 138 |
| Figura 4.80 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $x = R_x/2$ para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$ m, $l_y = 0,01$ m e $l_z = 1$ m; Caso 11).....       | 139 |
| Figura 4.81 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $z = R_z/2$ para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$ m, $l_y = 0,01$ m e $l_z = 1$ m; Caso 11).....       | 139 |
| Figura 4.82 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano $y = R_y/2$ para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$ m, $l_y = 0,01$ m e $l_z = 1$ m; Caso 11).....       | 140 |
| Figura 4.83 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $x = R_x/2$ para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$ m, $l_y = 0,01$ m e $l_z = 1$ m; Caso 11)..... | 141 |
| Figura 4.84 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $z = R_z/2$ para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$ m, $l_y = 0,01$ m e $l_z = 1$ m; Caso 11)..... | 141 |
| Figura 4.85 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano $y = R_y/2$ para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$ m, $l_y = 0,01$ m e $l_z = 1$ m; Caso 11)..... | 142 |
| Figura 4.86 – Cinética de concentração de soluto livre média para diferentes valores do coeficiente de difusão de massa (Casos 9, 26 e 27).....                                       | 143 |
| Figura 4.87 – Cinética de concentração de soluto aprisionado média para diferentes valores do coeficiente de difusão de massa (Casos 9, 26 e 27).....                                 | 143 |
| Figura 4.88 – Cinética do teor de umidade médio para diferentes valores do coeficiente de difusão de massa (Casos 9, 26 e 27).....  | 144 |
| Figura 4.89 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $x = R_x/2$ para dois tempos de processo (Caso 27).....   | 145 |
| Figura 4.90 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $z = R_z/2$ para dois tempos de processo (Caso 27).....   | 145 |
| Figura 4.91 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $y = R_y/2$ para dois tempos de processo (Caso 27).....   | 146 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.92 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $x = R_x/2$ para dois tempos de processo (Caso 27).....  | 146 |
| Figura 4.93 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $z = R_z/2$ para dois tempos de processo (Caso 27).....  | 147 |
| Figura 4.94 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $y = R_y/2$ para dois tempos de processo (Caso 27).....  | 147 |
| Figura 4.95 – Cinética de concentração de soluto livre média para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula aprisionada se tornar livre (Casos 9, 22 e 23).....        | 148 |
| Figura 4.96 – Cinética de concentração de soluto aprisionado média para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula aprisionada se tornar livre (Casos 9, 22 e 23).....  | 148 |
| Figura 4.97 – Cinética do teor de umidade médio para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula aprisionada se tornar livre (Casos 9, 22 e 23).....                     | 149 |
| Figura 4.98 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $x = R_x/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 23).....  | 150 |
| Figura 4.99 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $z = R_z/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 23).....  | 151 |
| Figura 4.100 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $y = R_y/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 23).....   | 152 |
| Figura 4.101 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $x = R_x/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 23).....   | 153 |
| Figura 4.102 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $z = R_z/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 23).....   | 154 |
| Figura 4.103 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $y = R_y/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 23).....   | 155 |
| Figura 4.104 – Cinética da concentração de soluto livre média para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula livre se tornar aprisionada (Casos 9, 24 e 25).....       | 156 |
| Figura 4.105 – Cinética da concentração de soluto aprisionado média para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula livre se tornar aprisionada (Casos 9, 24 e 25)..... | 156 |



|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.106 – Cinética do teor de umidade médio para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula livre se tornar aprisionada (Casos 9, 24 e 25).....                          | 157 |
| Figura 4.107 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $x = R_x/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 25).....   | 158 |
| Figura 4.108 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $z = R_z/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 25).....   | 159 |
| Figura 4.109 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano $y = R_y/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 25).....   | 160 |
| Figura 4.110 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $x = R_x/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 25).....   | 161 |
| Figura 4.111 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $z = R_z/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 25).....   | 162 |
| Figura 4.112 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano $y = R_y/2$ para diferentes tempos de processo (Caso 25).....   | 163 |
| Figura 4.113 – Comparação entre os teores de umidade medios do compósito com espessura 3 mm, experimental e predito para a temperatura inicial de 25 °C.....                                 | 165 |
| Figura 4.114 – Comparação entre os teores de umidade medios do compósito com espessura 3 mm, experimental e predito para a temperatura inicial de 50 °C.....                                 | 165 |
| Figura 4.115 – Comparação entre os teores de umidade medios do compósito com espessura 3 mm, experimental e predito para a temperatura inicial de 70 °C.....                                 | 166 |
| Figura 4.116 – Comparação entre os teores de umidade medios do compósito com espessura 6 mm, experimental e predito para a temperatura inicial de 25 °C.....                                 | 166 |
| Figura 4.117 – Comparação entre os teores de umidade medios do compósito com espessura 6 mm, experimental e predito para a temperatura inicial de 50 °C.....                                 | 167 |
| Figura 4.118 – Comparação entre os teores de umidade medios do compósito com espessura 6 mm, experimental e predito para a temperatura inicial de 70 °C.....                                 | 167 |
| Figura 4.119 – Comparação entre os teores de umidade médios da amostra, experimental e preditos pela Equação (3.282) para amostras de espessura 3 mm com temperaturas iniciais de 25 °C..... | 169 |
| Figura 4.120 – Comparação entre os teores de umidade médios da amostra, experimental e preditos pela Equação (3.282) para amostras de espessura 3 mm com temperaturas iniciais de 50 °C..... | 170 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.121 – Comparação entre os teores de umidade médios da amostra, experimental e preditos pela Equação (3.282) para amostras de espessura 3 mm com temperaturas iniciais de 70 °C..... | 170 |
| Figura 4.122 – Comparação entre os teores de umidade médios da amostra, experimental e preditos pela Equação (3.282) para amostras de espessura 6 mm com temperaturas iniciais de 25 °C..... | 171 |
| Figura 4.123 – Comparação entre os teores de umidade médios da amostra, experimental e preditos pela Equação (3.282) para amostras de espessura 6 mm com temperaturas iniciais de 50 °C..... | 171 |
| Figura 4.124 – Comparação entre os teores de umidade médios da amostra, experimental e preditos pela Equação (3.282) para amostras de espessura 6 mm com temperaturas iniciais de 70 °C..... | 172 |
| Figura 4.125 – Comparação entre os teores de umidade médios, experimental e preditos, para amostras de espessura 3 mm e temperatura de 25 °C.....  | 173 |
| Figura 4.126 – Comparação entre os teores de umidade médios, experimental e preditos, para amostras de espessura 3 mm e temperatura de 70 °C.....  | 174 |
| Figura 4.127 – Comparação entre os teores de umidade médios, experimental e preditos, para amostras de espessura 6 mm e temperatura de 70 °C.....  | 174 |

## LISTA DE TABELA

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 3.1 – Casos estudados para a seleção da malha numérica apropriada.....  | 73  |
| Tabela 3.2 – Casos estudados para a seleção do passo de tempo apropriado.....  | 73  |
| Tabela 3.3 – Parâmetros usados na simulação para o caso 3D.....  | 75  |
| Tabela 3.4 – Parâmetros usados na simulação para a análise do transporte de calor....  | 75  |
| Tabela 3.5 – Parâmetros usados na simulação dos casos arbitrários.....   | 76  |
| Tabela 3.6 – Características gerais dos casos experimentais .....  | 79  |
| Tabela 4.1 – Relação Área/Volume para os diferentes casos estudados.....   | 110 |
| Tabela 4.2 – Parâmetros A e B ajustados aos dados experimentais do teor de umidade médio.....                                      | 164 |
| Tabela 4.3 – Valores estimados utilizando a metodologia de Joliff et al. (2013) .....  | 168 |
| Tabela 4.4 – Coeficientes da Equação (3.282) estimados a partir dos dados experimentais do teor de umidade médio adimensional..... | 169 |
| Tabela 4.5 – Valores reais dos parâmetros estimados.....   | 172 |

## NOMENCLATURA

### *Letras Latinas*

|  |  |                         |
|--|--|-------------------------|
| $A_P, A_E, A_W, A_N, A_S, A_F,$<br>$A_T$                                   | Coeficientes da equação de Poisson discretizada      | [-]                     |
| $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6,$<br>$A_7, A_8, A_9, A_{10}, A_{11}, A_{12}$ | Arestas do sólido                                    | [-]                     |
| $B_P^C$  | Termo fonte da equação discretizada de C             | [-]                     |
| $B_P^S$  | Termo fonte da equação discretizada de S             | [-]                     |
| $B_P^T$  | Termo fonte da equação discretizada de T             | [-]                     |
| C  | Concentração do soluto livre                         | [-]                     |
| $\bar{C}$  | Concentração de soluto livre média                   | [-]                     |
| $\hat{C}_P$  | Calor específico a pressão constante                 | [J/kg.K]                |
| $D^C$  | Coeficiente de difusão de massa                      | [m <sup>2</sup> /s]     |
| ERMQ   | Erro médio quadrático                                | [(kg/kg) <sup>2</sup> ] |
| F(s)   | Transformada de Laplace de f(t)                      | [-]                     |
| f, g   | Funções genéricas                                    | [-]                     |
| $\hat{k}$  | Condutividade térmica do sólido                      | [W/m.K]                 |
| $l_x$  | Espessura da lâmina d'água na direção x              | [m]                     |
| $l_y$  | Espessura da lâmina d'água na direção y              | [m]                     |
| $l_z$  | Espessura da lâmina d'água na direção z              | [m]                     |
| M  | Quantidade de umidade total                          | [kg/kg]                 |
| $M_1, M_2$   | Valores do teor de umidade obtidos experimentalmente | [kg/kg]                 |
| $\bar{M}$  | Teor de umidade médio                                | [-]                     |
| $M_\infty$   | Teor de umidade de equilíbrio                        | [kg/kg]                 |
| $\bar{M}^*$  | Teor de umidade médio adimensional                   | [-]                     |
| $np_x$   | Número de pontos da malha em x                       | [-]                     |
| $np_y$   | Número de pontos da malha em y                       | [-]                     |
| $np_z$   | Número de pontos da malha em z                       | [-]                     |
| S  | Concentração do soluto aprisionado                   | [-]                     |

|   |   |       |
|---|---|-------|
| $\bar{S}$                                     | Concentração de soluto aprisionado média  | [-]   |
| $\tilde{k}_n$                                 | Autovalores                               | [1/m] |
| $\tilde{p}_n$                                 | Autovalores                               | [1/s] |
| $2R_x$  | Dimensão do sólido em relação à direção x | [m]   |
| $2R_y$  | Dimensão do sólido em relação à direção y | [m]   |
| $2R_z$  | Dimensão do sólido em relação à direção z | [m]   |
| R   | Coefficiente de correlação                | [-]   |
| $T_e$   | Temperatura de equilíbrio                 | [°C]  |
| $T_o$   | Temperatura inicial                       | [°C]  |
| $T_\infty$                                    | Temperatura do meio                       | [°C]  |
| t   | Tempo                                     | [s]   |
| x, y, z                                       | Coordenadas cartesianas                   | [m]   |
| $V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, V_6,$<br>$V_7, V_8$ | Vértices do sólido                        | [-]   |

### ***Letras gregas***

|                  |   |                      |
|------------------|---|----------------------|
| $\nabla$         | Gradiente   | [-]                  |
| $\Delta, \delta$ | Varição   | [-]                  |
| $\partial$       | Derivada parcial  | [-]                  |
| $\lambda$        | Probabilidade de uma molécula de água livre ser aprisionada | [1/s]                |
| $\mu$            | Probabilidade de uma molécula aprisionada se tornar livre   | [1/s]                |
| $\rho$           | Massa específica  | [kg/m <sup>3</sup> ] |
| $\phi$           | Variável de transporte                                      | [-]                  |
| $\phi''$         | Fluxo da variável de transporte                             | [-]                  |
| $\varphi$        | Umidade relativa  | [-]                  |
| $\gamma$         | Taxa de mudança da difusividade                             | [-]                  |

### **Sobrescrito**

|   |                    |
|---|--------------------|
| o | Tempo anterior     |
| n | Número de iteração |
| * | Adimensional       |

### **Subscrito**

|                     |   |
|---------------------|---|
| o                   | Inicial                                     |
| x                   | Direção x                                   |
| y                   | Direção y                                   |
| z                   | Direção z                                   |
| i, j, k             | Índice do ponto nodal na malha              |
| e, w, n, s, f, t    | Face dos pontos nodais (volume de controle) |
| E, W, N, S, F, T, P | Pontos nodais (nó)                          |

## SUMÁRIO

|           | Pág.   |    |
|-----------|--|----|
| 1         | INTRODUÇÃO.....  | 1  |
| 2         | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 4  |
| 2.1       | Compósitos.....  | 4  |
| 2.1.1     | Fundamentos.....   | 4  |
| 2.1.2     | Classificação e constituintes dos compósitos.....                    | 5  |
| 2.1.2.1   | Matriz.....  | 6  |
| 2.1.2.1.1 | Matrizes termoplásticas.....   | 7  |
| 2.1.2.1.2 | Matrizes termofixas.....   | 8  |
| 2.1.2.2   | O reforço.....   | 8  |
| 2.1.2.2.1 | As fibras.....   | 9  |
| 2.2       | Absorção de água em compósitos.....                                  | 15 |
| 2.2.1     | Fundamentos.....   | 15 |
| 2.2.2     | Modelos de transporte e absorção de água.....                        | 17 |
| 2.2.2.1   | Modelo de Fick.....  | 17 |
| 2.2.2.2   | Modelo de Jacobs-Jones.....  | 19 |
| 2.2.2.3   | Modelo com difusividade dependente do tempo.....                     | 20 |
| 2.2.2.4   | Modelo de Langmuir.....  | 20 |
| 2.2.3     | Estado da arte sobre absorção de água em compósitos poliméricos..... | 21 |
| 3         | METODOLOGIA.....   | 29 |
| 3.1       | O problema físico e a geometria.....                                 | 29 |
| 3.2       | O Modelo matemático.....   | 30 |
| 3.2.1     | Transporte de massa.....   | 30 |
| 3.2.1.1   | Solução analítica.....   | 31 |
| 3.2.1.2   | Solução numérica.....  | 38 |
| 3.2.1.2.1 | Tipos de volumes de controle.....                                    | 38 |
| 3.2.1.2.2 | Transferência de massa.....  | 39 |
| 3.2.2     | Transferência de calor.....  | 49 |
| 3.2.2.1   | Solução numérica.....  | 49 |
| 3.3       | Procedimento de solução computacional.....                           | 55 |
| 3.3.1     | Solução analítica.....   | 55 |
| 3.3.2     | Solução numérica.....  | 55 |

|           |  |     |
|-----------|--|-----|
| 3.3.2.1   | A malha numérica.....  | 55  |
| 3.3.2.2   | Solução das equações discretizadas.....                                    | 57  |
| 3.3.2.3   | Estimativas dos parâmetros nas faces, arestas e vértices do sólido.....    | 57  |
| 3.3.2.3.1 | Faces de simetria do sólido.....   | 58  |
| 3.3.2.3.2 | Faces da superfície do sólido.....   | 61  |
| 3.3.2.3.3 | Pontos nodais nas arestas.....   | 64  |
| 3.3.2.3.4 | Pontos nodais nos vértices do paralelepípedo.....                          | 68  |
| 3.4       | Simulação computacional.....   | 72  |
| 3.4.1     | Estudo do refino da malha.....   | 72  |
| 3.4.2     | Estudo do refino do passo de tempo.....                                    | 73  |
| 3.4.3     | Validação.....   | 73  |
| 3.4.4     | Casos avaliados.....   | 75  |
| 3.4.4.1   | Teórico e não isotérmico.....  | 75  |
| 3.4.4.2   | Teórico e isotérmico.....  | 75  |
| 3.4.4.2.1 | Casos arbitrários.....   | 75  |
| 3.4.4.3   | Casos experimentais.....   | 77  |
| 3.4.4.3.1 | Preparação do compósito.....   | 77  |
| 3.4.4.3.2 | Ensaio de sorção de água.....  | 78  |
| 3.4.4.3.3 | Estimativa inicial dos parâmetros $D$ , $\mu$ e $\lambda$ .....            | 78  |
| 3.4.4.3.4 | Estimativa real dos parâmetros $D$ , $\mu$ e $\lambda$ .....               | 81  |
| 4         | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 82  |
| 4.1       | Estudo da malha e do passo de tempo.....                                   | 82  |
| 4.2       | Validação.....   | 85  |
| 4.2.1     | Aplicação do modelo de Langmuir como modelo de Fick .....                  | 85  |
| 4.3       | Aplicação a casos arbitrários.....   | 87  |
| 4.3.1     | Caso arbitrário não isotérmico (Caso 8).....                               | 88  |
| 4.3.2     | Casos arbitrários isotérmicos.....   | 91  |
| 4.3.2.1   | Influência dos parâmetros geométricos.....                                 | 91  |
| 4.3.2.1.1 | Dimensões do compósito ( $R_x$ , $R_y$ e $R_z$ ).....                      | 91  |
| 4.3.2.1.2 | Distância da amostra a parede do recipiente ( $l_x$ , $l_y$ e $l_z$ )..... | 110 |
| 4.3.2.2   | Influência dos parâmetros físicos.....                                     | 142 |
| 4.3.2.2.1 | Efeito do coeficiente de difusão ( $D$ ).....                              | 142 |



|           |  |     |
|-----------|--|-----|
| 4.3.2.2.2 | Efeito do parâmetro probabilidade da molécula aprisionada se tornar livre ( $\mu$ ).....     | 147 |
| 4.3.2.2.3 | Efeito do parâmetro probabilidade da molécula livre se tornar aprisionada ( $\lambda$ )..... | 155 |
| 4.3.3     | Casos experimentais.....   | 164 |
| 4.3.3.1   | Estimativa inicial dos parâmetros de transporte de massa $D$ , $\mu$ e $\lambda$ .....       | 164 |
| 4.3.3.2   | Estimativa real dos parâmetros de transporte de massa $D$ , $\mu$ e $\lambda$ .....          | 168 |
| 5         | CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....   | 175 |
| 5.1       | Conclusões.....  | 175 |
| 5.2       | Sugestões para futuras pesquisas.....  | 177 |
|           | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 178 |

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

Segundo a ASTM D3878, materiais compósitos são constituídos por dois ou mais materiais insolúveis entre si, os quais são combinados para formar um material útil de engenharia possuindo algumas propriedades não obtidas pelos seus constituintes separadamente. A importância deste tipo de material vem gradativamente aumentando já que, com o avanço tecnológico, os materiais convencionais (metais, polímeros e cerâmicos) não são capazes de responder, individualmente, aos requisitos pretendidos pelas novas tecnologias (Rezende, 2011; Ligowski et al., 2015). Sendo assim, o desenvolvimento de materiais compósitos torna-se de grande importância para a Engenharia, trazendo desafios distintos dos de aplicações de materiais tradicionais.

Dentre os tipos de materiais compósitos têm-se aqueles reforçados com partículas, com fibras (grande razão comprimento/diâmetro) e os estruturais (combinação de compósitos e materiais homogêneos cujas propriedades dependem dos projetos geométricos dos elementos estruturais).

Segundo ASTM D3878, fibra é definida como um ou mais filamentos em conjunto ordenado. As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos com caráter hidrofílico incompatível com a maioria dos polímeros que são predominantemente hidrofóbicos. Essa incompatibilidade resulta em baixa adesão entre a matriz polimérica e as fibras vegetais, sendo este o principal problema apresentado por este tipo de compósito, principalmente em altas temperaturas (Mohammed et al. 2015; Cruz et al., 2015).

Os materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais vêm sendo investigados pela comunidade científica e industrial na busca de novos materiais que possam substituir eficientemente os materiais sintéticos em diversas aplicações, principalmente nas indústrias da construção civil, automobilística, aeronáutica e naval.

Todos os tipos de materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais absorvem umidade em atmosfera úmida ou quando imersos em água. O efeito da absorção de umidade leva à deterioração da região de interface fibra-matriz criando uma baixa eficiência de transferência de tensão, o que resulta em uma redução das propriedades mecânicas e alterações dimensionais (Yang et al., 1996). A suscetibilidade de polímeros e seus compósitos às condições ambientais adversas é uma das principais desvantagens destes materiais (Akay et al., 1997), especialmente quando aquecidos.

A fim de prever a extensão da degeneração das propriedades mecânicas dos materiais compósitos poliméricos, a dinâmica da absorção de umidade e umidade de equilíbrio devem ser conhecidas. Assim, para evitar potenciais falhas em serviços desses materiais, uma boa predição da quantidade de umidade dentro de uma estrutura compósita em um dado tempo é necessária. Para atender a esta exigência, vários modelos de absorção de umidade têm sido desenvolvidos (Grace e Altan, 2012). Especialmente para fibras naturais, é importante que se conheça esse comportamento (absorção de umidade) de forma que o uso destas seja viável para reforço de materiais compósitos (Dhakal et al., 2006). Sendo assim, é importante estudar em detalhes o comportamento de absorção de água não só para estimar suas consequências, mas também a durabilidade dos compósitos com fibras vegetais (Kim e Seo, 2006).

A difusão de umidade em compósitos poliméricos tem mostrado ser governada por três mecanismos diferentes. O primeiro envolve difusão de moléculas de água dentro das micro-lacunas entre as cadeias poliméricas. O segundo envolve o transporte capilar para as lacunas e as falhas nas interfaces entre as fibras e a matriz. Este é resultado de molhamento e impregnação durante o processo inicial de manufatura. O terceiro envolve o deslocamento de micro-trincas na matriz, resultante do inchamento das fibras (em especial no caso de materiais compósitos de fibra natural). Geralmente, baseado nesses mecanismos, o comportamento da difusão em compósitos poliméricos pode ser classificado de acordo com a mobilidade relativa do soluto nos segmentos poliméricos, o que está relacionado com os modelos de Fick, os modelos não-Fickianos, anômalos e intermediários entre Fickiano e não-Fickiano. Em geral, a difusão de umidade em um compósito depende de fatores como fração volumétrica da fibra, vazios, viscosidade da matriz, umidade e temperatura (Dhakal et al., 2006). Entretanto, mesmo com o fato de haver três tipos de mecanismo de transporte atuando juntamente, o efeito geral pode ser modelado convenientemente considerando-se apenas o mecanismo de difusão (Kim e Seo, 2006).

Atualmente o modelo de difusão de Fick é o mais utilizado. Numerosos trabalhos sobre a absorção de água encontrados na literatura seguem a lei de difusão de Fick, especialmente para a região inicial linear de captação. Uma grande variedade de comportamentos de absorção de umidade encontrados na literatura frequentemente necessita de uso de vários modelos para capturar a absorção de água após a região inicial linear de captação. Dentre esses modelos, há o modelo de absorção de Langmuir. Este modelo considera a existência de moléculas de água móveis e aprisionadas dentro da rede

polimérica. Assume-se interação química sob a forma de ligação entre as moléculas polares de água e a cadeia de polímero. A característica difusional do modelo está relacionada à teoria de transporte de nêutrons, e a classificação para as moléculas de água em tipos aprisionado e livre está relacionada com a teoria de Langmuir de isotermas de adsorção. O modelo de Langmuir é um modelo modificado da lei de Fick. Nele, dois parâmetros são adicionados à lei de Fick:  $\lambda$  que representa a probabilidade de uma molécula de água livre ser aprisionada e  $\mu$ , a probabilidade de uma molécula aprisionada se tornar livre.

Baseado nisto, o objetivo geral deste trabalho é estudar, numa abordagem tridimensional e transiente, a absorção de umidade e transferência de calor em materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais utilizando o modelo de Langmuir. Como objetivos específicos pode-se citar:

- Desenvolver o modelo tridimensional e transiente para a absorção de umidade e aquecimento em materiais compósitos poliméricos reforçados por fibra vegetal a partir do modelo de Langmuir e Lei de Fourier;
- Obter as soluções analítica (Transformada de Laplace) e numérica (Volumes finitos) das equações governantes aplicadas à absorção de umidade e transferência de calor em materiais com forma paralelepípedica;
- Desenvolver um código computacional para obter a solução do problema físico via software *Mathematica*<sup>®</sup>;
- Estudar as cinéticas de absorção de água, aquecimento, bem como as distribuições do teor de umidade e temperatura no interior dos compósitos ao longo do processo;
- Avaliar o efeito da geometria e parâmetros físicos do compósito, e temperatura do banho nas cinéticas de absorção de água e aquecimento, bem como nas distribuições das concentrações de soluto livre e aprisionado, e teor de umidade e temperatura ao longo do processo;
- Comparar os resultados numéricos, analíticos e experimentais de sorção de água em compósitos poliméricos reforçados por fibra de sisal para validar a metodologia utilizada e determinar os coeficientes de transporte.

# CAPÍTULO II

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Compósitos

#### 2.1.1 Fundamentos

Nos dias atuais, a grande diversidade de processos e equipamentos existentes nas indústrias atingiu tamanha importância que o futuro da aplicação de materiais está baseado no desenvolvimento de novos materiais constituídos pela mistura ou combinação física de dois ou mais constituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente insolúveis entre si (Leão, 2008). A ideia é obter, artificialmente, materiais multifásicos que possuam uma combinação desejável das melhores propriedades de suas fases constituintes (Callister Jr., 2007). A combinação desses dois componentes fornece um produto com propriedades superiores (rigidez, resistência mecânica, peso, desempenho em altas temperaturas, resistência à corrosão, dureza, condutividades, entre outras) a qualquer um deles isoladamente.

A forma, tamanho, distribuição, conteúdo e orientação do reforço, assim como a ligação interfacial matriz/reforço afetam fortemente as propriedades hídras, térmicas, elétricas e mecânicas dos compósitos, cujo desempenho pode também ser afetado pela exposição ambiental resultando em variações volumétricas (Carvalho et al., 2013).

Geralmente um compósito é constituído por uma matriz (fase contínua que envolve completamente a fase dispersa) que pode ser dúctil ou frágil e uma fase dispersa (descontínua sob forma de fibras, partículas esféricas ou plaquetas) gerando compósitos de diferentes estruturas e propriedades. Exemplos destes materiais são: madeira (matriz de lignina e fibra de celulose), osso (mineral cerâmico imerso em colágeno) e concreto (brita e areia submersa em aluminossilicato de cálcio).

O principal objetivo da preparação de materiais compósitos é imprimir novas propriedades aos mesmos, principalmente do ponto de vista de comportamento mecânico, como aumento de resistência mecânica aliada à diminuição do peso. Um exemplo é o concreto que resiste bem a compressão, mas tem baixa resistência à tração mas que, ao formar um compósito com o aço, passa a ter boa resistência à tração (Leão, 2008).

Atualmente os materiais compósitos possuem inúmeras aplicações, nos mais diversos campos da engenharia tais como nas indústrias naval, de aviação e automobilística, e vem ocupando considerável importância na área de conforto, segurança, utensílios médicos hospitalares e ornamentais (Correia, 2011), bem como em equipamentos esportivos de alta tecnologia (Carvalho et al., 2013).

### 2.1.2 Classificação e constituintes dos compósitos

As propriedades dos compósitos são função das fases constituintes, das suas quantidades relativas, e da geometria da fase dispersa (Callister Jr., 2007). A Figura 2.1 mostra a classificação dos compósitos a partir da estrutura de seus reforços.

Figura 2.1 – Classificação dos compósitos de acordo com sua fase dispersa.



Fonte: Adaptado do Callister Jr. (2007).

Segundo Callister Jr. (2007), os compósitos podem ser classificados como segue:

- a) Compósitos reforçados com partículas – as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções. Uma partícula é naturalmente não fibrosa, podendo ser, geralmente, esférica, cúbica, tetragonal ou escamada. Para a maioria desses compósitos, a fase particulada é mais dura e rígida que a matriz. O grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface matriz-partícula.

- b) Compósitos reforçados com fibras – a fase dispersa tem a geometria de uma fibra, ou seja, grande razão comprimento/diâmetro. Este compósito é caracterizado pelo grande comprimento da fibra em comparação com sua seção transversal, podendo ser de origem animal, vegetal (sisal, juta, bananeira, caroá) ou sintética (vidro, carbono, aramida). São utilizados quando se quer obter resistência ou alta rigidez em relação ao seu peso, podendo ter em sua composição fibras sintéticas ou naturais. As características mecânicas de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades da fibra, mas também do grau segundo o qual uma carga aplicada é transmitida para as fibras pela fase matriz.
- c) Compósitos estruturais – são combinações de materiais homogêneos cujas propriedades dependem dos materiais constituintes e dos projetos geométricos dos elementos estruturais. São exemplos destes tipos de compósitos, os laminados e os painéis em sanduíche.

Os materiais compósitos também são convencionalmente classificados de acordo com a natureza química e física da matriz em: cerâmicos, metálicos e poliméricos. Os materiais cerâmicos são inorgânicos e têm como características principais, elevada resistência ao calor e sua extrema fragilidade; os materiais metálicos apresentam como características gerais, ductilidade e excelente condutividade térmica e elétrica. A grande limitação do uso de metais em compósitos é a sua elevada densidade e custo do processo de fabricação. Os materiais poliméricos, por sua vez, destacam-se pela sua baixa densidade, fácil conformação e elevada resistividade elétrica (Shackelford, 2008).

### **2.1.2.1 Matriz**

A matriz é responsável pelo aspecto externo do compósito e pela proteção do reforço contra ataques químicos e físicos. No entanto, sua principal função é dispersar ou aglomerar a fase de reforço e, quando submetida a uma tensão, deve deformar o necessário a fim de distribuir e transferir as tensões para o componente do reforço (Silva, 2014).

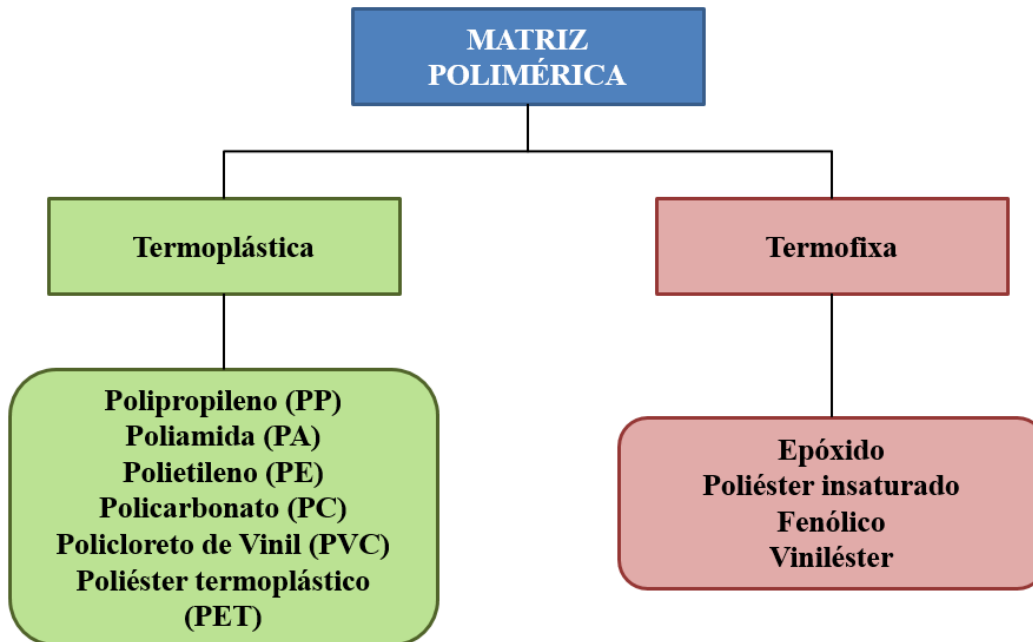
As matrizes poliméricas são muito utilizadas devido à sua versatilidade de formulação e facilidade de processamento. O processamento de um compósito de matriz polimérica não envolve, necessariamente, altas pressões e não requer altas temperaturas, sendo simples e de baixo custo quando comparado aos de matrizes cerâmicas e metálicas (Ramires, 2010).

Existe atualmente uma grande variedade de matrizes poliméricas utilizadas na fabricação de materiais compósitos. Contudo, os diferentes tipos de matrizes podem ser definidas em dois grandes grupos: matrizes termoplásticas e termofixas.

A escolha do tipo de matriz polimérica a ser utilizada depende dos requisitos exigidos aos componentes finais que se pretende fabricar. Os principais fatores que influenciam a escolha do tipo de matriz entre os termofixos e termoplásticos são o custo, o desempenho térmico e o desempenho mecânico.

Segundo Leão (2008), as características tecnológicas são a base da classificação das matrizes poliméricas em termoplásticas ou termofixas. A Figura 2.2 ilustra alguns tipos de materiais poliméricos. Os polímeros termoplásticos, sob efeito de temperatura e pressão, amolecem e são relativamente dúcteis tendo em sua composição cadeias lineares e algumas estruturas ramificadas com cadeias flexíveis enquanto os polímeros termofixos são insolúveis, infusíveis e não recicláveis sendo, portanto, geralmente mais duros e frágeis do que os termoplásticos, além de possuírem melhor estabilidade dimensional.

Figura 2.2 – Classificação dos compósitos de acordo com a estrutura da matriz.



#### 2.1.2.1.1 Matrizes termoplásticas

As matrizes termoplásticas são formadas por moléculas de grandes dimensões (macromoléculas) que tem a particularidade de não criar ligações cruzadas com as cadeias moleculares vizinhas, diferente do que ocorre com os termofixos (Castro, 2013).



As matrizes termoplásticas são mais amplamente utilizadas devido ao seu custo moderado, facilidade de processamento, boa resistência química e baixa densidade (Agarwal et al., 2006).

Comparativamente às matrizes termofixas, as matrizes termoplásticas possuem melhor resistência ao impacto, maior tenacidade, são menos higroscópicas, possuem baixo custo de processamento e temperatura de uso de até 225 °C. As principais desvantagens que tem limitado o seu uso como fase contínua nos compósitos são a grande dificuldade de impregnação completa das fibras (Castro, 2013), sua baixa resistência mecânica, sua sensibilidade a variações de temperatura e seu módulo de elasticidade, limitando sua aplicação estrutural (Leão, 2008).

#### **2.1.2.1.2 Matrizes termofixas**

As matrizes termofixas são constituídas por cadeias moleculares que formam uma estrutura tridimensional devido à reticulação entre as várias cadeias da matriz. Em alguns casos, o processo de reticulação ocorre após a mistura dos respectivos componentes à temperatura ambiente, em outros, é necessário a aplicação de calor e pressão para que o processo de cura se realize (Castro, 2013).

As principais desvantagens das matrizes termorrígidas são: comportamento quebradiço, sensibilidade à degradação ambiental devido à umidade, sensibilidade à radiação e oxigenação no espaço (Leão, 2008) e impossibilidade de reprocessamento (Castro, 2013).

Comparando-se com as matrizes termoplásticas, as matrizes termorrígidas permitem obter compósitos com maior resistência e rigidez, além de suportarem temperaturas elevadas, terem boa estabilidade térmica e dimensional, e permitirem uma fácil impregnação das fibras (Castro, 2013).

As matrizes termofixas mais utilizadas para aplicações não-estruturais ou semi-estruturais são as resinas de poliéster insaturado, enquanto, no campo dos compósitos de alta resistência, são os epóxidos (Castro, 2013).

#### **2.1.2.2 O reforço**

São denominados reforços aqueles constituintes que aumentam determinadas propriedades dos compósitos em relação à matriz polimérica. Podem ser considerados

reforços desde cargas minerais (muitas vezes incorporados aos polímeros com o intuito de reduzir custos) até fibras de alta resistência (Callister Jr., 2007).

A quantidade do reforço é uma das principais variáveis a ser considerada no desenvolvimento do compósito. A qualidade do compósito final é função, dentre outros requisitos, do comprimento, razão de aspecto e dispersão do reforço na matriz polimérica e do grau de cristalinidade do compósito (Cavalcanti, 2006).

Em relação ao reforço, os compósitos podem ser classificados em laminados (reforçados por fibras) e particulados (reforçados por partículas). As partículas podem ser materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos, sintéticos ou naturais, enquanto a fibra pode ser de origem natural ou sintética (Silva, 2011).

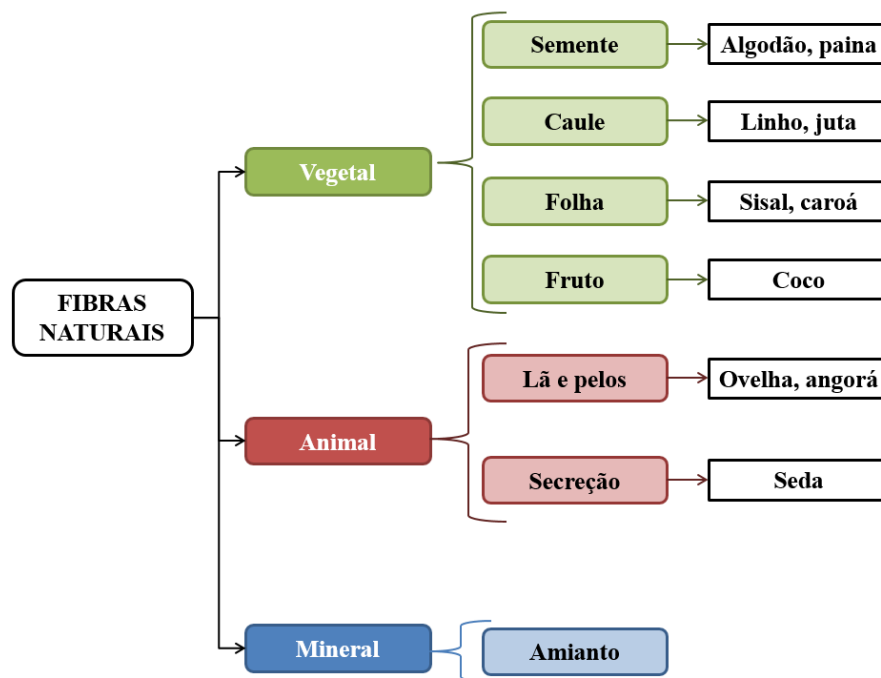
O reforço fibroso de um material compósito consiste em milhares de filamentos individuais com diâmetros muito pequenos (da ordem de micrômetros), dispersos no material polimérico (matriz). Tipicamente as propriedades mecânicas das fibras são de uma magnitude muito superior às do polímero que elas reforçam. Assim, as fibras devem apresentar características que permitam reforçar os polímeros de forma eficaz cabendo à matriz, a função de dar forma estável aos compósitos, assegurar a transmissão de esforços às fibras e proteger a superfície da mesma (Castro, 2013).

#### **2.1.2.2.1 As fibras**

As fibras são reforços eficientes tendo como função suportar as cargas transmitidas pela matriz. A função da matriz é unir e orientar as fibras, transmitir e distribuir os esforços além de protegê-las contra danos, como abrasão mecânica e degradação ambiental (Correia, 2011).

Fibras naturais são subdivididas baseadas em sua origem, que pode ser a partir de plantas, animais ou minerais. Fibras vegetais são compostas de celulose, enquanto que fibras animais consistem em proteínas (cabelo, seda e lã). Fibras vegetais são derivadas a partir de fontes renováveis e são classificadas de acordo com sua origem como fibra macia, fibra dura, semente, fruta, madeira, palha de cereal e fibras de grama (John e Thomas, 2008). A Figura 2.3 mostra a classificação das fibras baseada em Baley (2004).

Figura 2.3 – Classificação das fibras naturais.



Fonte: Adaptado de Baley (2004).

Visando expandir o uso de fibras vegetais como reforço em compósitos, com vistas a melhorar seu desempenho, torna-se essencial conhecer as características da fibra. Existem várias propriedades físicas das fibras vegetais que são importantes conhecer antes de utilizar a mesma para atingir seu potencial mais elevado. Assim, o desempenho dos compósitos poliméricos reforçados com fibra vegetais depende de vários fatores incluindo composição química da fibra, dimensões da célula, ângulo microfibrilar, defeitos, estrutura, propriedades físicas e mecânicas, bem como a interação da fibra com o polímero (Faruk et al., 2012).

As fibras vegetais são renováveis e tem boas propriedades mecânicas, o que justifica seu uso como reforço em polímeros (Bodros e Baley, 2007). Em comparação com os agentes de reforços sintéticos tradicionais, as fibras vegetais apresentam uma menor densidade, abrasividade e custo, além de serem biodegradáveis e renováveis. Seu desempenho mecânico pode ser comparado com os das fibras sintéticas e também apresentam boas propriedades térmicas (Espert et al., 2004).

De forma geral, segundo Marinelli et al. (2008), as seguintes vantagens da utilização de fibras vegetais podem ser citadas:

- ✓ São materiais renováveis e biodegradáveis;
- ✓ Sua disponibilidade pode ser considerada ilimitada;

- ✓ Devido à sua grande diversidade existe enorme potencial para a descoberta de fibras com propriedades desejáveis (resistência mecânica, estabilidade química e biológica, resistência à abrasão e cisalhamento, etc.);
- ✓ São menos abrasivas que as fibras artificiais e assim geram um menor desgaste nos equipamentos envolvidos no seu processamento ou do compósito;
- ✓ Possuem baixa densidade e alta deformabilidade;
- ✓ Apresentam baixo custo em relação aos reforços atualmente empregados.

As plantas que produzem fibras vegetais são classificadas em primárias ou secundárias de acordo com a sua utilização. Primárias são aquelas cultivadas por sua quantidade de fibras enquanto que secundárias são aquelas em que as fibras são produzidas como subproduto. Juta, cânhamo, kenaf e sisal são exemplos de plantas primárias. Abacaxi, óleo de palma e coco são exemplos de plantas secundárias (Staiger e Tucker, 2008).

Segundo Faruk et al. (2012), há uma tendência crescente na utilização de fibras vegetais como carga ou reforço em compósitos poliméricos devido à sua flexibilidade durante o processamento, rigidez específica e baixo custo tornando-se um material atraente para os fabricantes.

As fibras vegetais apresentam algumas desvantagens quando utilizadas como reforço, tais como: maior absorção de umidade (que provoca alterações dimensionais), o que leva à microfissuração e baixa estabilidade térmica (Alomayri et al., 2014).

Estudos relativos a compósitos reforçados com fibras vegetais mostram que as dificuldades na utilização dessas fibras como reforço em compósitos poliméricos são frequentemente associadas à absorção de umidade (Cavalcanti et al., 2005), e à pequena compatibilidade entre a fibra e a matriz (Faruk et al., 2012).

A natureza hidrofílica da fibra vegetal é o maior problema da mesma se usada como reforço em compósitos poliméricos pois afeta negativamente as propriedades mecânicas do compósito durante o uso (Faruk et al., 2012). A presença de umidade leva à impregnação imperfeita e fraca adesão interfacial fibra-matriz levando ao aparecimento de tensões internas, porosidade e falha prematura do sistema (Cavalcanti et al., 2005). A absorção de umidade das fibras pode ser reduzida através de modificações químicas, mas, isso implica em acréscimo no custo do produto. Uma boa adesão fibra-matriz também pode diminuir a razão e quantidade de água absorvida pelo compósito. Uma forma menos onerosa é a secagem prévia das fibras. Isso eleva as propriedades mecânicas do sistema e reduz a cinética de sorção de água (Silva, 2014).

Com o crescente desenvolvimento de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, gradativamente, vem aumentando a importância do conhecimento destes tipos de materiais e, a partir disto, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas. A seguir serão comentadas algumas delas.

Santos (2006) avaliou a utilização de Curauá (20% em peso) em compósito com poliamida-6 (substituindo fibra de vidro) em aplicações automotivas, e concluiu que é válida a preparação deste tipo de compósito. Além disso, o tratamento superficial da fibra com solução de NaOH levou a maiores valores de tensão e módulo de elasticidade.

Leão (2008) realizou a caracterização microestrutural da fibra de Licuri (abundante no Estado da Bahia) através de ensaios de tração uniaxial, análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de difração de raios-X (RDX) e análises químicas das fibras, com o objetivo de utilizá-la como reforço de um compósito laminar de resina de poliéster ortoftálica. De forma geral, concluiu que o uso da fibra de Licuri na obtenção de plásticos reforçados a base de fibras naturais é totalmente viável, se cuidados referentes a um prévio tratamento superficial da fibra e melhoria da tecelagem forem tomados.

Medina et al. (2009) estudaram os processos mecânicos relacionados às propriedades de polímeros de resina acrílica reforçados com fibras (cânhamo ou kenaf) moldados sob pressão. Utilizando a microscopia eletrônica de varredura e visando otimizar o processo de fabricação, esses autores investigaram, detalhadamente, o dano sofrido pela fibra. Ao se analisar as propriedades mecânicas e morfológicas dos compósitos termorrígidos reforçados com fibras naturais em função do processo de fabricação observa-se claramente uma dependência das características do compósito a partir dos parâmetros de moldagem do mesmo. Verificou-se que os compósitos moldados com pressões entre 15 e 60 bar atingiram valores mais altos de resistência à flexão, o que foi atribuído à boa distribuição das partículas na matriz e à boa adesão fibra/matriz, enquanto que, aqueles processados em pressões mais elevadas (80 – 200 bar), observou-se uma diminuição destas propriedades mecânicas, pois nestas pressões críticas, as fibras tem seu comprimento reduzido e são danificadas. Além disso, verificaram que a estrutura da fibra de cânhamo no compósito é mais sensível a pressão do que a estrutura de fibra do kenaf.

Tonoli (2009) avaliou as possíveis vantagens da utilização de fibras curtas de polpa de Eucalipto em substituição às fibras sintéticas utilizadas como reforço de materiais cimentícios a partir do estudo da estrutura químico-morfológica das fibras e da degradação da interface fibra-matriz após o envelhecimento acelerado. Verificou que o desempenho mecânico e microestrutura dos compósitos são diretamente influenciados

pelo processamento e pelas propriedades químicas, morfológicas e mecânicas da polpa celulósica, e que as fibras curtas de Eucalipto mostraram ser uma alternativa interessante para as novas tecnologias em fibrocimento.

Ramires (2010) estudou o desenvolvimento de biocompósitos a partir de matrizes poliméricas termorrígidas (fenólica, lignofenólica, taninofenólica e glioxal-fenol) reforçados com fibras de sisal. O autor caracterizou os compósitos a partir de ensaios de resistência ao impacto, microscopia eletrônica de varredura (MEV), absorção de água, análise térmica dinâmico-mecânica, e fez vários comparativos entre os materiais analisados. Verificou que a lignina pode substituir o fenol nas matrizes sem que haja prejuízo na propriedade de resistência ao impacto, e que a utilização de fibras de sisal como agente de reforço resultou na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos aumentando a resistência ao impacto e rigidez dos mesmos. Além disso, considerando o conjunto de todas as propriedades apresentadas pelos compósitos destacou que o compósito de lignina-formaldeído reforçado com 70% de fibra de sisal apresentou maior resistência ao impacto e absorção de água comparável a dos compósitos com menor teor de fibras, além de ter em sua composição uma maior proporção de matérias primas obtidas de fontes renováveis.

Correia (2011) utilizou reforços de fibra vegetal in natura com 25 mm de comprimento da folha do abacaxizeiro e de sisal em matriz polimérica (à base de caulim) para entender o comportamento destes compósitos sob esforços mecânicos e ações físico-químicas através de ensaios mecânicos de flexão três pontos, compressão diametral, compressão simples e ensaio de absorção de água com o objetivo de otimizar as propriedades reológicas e melhoramento da interface fibra-matriz. Verificou que, analisando as fibras isoladamente, as fibras da folha do abacaxizeiro possuíam melhor estabilidade térmica e menor perda de massa do que as de sisal. De forma geral, os resultados comprovaram que o desenvolvimento de compósitos com matriz polimérica reforçada com fibra vegetal, tanto de sisal quanto da folha do abacaxizeiro, foi satisfatório já que obteve-se expressiva resistência mecânica.

Guimarães Jr. et al. (2011) estudaram físico-quimicamente fibras e polpas de bambu utilizadas como reforço em compósitos poliméricos com o objetivo de difundir suas propriedades e maximizar sua utilização em aplicações poliméricas. Verificaram que a utilização da fibra de bambu como agente de reforço é restrita em compósitos poliméricos de forma geral, já que essas fibras são altamente hidrofílicas, o que prejudicaria as propriedades do compósito reforçados por elas.

Faruk et al. (2012) realizaram um estudo de compósitos reforçados com fibras vegetais do ano de 2000 até 2010. No trabalho os autores descreveram alguns tipos de fibra (juta, linho, cânhamo, kenaf, sisal, fibras de coco, entre outras) analisando sua estrutura, composição química, fatores que influenciam o processamento e o desempenho dos biocompósitos (compósitos desenvolvidos a partir de recursos renováveis, como o amido, que é um polímero natural que foi redescoberto como um material plástico) (propriedades de tensão, flexão e impacto) onde observaram que diferentes condições atmosféricas como temperatura, umidade e radiação UV afetam a vida útil do produto. Verificaram que o principal efeito negativo higrotérmico e da exposição UV são a deterioração, descoloração e deformação.

Sousa (2013) produziu e caracterizou compósitos poliméricos utilizando matriz de resina poliuretana à base de óleo de mamona reforçada com fibras de rami, sisal e bucha vegetal, com teores de 25%, 35%, 45% e 55% em volume, buscando a utilização desses compósitos na construção civil. Verificou que o compósito que apresentou as melhores propriedades mecânicas quando comparados a outros obtidos na literatura foi aquele reforçado com fibras de sisal contínua e unidirecional com módulo 22,19 GPa e resistência de 147,55 MPa.

Lemos e Martins (2014) estudaram o desenvolvimento e caracterização físico-química, térmica e microscópica de compósitos de matriz termoplástica (poliácido láctico + poliuretano) reforçados com fibra vegetal de madeira e coco. Foram preparadas formulações contendo 10%, 20% e 30% em massa de cada uma das fibras vegetais analisadas. Concluíram que a resistência à tração dos compósitos com 10% e 20% em massa de fibra vegetal foram similares. Além disso, verificaram que os compósitos reforçados com fibras de madeira apresentaram propriedades ligeiramente superiores quando comparados aos biocompósitos reforçados com fibra de coco, utilizando as mesmas matrizes e condições de processamento.

Rodrigues et al. (2015) estudaram compósitos poliméricos (matriz de poliéster insaturado ortoftálico) reforçados com diversos tipos de fibras vegetais da Amazônia (curauá, juta e palha da costa) fabricados por infusão a vácuo com o objetivo de caracterizá-los quanto a resistência à tração, módulo de elasticidade e porosidade. Verificaram que o processo de infusão melhora as propriedades mecânicas dos casos analisados principalmente no caso dos compósitos poliméricos reforçados com fibra de curauá que teve um desempenho mecânico incrementado em 22,2% e módulo de

elasticidade longitudinal em 48,6% enquanto aqueles reforçados com fibras de palha da costa tiveram menor desempenho em função da fraca interface fibra/matriz.

Pickering et al. (2016) realizaram uma revisão geral sobre compósitos reforçados com fibras naturais demonstrando as propriedades das fibras naturais e sintéticas como densidade, resistência à tração e rigidez/módulo de Young. Fizeram também uma análise detalhada de fatores que influenciam diretamente a eficiência mecânica do compósito como a seleção coerente da fibra e da matriz, orientação e dispersão das fibras, forma de fabricação e porosidade. Concluíram que as menores densidades de compósitos reforçados com fibras naturais levaram a uma melhor comparação entre as propriedades específicas do mesmo e verificaram que o conhecimento das propriedades e desempenho dos compósitos reforçados com fibras naturais é primordial para a otimização da utilização deste material de forma coerente nas aplicações industriais em geral.

Santos et al. (2018) estudaram o efeito da temperatura de secagem ( 60 °C – 105 °C) na remoção de umidade e propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos (matriz de poliéster) reforçados com fibras de sisal. Verificaram a diminuição das propriedades mecânicas com o aumento da temperatura do ar de secagem, em contrapartida, a secagem a 105 °C não modificou significativamente propriedades da fibra de sisal (tração, resistência, módulo de Young).

## **2.2 Absorção de água em compósitos**

### **2.2.1 Fundamentos**

Compósitos poliméricos reforçados com fibras são constituídos por três fases distintas (fibra, matriz e interface fibra/matriz) que têm propriedades físicas e químicas consideravelmente diferentes. Estas fases são afetadas de diferentes maneiras quando a água penetra no material a partir do ambiente (Kotsikos et al., 2007).

A absorção de água em compósitos poliméricos tem recebido uma atenção considerável devido à sua importância teórica e prática, pois são primordiais para muitas aplicações, tais como tratamento de águas residuais, embalagens e indústria de construção civil (Sreekala et al., 2002).

A absorção de água tem efeitos sobre as propriedades físicas dos compósitos e pode alterar a estrutura da matriz e a interface fibra/matriz resultando em diferentes



propriedades volumétricas, tais como estabilidade dimensional, propriedades mecânicas e elétricas (Sreekala et al., 2002).

Os compósitos poliméricos reforçados por fibras são capazes de absorver uma determinada quantidade de água. A absorção depende não só de sua natureza e fórmula química, mas também do ambiente higrotérmico ao qual estão expostos (Yu e Yang, 2017).

Os mecanismos de absorção de umidade em materiais poliméricos têm sido objeto de numerosos estudos e sugerem que a dinâmica de sorção é muito complexa e depende do tipo de polímero, condições e experiências realizadas (LaPlante et al., 2008).

O parâmetro mais importante para a absorção de água é o coeficiente de difusão porque mostra a capacidade das moléculas de solvente penetrarem dentro da estrutura compósita (Kaboarani, 2017).

A absorção de umidade leva a alterações nas características termofísicas, mecânicas e químicas da matriz polimérica por plastificação e hidrólise. Para os compósitos, o processo de difusão é mais complexo: depende da difusividade dos constituintes individuais, das suas frações relativas de volume, do arranjo constitutivo e da morfologia (Vaddadi et al., 2003).

Segundo Alomayri (2014), a absorção de umidade em compósitos pode degradar as propriedades mecânicas por três mecanismos diferentes: o primeiro envolve a difusão de moléculas de água dentro das microlacunas entre as cadeias poliméricas; o segundo envolve o transporte capilar em lacunas e falhas nas interfaces entre fibra e matriz; e o terceiro mecanismo está associado aos efeitos de inchamento que propagam microfissuras na matriz.

A exposição higrotérmica pode reduzir a temperatura de transição vítrea dos polímeros e causar plastificação da matriz polimérica resultando na diminuição da resistência da matriz. O efeito higrotérmico aumenta os vazios internos, promove a expansão da cadeia e forma microfissuras na matriz polimérica (Yu e Yang, 2017).

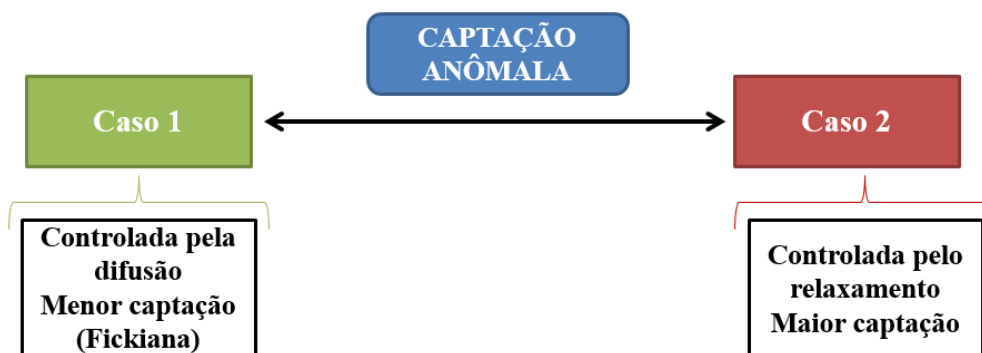
O polímero amolecido também é susceptível a inchaço e dano induzido a partir das pressões osmóticas desenvolvidas pela umidade absorvida. A taxa e a quantidade de umidade absorvida são dependentes do teor de umidade/nível de atividade, temperatura ambiente, umidade relativa, química dos polímeros e os mecanismos pelos quais a umidade é absorvida (Bond e Smith, 2006).

## 2.2.2 Modelos de transporte e absorção de água

Vários modelos de difusão têm sido propostos para considerar o transporte de umidade em compósitos. Dentre os modelos mais utilizados encontra-se o modelo de Fick pela sua simplicidade. Como modelos mais completos, pode-se citar o modelo de Langmuir ou ainda a combinação desses dois modelos.

De acordo com Bond e Smith (2006), tradicionalmente a cinética de transporte e absorção em sistemas poliméricos são limitados por dois casos, de acordo com a Figura 2.4.

Figura 2.4 – Casos limitantes da cinética de sorção.



Fonte: Adaptado de Bond e Smith (2006).

Modelos alternativos, propostos para explicar a variação do transporte penetrante em polímeros a partir da difusão clássica, conduzida pelo gradiente de concentração, tentam correlacionar o comportamento de sorção não-Fickiano com outros mecanismos como: interação do polímero penetrante, relaxamento das cadeias e inchaço do polímero, tensões internas, degradação e danos do polímero.

### 2.2.2.1 Modelo de Fick

Para simplificar a absorção e dessorção em materiais compósitos, alguns autores assumem que a absorção de umidade é um processo de difusão Fickiana (Jacobs e Jones, 1989). Assim, os métodos mais comumente utilizados para determinar os coeficientes de difusão de compósitos poliméricos são baseados na solução da equação de Fick. No entanto, a estimativas das difusividades mássicas geralmente envolve erros,

principalmente devido às dimensões finitas da amostra e anisotropia introduzida pelos reforços de fibra (Aktas et al., 2004).

O modelo de difusão Fickiano é o mais simples. Foi inspirado em Fourier e Ohm e na analogia entre difusão e condução de calor ou eletricidade (Joliff et al., 2013).

A preferência pelo modelo de Fick geralmente está relacionada com a facilidade de ajustar a equação do modelo aos dados de sorção (Bond, 2004).

O modelo de Fick fornece uma aproximação com as características de absorção de umidade e raramente fornece uma descrição completa da captação dos dados. Tende a superestimar a taxa de absorção, especialmente para tempos de curta duração, e é incapaz de explicar alterações induzidas no polímero pelo penetrante como inchaço, degradação ou fissuras.

Em 1855, Fick observou que a condução de calor e o transporte de massa são processos controlados pelo movimento aleatório das partículas. Para quantificar o processo de transporte, e considerando que a analogia era tanta, propôs que a equação matemática para condução de calor (desenvolvida por Fourier em 1822) pudesse ser adaptada para prever o comportamento de um sistema de transporte de massa (Bond e Smith, 2006).

A lei de Fick é um modelo comum para representar um processo de difusão onde cada molécula de água está livre para se mover na rede de polímeros. Este modelo mais simples assume a não existência de interações entre as moléculas de água sorvida e as cadeias poliméricas. O modelo de Fick é amplamente utilizado em cálculos numéricos principalmente devido à similaridade com o problema de condução térmica de Fourier já implementado na maioria dos códigos de elementos finitos industriais (Peret et al., 2017).

O modelo mais utilizado pelos pesquisadores é o modelo Fickiano unidimensional devido à sua simplicidade no tratamento matemático. Este modelo tende a superestimar a absorção de umidade para tempos curtos de difusão. A equação de transporte não estacionário, que relaciona o modelo de difusão de Fick, é definida, em uma análise unidimensional, pela Equação (2.1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^C \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.1)$$

onde  $C$  é a concentração do penetrante,  $D^C$  coeficiente de difusão de massa,  $x$  é a direção da difusão e  $t$  é o tempo.

Alguns pesquisadores têm sugerido que o desvio pode ser explicado por um processo de dois estágios (Roy et al., 2000). Frequentemente os modelos Fickianos não

representam adequadamente o processo de absorção. A adequação ao modelo de Fick reduz-se com o aumento da temperatura e/ou da umidade à medida que o mecanismo de difusão se torna menos dominante e outros mecanismos como a interação polímero-penetrante e/ou o relaxamento do polímero começam a ter um efeito crescente no transporte de umidade (Bond, 2004). Esses casos são chamados de difusão não-Fickiana ou anômala (LaPlante et al., 2008). Daí surge a necessidade de estudar outros modelos que compreendam esta diferença de comportamento.

### 2.2.2.2 Modelo de Jacobs-Jones

Jacobs e Jones (1989) desenvolveram um modelo de duas fases que pode ser descrito considerando as características de absorção de umidade de cada uma das respectivas fases definindo-o como Modelo Jacobs-Jones.

De acordo com Maggana e Pissis (1998), este modelo refere-se a materiais de duas fases que consistem em uma fase densa e uma fase de menor densidade e propõe que ambas as fases seguem o comportamento Fickiano paralelamente.

Neste modelo, a possibilidade de formação de ligações químicas entre as moléculas de água e o polímero é negligenciada. O modelo admite que, em cada fase, o processo de difusão é controlado apenas pela densidade de cada fase (Glaskova et al., 2007). Considerando um modelo com dois materiais, o teor de umidade médio é expresso por:

$$\bar{M}_1(t) = \bar{M}_{\infty 1} - 2 \frac{(\bar{M}_{\infty 1} - M_0)}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2}{k^2} \exp\left[-\left(\frac{\pi k}{h}\right)^2 D_1 t\right] \quad (2.2)$$

$$\bar{M}_2(t) = \bar{M}_{\infty 2} - 2 \frac{(\bar{M}_{\infty 2} - M_0)}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2}{k^2} \exp\left[-\left(\frac{\pi k}{h}\right)^2 D_2 t\right] \quad (2.3)$$

onde  $\bar{M}_{\infty 1}$  e  $\bar{M}_{\infty 2}$  é o teor de umidade de equilíbrio do estado 1 e do estado 2, respectivamente,  $D_1$  e  $D_2$  o coeficiente de difusão das respectivas fases 1 e 2 do material,  $h$  a espessura (considerando unidimensional). Esse sistema pode ser descrito pela equação de Guggenheim-Anderson-De Boer como descrito pela Equação (2.4), a seguir:

$$M_{\infty} = \bar{M}_1 \frac{kf\phi}{(1-f\phi)[1+(k-1)f\phi]} \quad (2.4)$$

sendo  $\bar{M}_1$  o teor de umidade ligada à fase mais hidrofílica e o polímero,  $k$  é o fator de resistência da união entre a água e as moléculas de polímero,  $f$  é a relação entre os

potenciais químicos de uma molécula difusora ligada a uma molécula difusora livre e  $\phi$  é a umidade relativa.

Os valores de  $f < 1$  indicam que o polímero é hidrofóbico. Assume-se, neste caso, que as capacidades de sorção de ambas as fases dos materiais são iguais, ou seja,  $\bar{M}_{\infty 1} = \bar{M}_{\infty 2}$ .

Apesar deste modelo não levar em consideração possíveis mudanças na microestrutura do material durante o processo de sorção, ele pode ser utilizado para uma estimativa das características de sorção de materiais com estrutura não uniforme (Santos, 2017).

### 2.2.2.3 Modelo com difusividade dependente do tempo

Segundo Glaskova et al. (2007), de acordo com este modelo, devido aos processos físicos que seguem no material (principalmente as mudanças de plastificação associada ao relaxamento, envelhecimento e pós cura), a difusividade diminui com o tempo proporcionalmente ao seu valor inicial e é dada por:

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\gamma D(t) \quad (2.5)$$

Este modelo contém os seguintes parâmetros: a difusividade no instante inicial  $D$ , o teor de umidade de equilíbrio  $M_{\infty}$  e o coeficiente  $\gamma$  que descreve a taxa de mudança da difusividade. O teor de umidade médio neste modelo pode ser calculado como segue:

$$\bar{M} = M_{\infty} - \frac{2(M_{\infty} - M_0)}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k]^2}{k^2} e^{-\lambda_k^2 F} \quad (2.6)$$

onde  $F = \frac{D}{\gamma} [1 - \exp(-\gamma t)]$ ;  $\lambda_k = \frac{\pi k}{a}$ ;  $\gamma = \frac{1}{\tau}$ ,  $a$  é a espessura,  $F$  é o critério de Fourier,  $\tau$  é o tempo característico do relaxamento,  $\gamma$  a taxa de mudança de difusividade e  $D$  é a difusividade em função do tempo.

### 2.2.2.4 Modelo de Langmuir

Os modelos mencionados anteriormente supõem que não há interações químicas entre moléculas de água sorvida e sítios reativos do polímero. Isto é, todas as moléculas de água são difundidas livremente. Este pressuposto não é válido quando os difusores de

água formam ligações com grupos reativos presentes no polímero, que afetam as características de difusão. O modelo de duas fases de Langmuir é responsável por assumir a existência dessas interações com moléculas de água em dois estados diferentes: livre e ligado (LaPlante et al., 2008).

Num certo número de sistemas de resinas, enquanto os estágios iniciais de absorção de umidade parecem ser descritos utilizando uma abordagem Fickiana, frequentemente nos estágios finais encontra-se uma discrepância com o comportamento Fickiano. Assim, alguns autores tentam explicar esse fenômeno por meio de um processo de difusão Langmuir, no qual o material absorvido pode ser dividido em: partículas livres e fortemente ligadas (Jacobs e Jones, 1989).

No modelo de Langmuir uma parte das moléculas é livre para se mover enquanto outra parte está ligada à rede polimérica devido a reações químicas reversíveis tais como a que ocorre da plastificação induzida pela umidade. Uma molécula de água livre pode se tornar uma molécula aprisionada e, reciprocamente, uma molécula aprisionada pode se tornar livre (Peret et al., 2014).

O modelo de Langmuir inclui as interações moleculares água-polímero ao assumir que as moléculas de água podem existir em um ou dois estados (livre ou ligado) e que existe um processo de troca dinâmica entre os dois estágios. Assim, este modelo considera a existência de moléculas de água livre e aprisionadas e interação química para ocorrência da ligação entre moléculas de água e as cadeias poliméricas. As Equações (2.7) e (2.8) descrevem este modelo, numa abordagem unidimensional, tendo dois parâmetros adicionais ao modelo de Fick:  $\lambda$  (probabilidade de uma molécula de água livre ser aprisionada) e  $\mu$  (probabilidade de uma molécula aprisionada se tornar livre).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^C \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \lambda C - \mu S \quad (2.8)$$

Neste caso, C representa a concentração do soluto livre, e S a concentração do soluto aprisionado.

### 2.2.3 Estado da arte sobre absorção de água em compósitos poliméricos

Como a absorção de umidade é um fenômeno de bastante relevância no estudo de compósito, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos nesta área com o intuito de

diminuir as perdas e desvantagens causadas pela mesma, especialmente em elevadas temperaturas.

Bao e Yee (2002) estudaram a difusão de umidade e envelhecimento higrotérmico em compósitos de fibra de carbono com matriz bismaleida com o objetivo de determinar o efeito da interface sobre a absorção de umidade. Verificaram que, para tempos curtos, a difusão de umidade é pouco afetada pela interface fibra/matriz. As difusividades medidas dos compósitos estudados concordam bem com a previsão teórica de modelos que sugerem uma interface forte e que permanece intacta durante a absorção a curto prazo. Além disso, observaram que, mesmo com forte ligação fibra-matriz, a absorção prolongada de água em altas temperaturas pode danificar e provocar enfraquecimento interfacial.

Sreekala et al. (2002) estudaram a absorção de água em compósitos fenol-formaldeído reforçados com fibras de palmeira em quatro diferentes temperaturas (30 °C, 50 °C, 70 °C e 90 °C) e com diversos teores de fibras (10%, 20%, 30%, 40% e 50%) não tratadas e tratadas. Observaram que o coeficiente de difusão mostrou ser dependente da quantidade de água sorvida e que, até 40% de água em peso, o coeficiente de difusão aumenta e, posteriormente, vai diminuindo. Além disso, todos os compósitos não tratados apresentaram mecanismo de difusão Fickiana enquanto que os compósitos tratados desviaram do comportamento Fickiano.

Espert et al. (2004) realizaram um comparativo da absorção de água em fibras vegetais (sisal, coco, luffa e polpa de celulose) em compósito de polipropileno com o objetivo de relacionar a cinética e características da absorção de água em compósitos de propileno ou etileno-acetato de vinila/fibras vegetais. Os compósitos foram submetidos a diferentes temperaturas de imersão (23 °C, 50 °C e 70 °C), coeficiente de difusividade dependente da temperatura (estimado pela lei de Arrhenius) e diversos teores de fibra (10%, 20% e 30%). Verificaram que a absorção de água nos compósitos de polipropileno reforçados com fibras vegetais segue a cinética de um processo de difusão Fickiana, em que os parâmetros como teor da fibra, tipo de matriz e, principalmente, a temperatura influenciam o comportamento do fenômeno. Além disso, as maiores temperaturas favorecem a diminuição da tensão à carga máxima. Para amostras com variação no teor de fibras, verificaram que a água atua como plastificante para o compósito com 30% de teor de fibra, em comparação com os demais compósitos com outras proporções de fibra, o que é comprovado pela redução no Módulo de Young.

Cavalcanti et al. (2005) fizeram um comparativo da absorção de água em compósito de poliéster insaturado reforçado com fibras de juta e híbridos juta-vidro onde foi desenvolvido um modelo tridimensional e transiente para prever a transferência de massa durante a absorção de água. Concluíram que a alta difusão de água foi obtida nas 50 primeiras horas, que a taxa de absorção diminuiu para tempos mais longos de imersão e que as regiões próximas aos vértices do sólido apresentam as maiores taxas de transferência de massa. O processo de umidificação do compósito reforçado com juta foi mais rápido do que o do compósito híbrido, e este comportamento é atribuído à maior afinidade da água com o material celulósico.

Kotsikos et al. (2007) avaliaram a absorção de água em compósito de poliéster reforçado por fibra de vidro, típico para aplicações marinhas. Foram realizados testes de imersão total em água do mar a 40 °C e 60 °C, análises gravimétricas e técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN). A imagem obtida por RMN mostrou que a água difundida concentra-se na interface fibra-matriz e sua concentração é cerca de três vezes maior do que a água existente na resina. Assim, concluíram que a técnica RMN demonstrou ser uma ferramenta útil para o estudo de absorção de água em materiais compósitos.

Carvalho et al. (2013) reportaram um estudo cinético de absorção de água em compósitos de poliéster insaturado reforçados com fibras curtas de macambira e caroa onde a absorção de água é definida em função das dimensões das amostras (forma de paralelepípedo retangular) e da temperatura do banho de água. Verificaram que a absorção de água em compósitos reforçados com fibra vegetal é maior do que na matriz polimérica pura. A cinética de absorção de água é fortemente influenciada pela temperatura: para baixas temperaturas, a espessura da amostra afeta a absorção de água mais que a temperatura, já para temperaturas mais elevadas, os efeitos da temperatura na absorção foram mais relevantes do que a alteração da relação área/volume da amostra. Concluíram ainda que as regiões das vizinhanças do vértice do sólido apresentam altas taxas de transferência de massa, sendo mais suscetíveis a quebrar e deformar.

Alomayri et al. (2014) analisaram a influência da absorção de água sobre as propriedades mecânicas de compósitos de matriz geopolimérica (polímeros inorgânicos aluminossilicatos formados pela polimerização de aluminossilicatos com soluções alcalinas) reforçados com fibras de algodão com 4,5%; 6,2% e 8,3% em peso. Verificaram que a resistência à flexão, resistência ao impacto, dureza e resistência à fratura aumentam à medida que o teor de fibras aumenta. Além disso, em geral, as propriedades mecânicas



desses materiais diminuem à medida que a absorção de água aumentou. Assim, a absorção de água e seus efeitos resultantes contribuem para a perda de compatibilização entre fibras e matriz, o que resulta em descolamento e enfraquecimento da adesão da interface.

Ghosh et al. (2014) investigaram o efeito de fibras de banana tratadas com NaOH e ultrassom na cinética de difusão de água em compósitos viniléster reforçado com fibra de banana. Verificaram que, cineticamente, o processo de absorção segue nos estágios iniciais a difusão Fickiana e depois segue o processo de difusão não-Fickiana. Em relação às propriedades mecânicas, observaram que as espécies submetidas ao tratamento ultrassônico mostraram boa penetração da resina e melhor aderência, o que indica forte ligação fibra/matriz, diferentemente do que ocorre com compósitos deste tipo preparados tradicionalmente.

Nayak et al. (2016) investigaram as mudanças na sorção de água, resistência e propriedades térmicas a partir da adição de nano  $\text{TiO}_2$  em compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro. Observaram que a água absorvida pelo polímero segue a lei de Fick. Os resultados revelaram que a adição de 0,1% em peso de  $\text{TiO}_2$  reduz o coeficiente de difusão de umidade em cerca de 9%, aumenta a resistência à flexão em 19% e a resistência ao cisalhamento em 18% quando comparado com compósitos reforçados apenas com fibras de vidro. Estas melhorias nas propriedades mecânicas estão correlacionadas com as características da superfície da fratura devido à microfissuras através de nano  $\text{TiO}_2$ , endurecimento de matriz e boa ligação interfacial entre matriz e fibra.

Hosseinihashemi et al. (2016) estudaram o comportamento da absorção da água em compósitos de polipropileno reforçado com fibra de madeira tratados termicamente em diferentes tempos (30 e 120 minutos) em diferentes temperaturas (120 °C, 150 °C e 180 °C). Concluíram que a absorção de água foi significativamente aumentada com o acréscimo do tempo de tratamento térmico e temperatura, e que as amostras reforçadas com madeira a 180 °C e as amostras tratadas em um tempo de 120 minutos apresentaram os maiores coeficientes de difusão de água, isto ocorreu porque a quantidade de vazios no compósito diminuiu a partir do aumento do tempo de tratamento e temperatura do compósito, comprovado pela análise de microscopia eletrônica de varredura.

Maslinda et al. (2017) estudaram a absorção de água por imersão em compósitos híbridos de kenaf/juta e kenaf/cânhamo com mesmo teor de fibra em matriz polimérica de epóxi (epoxiamite) com o objetivo de verificar o efeito da penetração da água na interface fibra/matriz e seu comportamento de forma geral. Verificaram que o padrão de

absorção encontrado é de difusão não-Fickiana. A utilização das fibras híbridas analisadas melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos (resistência à tração e flexão) estudados, já que diminuíram a sorção de água do material. Além disso, os tempos de imersão mais longos reduziram a resistência do material e aumentaram a tensão de ruptura devido à degradação da estrutura do compósito.

Perrier et al. (2017) investigaram a influência da absorção de água na degradação, envelhecimento e propriedades mecânicas de compósitos de fios de cânhamo com dois tipos de resina: totalmente sintética e parcialmente sintética (com 56 % de resina contendo carbono de origem vegetal). Viram que a progressão da degradação mostrou ser mais rápida para o compósito totalmente sintético (cânhamo/epóxi) provando ter uma adesão de interface fibra/matriz mais fraca do que no compósito parcialmente sintético (cânhamo/epóxi).

Modelos alternativos têm sido desenvolvidos, e são responsáveis por descrever um ou mais dos comportamentos não-Fickianos observados em experimentos de sorção de água.

Carter e Kibler (1978) foram os primeiros a desenvolverem o modelo de Langmuir para prever a difusão de umidade anômala em compósitos poliméricos. Este modelo é relacionado à forma mais simples da teoria dos nêutrons e é similar a teoria das isotermas de Langmuir. Os efeitos induzidos pela umidade sobre as propriedades têm mostrado que os resultados da absorção da umidade a longo prazo são anômalos comparados com a teoria da difusão simples (Fickiana).

Gurtin e Yatomi (1979) desenvolveram um modelo de duas fases para difusão de água aplicado a materiais poliméricos reforçados com fibra: uma fase responsável por umidade que flui através da matriz e a segunda para a umidade aprisionada em volta das fibras. Demonstraram a discrepância deste modelo em relação ao modelo tradicional a partir da construção de gráficos da taxa de umidade em função do tempo onde, no modelo desenvolvido, a umidade depende das dimensões dos corpos de prova.

Blikstad (1985), para analisar a difusão de umidade tridimensional em compósitos grafite/epóxi, expôs as amostras ao ar úmido com duas diferentes umidades relativas. Os resultados experimentais foram comparados com cálculos baseados no modelo Fickiano, apresentando boa concordância. Além disso, verificou que há uma grande diferença de difusividade ao longo da direção da fibra (longitudinal e transversal).

Segundo Bond (2004), o modelo de sorção duplo é utilizado em sítios em que o penetrante pode adsorver. Em tais sistemas, a relação entre o teor de umidade de saturação

e a atividade de exposição do penetrante (equivalente à umidade relativa) não está bem representada pela lei de Henry, o que sugere a presença de um mecanismo de adsorção preferencial do penetrante em locais específicos dentro do polímero.

Mais recentemente, outros modelos de transporte de umidade vêm sendo desenvolvidos para melhor caracterização da difusão da mesma em materiais compósitos.

Vaddadi et al. (2003) desenvolveram uma nova abordagem para determinar parâmetros críticos de difusão de umidade em compósitos de matriz epóxi reforçados por fibra de carbono com técnica de análise inversa. A técnica incorpora duas características distintas: observações experimentais diretas do ganho de peso do compósito exposto ao ambiente úmido e análises computacionais altamente detalhadas que capturam a microestrutura do compósito. Verificaram que o tempo necessário para estimar a difusão de umidade é drasticamente reduzido em comparação com os procedimentos convencionais. Além disso, foi observado que altas concentrações de tensão se desenvolvem em regiões com maior teor de fibra atuando, assim, como prováveis locais de princípio de falha.

Bond (2004) estudou o efeito da sorção não-Fickiana e da distribuição espacial das fibras na difusão de umidade em materiais compósitos laminados com o objetivo de desenvolver um modelo preditivo para a mecânica de transporte de umidade em compósitos de epóxi reforçados por fibra de carbono. Concluiu que o uso de modelos de sorção adaptados (não-Fickiano) reduziu a dispersão experimental em 60% através de uma melhor representação do real mecanismo de sorção de sistemas compósitos.

Loh et al. (2005) descreveram o comportamento não-Fickiano da absorção de água em adesivo epóxi como dois modelos paralelos Fickianos e com dois diferentes coeficientes de difusão e níveis de saturação. Verificaram que um modelo de dois estágios se encaixa perfeitamente para captações anômalas e amostras de menor espessura, enquanto que o modelo Fickiano se adequa corretamente em amostras de maior espessura.

Bond e Smith (2006) revisaram diversos modelos analíticos (difusão Fickiana e mecanismos de transportes anômalos) que são relevantes para o transporte de umidade em materiais compósitos a partir de 160 artigos. Mostraram as vantagens e limitações de vários modelos e técnicas utilizadas de modo a proporcionar uma referência interessante para os posteriores pesquisadores da área de difusão de umidade e otimizar estudos na área.

Mubashar et al. (2009) apresentaram uma metodologia para prever a umidade em material epóxi sob condições de umidade cíclica de absorção/dessorção. Observaram que

a absorção de umidade segue comportamento não-Fickiano enquanto a dessorção permaneceu com comportamento Fickiano. Verificaram que as previsões de concentração, baseada no histórico da difusão, resultam em excesso de concentração de umidade no condicionamento cíclico de juntas adesivas. A partir deste conhecimento, desenvolveram uma metodologia geral para prever a umidade dependente da degradação e falhas no epóxi. Concluíram que negligenciar o histórico do coeficiente de difusão pode gerar previsões exageradas da umidade durante a absorção.

Placette et al. (2011) desenvolveram um modelo de duplo estágio utilizado como base para o comportamento anômalo da difusão de umidade em 5 modelos distintos de compósitos de epóxi comercial usado em embalagens de eletrônicos. A solução dessas equações foi feita utilizando um software comercial pelo método de elementos finitos. Para análise de absorção, as amostras foram submetidas a temperaturas de 85°C e 60°C e umidade relativa de 85%. Concluíram que todos os modelos mostraram forte comportamento de difusão não-Fickiana, demonstrados por experimentos com diferentes espessuras, e que a difusão Fickiana é significativamente mais rápida do que a difusão não-Fickiana.

Grace e Altan (2012) caracterizaram a absorção de umidade anisotrópica em compósitos poliméricos a partir do desenvolvimento de um modelo de difusão tridimensional anisotrópico. O modelo é capaz de englobar tanto o comportamento Fickiano de absorção quanto o não-Fickiano, e, concomitantemente representa a anisotropia de difusão no espaço tridimensional.

Joliff et al. (2013) realizaram um comparativo entre os dados experimentais, analíticos e numéricos para mostrar a influência da distribuição das fibras e propriedades interfaciais na cinética de difusão da água utilizando modelos de absorção Fickiano e não Fickiano em compósito de matriz epóxi com poliamina alifática reforçados com fibras de vidro unidirecionais. Concluíram que a evolução da absorção do compósito é melhor descrita pelo modelo de Langmuir do que pelo modelo de Fick, porém, em curtos tempos, ambos os modelos predizem corretamente os dados experimentais.

Peret et al. (2014) utilizaram o método de elementos finitos para resolver problemas relacionados ao mecanismo de difusão de água Fickiano e não-Fickiano em compósitos poliméricos de matriz epóxi reforçados com fibras de carbono ou fibras de vidro, com simulações feitas em nível macroscópico, para capturar a heterogeneidade dos materiais compósitos e estudar comparativamente os modelos de Fick e Langmuir. Concluíram que ocorrem discrepâncias significativas entre os dois modelos no processo

de difusão de umidade no estado transiente em que a partir dos dados experimentais utilizados, o modelo de Langmuir apresentou maior ajuste com os experimentos.

Meng et al. (2016) analisaram a difusão de umidade em função do tempo e a distribuição de tensões em compósitos poliméricos (matriz epóxi) reforçados com fibra de carbono por meio de estudo experimental e método de análise de elementos finitos. Nesta pesquisa foi desenvolvido um modelo multiescala (microescala 2D e macroescala 3D) para avaliar as tensões no compósito. Os resultados mostraram que a previsão, a partir da análise pelo Método de Elementos Finitos, é coerente com a análise experimental quando o valor do coeficiente de difusão de umidade da fibra for 10 vezes maior do que o da matriz para reproduzir um efeito de barreira da fibra e garantir o processo de difusão lento como encontrado experimentalmente.

Kaboorani (2017) caracterizou as propriedades de absorção e difusão de água dos compósitos de madeira e plástico (polietileno) com o objetivo de estabelecer propriedades de sorção de água em função do seu preparo. Verificaram que o compósito estudado segue a lei de Fick e o aumento do teor de madeira (fibra) levou a um aumento na absorção de umidade. Além disso, os coeficientes de difusão foram diretamente afetados pelo teor de madeira, agente de acoplamento e tamanho das partículas.

Peret et al. (2017) estudaram o efeito da difusão de água nas propriedades mecânicas de compósitos poliméricos de matriz epóxi reforçados com fibra de vidro usado em aplicação marinha. Para isso, realizou-se um estudo numérico da difusividade comparando-se a lei de Fick clássica com a teoria do volume livre que tem difusividade dependente da tensão. Todo o estudo foi realizado usando o software Abaqus ©. Realizou-se três estudos: efeito das condições de contorno na difusão de água, ensaios de flexão em três pontos e o comparativo entre a difusão global e local nos dois tipos de comportamento de difusão abordados (de Fick e volume livre). Verificaram que as quantidades de absorção locais e globais mostraram discrepância entre os dois modelos de difusão, além disso, em todos os cálculos o modelo acoplado prediz o modelo Fickiano em escala macroscópica.

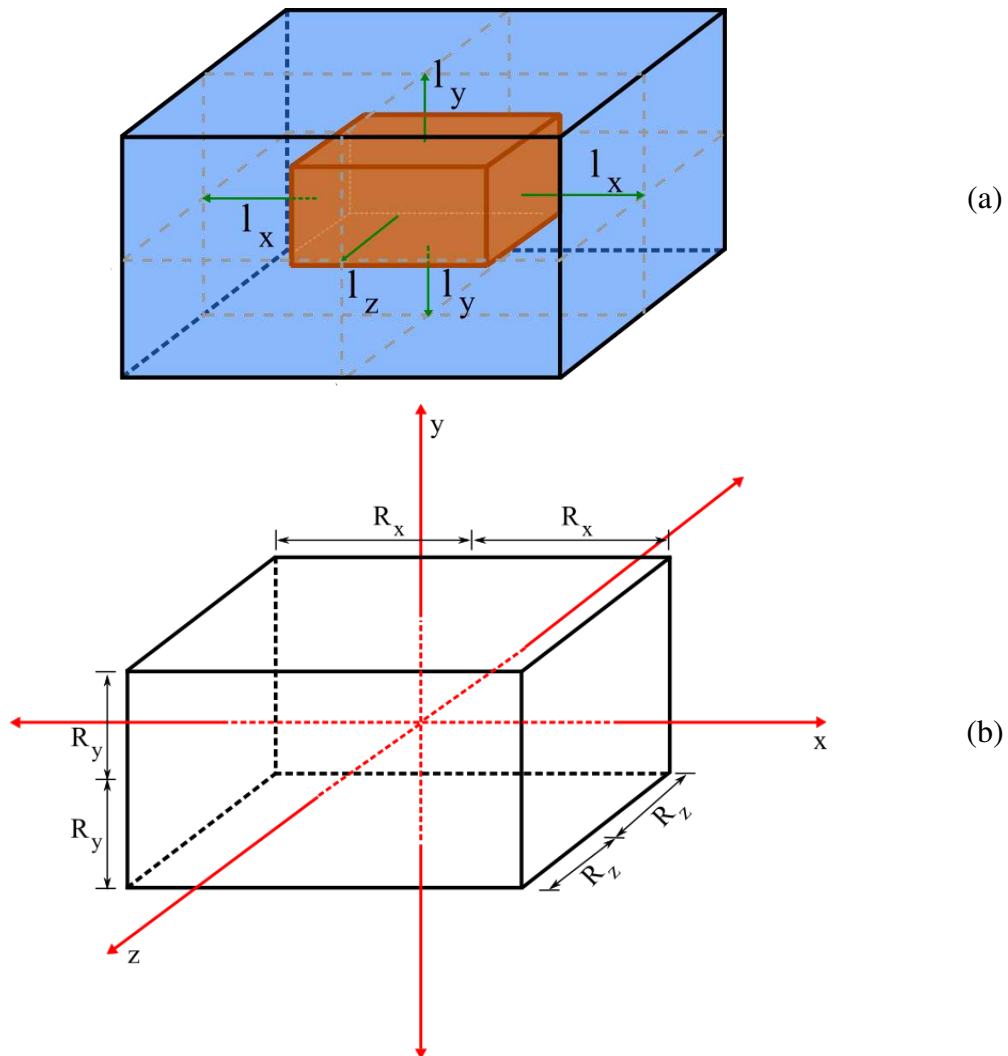
# CAPÍTULO III

## METODOLOGIA

### 3.1 O problema físico e a geometria

O problema físico a ser estudado consiste na absorção de água e aquecimento em um material sólido (compósito polimérico) com geometria de um paralelepípedo e dimensões  $2R_x \times 2R_y \times 2R_z$ . O material está contido em um ambiente fluido distante da parede do recipiente em  $l_x$  (na direção x),  $l_y$  (na direção y) e  $l_z$  (na direção z), conforme ilustrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Esquema do problema físico estudado. a) compósito imerso no fluido e b) dimensões geométricas do compósito.



## 3.2 O Modelo matemático

### 3.2.1 Transporte de massa

Para a análise e solução do problema de transferência de massa fez-se as seguintes considerações:

- ✓ Sólido homogêneo e isotrópico, com forma de um paralelepípedo;
- ✓ Coeficiente de difusão constante ao longo do processo;
- ✓ Processo transiente;
- ✓ Mecanismo de transporte de água puramente por difusão no interior e por convecção na superfície do sólido;
- ✓ Sólido considerado completamente seco no início do processo.

O modelo de Langmuir considera os parâmetros  $\lambda$  (probabilidade de uma molécula de água livre ser aprisionada no interior do sólido) e  $\mu$  (probabilidade de uma molécula aprisionada se tornar livre no interior do sólido) adicionalmente a Lei de Fick. Ele é descrito pelas seguintes equações:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D^C \nabla C) - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.1)$$

e

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \lambda C - \mu S \quad (3.2)$$

onde  $C$  representa a concentração do soluto livre para difundir dentro do material,  $S$  representa a concentração do soluto aprisionado,  $D^C$  é o coeficiente de difusão de massa (moléculas livres) e  $t$  é o tempo.

Para a solução do modelo de transporte de massa, as seguintes condições iniciais e de contorno foram usadas:

- a) Condições iniciais

Sendo o sólido completamente seco no início do processo, pode-se escrever:

$$C = S = 0; \begin{cases} -R_x < x < R_x; t = 0 \\ -R_y < y < R_y; t = 0 \\ -R_z < z < R_z; t = 0 \end{cases} \quad (3.3)$$

b) Condições de contorno

Assumindo que o material é isotrópico (mesma propriedade física independente da direção) e que na superfície do sólido considera-se que a variação da concentração do soluto no meio fluido é igual ao fluxo de soluto para dentro do material, pode-se escrever:

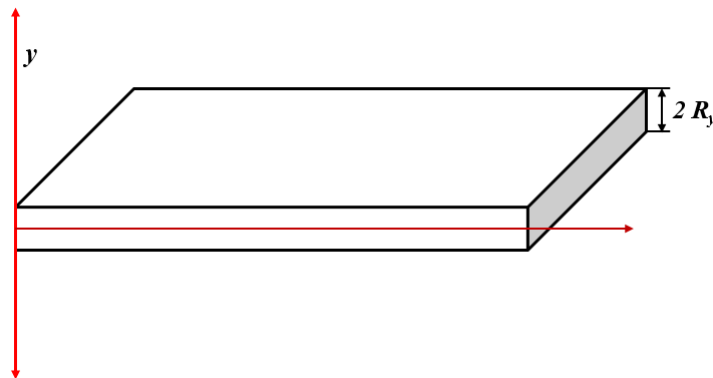
$$1 \frac{\partial C}{\partial t} = \pm D^C \frac{\partial C}{\partial x} = \pm D^C \frac{\partial C}{\partial y} = \pm D^C \frac{\partial C}{\partial z}; \begin{cases} x = \pm R_x; l = l_x; t > 0 \\ y = \pm R_y; l = l_y; t > 0 \\ z = \pm R_z; l = l_z; t > 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

em que  $2R_x \times 2R_y \times 2R_z$  são as dimensões da amostra e  $l_x$ ,  $l_y$  e  $l_z$  são as distâncias da amostra até a parede do recipiente em que se encontra submersa. Para a solução das Equações (3.1) e (3.2), duas abordagens foram dadas: a) solução analítica unidimensional e b) solução numérica tridimensional.

### 3.2.1.1 Solução analítica

Para esta situação simplificada de fluxo de umidade unidimensional, considerou-se que a absorção de umidade ocorre na apenas na direção  $y$ , conforme ilustrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Modelo físico de placa plana.



Neste caso, considerando as hipóteses adotadas e simplificando as Equações (3.1) e (3.2), obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^C \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \lambda C - \mu S \quad (3.6)$$



Como o sólido é considerado completamente seco no início do processo, então, as Equações (3.5) e (3.6), satisfazem as seguintes condições iniciais:

$$C = S = 0; \begin{cases} -R_y < y < R_y \\ t = 0 \end{cases} \quad (3.7)$$

Assumindo que o material é isotrópico, têm-se as seguintes condições de contorno:

$$l_y \frac{\partial C}{\partial t} = \pm D^C \frac{\partial C}{\partial y}; \begin{cases} y = \pm R_y \\ t > 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

Para a solução exata das equações dadas, utilizou-se o método da Transformada de Laplace. Assim, aplicando a transformada de Laplace para C e S, pode-se escrever:

$$\mathcal{L}(C) = \bar{C} = \int_0^{\infty} C e^{-\tilde{p}_n t} dt \quad (3.9)$$

$$\mathcal{L}(S) = \bar{S} = \int_0^{\infty} S e^{-\tilde{p}_n t} dt \quad (3.10)$$

Aplicando a transformada de Laplace para cada termo da Equação (3.5), obtém-se:

$$\mathcal{L}\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \int_0^{\infty} \frac{\partial C}{\partial t} e^{-\tilde{p}_n t} dt = \tilde{p}_n \bar{C} \quad (3.11)$$

$$\mathcal{L}\left(D^C \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right) = \int_0^{\infty} D^C \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} e^{-\tilde{p}_n t} dt = D^C \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} \quad (3.12)$$

$$\mathcal{L}\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right) = \int_0^{\infty} \frac{\partial S}{\partial t} e^{-\tilde{p}_n t} dt = \tilde{p}_n \bar{S} \quad (3.13)$$

Para a Equação (3.6), têm-se as seguintes transformadas de Laplace:

$$\mathcal{L}(\lambda C) = \int_0^{\infty} \lambda C e^{-\tilde{p}_n t} dt = \lambda \bar{C} \quad (3.14)$$

$$\mathcal{L}(\mu S) = \int_0^{\infty} \mu S e^{-\tilde{p}_n t} dt = \mu \bar{S} \quad (3.15)$$

Aplicando a Transformada de Laplace para a Equação (3.8) e utilizando o método de integração por partes, obtém:

$$\mathcal{L}\left(1_y \frac{\partial C}{\partial t}\right) = \int_0^{\infty} 1_y \frac{\partial C}{\partial t} e^{-\tilde{p}_n t} dt = -1_y C_0 + 1_y \tilde{p}_n \bar{C} \quad (3.16)$$

$$\mathcal{L}\left(\pm D^C \frac{\partial C}{\partial y}\right) = \int_0^{\infty} D^C \frac{\partial C}{\partial y} e^{-\tilde{p}_n t} dt = D^C \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} \quad (3.17)$$

Assim, determinando as transformadas de Laplace para cada um dos termos das equações do problema físico, tem-se, por substituição direta nas Equações (3.5), (3.6) e (3.8):

$$\tilde{p}_n \bar{C} = D^C \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} - \tilde{p}_n \bar{S} \quad (3.18)$$

$$\tilde{p}_n \bar{S} = \lambda \bar{C} - \mu \bar{S} \quad (3.19)$$

$$(-1_y C_0 + 1_y \tilde{p}_n \bar{C}) = \pm D^C \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} \rightarrow -1_y C_0 + 1_y \tilde{p}_n \bar{C} = -D^C \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} \quad (3.20)$$

Isolando o parâmetro de  $\bar{S}$  das Equações (3.18) e (3.19), obtém-se:

$$\bar{S} = \frac{D^C}{\tilde{p}_n} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} - \bar{C} \quad (3.21)$$

$$\bar{S} = \frac{\lambda \bar{C}}{(\tilde{p}_n + \mu)} \quad (3.22)$$

Igualando as Equações (3.21) e (3.22), obtém-se:

$$\frac{D^C}{\tilde{p}_n} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} - \bar{C} = \frac{\lambda \bar{C}}{(\tilde{p}_n + \mu)} \quad (3.23)$$

ou

$$\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} + \tilde{k}_n^2 \bar{C} = 0 \quad (3.24)$$

ou ainda

$$\tilde{k}_n^2 = -\frac{\tilde{p}_n (\lambda + \tilde{p}_n + \mu)}{D^C (\tilde{p}_n + \mu)} \quad (3.25)$$

Utilizando o método de separação de variáveis, assume-se que:

$$\bar{C}(y, \tilde{p}_n) = G(y)F(\tilde{p}_n) \quad (3.26)$$

Substituindo a Equação (3.26) na Equação (3.24), pode-se escrever:

$$G''(y)F(\tilde{p}_n) + \tilde{k}_n^2 [G(y)F(\tilde{p}_n)] = 0 \quad (3.27)$$

dando como resultado,

$$G''(y) + \tilde{k}_n^2 G(y) = 0 \quad (3.28)$$

A Equação (3.28) é uma equação diferencial ordinária de segunda ordem, sua equação característica é do tipo:

$$\eta^2 + \tilde{k}_n^2 = 0 \quad (3.29)$$

cuja solução será:

$$\eta = \pm \sqrt{-\tilde{k}_n^2} \quad (3.30)$$

ou

$$\eta_1 = \tilde{k}_n i \quad (3.31)$$

Assim, uma solução será:

$$\overline{C}_1 = e^{\tilde{k}_n i y} \quad (3.32)$$

Desde que:

$$\eta_2 = -\tilde{k}_n i \quad (3.33)$$

a outra solução será:

$$\overline{C}_2 = e^{-\tilde{k}_n i y} \quad (3.34)$$

De acordo com as fórmulas de Euler, sabe-se que:

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta \quad (3.35)$$

e que:

$$e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta \quad (3.36)$$

Assim, pelo teorema da unicidade, a solução da Equação (3.28) será:

$$G(y) = C_1 \cos(\tilde{k}_n y) + C_2 \sin(\tilde{k}_n y) \quad (3.37)$$

Utilizando as condições de contorno:

$$\{C = C_0 \text{ em } y = R_y \quad (3.38)$$

e

$$\left\{ \frac{\partial C}{\partial y} = 0 \text{ em } y = 0 \quad (3.39) \right.$$

obtem-se as condições de contorno para  $G(y)$ . Assim, substituindo na Equação (3.37), chega-se a seguinte solução:

$$G(y) = C_1 \cos(\tilde{k}_n y) \quad (3.40)$$

Portanto, a Equação (3.27) assume a forma:

$$\bar{C}(y, \tilde{p}_n) = F(\tilde{p}_n) \cos(\tilde{k}_n y) \quad (3.41)$$

Para a solução de  $F(\tilde{p}_n)$  utilizam-se as condições de contorno, dadas pela Equação (3.20). Assim, substituindo o valor de  $\bar{C}$ , pode-se escrever:

$$\begin{aligned} l_y \tilde{p}_n \left[ F(\tilde{p}_n) \cos(\tilde{k}_n y) \right] \Big|_{y=R_y} - l_y C_0 = \\ - D^C \left[ F(\tilde{p}_n) (-\tilde{k}_n \text{sen}(\tilde{k}_n y)) \right] \Big|_{y=R_y} \end{aligned} \quad (3.42)$$

de onde obtém-se:

$$F(\tilde{p}_n) = \frac{l_y C_0}{l \tilde{p}_n \cos(\tilde{k}_n R_y) - D^C \tilde{k}_n \text{sen}(\tilde{k}_n R_y)} \quad (3.43)$$

Assim, substituindo a Equação (3.43) na Equação (3.41), tem-se:

$$\bar{C}(y, \tilde{p}_n) = \frac{l_y C_0 \cos(\tilde{k}_n y)}{l_y \tilde{p}_n \cos(\tilde{k}_n R_y) - D^C \tilde{k}_n \text{sen}(\tilde{k}_n R_y)} \quad (3.44)$$

Para obtenção da transformada inversa da Equação (3.44), utiliza-se o método de expansão em frações parciais. Neste método, a obtenção da função  $y(t)$  a partir da transformada de Laplace  $\bar{y}(\tilde{p}_n)$  é dada por:

$$\bar{y}(\tilde{p}_n) = \frac{f(\tilde{p}_n)}{g(\tilde{p}_n)} \quad (3.45)$$

ou

$$y(t) = \sum_{r=1}^n \frac{f(a_r)}{g'(a_r)} e^{a_r t} \quad (3.46)$$

onde os parâmetros  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$  são os zeros de  $g(\tilde{p}_n)$ . Comparando-se a Equação (3.45) com a Equação (3.44), verifica-se facilmente que:

$$f(\tilde{p}_n) = l_y C_0 \cos(\tilde{k}_n y) \quad (3.47)$$

$$g(\tilde{p}_n) = l_y \tilde{p}_n \cos(\tilde{k}_n R_y) - D^C \tilde{k}_n \text{sen}(\tilde{k}_n R_y) \quad (3.48)$$

Então, para que a Equação (3.44) satisfaça todos os valores, tem-se que a expansão em frações parciais para todos os termos de  $C(y, t)$  será dada por:

$$C(y,t) = \frac{f(0)}{g'(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(\tilde{p}_n)}{g'(\tilde{p}_n)} e^{\tilde{p}_n t} \quad (3.49)$$

Assim, para  $\tilde{p}_n = 0 \Rightarrow \tilde{k}_n = 0$ . Então, da Equação (3.47), tem-se que:

$$f(0) = l_y C_0 \quad (3.50)$$

$$g'(0) = 1 + \left[ 1 + R^* \right] R \quad \text{com } R^* = \frac{\lambda}{\mu} \quad (3.51)$$

onde  $R_y$  é metade da espessura da amostra unidimensional. Para  $\tilde{p}_n > 0$ , obtém-se:

$$f(\tilde{p}_n) = l_y C_0 \cos(\tilde{k}_n y) \quad (3.52)$$

e

$$g'(\tilde{p}_n) = \cos(\tilde{k}_n R_y) l_y \left\{ 1 + \left[ \frac{(\tilde{p}_n + \mu)^2 + \mu\lambda}{(\tilde{p}_n + \mu)^2} \right] \left[ \frac{l_y \tilde{p}_n^2}{D^C \tilde{k}_n^2} \frac{R_y}{2} + \frac{1}{2} \frac{\tilde{p}_n}{\tilde{k}_n^2 D^C} + \frac{R_y}{2l_y} \right] \right\} \quad (3.53)$$

Substituindo as Equações (3.50) e (3.51) na Equação (3.47), pode-se escrever:

$$C(y,t) = \frac{l_y C_0}{l_y + (1 + R^*) R_y} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_0 \cos(\tilde{k}_n y) e^{\tilde{p}_n t}}{\left\{ 1 + \left[ 1 + \frac{\mu\lambda}{(\tilde{p}_n + \mu)^2} \right] \left[ \frac{l_y \tilde{p}_n^2}{D^C \tilde{k}_n^2} \frac{R_y}{2} + \frac{1}{2} \frac{\tilde{p}_n}{\tilde{k}_n^2 D^C} + \frac{R_y}{2l_y} \right] \right\} \cos(\tilde{k}_n R_y)} \quad (3.54)$$

Para encontrar o valor de  $S$ , utiliza-se do mesmo procedimento matemático. O resultado desta manipulação matemática será:

$$S(y,t) = \left( \frac{\lambda}{\mu} \right) \frac{l_y C_0}{[l_y + (1 + R^*) R_y]} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\lambda}{\tilde{p}_n + \mu} \right) \frac{C_0 \cos(\tilde{k}_n y) e^{\tilde{p}_n t}}{\left\{ 1 + \left[ 1 + \frac{\mu\lambda}{(\tilde{p}_n + \mu)^2} \right] \left[ \frac{l_y \tilde{p}_n^2}{D^C \tilde{k}_n^2} \frac{R_y}{2} + \frac{1}{2} \frac{\tilde{p}_n}{\tilde{k}_n^2 D^C} + \frac{R_y}{2l_y} \right] \right\} \cos(\tilde{k}_n R_y)} \quad (3.55)$$

A quantidade total de umidade presente no material, em qualquer local e instante de tempo é dada por:

$$M = S + C \quad (3.56)$$

Assim, o teor de umidade médio será dado por:

$$\bar{M} = \int_V M dV \quad (3.57)$$

dando como resultado:

$$\frac{\bar{M}}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 + \alpha)e^{\tilde{p}_n t}}{1 + \left[ 1 + \frac{\mu\lambda}{(\tilde{p}_n + \mu)^2} \right] \left[ \frac{l_y \tilde{p}_n^2}{D^C \tilde{k}_n^2} \frac{R_y}{2} + \frac{\tilde{p}_n}{2\tilde{k}_n^2 D^C} + \frac{R_y}{2l_y} \right]} \quad (3.58)$$

onde  $\bar{M}$  é o teor de umidade médio para um tempo  $t$  e  $M_\infty$  corresponde ao teor de umidade de equilíbrio, após um tempo infinito de processo. Os parâmetros  $\alpha$  e  $M_\infty$  são dados por:

$$\alpha = \frac{l_y}{(R^* + 1)R_y} \quad (3.59)$$

$$M_\infty = \frac{l_y C_0}{(1 + \alpha)R_y} \quad (3.60)$$

Os termos  $\tilde{k}_n$  e  $\tilde{p}_n$  juntos formam pares de autovalores e são raízes do sistema de equações:

$$\frac{l_y \tilde{p}_n}{D^C} = \tilde{k}_n \operatorname{tg}(\tilde{k}_n R_y) \quad (3.61)$$

e

$$\tilde{k}_n^2 = -\frac{\tilde{p}_n}{D^C} \left( \frac{\tilde{p}_n + \mu + \lambda}{\tilde{p}_n + \mu} \right) \quad (3.62)$$

obtidos a partir de  $g(\tilde{p}_n) = 0$ .

Para obtenção das raízes das Equações (3.61) e (3.62), Crank (1975) recomenda utilizar as seguintes relações simplificadoras:

$$\frac{l_y \tilde{y}}{R_y} = \sqrt{\tilde{x}} \operatorname{tg} \sqrt{\tilde{x}} \quad (3.63)$$

$$\tilde{x} = \frac{-\tilde{y}(\tilde{y} + \varepsilon)}{\tilde{y} + \tilde{\eta}} \quad (3.64)$$

onde:

$$\tilde{x} = \tilde{k}_n^2 R_y^2 \quad (3.65)$$

$$\tilde{y} = \frac{\tilde{p}_n R_y^2}{D^C} \quad (3.66)$$

$$\varepsilon = \frac{R_y^2 (\lambda + \mu)}{D^C} \quad (3.67)$$

$$\tilde{\eta} = \frac{R_y^2 \mu}{D^C} \quad (3.68)$$

A partir da obtenção da solução analítica unidimensional, verificou-se a grande complexidade para a obtenção da resolução tridimensional da mesma. Apesar desta complexidade, sabe-se que o estudo mais detalhado e o desenvolvimento das soluções analítica e numérica para a análise da absorção de água do Modelo de Langmuir para o transporte de massa são primordiais já que a água pode prejudicar fortemente o compósito em análise. Devido a facilidade, optou-se apenas a obter a solução do problema físico, em uma abordagem tridimensional.

### 3.2.1.2 Solução numérica

#### 3.2.1.2.1 Tipos de volumes do controle

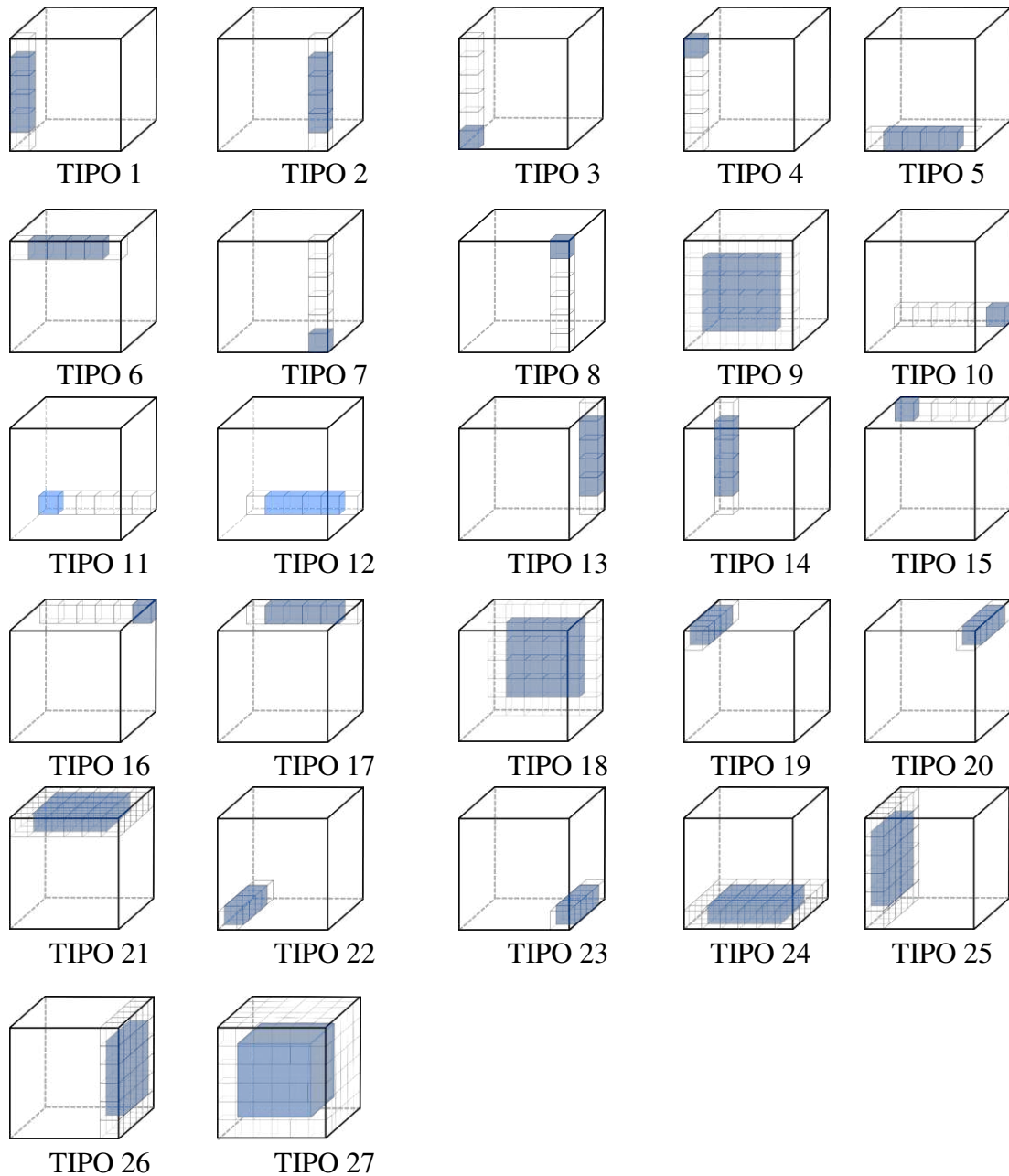
Buscando a solução numérica tridimensional das equações governantes aplicadas à absorção de umidade e transferência de calor em materiais com forma paralelepípedica utilizou-se a abordagem baseada no método dos volumes finitos (Maliska, 2004).

Para a discretização do sólido de dimensões  $2 R_x \times 2 R_y \times 2 R_z$  utilizou-se a equivalência simétrica e discretizou-se o domínio utilizando apenas 1/8 do sólido, ou seja, um sólido com dimensões  $R_x \times R_y \times R_z$ . A partir disto, observou-se as diferentes condições de simetria e fluxo para cada volume de controle localizado nas faces do domínio, obtendo-se 27 diferentes condições, como ilustrado na Figura 3.3.

A partir desta análise global, procedeu-se com as soluções numéricas das equações da concentração de soluto livre (C), concentração de soluto aprisionado (S), teores de

umidade local ( $M$ ) e médio ( $\bar{M}$ ), e da equação do calor, de forma a obter a distribuição de temperatura ( $T$ ), no interior do compósito e ao longo do

Figura 3.3 - Diferentes volumes de controle que compõem o compósito estudado.



### 3.2.1.2.2 Transferência de massa

a) Solução numérica da equação de concentração de soluto livre ( $C$ ).

Numa formulação tridimensional, as Equações (3.1) e (3.2) assumem a forma:



$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^C \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D^C \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D^C \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.69)$$

e

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \lambda C - \mu S \quad (3.70)$$

Para a concentração de soluto livre, o processo de discretização é feito aplicando a integral no volume e no tempo em todos os termos da equação do modelo de Langmuir (Equações 3.69 e 3.70).

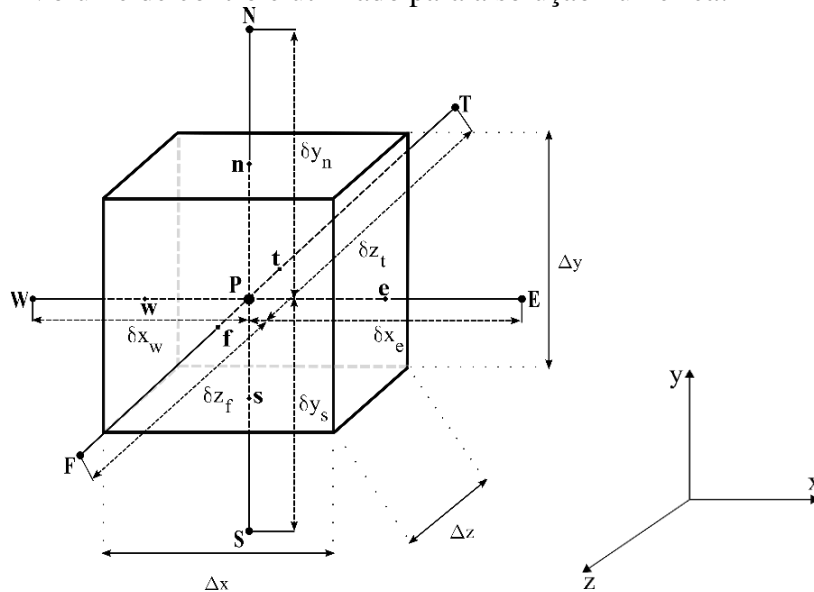
Assim, pode-se escrever:

$$\begin{aligned} \int_t \int_V \frac{\partial C}{\partial t} dV dt &= \int_t \int_V \frac{\partial}{\partial x} \left( D^C \frac{\partial C}{\partial x} \right) dV dt + \int_t \int_V \frac{\partial}{\partial y} \left( D^C \frac{\partial C}{\partial y} \right) dV dt \\ &+ \int_t \int_V \frac{\partial}{\partial z} \left( D^C \frac{\partial C}{\partial z} \right) dV dt + \int_t \int_V \left( -\frac{\partial S}{\partial t} \right) dV dt \end{aligned} \quad (3.71)$$

Após o processo de integração da Equação (3.71), utilizando uma formulação totalmente implícita e baseando-se na Figura 3.4, obtém-se:

$$\begin{aligned} (C_P - C_P^0) \Delta z \Delta y \Delta x &= \left[ D_e^C \left( \frac{C_E - C_P}{\delta x_e} \right) - D_w^C \left( \frac{C_P - C_W}{\delta x_w} \right) \right] \Delta z \Delta y \Delta t + \\ &\left[ D_n^C \left( \frac{C_N - C_P}{\delta y_n} \right) - D_s^C \left( \frac{C_P - C_S}{\delta y_s} \right) \right] \Delta z \Delta x \Delta t + \\ &\left[ D_f^C \left( \frac{C_F - C_P}{\delta z_f} \right) - D_t^C \left( \frac{C_P - C_T}{\delta z_t} \right) \right] \Delta y \Delta x \Delta t - (S_P - S_P^0) \Delta x \Delta y \Delta z \end{aligned} \quad (3.72)$$

Figura 3.4 – Volume de controle utilizado para a solução numérica.



A Equação (3.72) representa a solução numérica geral da Equação (3.69), que representa a variação da concentração do soluto livre num volume de controle infinitesimal no interior do material. A partir desta equação pode-se desenvolver as soluções para os diferentes tipos de volumes de controle correspondentes ao problema analisado (Figura 3.3).

Então, foram escolhidos três volumes de controle: volumes internos (Tipo 27); volume com condição de simetria nas direções x, y e z (Tipo 11), e volume com condição de fluxo nas direções x, y e z (Tipo 8).

a) Volumes internos (Tipo 27).

Para os volumes de controle internos, tem-se a seguinte equação:

$$\begin{aligned} (C_P - C_P^0) \Delta z \Delta y \Delta x = & \left[ D_e^C \left( \frac{C_E - C_P}{\delta x_e} \right) - D_w^C \left( \frac{C_P - C_W}{\delta x_w} \right) \right] \Delta z \Delta y \Delta t + \\ & \left[ D_n^C \left( \frac{C_N - C_P}{\delta y_n} \right) - D_s^C \left( \frac{C_P - C_S}{\delta y_s} \right) \right] \Delta z \Delta x \Delta t + \\ & \left[ D_f^C \left( \frac{C_F - C_P}{\delta z_f} \right) - D_t^C \left( \frac{C_P - C_T}{\delta z_t} \right) \right] \Delta y \Delta x \Delta t + (\lambda C_P - \mu S_P^0) \Delta y \Delta x \Delta z \Delta t \end{aligned} \quad (3.73)$$

Na Equação (3.73), o termo  $-(S_P - S_P^0)$  foi substituído por uma aproximação  $(\lambda C_P - \mu S_P^0) \Delta t$ . Fazendo as devidas multiplicações, colocando o termo de  $C_P$  para o primeiro membro e dividindo toda a equação por  $\Delta t$ , obtém-se:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \frac{D_e^C}{\delta x_e} \Delta y \Delta z + \frac{D_w^C}{\delta x_w} \Delta y \Delta z + \frac{D_n^C}{\delta y_n} \Delta x \Delta z + \frac{D_s^C}{\delta y_s} \Delta x \Delta z + \frac{D_f^C}{\delta z_f} \Delta y \Delta x \right. \\ & \left. + \frac{D_t^C}{\delta z_t} \Delta y \Delta x + \lambda \Delta x \Delta y \Delta z \right) C_P = \\ & \frac{C_P^0 \Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \left( \frac{D_e^C}{\delta x_e} \Delta y \Delta z \right) C_E + \left( \frac{D_w^C}{\delta x_w} \Delta y \Delta z \right) C_W + \left( \frac{D_n^C}{\delta y_n} \Delta x \Delta z \right) C_N \\ & + \left( \frac{D_s^C}{\delta y_s} \Delta x \Delta z \right) C_S + \left( \frac{D_f^C}{\delta z_f} \Delta y \Delta x \right) C_F + \left( \frac{D_t^C}{\delta z_t} \Delta y \Delta x \right) C_T + \mu S_P^0 \Delta x \Delta y \Delta z \end{aligned} \quad (3.74)$$

Assim, a Equação (3.74) pode ser escrita na forma linear discretizada, como segue:

$$A_P C_P = A_E C_E + A_W C_W + A_N C_N + A_S C_S + A_F C_F + A_T C_T + A_P^0 C_P^0 + B_P^C \quad (3.75)$$

onde

$$A_P = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \frac{D_e^C}{\delta x_e} \Delta y \Delta z + \frac{D_w^C}{\delta x_w} \Delta y \Delta z + \frac{D_n^C}{\delta y_n} \Delta x \Delta z + \frac{D_s^C}{\delta y_s} \Delta x \Delta z + \frac{D_f^C}{\delta z_f} \Delta y \Delta x + \frac{D_t^C}{\delta z_t} \Delta y \Delta x + \lambda \Delta x \Delta y \Delta z \quad (3.76)$$

$$A_E = \frac{D_e^C}{\delta x_e} \Delta y \Delta z \quad (3.77)$$

$$A_W = \frac{D_w^C}{\delta x_w} \Delta y \Delta z \quad (3.78)$$

$$A_N = \frac{D_n^C}{\delta y_n} \Delta x \Delta z \quad (3.79)$$

$$A_S = \frac{D_s^C}{\delta y_s} \Delta x \Delta z \quad (3.80)$$

$$A_F = \frac{D_f^C}{\delta z_f} \Delta y \Delta x \quad (3.81)$$

$$A_T = \frac{D_t^C}{\delta z_t} \Delta y \Delta x \quad (3.82)$$

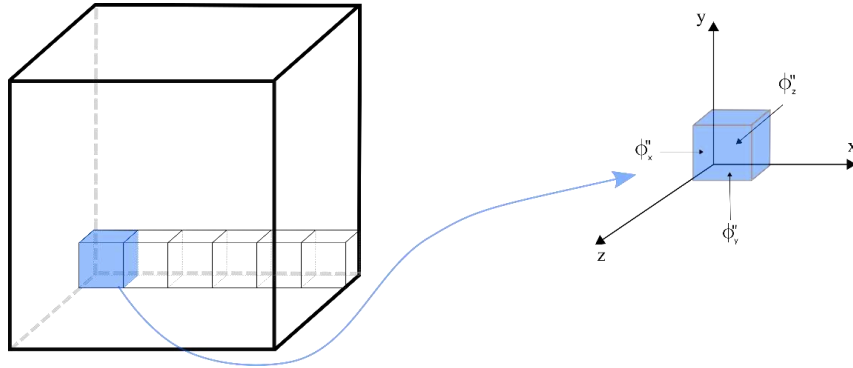
$$A_P^0 = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} \quad (3.83)$$

$$B_P^C = \mu S_P^0 \Delta x \Delta y \Delta z \quad (3.84)$$

b) Volume com condição de simetria nas direções x, y, z (volume tipo 11)

A Figura 3.5 mostra o volume de controle analisado para desenvolvimento da solução numérica.

Figura 3.5 – Volume de controle com condições de simetria nos eixos x, y e z.



De acordo com a Figura 3.5 em que observa-se o volume orientado no eixo de simetria, verifica-se que não há fluxo do soluto nas direções x, y e z, já que está localizado nos eixos de simetria do sólido. Assim pode-se escrever:

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial x} = 0; \\ \frac{\partial C}{\partial y} = 0; \\ \frac{\partial C}{\partial z} = 0; \end{cases} \quad (3.85a-c)$$

Então, de acordo com a equação de discretização e as características do volume analisado, verifica-se que:

$$\begin{cases} D_w^C \left( \frac{C_P - C_W}{\delta x_w} \right) = 0 \\ D_s^C \left( \frac{C_P - C_S}{\delta y_s} \right) = 0 \\ D_t^C \left( \frac{C_P - C_T}{\delta z_t} \right) = 0 \end{cases} \quad (3.86a-c)$$

Assim, substituindo as condições de simetria na Equação (3.73), obtém-se:

$$\begin{aligned} (C_P - C_P^0) \Delta x \Delta y \Delta z = D_e^C \left( \frac{C_E - C_P}{\delta x_e} \right) \Delta y \Delta z \Delta t + D_n^C \left( \frac{C_N - C_P}{\delta y_n} \right) \Delta z \Delta x \Delta t + \\ + D_f^C \left( \frac{C_F - C_P}{\delta z_f} \right) \Delta y \Delta x \Delta t + (\lambda C_P - \mu S_P^0) \Delta x \Delta y \Delta z \Delta t \end{aligned} \quad (3.87)$$

Fazendo as devidas multiplicações, colocando o termo de  $C_P$  para o primeiro membro e dividindo toda a equação por  $\Delta t$ , obtém-se:

$$\left( \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \frac{D_e^C}{\delta x_e} \Delta y \Delta z + \frac{D_n^C}{\delta y_n} \Delta z \Delta x + \frac{D_f^C}{\delta z_f} \Delta y \Delta x + \lambda \Delta x \Delta y \Delta z \right) C_P = \frac{C_P^0 \Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \left( \frac{D_e^C}{\delta x_e} \Delta y \Delta z \right) C_E + \left( \frac{D_n^C}{\delta y_n} \Delta z \Delta x \right) C_N + \left( \frac{D_f^C}{\delta z_f} \Delta y \Delta x \right) C_F + \mu \Delta x \Delta y \Delta z S_P^0 \quad (3.88)$$

Assim, a Equação (3.88) pode ser escrita na forma linear discretizada, como segue:

$$A_P C_P = A_E C_E + A_N C_N + A_F C_F + A_P^0 C_P^0 + B_P^C \quad (3.89)$$

onde

$$A_P = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \frac{D_e^C}{\delta x_e} \Delta y \Delta z + \frac{D_n^C}{\delta y_n} \Delta z \Delta x + \frac{D_f^C}{\delta z_f} \Delta x \Delta y + \lambda \Delta x \Delta y \Delta z \quad (3.90)$$

$$A_E = \frac{D_e^C}{\delta x_e} \Delta y \Delta z \quad (3.91)$$

$$A_N = \frac{D_n^C}{\delta y_n} \Delta z \Delta x \quad (3.92)$$

$$A_F = \frac{D_f^C}{\delta z_f} \Delta x \Delta y \quad (3.93)$$

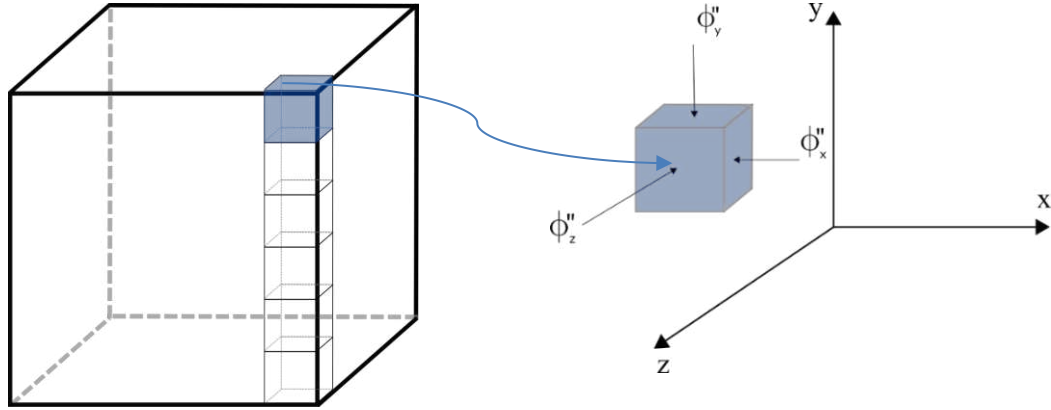
$$A_P^0 = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} \quad (3.94)$$

$$B_P^C = \mu \Delta x \Delta y \Delta z S_P^0 \quad (3.95)$$

c) Volume com condição de fluxo nas direções x, y, z (volume tipo 8)

A Figura 3.6 mostra o volume de controle com condições de fluxo mássico nas direções x, y e z.

Figura 3.6 – Volume com condições de fluxo mássico nas direções x, y e z.



Para o volume de controle com condições de fluxo (convecção) nos eixos x, y e z, partindo-se da Equação (3.4), pode-se demonstrar as seguintes condições de contorno, para o fluxo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_x'' = C_e^o - C_P / \left( \frac{\delta x_e}{D_e^C} + \frac{\Delta t}{l_x} \right) \\ \Phi_y'' = C_n^o - C_P / \left( \frac{\delta y_n}{D_n^C} + \frac{\Delta t}{l_y} \right) \\ \Phi_z'' = C_f^o - C_P / \left( \frac{\delta z_f}{D_f^C} + \frac{\Delta t}{l_z} \right) \end{array} \right. \quad (3.96a-c)$$

Desde que, na fronteira do domínio o fluxo convectivo seja igual ao fluxo difusivo, pode-se escrever:

$$\left\{ \begin{array}{l} D_e^C \left( \frac{C_E - C_P}{\delta x_e} \right) = \frac{C_e^o - C_P}{\left( \frac{\delta x_e}{D_e^C} + \frac{\Delta t}{l_x} \right)} \\ D_n^C \left( \frac{C_N - C_P}{\delta y_n} \right) = \frac{C_n^o - C_P}{\left( \frac{\delta y_n}{D_n^C} + \frac{\Delta t}{l_y} \right)} \\ D_f^C \left( \frac{C_F - C_P}{\delta z_f} \right) = \frac{C_f^o - C_P}{\left( \frac{\delta z_f}{D_f^C} + \frac{\Delta t}{l_z} \right)} \end{array} \right. \quad (3.97a-c)$$

Assim, substituindo na Equação (3.73), obtém-se

$$\begin{aligned}
& (C_P - C_P^0)\Delta x\Delta y\Delta z \\
&= \left[ \left( \frac{C_e^0 - C_P}{\left( \frac{\delta x_e}{D_e} + \frac{\Delta t}{l_x} \right)} \right) - D_w^C \left( \frac{C_P - C_W}{\delta x_w} \right) \right] \Delta y\Delta z\Delta t \\
&+ \left[ \left( \frac{C_n^0 - C_P}{\left( \frac{\delta y_n}{D_n} + \frac{\Delta t}{l_y} \right)} \right) - D_s^C \left( \frac{C_P - C_S}{\delta y_s} \right) \right] \Delta z\Delta x\Delta t \\
&+ \left[ \left( \frac{C_f^0 - C_P}{\left( \frac{\delta z_f}{D_f} + \frac{\Delta t}{l_z} \right)} \right) - D_t^C \left( \frac{C_P - C_T}{\delta z_t} \right) \right] \Delta y\Delta x\Delta t + (\lambda C_P - \mu S_P^0)\Delta x\Delta y\Delta z\Delta t
\end{aligned} \tag{3.98}$$

Fazendo as devidas multiplicações, colocando o termo de  $C_P$  para o primeiro membro e dividindo toda a equação por  $\Delta t$ , obtém-se:

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{\Delta x\Delta y\Delta z}{\Delta t} + \frac{\Delta y\Delta z}{\left( \frac{\delta x_e}{D_e} + \frac{\Delta t}{l_x} \right)} + \frac{D_w^C}{\delta x_w} \Delta y\Delta z + \frac{\Delta z\Delta x}{\left( \frac{\delta y_n}{D_n} + \frac{\Delta t}{l_y} \right)} + \frac{D_s^C}{\delta y_s} \Delta z\Delta x + \frac{\Delta y\Delta x}{\left( \frac{\delta z_f}{D_f} + \frac{\Delta t}{l_z} \right)} + \frac{D_t^C}{\delta z_t} \Delta y\Delta x \right. \\
& \left. + \lambda\Delta x\Delta y\Delta z \right) C_P \\
&= \frac{\Delta z\Delta y\Delta x}{\Delta t} C_P^0 + \frac{C_e^0}{\left( \frac{\delta x_e}{D_e} + \frac{\Delta t}{l_x} \right)} \Delta y\Delta z + \left( \frac{D_w^C}{\delta x_w} \Delta y\Delta z \right) C_W + \frac{C_n^0}{\left( \frac{\delta y_n}{D_n} + \frac{\Delta t}{l_y} \right)} \Delta z\Delta x \\
&+ \left( \frac{D_s^C}{\delta y_s} \Delta z\Delta x \right) C_S + \frac{C_f^0}{\left( \frac{\delta z_f}{D_f} + \frac{\Delta t}{l_z} \right)} \Delta y\Delta x + \left( \frac{D_t^C}{\delta z_t} \Delta y\Delta x \right) C_T + \mu\Delta z\Delta y\Delta x S_P^0
\end{aligned} \tag{3.99}$$

Assim, pode-se escrever a Equação (3.99) em uma forma linear discretizada, como segue:

$$A_P C_P = A_W C_W + A_S C_S + A_T C_T + A_P^0 C_P^0 + B_P^C \tag{3.100}$$

onde

$$A_P = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \frac{D_w^C}{\delta x_w} \Delta y \Delta z + \frac{D_s^C}{\delta y_s} \Delta z \Delta x + \frac{D_t^C}{\delta z_t} \Delta x \Delta y + \frac{\Delta x \Delta y}{\left( \frac{\delta z_f}{D_f^C} + \frac{\Delta t}{l_z} \right)} + \frac{\Delta x \Delta z}{\left( \frac{\delta y_n}{D_n^C} + \frac{\Delta t}{l_y} \right)} + \frac{\Delta y \Delta z}{\left( \frac{\delta x_e}{D_e^C} + \frac{\Delta t}{l_x} \right)} + \lambda \Delta x \Delta y \Delta z \quad (3.101)$$

$$A_W = \frac{D_w^C}{\delta x_w} \Delta y \Delta z \quad (3.102)$$

$$A_S = \frac{D_s^C}{\delta y_s} \Delta x \Delta z \quad (3.103)$$

$$A_T = \frac{D_t^C}{\delta z_t} \Delta x \Delta y \quad (3.104)$$

$$A_P^0 = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} \quad (3.105)$$

$$B_P = \frac{C_f^0 \Delta x \Delta y}{\left( \frac{\delta z_f}{D_f^C} + \frac{\Delta t}{l_z} \right)} + \frac{C_n^0 \Delta x \Delta z}{\left( \frac{\delta y_n}{D_n^C} + \frac{\Delta t}{l_y} \right)} + \frac{C_e^0 \Delta y \Delta z}{\left( \frac{\delta x_e}{D_e^C} + \frac{\Delta t}{l_x} \right)} + \mu \Delta x \Delta y \Delta z S_P^0 \quad (3.106)$$

b) Solução numérica da concentração de soluto aprisionado (S)

A solução da equação da concentração de soluto aprisionado S é obtida similarmente ao que foi feito para a concentração de soluto livre. Assim, para a solução da propriedade S, tem-se a seguinte integral no tempo e espaço:

$$\int_t \int_V \frac{\partial S}{\partial t} dV dt = \int_t \int_V (\lambda C - \mu S) dV dt \quad (3.107)$$

Desta forma, realizando as integrações, assumindo uma formulação totalmente implícita, obtém-se como resultado:

$$\left( S_P - S_P^0 \right) \Delta x \Delta y \Delta z = (\lambda C_P - \mu S_P) \Delta t \Delta x \Delta y \Delta z \quad (3.108)$$

Assim, pode-se escrever:

$$A_P S_P = A_E S_E + A_W S_W + A_N S_N + A_S S_S + A_F S_F + A_T S_T + A_P^0 S_P^0 + B_P^S \quad (3.109)$$



onde

$$A_E = 0 \quad (3.110)$$

$$A_W = 0 \quad (3.111)$$

$$A_N = 0 \quad (3.112)$$

$$A_S = 0 \quad (3.113)$$

$$A_F = 0 \quad (3.114)$$

$$A_T = 0 \quad (3.115)$$

$$A_P^o = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} \quad (3.116)$$

$$A_P = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \mu \Delta x \Delta y \Delta z \quad (3.117)$$

$$B_P^S = \lambda C_P \Delta x \Delta y \Delta z \quad (3.118)$$

Vale salientar que a Equação (3.109) é válida para todos os volumes de controle do domínio.

c) Teor de umidade local e teor de umidade médio

A quantidade total de umidade presente em um ponto específico no interior do material, em qualquer instante de tempo, é dada pela soma da concentração de C e S nesse mesmo local. Assim, pode-se escrever:

$$M = C + S \quad (3.119)$$

O teor de umidade médio do material em qualquer instante de tempo é dado por:

$$\bar{M} = \frac{1}{V} \int_V M dV \quad (3.120)$$

em que V é o volume total da amostra e  $dV = dx dy dz$ .

Na forma discretizada, a Equação (3.120) é dada por:

$$\bar{M} = \sum_{i=2}^{npx-1} \sum_{j=2}^{npy-1} \sum_{k=2}^{npz-1} M_{i,j,k} \Delta V_{i,j,k} \quad (3.121)$$

onde i, j e k representam a posição do ponto nodal nas direções x, y e z, respectivamente, e npx, npy e npz são os números de pontos nodais nas direções x, y e z, respectivamente.

Vale salientar que, durante o desenvolvimento da solução numérica, fez-se a linearização do termo fonte automaticamente nas equações, de forma a diminuir os erros sistemáticos e a difusão numérica nos dados obtidos.

### 3.2.2 Transferência de calor

Para a análise da transferência de calor, as seguintes considerações foram adotadas:

- ✓ Sólido homogêneo e isotrópico;
- ✓ Propriedades termofísicas constantes;
- ✓ Processo transiente;
- ✓ Mecanismo de transferência de calor por condução no interior e equilíbrio térmico na superfície do sólido.

Assim, para uma formulação tridimensional transiente, a equação de conservação de energia, escrita em coordenadas cartesianas, será dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \hat{C}T) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \hat{k} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \hat{k} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \hat{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3.122)$$

onde  $\rho$  é a densidade,  $\hat{C}$  é o calor específico a pressão constante e  $\hat{k}$  é a condutividade térmica do sólido.

Para a solução da Equação (3.122), as seguintes condições iniciais e de contorno foram usadas:

$$T = T_0 \begin{cases} -R_x < x < R_x; t = 0 \\ -R_y < y < R_y; t = 0 \\ -R_z < z < R_z; t = 0 \end{cases} \quad (3.123)$$

$$T = T_\infty \begin{cases} x = \pm R_x; t > 0 \\ y = \pm R_y; t > 0 \\ z = \pm R_z; t > 0 \end{cases} \quad (3.124)$$

#### 3.2.2.1 Solução numérica

Similarmente ao procedimento feito para a transferência de massa, foram escolhidos três volumes de controle em diferentes condições para o desenvolvimento da solução numérica. Assim, integrando-se a Equação (3.122) no volume e no tempo, obtém-se:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho \hat{C}_T) dV dt = \int_V \frac{\partial}{\partial x} \left( \hat{k} \frac{\partial T}{\partial x} \right) dV dt + \int_V \frac{\partial}{\partial y} \left( \hat{k} \frac{\partial T}{\partial y} \right) dV dt + \int_V \frac{\partial}{\partial z} \left( \hat{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right) dV dt \quad (3.125)$$

O resultado da integração da Equação (3.125), usando uma formulação totalmente implícita será:

$$\begin{aligned} (\rho \hat{C}_P T_P - \rho^o \hat{C}_P^o T_P^o) \Delta x \Delta y \Delta z = & \left[ \hat{k}_e \left( \frac{T_E - T_P}{\delta x_e} \right) - \hat{k}_w \left( \frac{T_P - T_W}{\delta x_w} \right) \right] \Delta y \Delta z \Delta t + \\ & \left[ \hat{k}_n \left( \frac{T_N - T_P}{\delta y_n} \right) - \hat{k}_s \left( \frac{T_P - T_S}{\delta y_s} \right) \right] \Delta z \Delta x \Delta t + \\ & \left[ \hat{k}_f \left( \frac{T_F - T_P}{\delta z_f} \right) - \hat{k}_t \left( \frac{T_P - T_T}{\delta z_t} \right) \right] \Delta y \Delta x \Delta t \end{aligned} \quad (3.126)$$

A partir da solução numérica desenvolveu-se as demais resoluções para os diversos volumes de controle analisados (Figura 3.3). Com o objetivo de sintetizar o desenvolvimento numérico, similarmente ao que foi feito para a transferência de massa, apresentar-se-á detalhadamente as equações discretizadas para os volumes de controle tipo 8 (equilíbrio térmico na superfície), tipo 11 (simetria) e tipo 27 (volumes internos ao domínio).

#### a) Volumes internos (tipo 27)

Para os volumes de controle internos ao domínio, a seguinte equação é válida:

$$\begin{aligned} & \left( \rho \hat{C}_P \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \frac{\hat{k}_e}{\delta x_e} \Delta y \Delta z + \frac{\hat{k}_w}{\delta x_w} \Delta y \Delta z + \frac{\hat{k}_n}{\delta y_n} \Delta z \Delta x + \frac{\hat{k}_s}{\delta y_s} \Delta z \Delta x \right. \\ & \left. + \frac{\hat{k}_f}{\delta z_f} \Delta x \Delta y + \frac{\hat{k}_t}{\delta z_t} \Delta x \Delta y \right) T_P = \\ & \rho^o \hat{C}_P^o T_P^o \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \left( \frac{\hat{k}_e}{\delta x_e} \Delta y \Delta z \right) T_E + \left( \frac{\hat{k}_w}{\delta x_w} \Delta y \Delta z \right) T_W + \left( \frac{\hat{k}_n}{\delta y_n} \Delta z \Delta x \right) T_N + \\ & \left( \frac{\hat{k}_s}{\delta y_s} \Delta z \Delta x \right) T_S + \left( \frac{\hat{k}_f}{\delta z_f} \Delta x \Delta y \right) T_F + \left( \frac{\hat{k}_t}{\delta z_t} \Delta x \Delta y \right) T_T \end{aligned} \quad (3.127)$$

Assim, a Equação (3.127) pode ser escrita na forma linear discretizada como segue:

$$A_P T_P = A_E T_E + A_W T_W + A_N T_N + A_S T_S + A_F T_F + A_T T_T + A_P^o T_P^o + B_P^T \quad (3.128)$$

onde,

$$A_E = \frac{\hat{k}_e}{\delta x_e} \Delta y \Delta z \quad (3.129)$$

$$A_W = \frac{\hat{k}_w}{\delta x_w} \Delta y \Delta z \quad (3.130)$$

$$A_N = \frac{\hat{k}_n}{\delta y_n} \Delta x \Delta z \quad (3.131)$$

$$A_S = \frac{\hat{k}_s}{\delta y_s} \Delta x \Delta z \quad (3.132)$$

$$A_F = \frac{\hat{k}_f}{\delta z_f} \Delta x \Delta y \quad (3.133)$$

$$A_T = \frac{\hat{k}_t}{\delta z_t} \Delta x \Delta y \quad (3.134)$$

$$A_P^o = \rho^o \hat{C}_P \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} \quad (3.135)$$

$$A_P = \rho \hat{C}_P \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \frac{\hat{k}_e}{\delta x_e} \Delta y \Delta z + \frac{\hat{k}_w}{\delta x_w} \Delta y \Delta z + \frac{\hat{k}_n}{\delta y_n} \Delta x \Delta z + \frac{\hat{k}_s}{\delta y_s} \Delta x \Delta z + \quad (3.136)$$

$$\frac{\hat{k}_f}{\delta z_f} \Delta x \Delta y + \frac{\hat{k}_t}{\delta z_t} \Delta x \Delta y$$

$$B_P^T = 0 \quad (3.137)$$

b) Volume com condição de simetria nas direções x, y, z (tipo 11)

Para o volume de controle com condições de simetria nos eixos x, y e z, tem-se que o fluxo de calor é zero nas faces do volume. Assim, pode-se escrever:

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_w = 0 \\ \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_s = 0 \\ \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_t = 0 \end{cases} \quad (3.138a-c)$$

De acordo com as condições de contorno, pode-se escrever:

$$\begin{cases} \hat{k}_w \left( \frac{T_P - T_W}{\delta x_w} \right) = 0 \\ \hat{k}_s \left( \frac{T_P - T_S}{\delta y_s} \right) = 0 \\ \hat{k}_t \left( \frac{T_P - T_T}{\delta z_t} \right) = 0 \end{cases} \quad (3.139a-c)$$

Assim, substituindo as Equações (3.139a-c) na Equação (3.127), obtém-se:

$$\begin{aligned} \left( \rho \hat{C}_P T_P - \rho^0 \hat{C}_P^0 T_P^0 \right) \Delta x \Delta y \Delta z &= \left[ \hat{k}_e \left( \frac{T_E - T_P}{\delta x_e} \right) \right] \Delta y \Delta z \Delta t + \\ &\left[ \hat{k}_n \left( \frac{T_N - T_P}{\delta y_n} \right) \right] \Delta z \Delta x \Delta t + \left[ \hat{k}_f \left( \frac{T_F - T_P}{\delta z_f} \right) \right] \Delta y \Delta x \Delta t \end{aligned} \quad (3.140)$$

Fazendo as devidas multiplicações, colocando o termo de  $T_P$  para o primeiro membro e dividindo toda a equação por  $\Delta t$ , obtém-se como resultado:

$$\begin{aligned} \left( \rho \hat{C}_P \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \frac{\hat{k}_e}{\delta x_e} \Delta y \Delta z + \frac{\hat{k}_n}{\delta y_n} \Delta z \Delta x + \frac{\hat{k}_f}{\delta z_f} \Delta x \Delta y \right) T_P = \\ \rho^0 \hat{C}_P T_P^0 \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \left( \frac{\hat{k}_e}{\delta x_e} \Delta y \Delta z \right) T_E + \left( \frac{\hat{k}_n}{\delta y_n} \Delta z \Delta x \right) T_N + \left( \frac{\hat{k}_f}{\delta z_f} \Delta x \Delta y \right) T_F \end{aligned} \quad (3.141)$$

Assim, a Equação (3.141) pode ser escrita na forma linear discretizada como segue:

$$A_P T_P = A_E T_E + A_N T_N + A_F T_F + A_P^0 T_P^0 + B_P^T \quad (3.142)$$

onde,

$$A_E = \frac{\hat{k}_e}{\delta x_e} \Delta y \Delta z \quad (3.143)$$

$$A_N = \frac{\hat{k}_n}{\delta y_n} \Delta x \Delta z \quad (3.144)$$

$$A_F = \frac{\hat{k}_f}{\delta z_f} \Delta x \Delta y \quad (3.145)$$

$$A_P^0 = \rho^0 \hat{C}_P \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} \quad (3.146)$$

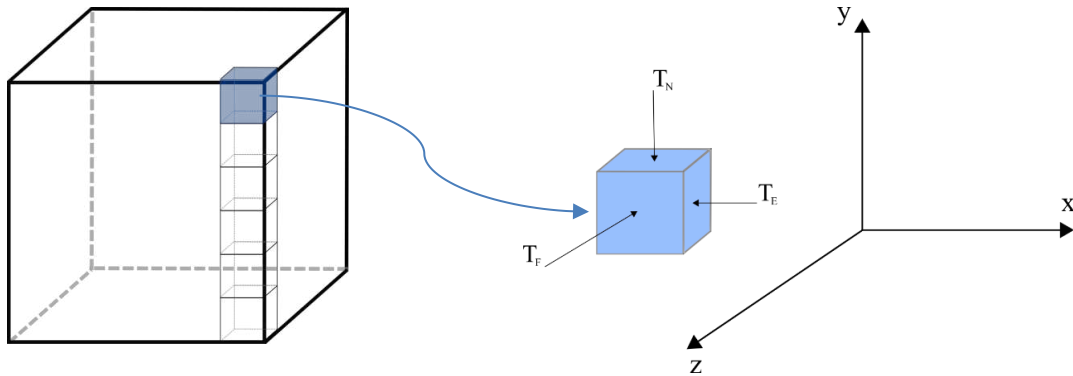
$$A_P = \rho \hat{C}_P \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \frac{\hat{k}_e}{\delta x_e} \Delta y \Delta z + \frac{\hat{k}_n}{\delta y_n} \Delta x \Delta z + \frac{\hat{k}_f}{\delta z_f} \Delta x \Delta y \quad (3.147)$$

$$B_P^T = 0 \quad (3.148)$$

c) Volume de controle com condição de equilíbrio nas direções x, y, z (tipo 8).

A Figura 3.7 ilustra o volume de controle estudado.

Figura 3.7 – Volume com condição de equilíbrio nas faces, nas direções x, y e z.



Para o volume de controle com condições de equilíbrio nos eixos x, y e z tem-se que a temperatura da superfície do volume de controle é igual a temperatura do meio em que o sólido está inserido ( $T_\infty$ ), ou seja:

$$\begin{cases} T_E = T_\infty \\ T_N = T_\infty \\ T_F = T_\infty \end{cases} \quad (3.149a-c)$$

Assim, substituindo as Equações (3.149a-c) na Equação (3.126), obtém-se como resultado:

$$\begin{aligned} \left( \rho \hat{C}_P T_P - \rho^0 \hat{C}_P^0 T_P^0 \right) \Delta x \Delta y \Delta z = & \left[ \hat{k}_e \left( \frac{T_\infty - T_P}{\delta x_e} \right) - \hat{k}_w \left( \frac{T_P - T_W}{\delta x_w} \right) \right] \Delta y \Delta z \Delta t + \\ & \left[ \hat{k}_n \left( \frac{T_\infty - T_P}{\delta y_n} \right) - \hat{k}_s \left( \frac{T_P - T_S}{\delta y_s} \right) \right] \Delta z \Delta x \Delta t + \\ & \left[ \hat{k}_f \left( \frac{T_\infty - T_P}{\delta z_f} \right) - \hat{k}_t \left( \frac{T_P - T_T}{\delta z_t} \right) \right] \Delta y \Delta x \Delta t \end{aligned} \quad (3.150)$$

Fazendo as devidas multiplicações, colocando o termo de  $T_P$  para o primeiro membro e dividindo toda a equação por  $\Delta t$ , tem-se que:

$$\begin{aligned}
 & \left( \rho \hat{C}_P \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \frac{\hat{k}_e}{\delta x_e} \Delta y \Delta z + \frac{\hat{k}_w}{\delta x_w} \Delta y \Delta z + \frac{\hat{k}_n}{\delta y_n} \Delta z \Delta x + \frac{\hat{k}_s}{\delta y_s} \Delta z \Delta x + \right. \\
 & \left. \frac{\hat{k}_f}{\delta z_f} \Delta x \Delta y + \frac{\hat{k}_t}{\delta z_t} \Delta x \Delta y \right) T_P \\
 & = \rho^o \hat{C}_P^o T_P^o \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \left( \frac{\hat{k}_e}{\delta x_e} \Delta y \Delta z + \frac{\hat{k}_n}{\delta y_n} \Delta z \Delta x + \frac{\hat{k}_f}{\delta z_f} \Delta x \Delta y \right) T_\infty \\
 & + \left( \frac{\hat{k}_w}{\delta x_w} \Delta y \Delta z \right) T_W + \left( \frac{\hat{k}_s}{\delta y_s} \Delta z \Delta x \right) T_S + \left( \frac{\hat{k}_t}{\delta z_t} \Delta x \Delta y \right) T_T
 \end{aligned} \tag{3.151}$$

Escrevendo a Equação (3.151) na forma linear discretizada obtém-se:

$$A_P T_P = A_W T_W + A_S T_S + A_T T_T + A_P^o T_P^o + B_P^T \tag{3.152}$$

onde,

$$A_W = \frac{\hat{k}_w}{\delta x_w} \Delta y \Delta z \tag{3.153}$$

$$A_S = \frac{\hat{k}_s}{\delta y_s} \Delta x \Delta z \tag{3.154}$$

$$A_T = \frac{\hat{k}_t}{\delta z_t} \Delta x \Delta y \tag{3.155}$$

$$A_P^o = \rho^o \hat{C}_P^o \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} \tag{3.156}$$

$$\begin{aligned}
 A_P = & \rho \hat{C}_P \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t} + \frac{\hat{k}_e}{\delta x_e} \Delta y \Delta z + \frac{\hat{k}_w}{\delta x_w} \Delta y \Delta z + \frac{\hat{k}_n}{\delta y_n} \Delta x \Delta z + \frac{\hat{k}_s}{\delta y_s} \Delta x \Delta z + \\
 & \frac{\hat{k}_f}{\delta z_f} \Delta x \Delta y + \frac{\hat{k}_t}{\delta z_t} \Delta x \Delta y
 \end{aligned} \tag{3.157}$$

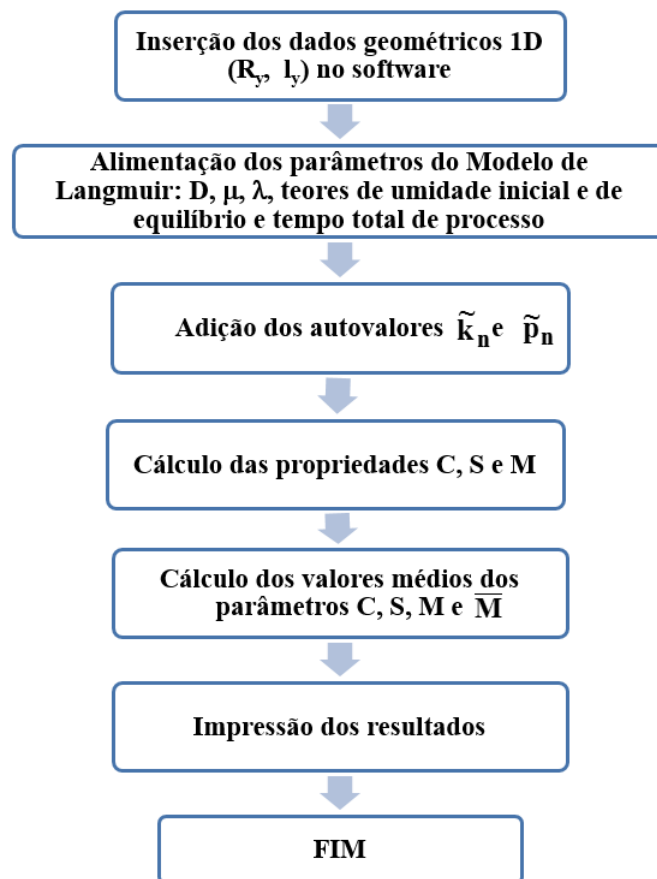
$$B_P^T = \left( \frac{\hat{k}_e}{\delta x_e} \Delta y \Delta z + \frac{\hat{k}_n}{\delta y_n} \Delta x \Delta z + \frac{\hat{k}_f}{\delta z_f} \Delta x \Delta y \right) T_\infty \tag{3.158}$$

### 3.3 Procedimento de solução computacional

#### 3.3.1 Solução analítica

Para a obtenção dos resultados analíticos da concentração de soluto livre (Equação 3.54), soluto aprisionado (Equação 3.55) e teor de umidade médio (Equação 3.58), assim como os autovalores  $\tilde{k}_n$  e  $\tilde{p}_n$ , foi desenvolvido um código computacional no software Mathematica®. A Figura 3.8 ilustra um fluxograma de operação do código computacional.

Figura 3.8 – Fluxograma de operação do código para a solução analítica.



#### 3.3.2 Solução numérica

##### 3.3.2.1 A malha numérica

A malha numérica utilizada foi uma malha ortogonal e em coordenadas cartesianas. A localização dos pontos nodais ao longo dos eixos x, y e z são dados como segue:



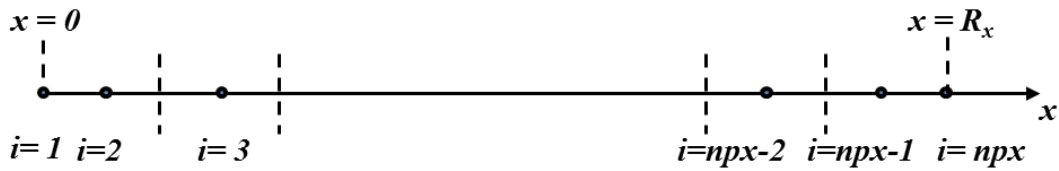
a) Para o eixo x (Figura 3.9)

$$\begin{cases} i = 1 \Rightarrow x_i = 0 \\ i = 2 \Rightarrow x_i = \Delta x / 2 \\ 3 \leq i \leq n_{px} - 1 \Rightarrow x_i = x_{i-1} + \Delta x \\ i = n_{px} \Rightarrow x_i = R_x \end{cases} \quad (3.159a-d)$$

onde

$$\Delta x = \frac{R_x}{n_{px} - 2} \quad (3.160)$$

Figura 3.9 – Esquema da localização dos pontos nodais na direção de x.



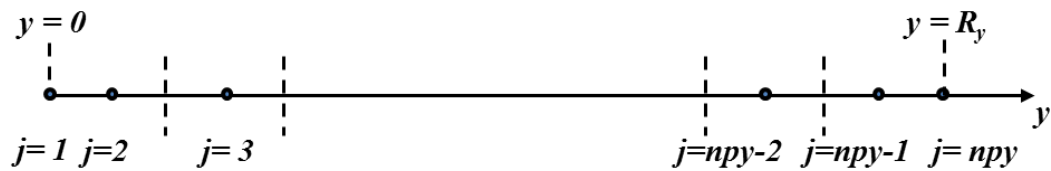
b) Para o eixo y (Figura 3.10)

$$\begin{cases} j = 1 \Rightarrow y_j = 0 \\ j = 2 \Rightarrow y_j = \Delta y / 2 \\ 3 \leq j \leq n_{py} - 1 \Rightarrow y_j = y_{j-1} + \Delta y \\ j = n_{py} \Rightarrow y_j = R_y \end{cases} \quad (3.161a-d)$$

onde

$$\Delta y = \frac{R_y}{n_{py} - 2} \quad (3.162)$$

Figura 3.10 – Esquema da localização dos pontos nodais na direção de y.



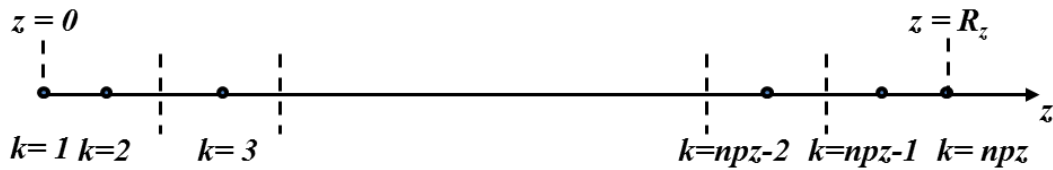
c) Para o eixo z (Figura 3.11)

$$\begin{cases} k = 1 \Rightarrow z_k = 0 \\ k = 2 \Rightarrow z_k = \Delta z / 2 \\ 3 \leq k \leq n_{pz} - 1 \Rightarrow z_k = z_{k-1} + \Delta z \\ k = n_{pz} \Rightarrow z_k = R_z \end{cases} \quad (3.163a-d)$$

onde

$$\Delta z = \frac{R_z}{npz - 2} \quad (3.164)$$

Figura 3.11 – Esquema da localização dos pontos nodais na direção de z.



### 3.3.2.2 Solução das equações discretizadas

As equações algébricas lineares, para concentração do soluto livre, Equações (3.75), (3.88), (3.100) e as demais obtidas para os outros tipos de volume de controle ilustrada na Figura 3.3, formam um sistema de equações lineares a ser resolvido. O mesmo ocorre para a concentração de soluto aprisionado (Equação 3.109) e para a temperatura (Equações 3.128, 3.142, 3.152 e demais obtidas para os outros tipos de volumes de controle).

Cada um dos sistemas de equações lineares foi resolvido usando o método iterativo Gauss-Siedel, com critérios de convergência:

$$\left| \Phi^{n+1} - \Phi^n \right| \leq 10^{-8} \quad (3.165)$$

para  $\Phi = C, S$  e  $T$ , onde  $n$  representa a  $n$ ésima iteração, em cada instante de tempo.

### 3.3.2.3 Estimativa dos parâmetros nas faces, arestas e vértices do sólido

Os valores dos parâmetros de interesse ( $C, S$  e  $T$ ) nas faces, arestas e vértices do sólido, não entram no sistema de equações a ser resolvido. Após os sistemas de equações terem sido resolvidos, em cada instante de tempo, a estimativa destes parâmetros é realizada. A seguir, apresenta-se como estes parâmetros foram estimados.

### 3.3.2.3.1 Faces de simetria do sólido

a) Para os pontos nodais em  $x = 0$  (Figura 3.12).

- Concentração de soluto livre

$$-D^C \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=e} = -D^C \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=w} \quad (3.166)$$

Discretizando os termos têm-se:

$$D_e^C \frac{(C_E - C_P)}{\delta x_e} = D_w^C \frac{(C_P - C_W)}{\delta x_w} \quad (3.167)$$

de onde obtém-se:

$$C_w = \left( 1 + \frac{D_e^C / \delta x_e}{D_w^C / \delta x_w} \right) C_P - \frac{D_e^C / \delta x_e}{D_w^C / \delta x_w} C_E \quad (3.168)$$

- Concentração do soluto aprisionado

Foi estimada a partir da Equação (3.109), como segue:

$$S_w = \left( \frac{1}{1 + \mu \Delta t} \right) S_w^o + \left( \frac{\lambda \Delta t}{1 + \mu \Delta t} \right) C_w \quad (3.169)$$

- Temperatura

É dada usando a seguinte igualdade:

$$-\hat{k} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_e = -\hat{k} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_w \quad (3.170)$$

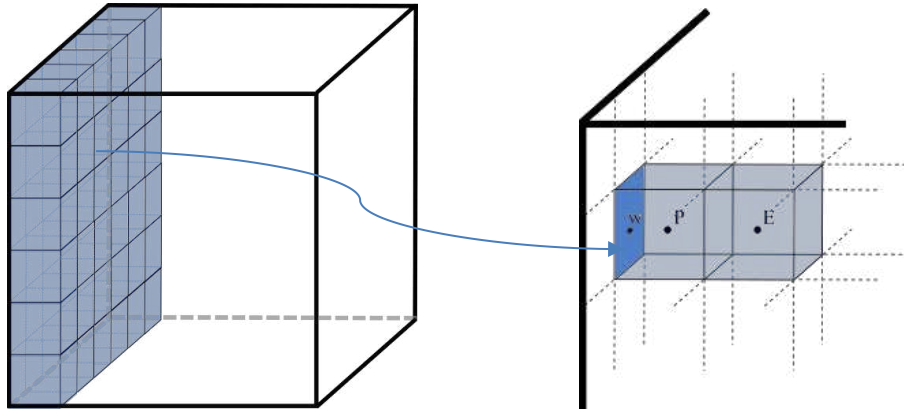
Discretizando os termos obtêm-se:

$$\hat{k}_e \left( \frac{T_E - T_P}{\delta x_e} \right) = \hat{k}_w \left( \frac{T_P - T_W}{\delta x_w} \right) \quad (3.171)$$

de onde obtém-se:

$$T_w = \left( 1 + \frac{\hat{k}_e / \delta x_e}{\hat{k}_w / \delta x_w} \right) T_P - \frac{\hat{k}_e / \delta x_e}{\hat{k}_w / \delta x_w} T_E \quad (3.172)$$

Figura 3.12 – Pontos nodais no plano  $x = 0$ .



b) Para os pontos nodais em  $y = 0$  (Figura 3.13)

- Concentração de soluto livre

É dada por:

$$-D^C \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_n = -D^C \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_s \quad (3.173)$$

Discretizando os termos têm-se:

$$D_n^C \frac{(C_N - C_P)}{\delta y_n} = D_s^C \frac{(C_P - C_s)}{\delta y_s} \quad (3.174)$$

de onde obtém-se:

$$C_s = \left( 1 + \frac{D_n^C / \delta y_n}{D_s^C / \delta y_s} \right) C_P - \frac{D_n^C / \delta y_n}{D_s^C / \delta y_s} C_N \quad (3.175)$$

- Concentração do soluto aprisionado

É obtido como segue:

$$S_s = \left( \frac{1}{1 + \mu \Delta t} \right) S_s^o + \left( \frac{\lambda \Delta t}{1 + \mu \Delta t} \right) C_s \quad (3.176)$$

- Temperatura

Considerando:

$$-\hat{k} \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_n = -\hat{k} \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_s \quad (3.177)$$

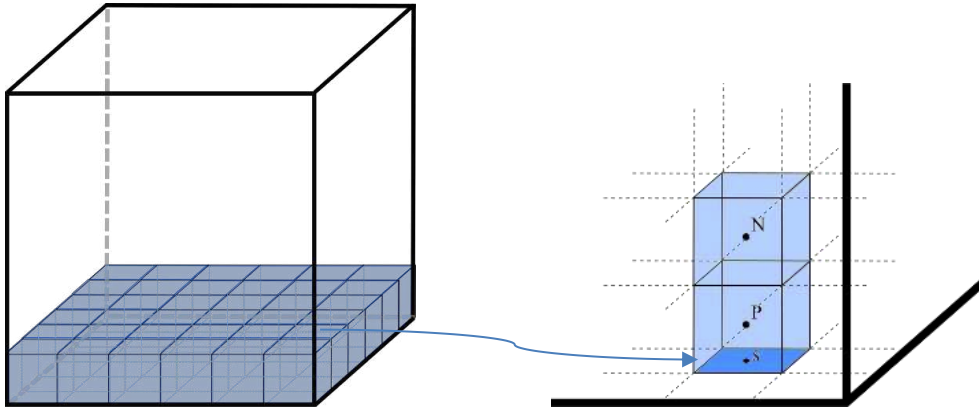
e discretizando os termos obtêm-se, como resultado:

$$\hat{k}_n \left( \frac{T_N - T_P}{\delta y_n} \right) = \hat{k}_s \left( \frac{T_P - T_s}{\delta y_s} \right) \quad (3.178)$$

de onde obtém-se:

$$T_s = \left(1 + \frac{k_n/\delta y_n}{k_s/\delta y_s}\right) T_P - \frac{\hat{k}_n/\delta y_n}{\hat{k}_s/\delta y_s} T_N \quad (3.179)$$

Figura 3.13 – Pontos nodais no plano  $y = 0$ .



c) Para os pontos nodais em que  $z = 0$  (Figura 3.14).

- Concentração de soluto livre

É obtida a partir da seguinte igualdade:

$$-D^C \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_f = -D^C \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_t \quad (3.180)$$

Discretizando os termos, pode-se escrever:

$$D_f^C \frac{(C_F - C_P)}{\delta z_f} = D_t^C \frac{(C_P - C_t)}{\delta z_t} \quad (3.181)$$

de onde obtém-se:

$$C_t = \left(1 + \frac{D_f^C/\delta z_f}{D_t^C/\delta z_t}\right) C_P - \frac{D_f^C/\delta z_f}{D_t^C/\delta z_t} C_F \quad (3.182)$$

- Concentração do soluto aprisionado

É dada por:

$$S_t = \left(\frac{1}{1 + \mu \Delta t}\right) S_t^o + \left(\frac{\lambda \Delta t}{1 + \mu \Delta t}\right) C_t \quad (3.183)$$

- Temperatura

Considerando a igualdade:

$$-\hat{k} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_f = -\hat{k} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_t \quad (3.184)$$

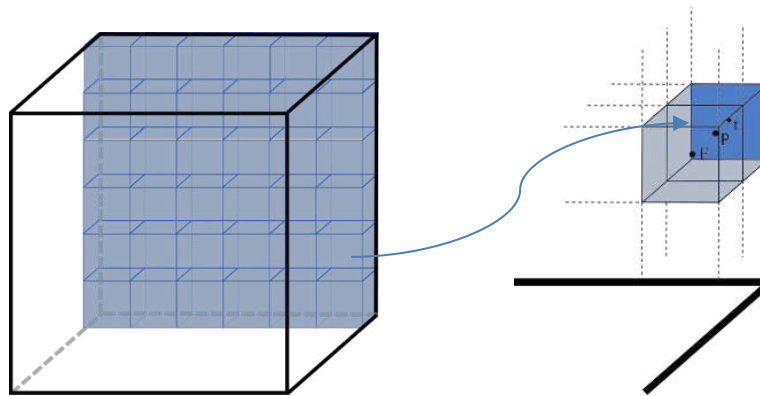
e discretizando os termos obtêm-se:

$$\hat{k}_f \left( \frac{T_F - T_P}{\delta z_f} \right) = \hat{k}_t \left( \frac{T_P - T_t}{\delta z_t} \right) \quad (3.185)$$

Assim, pode-se escrever:

$$T_t = \left( 1 + \frac{\hat{k}_f / \delta z_f}{\hat{k}_t / \delta z_t} \right) T_P - \frac{\hat{k}_f / \delta z_f}{\hat{k}_t / \delta z_t} T_F \quad (3.186)$$

Figura 3.14 – Pontos nodais no plano  $z = 0$ .



### 3.3.2.3.2 Faces da superfície do sólido

a) Para os pontos nodais em  $x = R_x$  (Figura 3.15)

- Concentração do soluto livre

É dada a partir da seguinte igualdade:

$$I_x \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_e = -D_e^C \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_e \quad (3.187)$$

Discretizando os termos obtêm-se:

$$I_x \left( \frac{C_e - C_e^0}{\Delta t} \right) = -D_e^C \left( \frac{C_e - C_P}{\delta x_e} \right) \quad (3.188)$$

Assim, pode-se escrever:

$$C_e = \frac{D_e^C / \delta x_e}{\left( \frac{l_x}{\Delta t} + \frac{D_e^C}{\delta x_e} \right)} C_P + \frac{l_x / \Delta t}{\left( \frac{l_x}{\Delta t} + \frac{D_e^C}{\delta x_e} \right)} C_e^o \quad (3.189)$$

-Concentração de soluto aprisionado

Estimado a partir da Equação (3.109) como segue:

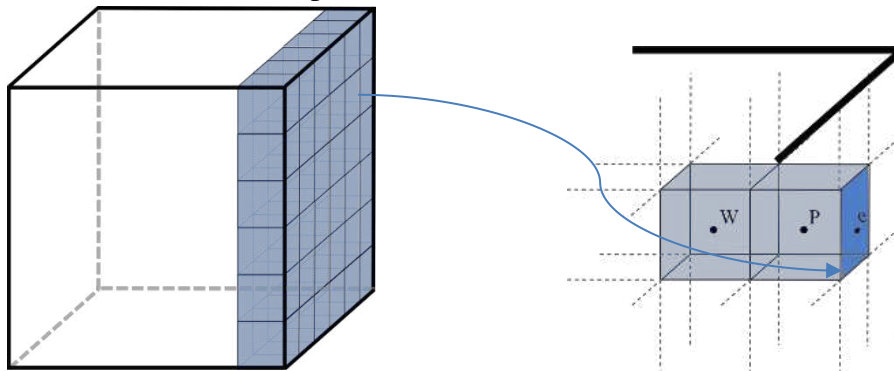
$$S_e = \left( \frac{1}{1 + \mu \Delta t} \right) S_e^o + \left( \frac{\lambda \Delta t}{1 + \mu \Delta t} \right) C_e \quad (3.190)$$

- Temperatura

É dada pela condição de equilíbrio térmico.

$$T_e = T_\infty \quad (3.191)$$

Figura 3.15 – Pontos nodais no plano  $x = R_x$ .



b) Para os pontos nodais em  $y = R_y$  (Figura 3.16)

- Concentração do soluto livre

É dada por:

$$l_y \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_n = -D_n^C \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_n \quad (3.192)$$

Discretizando os termos obtêm-se:

$$l_y \left( \frac{C_n - C_n^o}{\Delta t} \right) = -D_n^C \left( \frac{C_n - C_P}{\delta y_n} \right) \quad (3.193)$$

Assim, tem-se que:

$$C_n = \frac{D_n^C / \delta y_n}{\left( \frac{l_y}{\Delta t} + \frac{D_n^C}{\delta y_n} \right)} C_P + \frac{l_y / \Delta t}{\left( \frac{l_y}{\Delta t} + \frac{D_n^C}{\delta y_n} \right)} C_n^o \quad (3.194)$$

-Concentração de soluto aprisionado

É dada como segue:

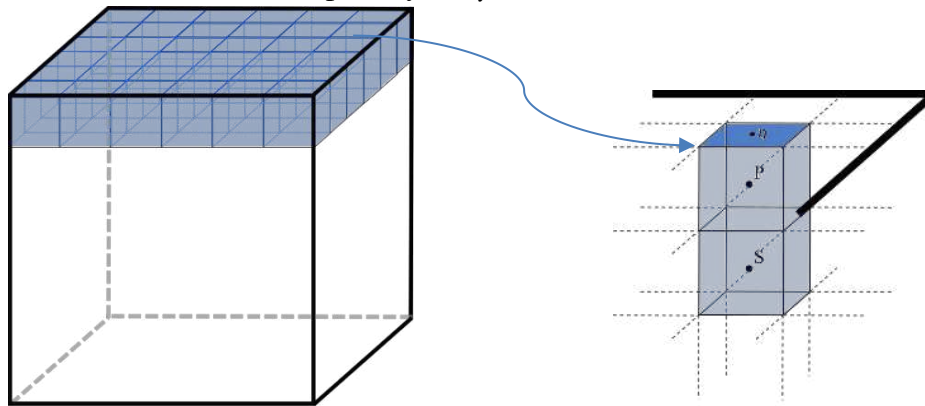
$$S_n = \left( \frac{1}{1 + \mu \Delta t} \right) S_n^o + \left( \frac{\lambda \Delta t}{1 + \mu \Delta t} \right) C_n \quad (3.195)$$

- Temperatura

É dada pela condição de equilíbrio térmico.

$$T_n = T_\infty \quad (3.196)$$

Figura 3.16 – Pontos nodais no plano  $y = R_y$ .



c) Para os pontos nodais em  $z = R_z$  (Figura 3.17)

- Concentração do soluto livre

É dada por:

$$l_z \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_f = -D^C \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_f \quad (3.197)$$

Discretizando os termos, pode-se escrever:

$$l_z \left( \frac{C_f - C_f^o}{\Delta t} \right) = -D_f^C \left( \frac{C_f - C_P}{\delta z_f} \right) \quad (3.198)$$

de onde obtém-se:



$$C_f = \frac{D_f^C / \delta z_f}{\left( \frac{l_z}{\Delta t} + \frac{D_f^C}{\delta z_f} \right)} C_P + \frac{l_z / \Delta t}{\left( \frac{l_z}{\Delta t} + \frac{D_f^C}{\delta z_f} \right)} C_f^o \quad (3.199)$$

-Concentração de soluto aprisionado

É determinada como segue:

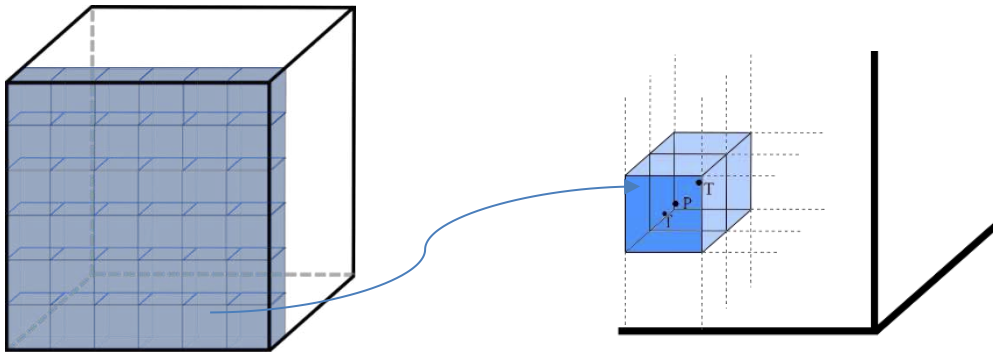
$$S_f = \left( \frac{1}{1 + \mu \Delta t} \right) S_f^o + \left( \frac{\lambda \Delta t}{1 + \mu \Delta t} \right) C_f \quad (3.200)$$

- Temperatura

É dada pela condição de equilíbrio térmico.

$$T_f = T_\infty \quad (3.201)$$

Figura 3.17 – Pontos nodais no plano  $z = R_z$ .

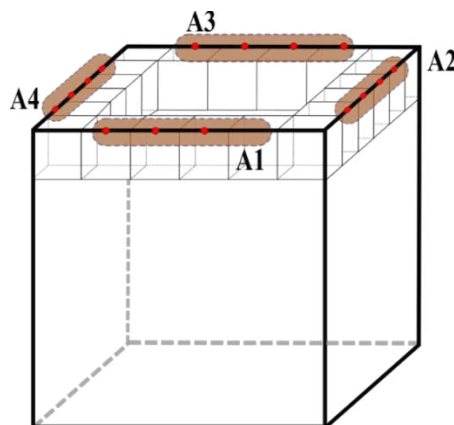


### 3.3.2.3.3 Pontos nodais nas arestas

a) Arestas superiores ( $y = R_y$ )

As arestas dos volumes de controle superiores estão ilustradas na Figura 3.18.

Figura 3.18 – Pontos nodais nas arestas superiores do sólido ( $y = R_y$ ).



Para cada uma das arestas fez-se a média aritmética entre dois valores já conhecidos dos parâmetros. Assim, para a aresta A1 (aresta superior frontal), sabendo que  $2 \leq i \leq npz-1$ , tem-se para cada uma das propriedades:

$$C_{A1}[i, npy, npz] = \left( \frac{C[i, npy - 1, npz] + C[i, npy, npz - 1]}{2} \right) \quad (3.202)$$

$$S_{A1}[i, npy, npz] = \left( \frac{S[i, npy - 1, npz] + S[i, npy, npz - 1]}{2} \right) \quad (3.203)$$

$$T_{A1}[i, npy, npz] = \left( \frac{T[i, npy - 1, npz] + T[i, npy, npz - 1]}{2} \right) \quad (3.204)$$

Para a aresta A2 (aresta superior direita), sabendo que  $2 \leq k \leq npz-1$ , similarmente, pode-se escrever:

$$C_{A2}[npz, npy, k] = \left( \frac{C[npz - 1, npy, k] + C[npz, npy - 1, k]}{2} \right) \quad (3.205)$$

$$S_{A2}[npz, npy, k] = \left( \frac{S[npz - 1, npy, k] + S[npz, npy - 1, k]}{2} \right) \quad (3.206)$$

$$T_{A2}[npz, npy, k] = \left( \frac{T[npz - 1, npy, k] + T[npz, npy - 1, k]}{2} \right) \quad (3.207)$$

Para a aresta A3 (aresta superior traseira), sabendo que  $2 \leq i \leq npz-1$ , tem-se que:

$$C_{A3}[i, npy, 1] = \left( \frac{C[i, npy - 1, 1] + C[i, npy, 2]}{2} \right) \quad (3.208)$$

$$S_{A3}[i, npy, 1] = \left( \frac{S[i, npy - 1, 1] + S[i, npy, 2]}{2} \right) \quad (3.209)$$

$$T_{A3}[i, npy, 1] = \left( \frac{T[i, npy - 1, 1] + T[i, npy, 2]}{2} \right) \quad (3.210)$$

Para a aresta A4 (aresta superior esquerda), sabendo que  $2 \leq k \leq npz-1$ , tem-se:

$$C_{A4}[1, npy, k] = \left( \frac{C[2, npy, k] + C[1, npy - 1, k]}{2} \right) \quad (3.211)$$

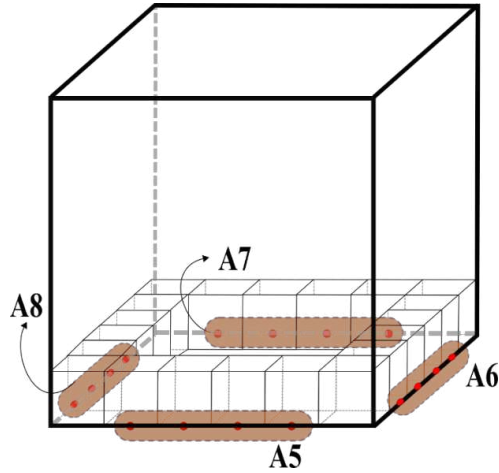
$$S_{A4}[1, npy, k] = \left( \frac{S[2, npy, k] + S[1, npy - 1, k]}{2} \right) \quad (3.212)$$

$$T_{A4}[1, npy, k] = \left( \frac{T[2, npy, k] + T[1, npy - 1, k]}{2} \right) \quad (3.213)$$

#### b) Arestas inferiores ( $y = 0$ )

As arestas dos volumes de controle inferiores estão ilustradas na Figura 3.19.

Figura 3.19 – Pontos nodais nas arestas inferiores do sólido ( $y = 0$ ).



Para cada uma das arestas fez-se a média aritmética entre dois valores já conhecidos dos parâmetros. Assim, para a aresta A5 (aresta inferior frontal), sabendo que  $2 \leq i \leq \text{np}x-1$ , tem-se:

$$C_{A5}[i,1,\text{np}z] = \left( \frac{C[i,1,\text{np}z-1] + C[i,2,\text{np}z]}{2} \right) \quad (3.214)$$

$$S_{A5}[i,1,\text{np}z] = \left( \frac{S[i,1,\text{np}z-1] + S[i,2,\text{np}z]}{2} \right) \quad (3.215)$$

$$T_{A5}[i,1,\text{np}z] = \left( \frac{T[i,1,\text{np}z-1] + T[i,2,\text{np}z]}{2} \right) \quad (3.216)$$

Para a aresta A6 (aresta inferior direita) sabendo que  $2 \leq k \leq \text{np}z-1$ , tem-se:

$$C_{A6}[\text{np}x,1,k] = \left( \frac{C[\text{np}x,2,k] + C[\text{np}x-1,1,k]}{2} \right) \quad (3.217)$$

$$S_{A6}[\text{np}x,1,k] = \left( \frac{S[\text{np}x,2,k] + S[\text{np}x-1,1,k]}{2} \right) \quad (3.218)$$

$$T_{A6}[\text{np}x,1,k] = \left( \frac{T[\text{np}x,2,k] + T[\text{np}x-1,1,k]}{2} \right) \quad (3.219)$$

Para a aresta A7 (aresta inferior traseira), sabendo que  $2 \leq i \leq \text{np}x-1$ , pode-se escrever:

$$C_{A7}[i,1,1] = \left( \frac{C[i,2,1] + C[i,1,2]}{2} \right) \quad (3.220)$$

$$S_{A7}[i,1,1] = \left( \frac{S[i,2,1] + S[i,1,2]}{2} \right) \quad (3.221)$$

$$T_{A7}[i,1,1] = \left( \frac{T[i,2,1] + T[i,1,2]}{2} \right) \quad (3.222)$$

Para a aresta A8 (aresta inferior esquerda), sabendo que  $2 \leq k \leq npz-1$ , tem-se:

$$C_{A8}[1, 1, k] = \left( \frac{C[1, 2, k] + C[2, 1, k]}{2} \right) \quad (3.223)$$

$$S_{A8}[1, 1, k] = \left( \frac{S[1, 2, k] + S[2, 1, k]}{2} \right) \quad (3.224)$$

$$T_{A8}[1, 1, k] = \left( \frac{T[1, 2, k] + T[2, 1, k]}{2} \right) \quad (3.225)$$

a) Demais arestas ( $x = 0$  e  $x = R_x$ )

Para as demais arestas A9, A10, A11 e A12, ilustrado na Figura 3.20, sabendo que  $2 \leq j \leq npy-1$ , pode-se escrever:

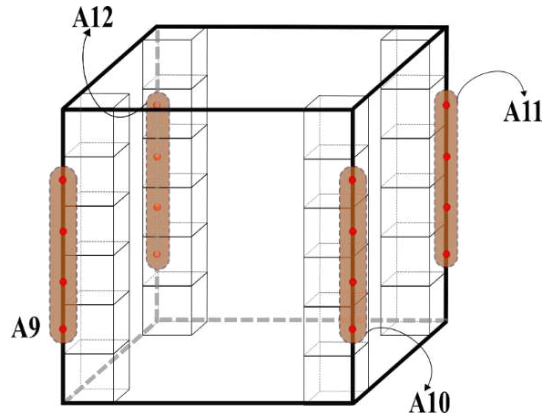
• Aresta A9

$$C_{A9}[np_x, j, np_z] = \left( \frac{C[np_x, j, np_z - 1] + C[np_x - 1, j, np_z]}{2} \right) \quad (3.226)$$

$$S_{A9}[np_x, j, np_z] = \left( \frac{S[np_x, j, np_z - 1] + S[np_x - 1, j, np_z]}{2} \right) \quad (3.227)$$

$$T_{A9}[np_x, j, np_z] = \left( \frac{T[np_x, j, np_z - 1] + T[np_x - 1, j, np_z]}{2} \right) \quad (3.228)$$

Figura 3.20 – Pontos nodais nas arestas esquerda ( $x = 0$ ) e direita ( $x = R_x$ ) do sólido



• Aresta A10

$$C_{A10}[np_x, j, 1] = \left( \frac{C[np_x - 1, j, 1] + C[np_x, j, 2]}{2} \right) \quad (3.229)$$

$$S_{A10}[np_x, j, 1] = \left( \frac{S[np_x - 1, j, 1] + S[np_x, j, 2]}{2} \right) \quad (3.230)$$

$$T_{A10}[np_x, j, 1] = \left( \frac{T[np_x - 1, j, 1] + T[np_x, j, 2]}{2} \right) \quad (3.231)$$

- Aresta A11

$$C_{A11}[1, j, 1] = \left( \frac{C[2, j, 1] + C[1, j, 2]}{2} \right) \quad (3.232)$$

$$S_{A11}[1, j, 1] = \left( \frac{S[2, j, 1] + S[1, j, 2]}{2} \right) \quad (3.233)$$

$$T_{A11}[1, j, 1] = \left( \frac{T[2, j, 1] + T[1, j, 2]}{2} \right) \quad (3.234)$$

- Aresta A12

$$C_{A12}[1, j, npz] = \left( \frac{C[1, j, npz - 1] + C[2, j, npz]}{2} \right) \quad (3.235)$$

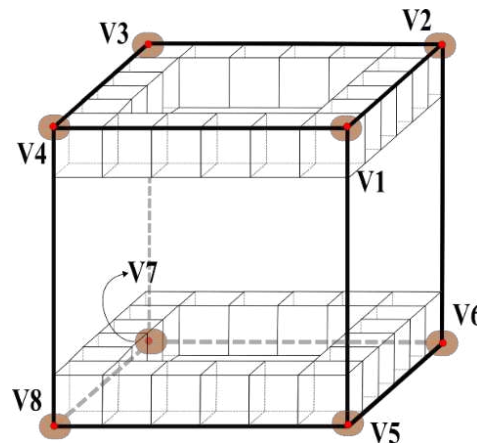
$$S_{A12}[1, j, npz] = \left( \frac{S[1, j, npz - 1] + S[2, j, npz]}{2} \right) \quad (3.236)$$

$$T_{A12}[1, j, npz] = \left( \frac{T[1, j, npz - 1] + T[2, j, npz]}{2} \right) \quad (3.237)$$

### 3.3.2.3.4 Pontos nodais nos vértices do paralelepípedo

A Figura 3.21 mostra o esquema e numeração dos pontos nodais nos vértices do sólido que foram estimados.

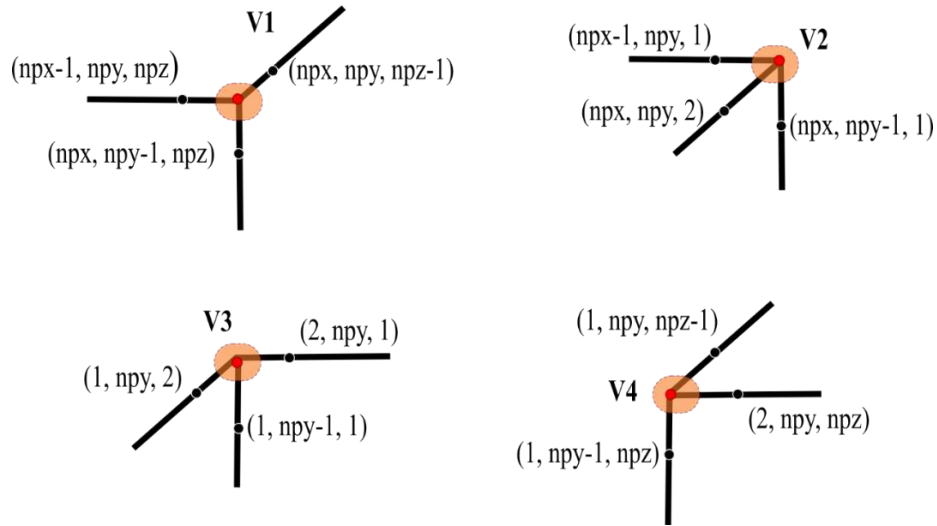
Figura 3.21 – Pontos nodais nos vértices superiores ( $y = R_y$ ) e inferiores ( $y = 0$ ) do sólido em estudo.



a) Vértices superiores ( $y = R_y$ )

Para a estimativa dos parâmetros em cada um dos vértices utilizou-se os valores de 3 pontos nodais próximos aos vértices nas diferentes direções x, y e z, com o objetivo de melhorar a precisão da estimativa, conforme ilustra a Figura 3.22.

Figura 3.22- Esquema mostrando os pontos nodais nos vértices superiores ( $y = R_y$ ).



- Vértice V1

Neste ponto, os parâmetros C, S e T foram dados por:

$$C_{V1} [npx, npy, npz] = \left( \frac{C[npx - 1, npy, npz] + C[npx, npy, npz - 1] + C[npx, npy - 1, npz]}{3} \right) \quad (3.238)$$

$$S_{V1} [npx, npy, npz] = \left( \frac{S[npx - 1, npy, npz] + S[npx, npy, npz - 1] + S[npx, npy - 1, npz]}{3} \right) \quad (3.239)$$

$$T_{V1} [npx, npy, npz] = \left( \frac{T[npx - 1, npy, npz] + T[npx, npy, npz - 1] + T[npx, npy - 1, npz]}{3} \right) \quad (3.240)$$

- Vértice V2

Os parâmetros foram determinados como segue:

$$C_{V2} [npx, npy, 1] = \left( \frac{C[npx - 1, npy, 1] + C[npx, npy - 1, 1] + C[npx, npy, 2]}{3} \right) \quad (3.241)$$

$$S_{V2} [npx, npy, 1] = \left( \frac{S[npx - 1, npy, 1] + S[npx, npy - 1, 1] + S[npx, npy, 2]}{3} \right) \quad (3.242)$$

$$T_{V2} [npx, npy, 1] = \left( \frac{T[npx - 1, npy, 1] + T[npx, npy - 1, 1] + T[npx, npy, 2]}{3} \right) \quad (3.243)$$

- Vértice V3

Os parâmetros foram estimados como segue:

$$C_{V3}[1, npy, 1] = \left( \frac{C[2, npy, 1] + C[1, npy - 1, 1] + C[1, npy, 2]}{3} \right) \quad (3.244)$$

$$S_{V3}[1, npy, 1] = \left( \frac{S[2, npy, 1] + S[1, npy - 1, 1] + S[1, npy, 2]}{3} \right) \quad (3.245)$$

$$T_{V3}[1, npy, 1] = \left( \frac{T[2, npy, 1] + T[1, npy - 1, 1] + T[1, npy, 2]}{3} \right) \quad (3.246)$$

- Vértice V4

Similarmente ao vértice V3, pode-se escrever:

$$C_{V4}[1, npy, npz] = \left( \frac{C[1, npy, npz - 1] + C[2, npy, npz] + C[1, npy - 1, npz]}{3} \right) \quad (3.247)$$

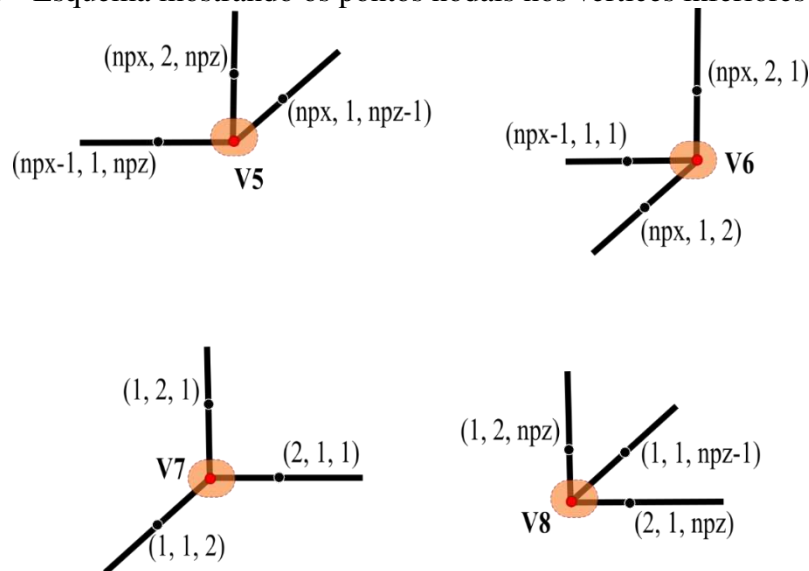
$$S_{V4}[1, npy, npz] = \left( \frac{S[1, npy, npz - 1] + S[2, npy, npz] + S[1, npy - 1, npz]}{3} \right) \quad (3.248)$$

$$T_{V4}[1, npy, npz] = \left( \frac{T[1, npy, npz - 1] + T[2, npy, npz] + T[1, npy - 1, npz]}{3} \right) \quad (3.249)$$

#### b) Vértices inferiores (y = 0)

Similarmente ao método utilizado para os vértices superiores, obteve-se as estimativas dos parâmetros utilizando 3 pontos nodais próximos aos vértices nas diferentes direções x, y e z (Figura 3.23).

Figura 3.23 - Esquema mostrando os pontos nodais nos vértices inferiores (y = 0).



Assim, pode-se escrever:

- Vértice V5

$$C_{V5} [npx, 1, npz] = \left( \frac{C[npx, 2, npz] + C[npx, 1, npz - 1] + C[npx - 1, 1, npz]}{3} \right) \quad (3.250)$$

$$S_{V5} [npx, 1, npz] = \left( \frac{S[npx, 2, npz] + S[npx, 1, npz - 1] + S[npx - 1, 1, npz]}{3} \right) \quad (3.251)$$

$$T_{V5} [npx, 1, npz] = \left( \frac{T[npx, 2, npz] + T[npx, 1, npz - 1] + T[npx - 1, 1, npz]}{3} \right) \quad (3.252)$$

- Vértice V6

$$C_{V6} [npx, 1, 1] = \left( \frac{C[npx, 2, 1] + C[npx - 1, 1, 1] + C[npx, 1, 2]}{3} \right) \quad (3.253)$$

$$S_{V6} [npx, 1, 1] = \left( \frac{S[npx, 2, 1] + S[npx - 1, 1, 1] + S[npx, 1, 2]}{3} \right) \quad (3.254)$$

$$T_{V6} [npx, 1, 1] = \left( \frac{T[npx, 2, 1] + T[npx - 1, 1, 1] + T[npx, 1, 2]}{3} \right) \quad (3.255)$$

- Vértice V7

$$C_{V7} [1, 1, 1] = \left( \frac{C[1, 2, 1] + C[2, 1, 1] + C[1, 1, 2]}{3} \right) \quad (3.256)$$

$$S_{V7} [1, 1, 1] = \left( \frac{S[1, 2, 1] + S[2, 1, 1] + S[1, 1, 2]}{3} \right) \quad (3.257)$$

$$T_{V7} [1, 1, 1] = \left( \frac{T[1, 2, 1] + T[2, 1, 1] + T[1, 1, 2]}{3} \right) \quad (3.258)$$

- Vértice V8

$$C_{V8} [1, 1, npz] = \left( \frac{C[1, 2, npz] + C[1, 1, npz - 1] + C[2, 1, npz]}{3} \right) \quad (3.259)$$

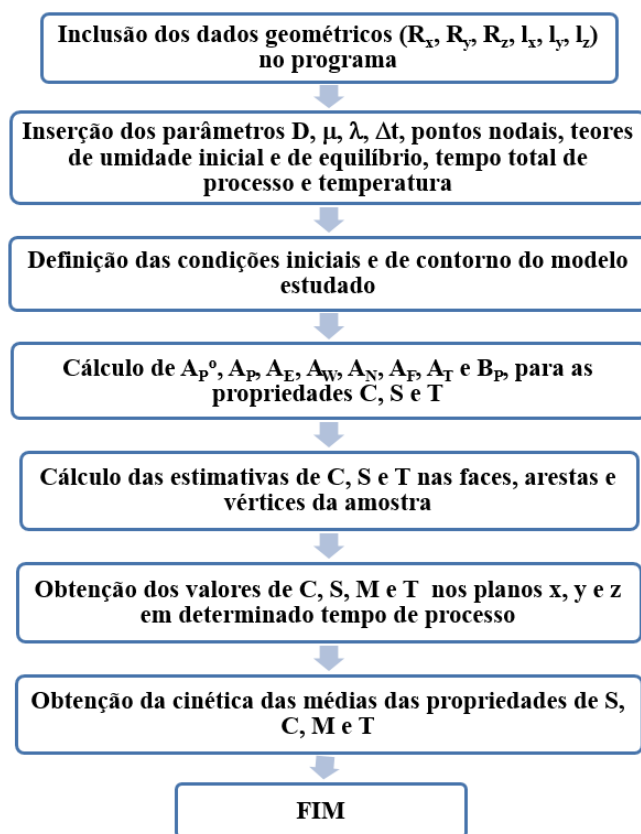
$$S_{V8} [1, 1, npz] = \left( \frac{S[1, 2, npz] + S[1, 1, npz - 1] + S[2, 1, npz]}{3} \right) \quad (3.260)$$

$$T_{V8} [1, 1, npz] = \left( \frac{T[1, 2, npz] + T[1, 1, npz - 1] + T[2, 1, npz]}{3} \right) \quad (3.261)$$

Para a obtenção dos resultados foi desenvolvido um código computacional no software Mathematica<sup>®</sup>. A Figura 3.24 ilustra um fluxograma de operação do código computacional.



Figura 3.24 – Fluxograma de operação do código para a solução numérica.



### 3.4 Simulação computacional

#### 3.4.1 Estudo do refino de malha

A realização do estudo da malha é necessária para verificar a coerência física entre as características da solução computacional com os fenômenos de transporte envolvidos nos casos estudados.

Para esta verificação definiu-se alguns casos em que se mantém todas as propriedades e condições de contorno, modificando apenas o número de volumes de controle da malha. Para o estudo da malha utilizou-se casos isotérmicos, com espessura do compósito 3 mm e  $\mu = 3,27972 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $\lambda = 2,12852 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  e  $D = 7,31787 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Considerou-se, para a análise, um tempo total de aproximadamente 56 horas. Os valores de  $\mu$ ,  $\lambda$  e  $D$  foram estimados inicialmente utilizando a metodologia proposta por Joliff et al. (2013), quando aplicada a absorção de água em materiais compósitos reforçados por fibra de sisal (Santos, 2017). A Tabela 3.1 resume todos os parâmetros físicos do compósito e água usados nas simulações de refino da malha.

Tabela 3.1 – Casos estudados para a seleção da malha numérica apropriada.

| Caso | Malha                        | $\Delta t$<br>(s) | Água          | Compósito     |              |              |              |              |              |              |
|------|------------------------------|-------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|      |                              |                   | $T_e$<br>(°C) | $T_o$<br>(°C) | $l_x$<br>(m) | $l_y$<br>(m) | $l_z$<br>(m) | $R_x$<br>(m) | $R_y$<br>(m) | $R_z$<br>(m) |
| 1    | 20×20×20<br>pontos<br>nodais | 20                | 25            | 25            | 0,126        | 0,0235       | 0,076        | 0,01         | 0,0015       | 0,01         |
| 2    | 30×30×30<br>pontos<br>nodais | 20                | 25            | 25            | 0,126        | 0,0235       | 0,076        | 0,01         | 0,0015       | 0,01         |
| 3    | 40×40×40<br>pontos<br>nodais | 20                | 25            | 25            | 0,126        | 0,0235       | 0,076        | 0,01         | 0,0015       | 0,01         |

### 3.4.2 Estudo do refino do passo de tempo

Após a obtenção da malha adequada ao estudo, realizou-se um estudo do refino do passo de tempo (Tabela 3.2) em que, similarmente, fez-se a variação no passo de tempo para a obtenção da cinética de absorção e, posteriormente, escolher o  $\Delta t$  mais coerente com os fenômenos analisados. Para o estudo do passo de tempo utilizou-se casos isotérmicos, com espessura do compósito 3 mm, malha  $20 \times 20 \times 20$  pontos nodais,  $\mu = 3,27972 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $\lambda = 2,12852 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  e  $D = 7,31787 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , considerou-se um tempo total de análise de aproximadamente 56 horas.

Tabela 3.2 – Casos estudados para a seleção do passo de tempo apropriado.

| Caso | Malha        | $\Delta t$<br>(s) | Água          | Compósito     |              |              |              |              |              |              |
|------|--------------|-------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|      |              |                   | $T_e$<br>(°C) | $T_o$<br>(°C) | $l_x$<br>(m) | $l_y$<br>(m) | $l_z$<br>(m) | $R_x$<br>(m) | $R_y$<br>(m) | $R_z$<br>(m) |
| 4    | 20×20×       | 10                | 25            | 25            | 0,126        | 0,0235       | 0,076        | 0,01         | 0,0015       | 0,01         |
| 5    | 20<br>pontos | 20                | 25            | 25            | 0,126        | 0,0235       | 0,076        | 0,01         | 0,0015       | 0,01         |
| 6    | nodais       | 40                | 25            | 25            | 0,126        | 0,0235       | 0,076        | 0,01         | 0,0015       | 0,01         |

### 3.4.3 Validação

Para a validação da modelagem matemática e solução numérica das equações governantes, realizou-se uma comparação entre os resultados numéricos obtidos nesta

pesquisa com os analíticos (modelo de Fick, tridimensional) e experimentais do teor de umidade médio, reportados por Santos (2017), para o processo de absorção de água em compósitos poliméricos reforçados por fibras de sisal.

Para a obtenção do modelo Fickiano, a partir do modelo de Langmuir, fez-se o termo  $\frac{\partial S}{\partial t}$  nulo na Equação (3.1) e, além disso, utilizou-se valores elevados da distância da amostra a parede do recipiente ( $l_x$ ,  $l_y$  e  $l_z$ ) na Equação (3.4). O objetivo foi reduzir o efeito dos parâmetros  $l_x$ ,  $l_y$  e  $l_z$  nos resultados obtidos, já que esse efeito não é considerado no modelo de Fick. Verificou-se que esta consideração permite que a concentração do soluto livre na água não mude com o tempo, sendo constante e igual a concentração de equilíbrio.

A Equação (3.262) representa a solução analítica 3D da equação de Fick para o teor de umidade médio, conforme reportado por Santos et al. (2017).

$$\frac{\bar{M}}{M_\infty} = 1 - \left( \frac{\bar{M} - M_\infty}{M_0 - M_\infty} \right) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} B_x B_y B_z e^{-(\beta_m^2 + \beta_n^2 + \beta_k^2) D \cdot t} \quad (3.262)$$

onde  $M_\infty$  é o teor de umidade de equilíbrio,  $M_0$  é o teor de umidade inicial do material e  $B_x$ ,  $B_y$  e  $B_z$  são coeficientes dados como segue:

$$B_x = \frac{2}{(\beta_m R_x)^2} \quad (3.263)$$

$$B_y = \frac{2}{(\beta_n R_y)^2} \quad (3.264)$$

$$B_z = \frac{2}{(\beta_k R_z)^2} \quad (3.265)$$

Os parâmetros  $\beta_m$ ,  $\beta_n$  e  $\beta_k$  na Equação (3.262) são autovalores calculados respeitando-se as condições de contorno de equilíbrio na superfície do sólido, como segue:

$$\cos(\beta_m R_x) = 0 \quad (3.266)$$

$$\cos(\beta_n R_y) = 0 \quad (3.267)$$

$$\cos(\beta_k R_z) = 0 \quad (3.268)$$

A Tabela 3.3 mostra os dados utilizados na simulação para validação com o modelo Fickiano. Utilizou-se um caso isotérmico, com  $\mu = \lambda = 0$ ,  $D = 3,04 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  e  $M_\infty = 0,1468193 \text{ kg/kg}$ , como reportados por Santos (2017).

Tabela 3.3 – Parâmetros usados na simulação para o caso 3D.

| Caso | Malha                            | $\Delta t$<br>(s) | Água          | Compósito     |                          |              |              |              |
|------|----------------------------------|-------------------|---------------|---------------|--------------------------|--------------|--------------|--------------|
|      |                                  |                   | $T_e$<br>(°C) | $T_o$<br>(°C) | $l_x = l_y = l_z$<br>(m) | $R_x$<br>(m) | $R_y$<br>(m) | $R_z$<br>(m) |
| 7    | 20 × 20 × 20<br>pontos<br>nodais | 20                | 25            | 25            | 50                       | 0,01         | 0,0015       | 0,01         |

### 3.4.4 Casos avaliados

#### 3.4.4.1 Teórico e não isotérmico

Para análise da influência da temperatura e a forma que ocorre sua distribuição e cinética no estudo em questão, fez-se a simulação do caso citado na Tabela 3.4 (caso 8) utilizando as propriedades termofísicas do compósito estudado experimentalmente, com valores arbitrários para  $D$  ( $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ),  $\mu$  ( $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) e  $\lambda$  ( $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ), em uma malha  $20 \times 20 \times 20$  pontos nodais e  $\Delta t = 20 \text{ s}$ . Os valores de  $\hat{C}_P$ ,  $\rho$  e  $\hat{k}$  foram calculados a partir da utilização da regra das misturas para estimar as propriedades físicas do material compósito a partir dos valores individuais da fibra e do polímero (poliéster) (Callister Jr., 2007).

Tabela 3.4 – Parâmetros usados na simulação para análise do transporte de calor.

| Caso | Água          | Compósito     |                    |              |                    |           |                         |                                |                      |
|------|---------------|---------------|--------------------|--------------|--------------------|-----------|-------------------------|--------------------------------|----------------------|
|      | $T_o$<br>(°C) | $T_e$<br>(°C) | $l_x = l_z$<br>(m) | $l_y$<br>(m) | $R_x = R_z$<br>(m) | $R_y$ (m) | $\hat{C}_P$<br>(J/kg.K) | $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | $\hat{k}$<br>(W/m.K) |
| 8    | 25            | 50            | 0,1                | 0,01         | 0,01               | 0,0015    | 615,39                  | 1310                           | 0,1391               |

#### 3.4.4.2 Teórico e isotérmico

##### 3.4.4.2.1 Casos arbitrários

Os casos arbitrários planejados na Tabela 3.5 foram realizados para estudar as cinéticas de absorção de água, bem como as distribuições do teor de umidade no interior

do compósito ao longo do processo e a influências das propriedades geométricas e físicas do compósito nos fenômenos de transporte estudados. Trata-se de uma abordagem inédita sendo uma grande contribuição desta pesquisa. Utilizando as seguintes propriedades termofísicas arbitrárias:  $\hat{C}_P = 1708 \text{ J/kg.K}$ ,  $\hat{k} = 0,03 \text{ W/m.K}$  e  $\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$ .

Tabela 3.5 – Parâmetros usados na simulação dos casos arbitrários.

| Caso | Água          |               | Compósito    |              |              |              |              |              |                                    |  |                                  |
|------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------------------------|--|----------------------------------|
|      | $T_e$<br>(°C) | $T_o$<br>(°C) | $l_x$<br>(m) | $l_z$<br>(m) | $l_y$<br>(m) | $R_x$<br>(m) | $R_z$<br>(m) | $R_y$<br>(m) | $\mu$<br>( $10^{-6}$<br>$s^{-1}$ ) | $\lambda$<br>( $10^{-6}$<br>$s^{-1}$ ) | $D$<br>( $10^{-12}$<br>$m^2/s$ ) |
| 9    | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 10   | 25            | 25            | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 11   | 25            | 25            | 0,1          | 1            | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 12   | 25            | 25            | 0,01         | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 13   | 25            | 25            | 1            | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 14   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,001        | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 15   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 16   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,001        | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 17   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,1          | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 18   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,001        | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 19   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,1          | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 20   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,00015      | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 21   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,015        | 1                                  | 1                                      | 1                                |
| 22   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 3                                  | 1                                      | 1                                |
| 23   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 5                                  | 1                                      | 1                                |
| 24   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 3                                      | 1                                |
| 25   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 5                                      | 1                                |
| 26   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 3                                |
| 27   | 25            | 25            | 0,1          | 0,1          | 0,01         | 0,01         | 0,01         | 0,0015       | 1                                  | 1                                      | 5                                |

### 3.4.4.3 Casos experimentais

Para a aplicação da solução numérica e computacional proposta, utilizou-se os resultados experimentais reportados por Santos (2017), relacionados ao estudo de absorção de água em compósitos poliméricos reforçados por fibras de sisal.

A partir destes dados far-se-á um comparativo com os resultados numéricos de absorção de água para validação da metodologia utilizada e determinação dos coeficientes de transporte de massa. Logo, faz-se necessário o detalhamento de algumas etapas do desenvolvimento experimental realizado por Santos (2017).

#### 3.4.4.3.1 Preparação do compósito

De acordo com Santos (2017), os compósitos, com espessuras de 3 e 6 mm, utilizados para o ensaio de absorção foram preparados usando a técnica de moldagem por compressão. Utilizou-se resina de poliéster insaturada (Resapol 10-316), tipo ortoftálica e fibras de sisal. As fibras foram cortadas em comprimento de 35 mm, dispostas aleatoriamente e pressionadas com o auxílio de uma espátula para garantir a impregnação. Utilizou-se um catalisador (MEK) para acelerar o processo de cura.

Posteriormente, o molde foi fechado, colocado em uma prensa e mantido sob carga de 8 toneladas à temperatura de 80 °C durante 3 horas para atingir a cura da resina. Após este período, foi efetuada a desmoldagem deixando o compósito resfriar a temperatura ambiente para em seguida ser cortado nas dimensões dos corpos de prova. A Figura 3.25 ilustra as placas do compósito e os corpos de prova já preparados.

Figura 3.25 - Placa do compósito no molde (a) e corpos de prova já cortados para a realização dos ensaios de sorção (b).



Fonte: adaptado de Santos (2017).

### 3.4.4.3.2 Ensaios de sorção de água

Para a realização dos ensaios de sorção, as arestas das amostras cortadas foram recobertas por resina para evitar o contato direto da água com as fibras curtas e, conseqüentemente, a sorção por capilaridade. Posteriormente, os corpos de prova foram colocados em estufa a 105 °C por 24 horas. Imediatamente depois de secas foram pesadas e, em seguida, imersas em água destilada em temperatura previamente estabelecida. Em tempos pré-determinados as amostras eram retiradas da água, secadas rapidamente com papel toalha e pesadas em balança com precisão de  $\pm 0,1$  mg.

Os experimentos de sorção de água foram realizados utilizando placas aquecedoras com temperatura controlada obedecendo ao seguinte procedimento: foram preparados 3 banhos (conforme Figura 3.26) nas diferentes temperaturas de análise (25 °C, 50 °C e 70 °C). Em cada banho, foram disponibilizadas 5 amostras com o objetivo de aferir o ganho de peso devido a umidade em função do tempo e realizar a média de peso das amostras.

Figura 3.26 - Amostra no interior do banho térmico durante ensaio de sorção de água.



Fonte: Santos (2017).

### 3.4.4.3.3 Estimativa inicial dos parâmetros $D$ , $\mu$ e $\lambda$

Para a simulação computacional do processo de absorção de água usando o modelo de Langmuir proposto, é necessário estimar inicialmente os valores de  $D$ ,  $\lambda$  e  $\mu$  que sejam coerentes com as condições experimentais. Assim, inicialmente utilizou-se os valores do teor de umidade médio obtidos experimentalmente por Santos (2017), para busca dos valores destes parâmetros. A Tabela 3.6 mostra as características dos casos experimentais utilizados nesta estimativa, em que a espessura do compósito é  $2 R_y$ .

Tabela 3.6 – Características gerais dos casos experimentais.

| Caso | T <sub>e</sub><br>(°C) | l <sub>x</sub><br>(m) | l <sub>z</sub><br>(m) | l <sub>y</sub><br>(m) | R <sub>x</sub><br>(m) | R <sub>z</sub><br>(m) | R <sub>y</sub><br>(m) | M <sub>∞</sub><br>(%) |
|------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 28   | 25                     | 0,126                 | 0,076                 | 0,0235                | 0,01                  | 0,01                  | 0,0015                | 14,68193              |
| 29   | 50                     | 0,126                 | 0,076                 | 0,0235                | 0,01                  | 0,01                  | 0,0015                | 14,96764              |
| 30   | 70                     | 0,126                 | 0,076                 | 0,0235                | 0,01                  | 0,01                  | 0,0015                | 15,02215              |
| 31   | 25                     | 0,126                 | 0,076                 | 0,0235                | 0,01                  | 0,01                  | 0,003                 | 10,94050              |
| 32   | 50                     | 0,126                 | 0,076                 | 0,0235                | 0,01                  | 0,01                  | 0,003                 | 10,96764              |
| 33   | 70                     | 0,126                 | 0,076                 | 0,0235                | 0,01                  | 0,01                  | 0,003                 | 11,40912              |

Partindo da Equação (3.58), para  $\kappa = \pi^2 D^C / (2R_y)^2$  e satisfazendo  $2\mu, 2\lambda \ll \kappa$  tem-se a seguinte solução válida para a absorção de umidade (Joliff et al., 2013):

$$\bar{M} = M_\infty \left\{ \frac{\mu}{\lambda + \mu} e^{-\lambda t} \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\kappa(2n+1)^2 t}}{(2n+1)^2} \right] + \frac{\mu}{\lambda + \mu} (e^{-\mu t} - e^{-\lambda t}) + (1 - e^{-\mu t}) \right\} \quad (3.269)$$

Para longos tempos, em que  $\kappa t \gg 1$ , a Equação (3.269) reduz-se a:

$$\bar{M} = M_\infty - M_\infty \frac{\lambda}{\lambda + \mu} e^{-\mu t} \quad (3.270)$$

Assim, pode-se escrever a Equação (3.270), como segue:

$$\bar{M} = M_\infty + A e^{-Bt} \quad (3.271)$$

Com os valores obtidos do teor de umidade médio no tempo ( $\bar{M}$ ), reportados por Santos (2017), fez-se uma regressão não-linear, utilizando o software *Statistica*<sup>®</sup> – 7.0 e o método de estimativa Hooke-Jeeves e Quasi-Newton, com critério de convergência  $9,9 \times 10^{-5}$ , para obter os valores de A e B. Assim, desde que:

$$A = -M_\infty \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \quad (3.272)$$

$$B = \mu \quad (3.273)$$

obtém-se os parâmetros de transporte de massa  $\mu$  e  $\lambda$ . Segundo Joliff et al. (2013), para tempos pequenos ( $t \leq 0,7 / \kappa$ ) tem-se que:

$$\bar{M} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \left( \frac{\mu}{\lambda + \mu} M_\infty \right) \sqrt{\kappa t} \quad (3.274)$$



ou

$$\frac{\bar{M}}{\sqrt{t}} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \left( \frac{\mu}{\lambda + \mu} M_{\infty} \right) \sqrt{\kappa} \quad (3.275)$$

Assim, substituindo  $\kappa = \pi^2 D / (2R_y)^2$  na Equação (3.275) obtém-se:

$$\frac{\bar{M}}{\sqrt{t}} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \left( \frac{\mu}{\lambda + \mu} M_{\infty} \right) \sqrt{\frac{\pi^2 D}{(2R_y)^2}} \quad (3.276)$$

Fazendo a derivada da Equação (3.276) com relação ao tempo e, sabendo que, para tempos iniciais, o comportamento é aproximadamente linear, pode-se escrever:

$$\frac{d\bar{M}}{d\sqrt{t}} = \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \left( \frac{\mu}{\lambda + \mu} M_{\infty} \right) \frac{\pi}{2R_y} \sqrt{D} \quad (3.277)$$

de onde obtém-se:

$$D = \left( \frac{(2R_y)^2}{4M_{\infty}} \right)^2 \left( \frac{\lambda + \mu}{\mu} \right)^2 \pi \left( \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (3.278)$$

onde  $\lambda$  é a probabilidade da molécula livre se tornar aprisionada,  $\mu$  é a probabilidade da molécula aprisionada se tornar livre,  $R_y$  equivale à metade da espessura da amostra;  $M_1$  e  $M_2$  são valores do teor de umidade médio obtidos experimentalmente por Santos (2017), nos tempos  $t_1$  e  $t_2$ , respectivamente, e  $M_{\infty}$  é o teor de umidade de equilíbrio, também obtido em Santos (2017) para cada caso.

Para que os valores de  $D$ ,  $\mu$  e  $\lambda$  estejam de acordo com a metodologia proposta por Joliff et al. (2013) e com os dados experimentais reportados por Santos (2017), estes devem satisfazer as seguintes condições pré-estabelecidas:

$$\begin{cases} 2\lambda \leq \kappa \\ 2\mu \leq \kappa \end{cases} \quad (3.279a-b)$$

$$t \leq \frac{0,7}{\kappa} \quad (\text{Tempos pequenos}) \quad (3.280)$$

$$t \gg \frac{1}{\kappa} \quad (\text{Tempos grandes}) \quad (3.281)$$

#### 3.4.4.3.4 Estimativa real dos parâmetros D, $\mu$ e $\lambda$

Os parâmetros D,  $\mu$  e  $\lambda$  obtidos pelo método de Joliff et al. (2013) é apenas uma estimativa para se iniciar as simulações e comparar os dados preditos com os experimentais.

Então, a partir dos dados experimentais do teor de umidade ao longo do tempo, reportados por Santos (2017), realizou-se estatisticamente um ajuste dos parâmetros a partir de uma distribuição uniforme de pontos ao longo do processo.

Assim, a Equação (3.282) foi utilizada para a obtenção de  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $K_1$  e  $K_2$  em que utilizou-se no software Statistica<sup>®</sup>, o método de estimação Hooke-Jeeves pattern moves, critério de convergência  $9,9 \times 10^{-4}$ , número de iteração máxima 1000 e valores iniciais 0,0001, para todos os parâmetros.

$$\bar{M}^* = \frac{M - M_\infty}{M_0 - M_\infty} = A_1 \exp(-K_1 \times t) + A_2 \exp(-K_2 \times t) \quad (3.282)$$

A partir daí, procedeu-se a estimativa real de D,  $\mu$  e  $\lambda$ , comparando o erro quadrático entre os dados preditos e experimentais do teor de umidade médio, e variando-se estes parâmetros até se atingir um erro mínimo, conforme Equação (3.283).

$$ERQM = \sum_{i=1}^n [\bar{M}_{\text{estimado}} - \bar{M}_{\text{experimental}}]^2 \quad (3.283)$$

em que n é o número de pontos experimentais.

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Estudo da malha e do passo de tempo

Para esta análise, utilizou-se um compósito com dimensões  $R_x = 0,01$  m,  $R_y = 0,0015$  m e  $R_z = 0,01$  m, e os seguintes parâmetros:  $D = 7,31787 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s,  $\lambda = 2,12852 \times 10^{-6}$  s<sup>-1</sup> e  $\mu = 3,27972 \times 10^{-6}$  s<sup>-1</sup>. Esses parâmetros foram obtidos aplicando a metodologia de Joliff et al. (2013) aos dados reportados por Santos (2017) para  $T = 25$  °C e espessura do compósito de 3 mm. As Figuras 4.1 – 4.3 ilustram o comportamento transiente da concentração de soluto livre média ( $\bar{C}$ ), concentração de soluto aprisionado média ( $\bar{S}$ ) e a cinética do teor de umidade médio ( $\bar{M}$ ), respectivamente, para um tempo total de 56 horas e diferentes tipos de malha.

Analisando as Figuras 4.1 – 4.3, observa-se que, para as três malhas utilizadas na predição da absorção de água, não se tem variação significativa dos parâmetros analisados com o maior refinamento da malha. Assim, levando em conta que, quanto maior o refinamento da malha, maior o tempo computacional para se atingir a conclusão da simulação, escolheu-se a malha de menor número de pontos nodais ( $20 \times 20 \times 20$  pontos nodais), sem perda de informação do comportamento dos parâmetros de processo.

Figura 4.1 – Comportamento transiente da concentração de soluto livre média para diferentes malhas.

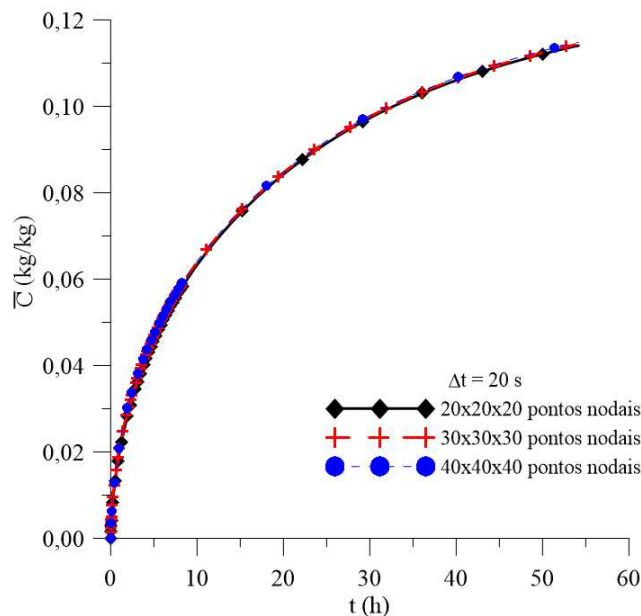


Figura 4.2 – Comportamento transiente da concentração de soluto aprisionado média para diferentes malhas.

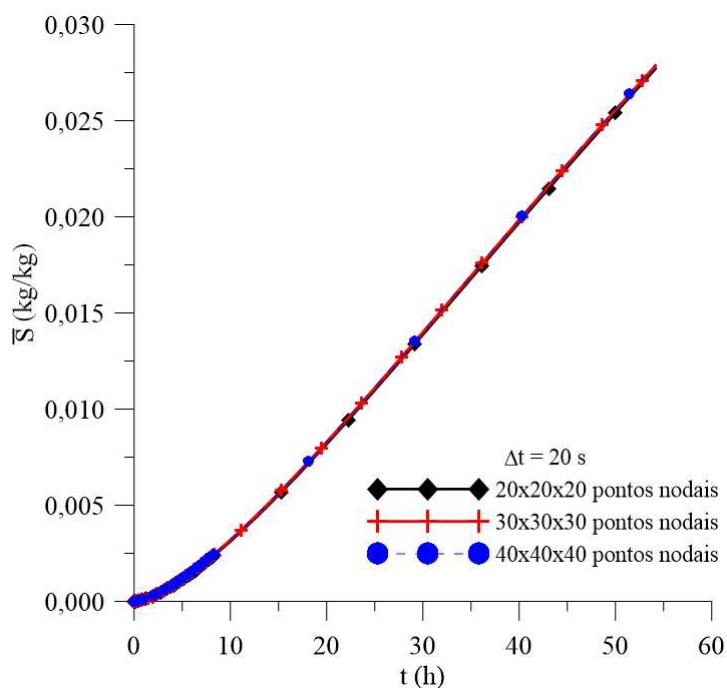
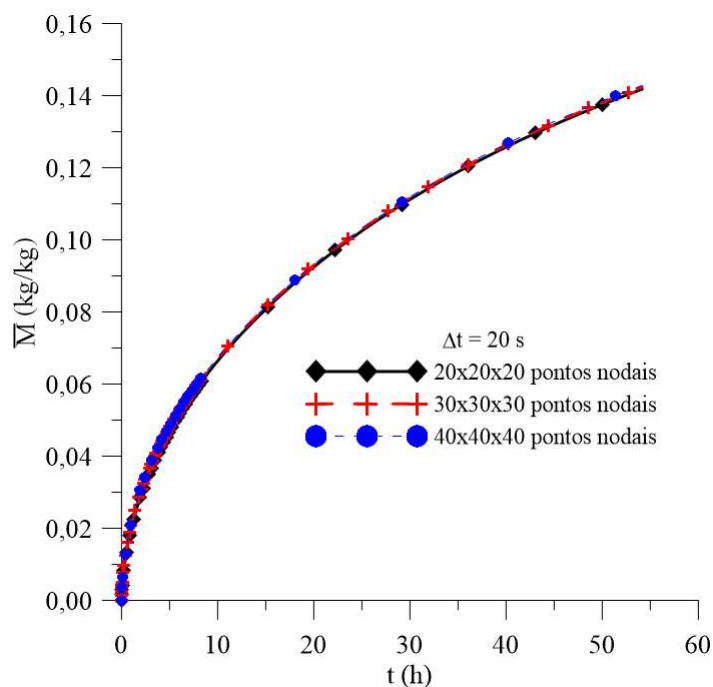


Figura 4.3 – Comportamento transiente do teor de umidade médio para diferentes malhas.



Após a seleção da malha numérica ( $20 \times 20 \times 20$  pontos nodais), realizou-se o estudo do refino do passo de tempo, onde utilizou-se diferentes passos de tempo ( $\Delta t = 10$  s,  $20$  s e  $40$  s). As Figuras 4.4 – 4.6 ilustram o comportamento transiente da concentração de soluto livre média ( $\bar{C}$ ), concentração de soluto aprisionado média ( $\bar{S}$ ) e cinética do

teor de umidade médio ( $\bar{M}$ ) para um tempo total de análise de 56 horas e diferentes passos de tempo.

Figura 4.4 – Comportamento transiente da concentração de soluto livre média para diferentes passos de tempo.

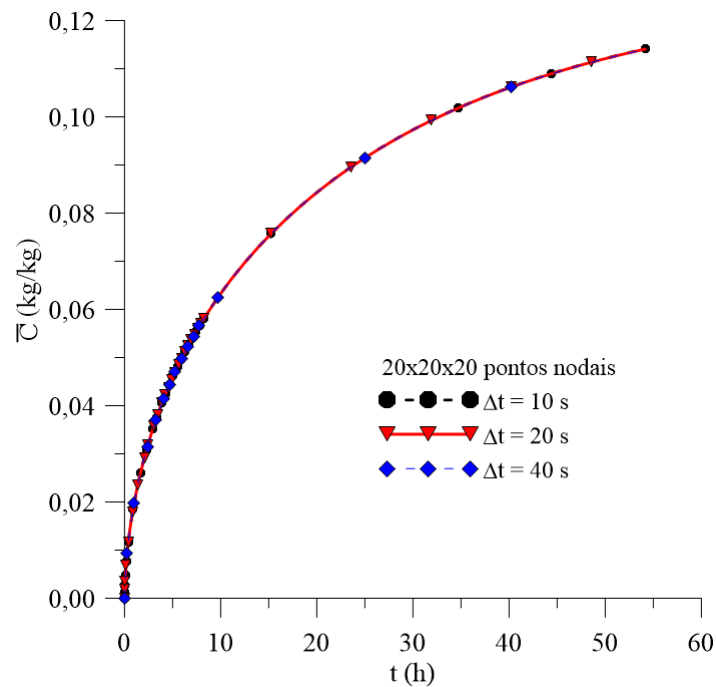


Figura 4.5 – Comportamento transiente da concentração de soluto aprisionado média para diferentes passos de tempo.

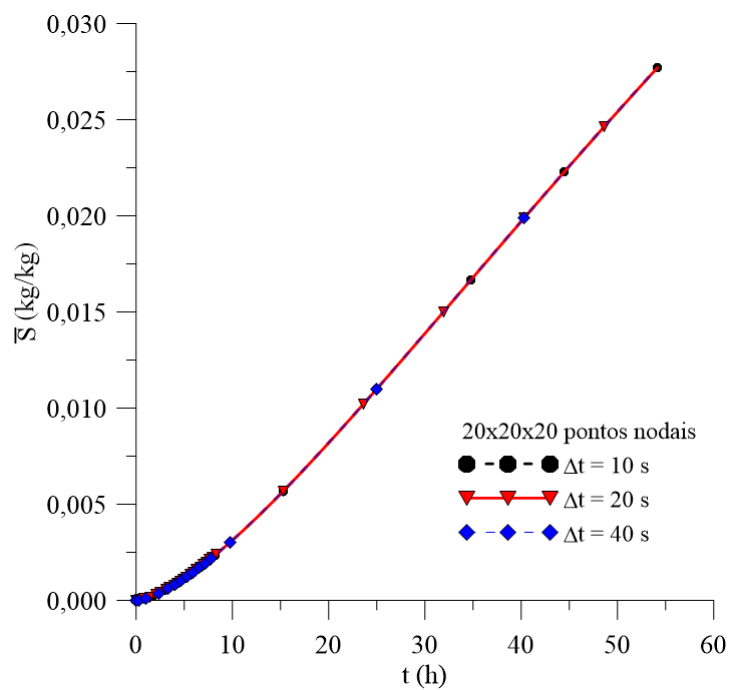
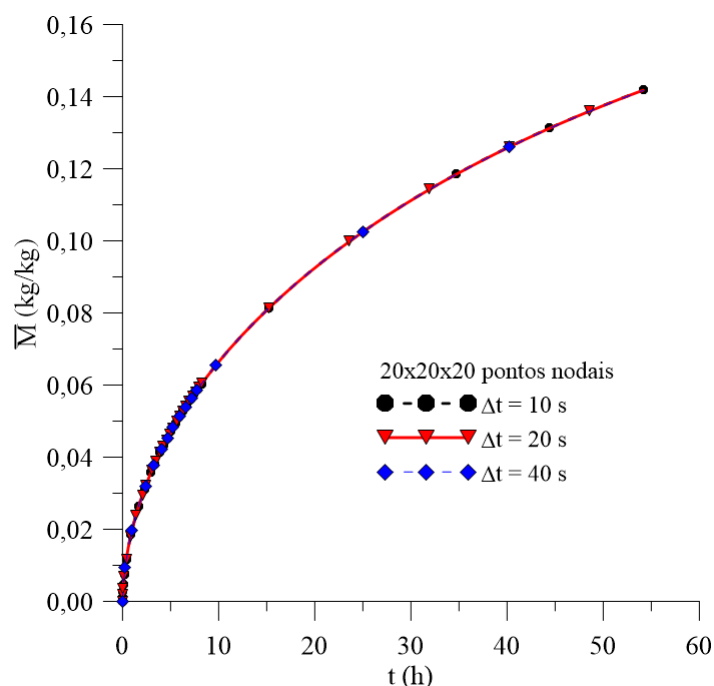


Figura 4.6 – Comportamento transiente do teor de umidade médio para diferentes passos de tempo.



Após análise destas figuras, verifica-se que, para as variações de  $\Delta t$  analisadas, os parâmetros de processo que caracterizam o modelo de Langmuir têm comportamento similar, sem variações significativas. Assim, similarmente ao procedimento de estudo da malha, escolheu-se para os casos gerais estudados  $\Delta t = 20$  s, com o objetivo de otimizar o tempo computacional, sem perda de informações do fenômeno físico.

Assim sendo, a partir de agora todos os resultados apresentados foram obtidos com uma malha numérica com  $20 \times 20 \times 20$  pontos nodais e  $\Delta t = 20$  s.

## 4.2 Validação

### 4.2.1 Aplicação do modelo de Langmuir como modelo de Fick

Nesta análise, utilizou-se um compósito polimérico reforçado por fibra de sisal com dimensões  $R_x = 0,01$  m,  $R_y = 0,0015$  m e  $R_z = 0,01$  m. Na simulação considerou-se  $D = 3,04 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s,  $\lambda = 0$ ,  $\mu = 0$ ,  $M_\infty = 0,1468193$  kg/kg e  $T = 25$  °C.

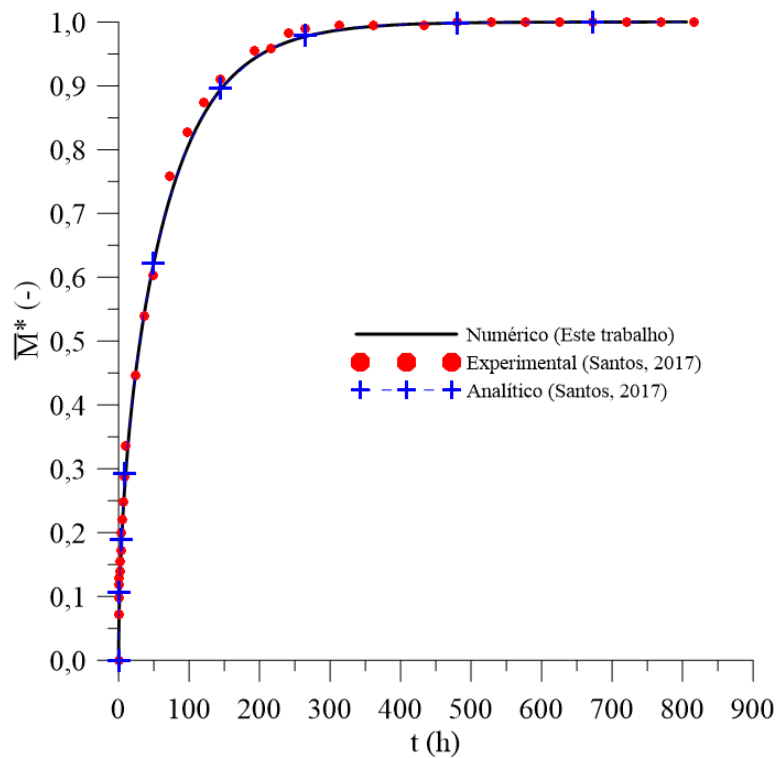
A Figura 4.7 ilustra a comparação entre os resultados do teor de umidade médio obtidos com a solução numérica, a partir da aproximação do modelo de Langmuir ao modelo de Fick, e dados experimentais e analíticos (modelo de Fick) reportados por Santos (2017), para o processo de absorção de umidade por um compósito polimérico

reforçado por fibras vegetais. Nesta comparação,  $\bar{M}^*$  é o valor adimensional do teor de umidade médio calculado de acordo com a Equação (4.1).

$$\bar{M}^* = 1 - \frac{\bar{M} - M_\infty}{M_0 - M_\infty} \quad (4.1)$$

onde que  $M_\infty$  é o teor de umidade de equilíbrio e  $M_0$  é o teor de umidade inicial da amostra.

Figura 4.7 – Comparação entre os teores de umidade médio adimensional preditos pelas soluções numérica e analítica e os dados experimentais em função do tempo de processo.



Após a análise da Figura 4.7, verifica-se uma excelente concordância entre os dados preditos pela solução numérica, com aqueles analíticos e experimentais, reportados por Santos (2017), o que mostra que o modelo matemático apresenta uma descrição adequada do processo de difusão no interior do material. Então, o modelo de Fick é um caso particular do modelo de Langmuir de difusão. Vale salientar que os resultados numéricos dependem fortemente das condições de contorno, propriedades termofísicas e geometria considerada.

Nesta comparação considerou-se condição de equilíbrio na superfície do compósito. Isto significa que o teor de umidade na superfície do material se iguala ao teor de umidade de equilíbrio instantaneamente.

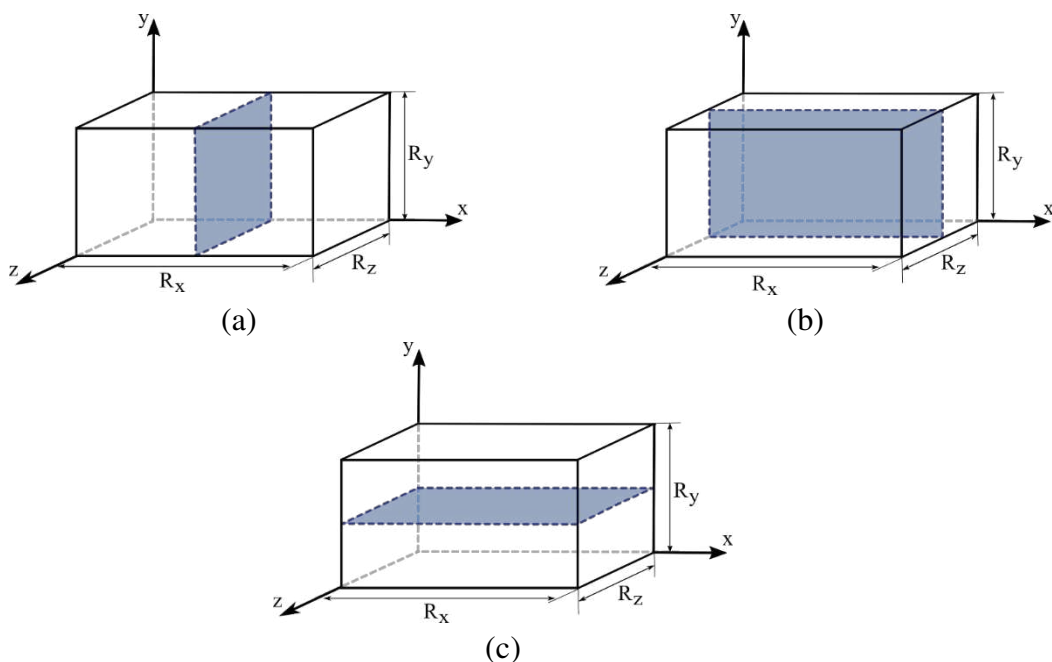
### 4.3 Aplicação a casos arbitrários

A absorção de água é facilitada quando as moléculas do polímero apresentam grupamentos capazes de formar pontes de hidrogênio. As fibras vegetais são ricas em celulose, hemicelulose e lignina que possui grupos hidroxil, isto é, possuem grande afinidade com a água. A absorção de água pela resina, por sua vez, pode ser considerada praticamente nula, uma vez que a mesma apresenta um caráter hidrofóbico considerável (Sanchez et al., 2010). A adição das fibras vegetais à resina gera um aumento nos níveis de absorção, assim, um importante parâmetro a ser analisado é o quanto de água está sendo absorvida pelo material ao longo do tempo, principalmente sob o efeito de altas temperaturas.

Para a análise das distribuições mássicas de água livre (C), aprisionada (S) e temperatura (T) no interior, do compósito, plotou-se os resultados desses parâmetros em diferentes planos e tempos de processo ( $x = R_x/2$ ,  $y = R_y/2$  e  $z = R_z/2$ ;  $t_1 \cong 6$  horas,  $t_2 \cong 54$  horas,  $t_3 \cong 211$  horas e  $t_4 \cong 417$  horas).

A Figura 4.8 ilustra esquematicamente as regiões no plano Cartesiano, onde serão analisadas as distribuições dos parâmetros de interesse.

Figura 4.8 – Planos Cartesianos usados para análise das concentrações de soluto livre e aprisionado, e temperatura no interior do compósito. a)  $x = R_x/2$ ; b)  $y = R_y/2$  e c)  $z = R_z/2$ .





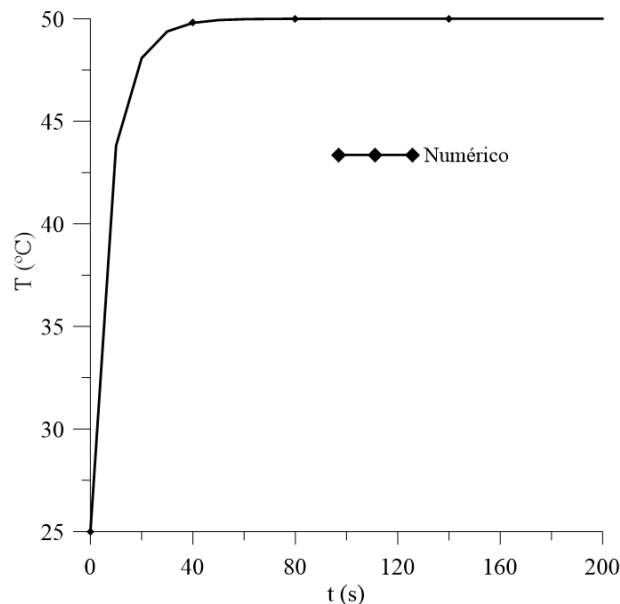
### 4.3.1 Caso arbitrário não isotérmico (Caso 8)

Para análise e solução do modelo de absorção de Langmuir e influência da temperatura no caso estudado utilizou-se um compósito com espessura de 3 mm (Caso 8, da Tabela 3. 4).

Para as simulações relacionadas a transferência de calor utilizou-se os seguintes parâmetros termofísicos:  $\rho = 1310 \text{ kg/m}^3$ ,  $\hat{K} = 0,1391 \text{ W/m.K}$ ,  $\hat{C}_p = 615,395 \text{ J/kg.K}$ . Neste caso, para obter os resultados numéricos foi utilizada a regra das misturas para estimar as propriedades físicas do material compósito a partir dos valores individuais da fibra e do polímero (poliéster) (Callister Jr., 2007).

A Figura 4.9 mostra o comportamento da temperatura média do compósito ao longo do processo de absorção de água.

Figura 4.9 – Temperatura média do compósito em função do tempo de processo (Caso 8).

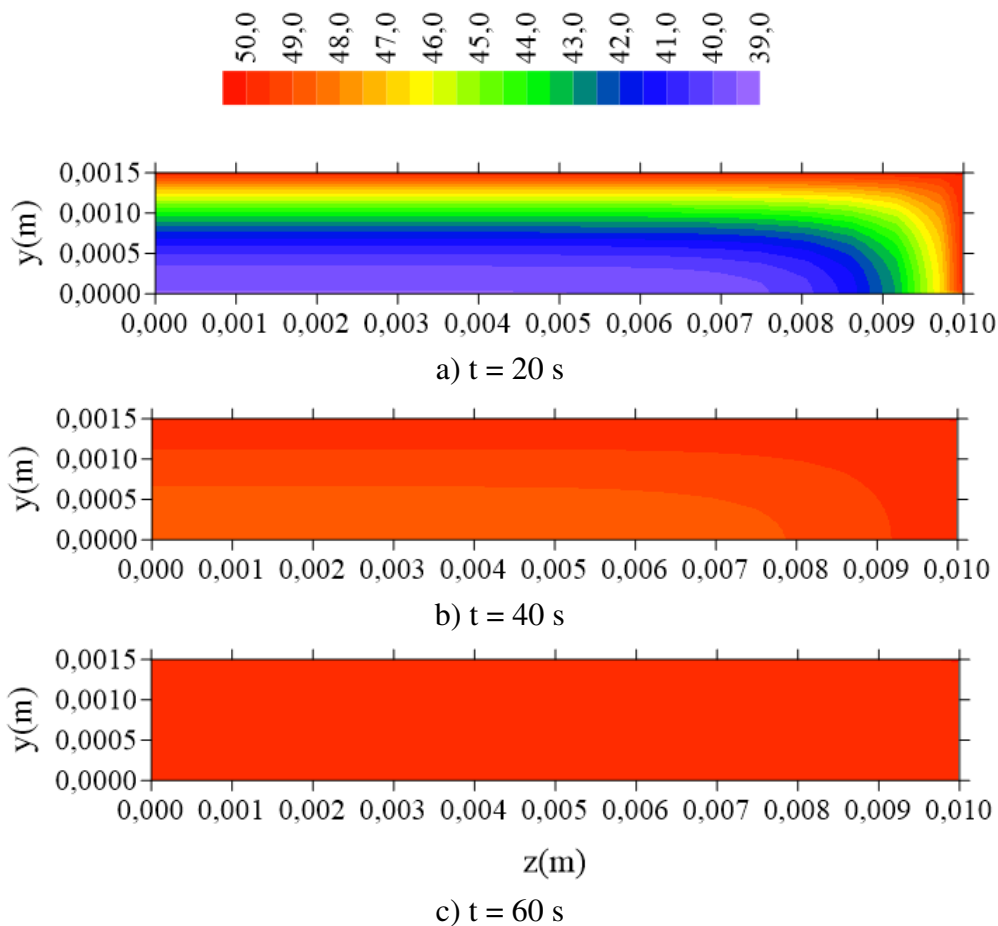


Após análise da figura, verifica-se que a temperatura de equilíbrio ( $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) é atingida ainda nos tempos iniciais de processo, o que demonstra que o processo de absorção de umidade ocorre, quase que por completo, isotermicamente. Tanto a temperatura no interior do compósito quanto a temperatura da água de imersão influenciam diretamente o processo de absorção de umidade. O que se espera é que, quanto maior a temperatura da água de imersão, maiores serão as taxas de absorção de umidade e, com isto, o coeficiente de difusão. Isto pode ser melhor compreendido na

Tabela 4.3 que trata da estimativa do coeficiente de difusão, em que comprova-se que o coeficiente de difusão de massa pode variar com a temperatura do banho e com a espessura da amostra imersa em água.

As Figuras 4.10 e 4.11 mostram a distribuição da temperatura ( $T$ ) nos planos  $x = R_x/2$  e  $z = R_z/2$ , respectivamente para diferentes tempos de processo ( $t_1 = 20$  s,  $t_2 = 40$  s e  $t_3 = 60$  s) para o caso 8. Observa-se que as distribuições deste parâmetro, em todos os planos, ocorrem de forma similar, além disso, observa-se que, após 20 s já ocorre praticamente a homogeneidade da temperatura no compósito.

Figura 4.10 – Distribuição da temperatura no interior do compósito (plano  $x = R_x/2$ ) para diferentes tempos de processo (Caso 8).



A Figura 4.12 mostra a distribuição da temperatura no interior do compósito ( $y = R_y/2$ ) em diferentes tempos para o caso 8. Verifica-se um comportamento simétrico deste parâmetro, nas direções  $x$  e  $z$ , já que as dimensões da amostra nessas direções são iguais ( $R_x = R_z = 0,01$  m). Confirma-se que, após 20 segundos de processo, já se atinge a

temperatura de equilíbrio, ratificando a baixa influência da temperatura no fenômeno de absorção de umidade.

Figura 4.11 – Distribuição da temperatura no interior do compósito (plano  $z = R_z/2$ ) para diferentes tempos de processo (Caso 8).

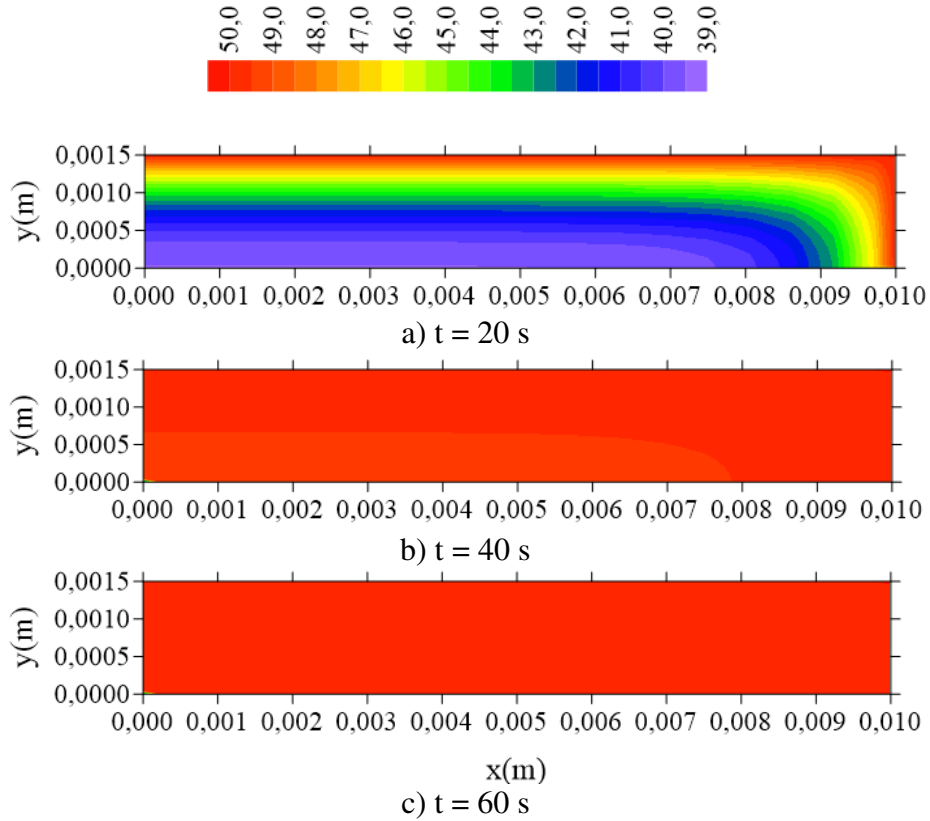
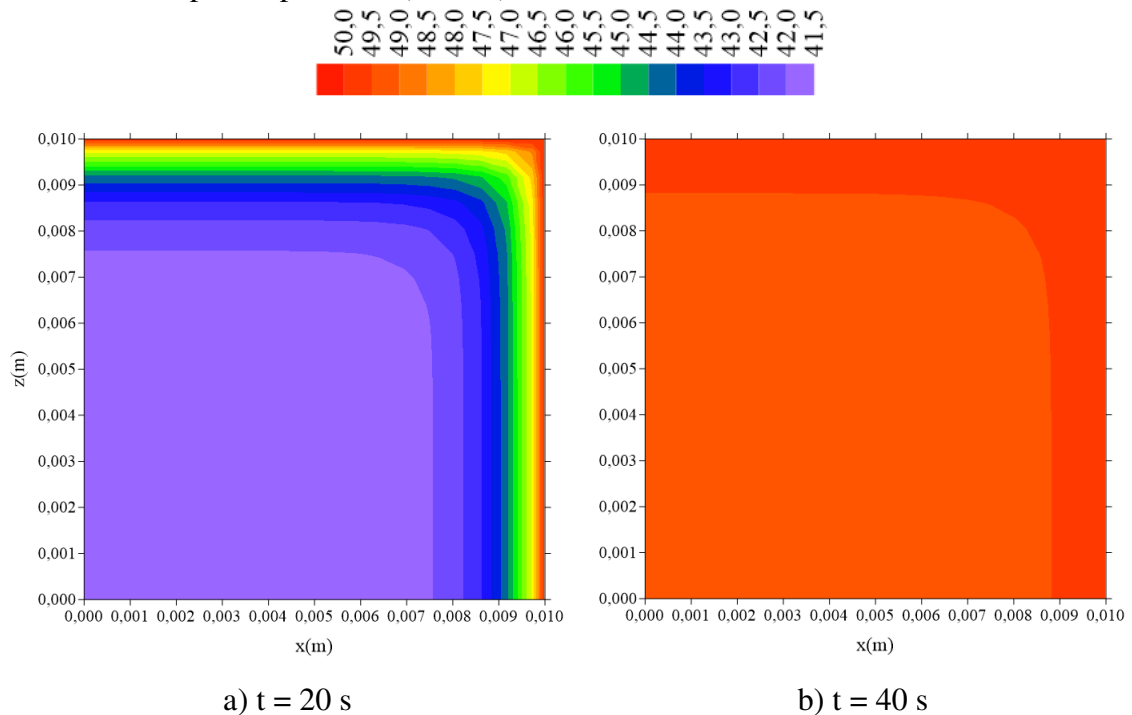


Figura 4.12 – Distribuição da temperatura no interior do compósito (plano  $y = R_y/2$ ) para diferentes tempos de processo (Caso 8).



### 4.3.2 Casos arbitrários isotérmicos

#### 4.3.2.1 Influência dos parâmetros geométricos

Para esta análise utilizou-se nas simulações os seguintes parâmetros:  $D = 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\lambda = 1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  e  $\mu = 1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

##### 4.3.2.1.1 Dimensões do compósito ( $R_x$ , $R_y$ e $R_z$ )

###### a) Efeito da dimensão $R_x$

As Figuras 4.13 – 4.15 ilustram as cinéticas de concentração de soluto livre média ( $\bar{C}$ ), concentração de soluto aprisionado média ( $\bar{S}$ ) e teor de umidade médio ( $\bar{M}$ ) para diferentes dimensões  $R_x$ , respectivamente, mantidos constantes todos os demais parâmetros (Casos 9, 16 e 17).

Figura 4.13 – Cinéticas de concentração de soluto livre média para diferentes dimensões  $R_x$  (Casos 9, 16 e 17).

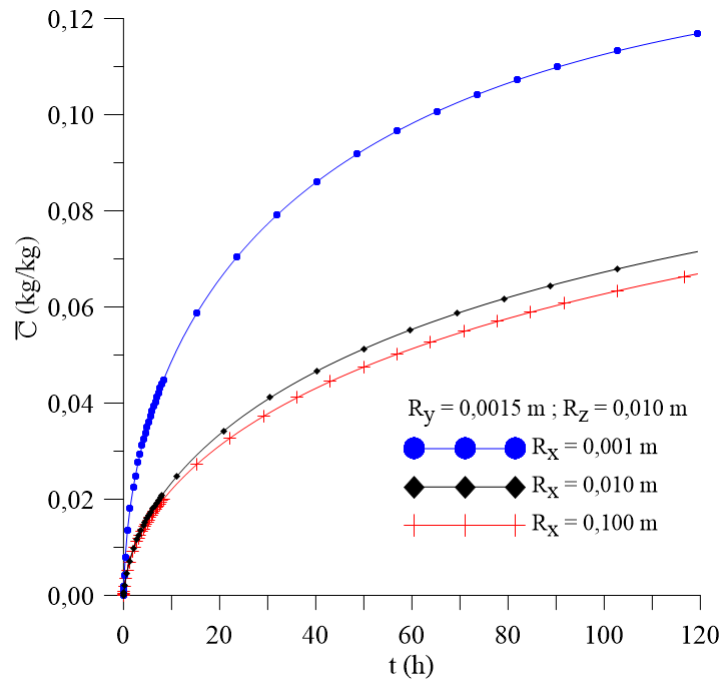


Figura 4.14 – Cinéticas de concentração de soluto aprisionado média para diferentes dimensões  $R_x$  (Casos 9, 16 e 17).

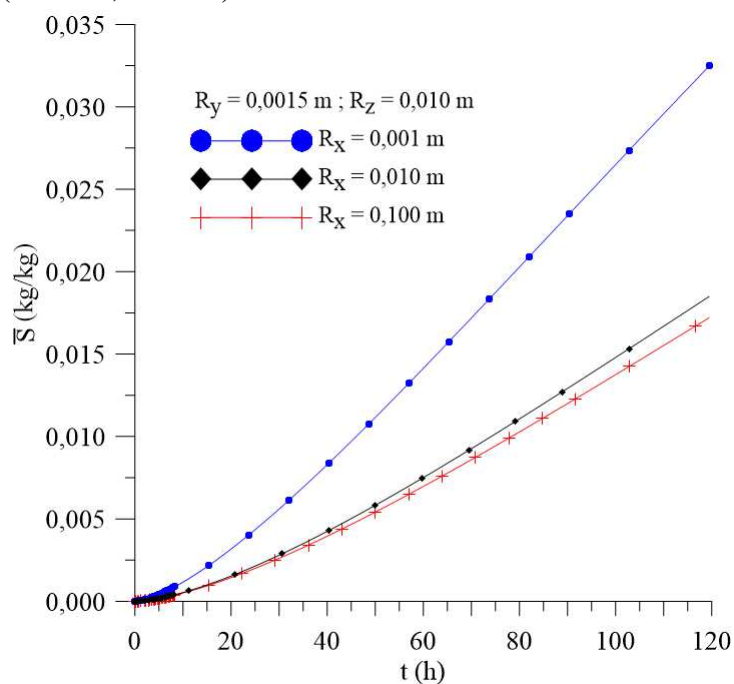
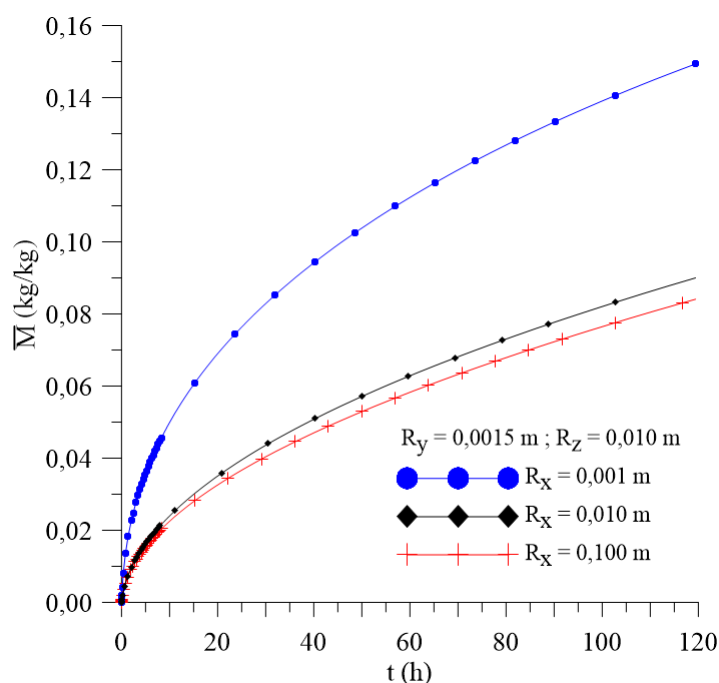


Figura 4.15 – Cinéticas do teor de umidade médio para diferentes dimensões  $R_x$  (Casos 9, 16 e 17).



O tempo total para o compósito com menor dimensão  $R_x$  atingir a umidade final de 0,1496764 kg/kg foi 120 horas. Observa-se que a variação da dimensão  $R_x$  influencia diretamente a absorção de umidade de que o caso com menor dimensão  $R_x$  (caso 16) é o que produz maior efeito na cinética de absorção de umidade. Verifica-se que, quanto

maior o parâmetro  $R_x$  mais lenta a taxa de absorção de umidade. Além disso, para os casos 9 e 17, nos tempos iniciais, ocorre um comportamento similar para as concentrações de soluto livre e aprisionado.

As Figuras 4.16 – 4.18 ilustram a distribuição da concentração de soluto livre para o caso 16 ( $R_x = 0,001$  m), em diferentes planos. O caso analisado foi o que mostrou ter maior efeito na cinética de absorção de umidade em relação aos demais casos utilizados na análise da influência da dimensão  $R_x$ .

Figura 4.16 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $x = R_x/2$  para dois tempos de processo (Caso 16).

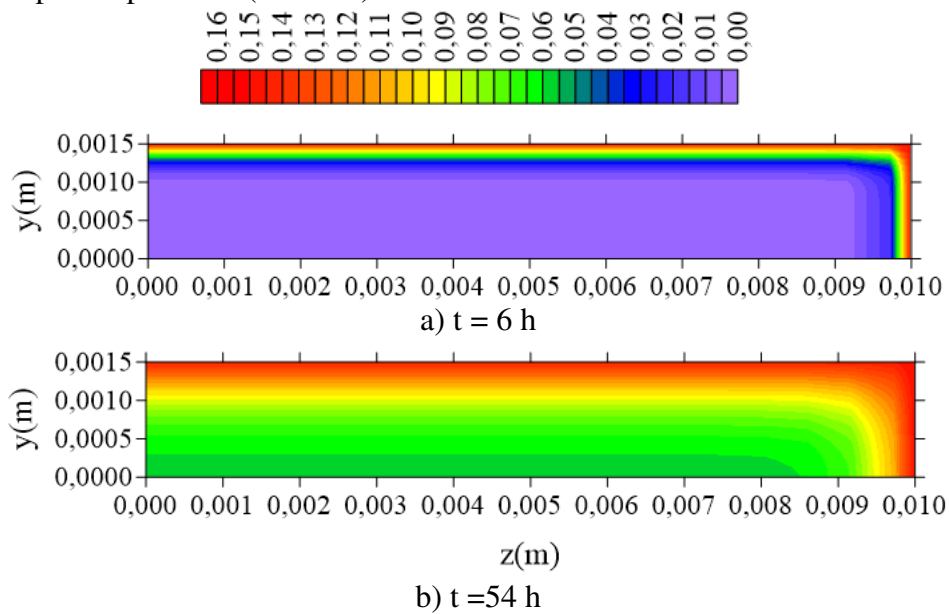


Figura 4.17 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $z = R_z/2$  para dois tempos de processo (Caso 16).

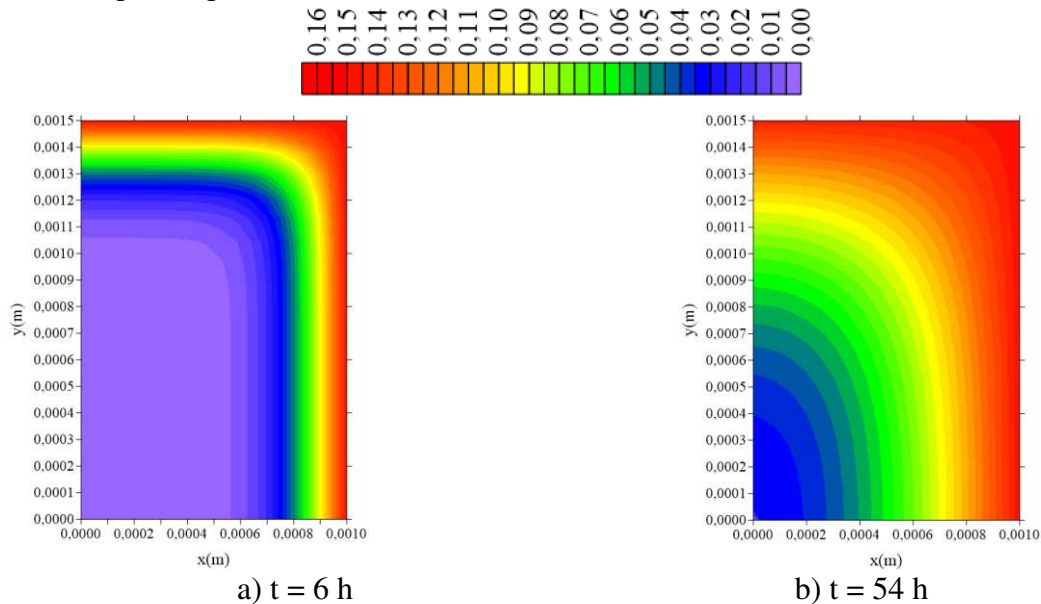
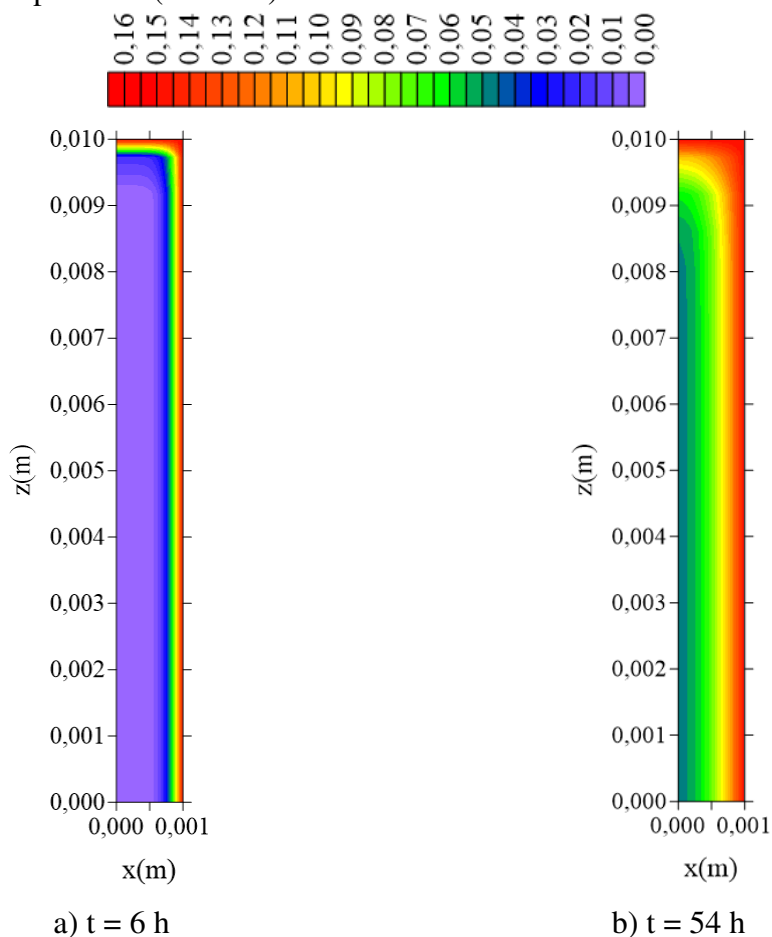


Figura 4.18 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $y = R_y/2$  para dois tempos de processo (Caso 16).



Após análise destas figuras, observa-se que ocorre um aumento da concentração de soluto livre da superfície para o centro da amostra, e que esse crescimento ocorre de forma assimétrica nos diferentes planos, o que demonstra que as diferentes dimensões do compósito modificam o comportamento de absorção de umidade do mesmo. Analisando a concentração de soluto aprisionado para o caso 16 (Figura 4.19 – 4.21), verifica-se que as variações na concentração de soluto aprisionado ocorrem mais lentamente do que na concentração de soluto livre, apresentando maiores valores na superfície do compósito. Isto ocorre, provavelmente, devido a maior área para movimentação de soluto livre em relação a área para o soluto ficar aprisionado, ou seja, área de adsorção dentro do compósito.

Figura 4.19 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $x = R_x/2$  para dois tempos de processo (Caso 16).

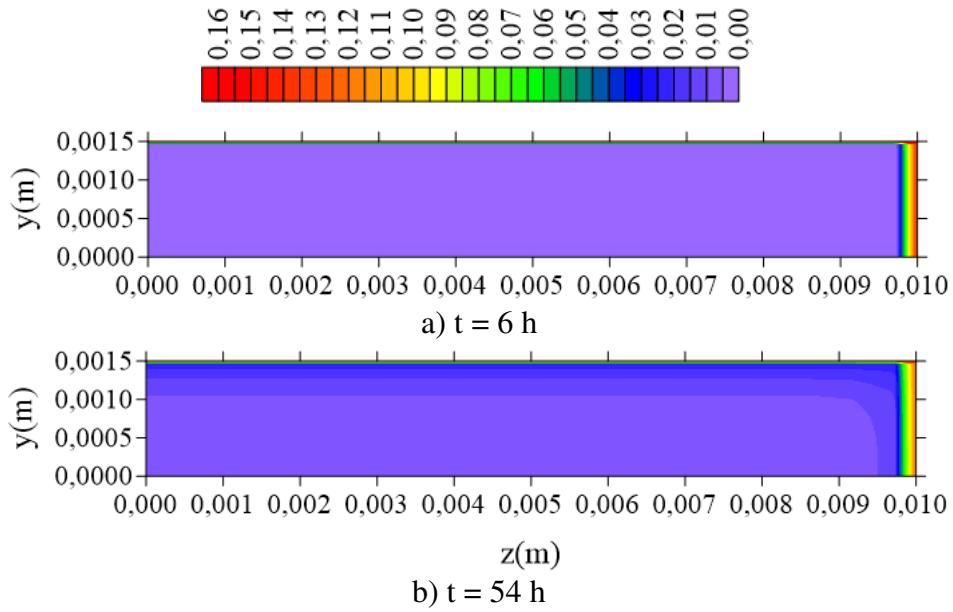


Figura 4.20 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $z = R_z/2$  para dois tempos de processo (Caso 16).

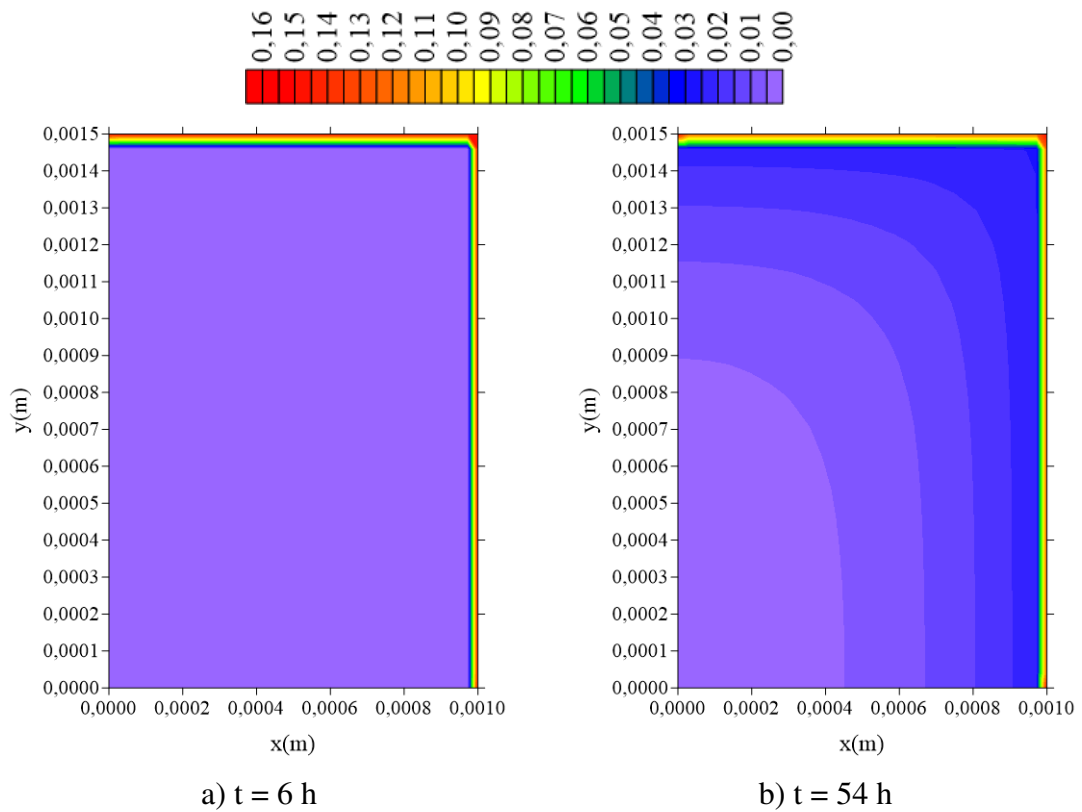
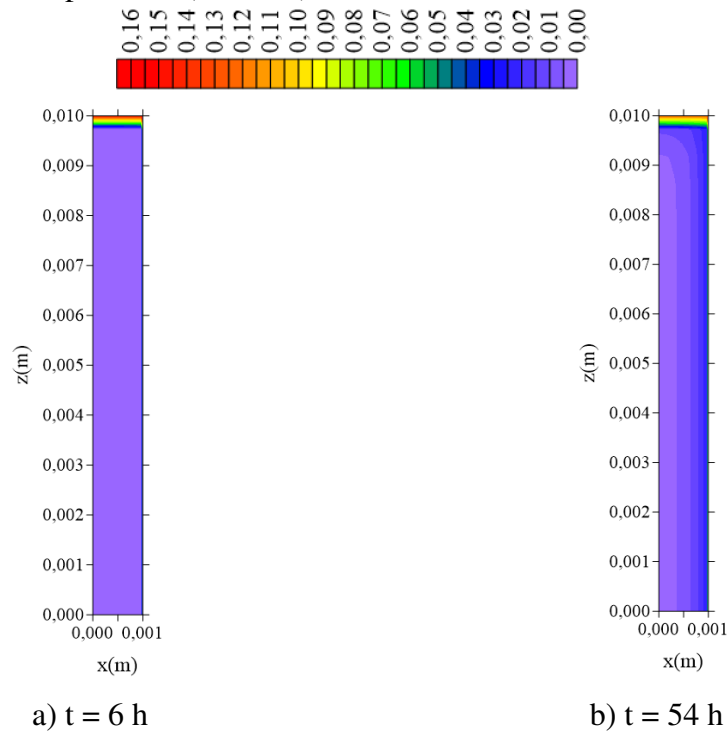




Figura 4.21 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado ( $S$ ) no plano  $y = R_y/2$  para dois tempos de processo (Caso 16).



b) Efeito da dimensão  $R_y$

As Figuras 4.22 – 4.24 ilustram a concentração de soluto livre média ( $\bar{C}$ ), soluto aprisionado ( $\bar{S}$ ) e a cinética de absorção de umidade média ( $\bar{M}$ ) para diferentes dimensões  $R_y$  do compósito.

Figura 4.22 – Cinéticas de concentração de soluto livre média para diferentes dimensões de  $R_y$  (Casos 9, 20 e 21).

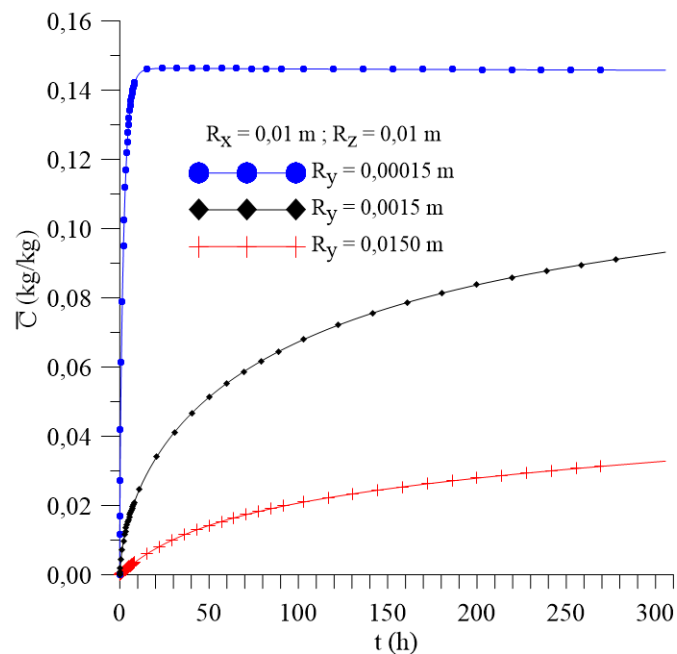


Figura 4.23 – Cinéticas de concentração de soluto aprisionado média para diferentes dimensões  $R_y$  (Casos 9, 20 e 21).

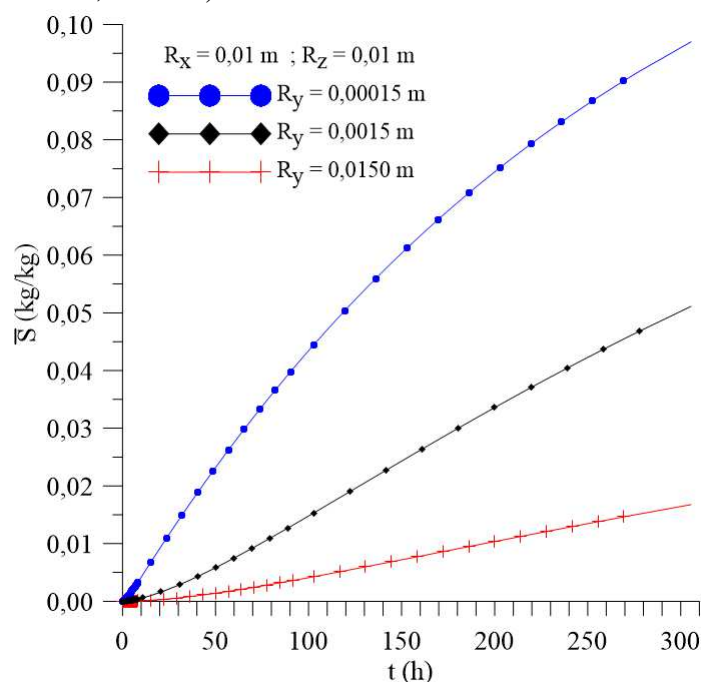
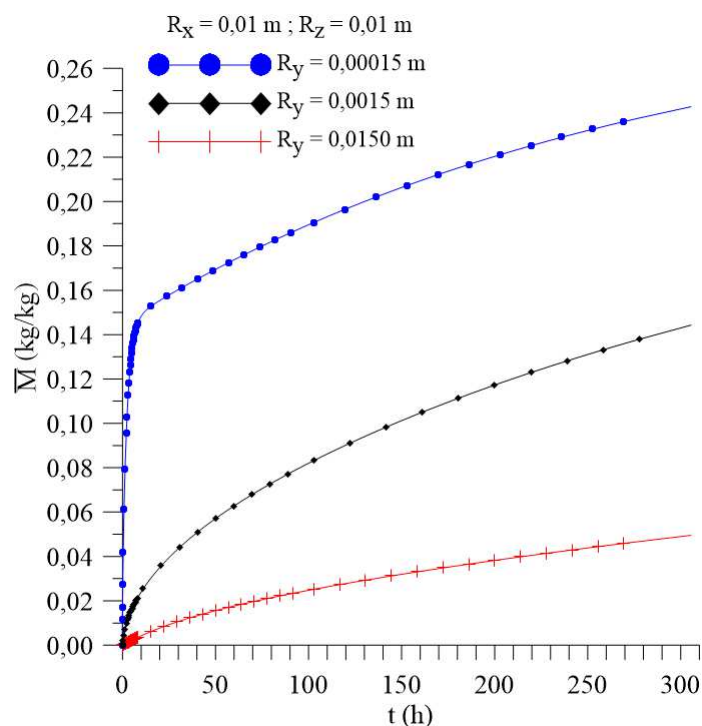


Figura 4.24 – Cinéticas do teor de umidade médio para diferentes dimensões  $R_y$  (Casos 9, 20 e 21).



Após a análise destas figuras, observa-se que o caso de menor espessura (caso 20 –  $R_y = 0,00015$  m) atinge a umidade de aproximadamente 0,15 kg/kg ainda nos tempos iniciais de processo, o que demonstra que quanto menor a espessura, menor o tempo necessário para atingir a absorção de umidade de equilíbrio. Observa-se também que,

nos tempos finais de processo, para os casos 9 e 21, ocorre uma tendência ao equilíbrio da concentração de soluto livre e um contínuo crescimento da concentração de soluto aprisionado.

As Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 ilustram a concentração de soluto livre para o caso 21, em diferentes tempos de processo, nos planos  $x = R_x/2$ ,  $z = R_z/2$  e  $y = R_y/2$ , respectivamente.

Figura 4.25 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $x = R_x/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 21).

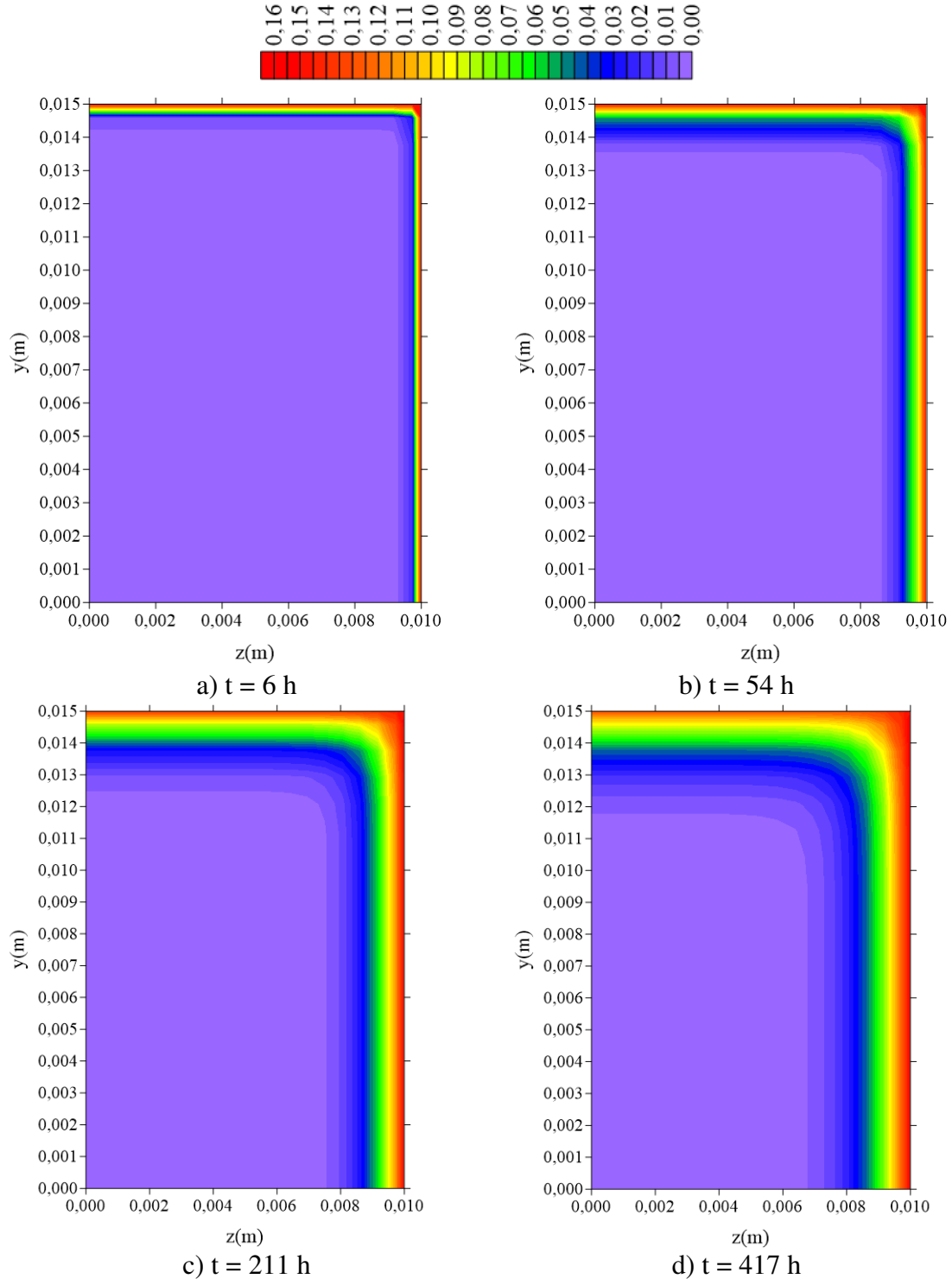


Figura 4.26 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $z = R_z/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 21).

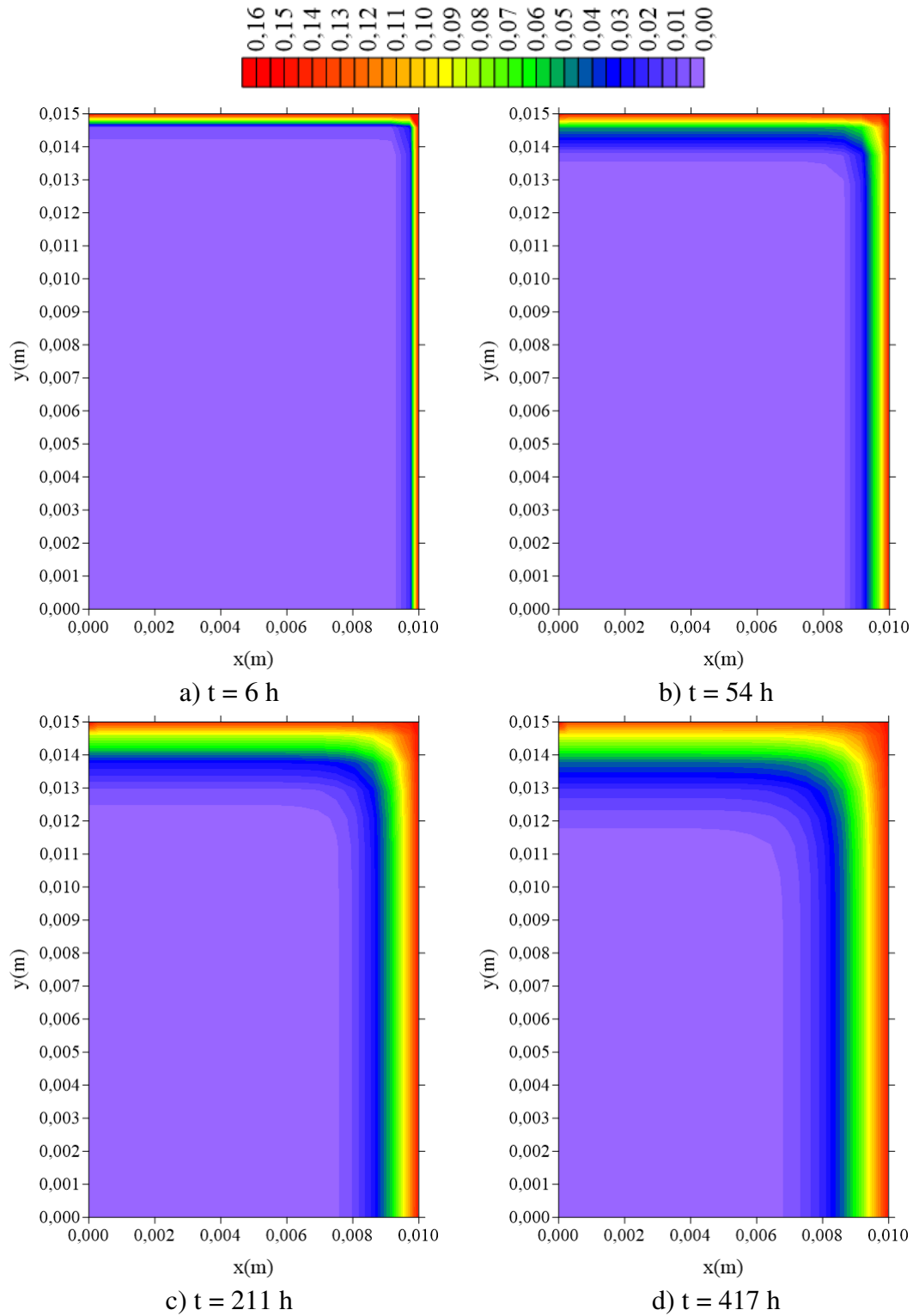
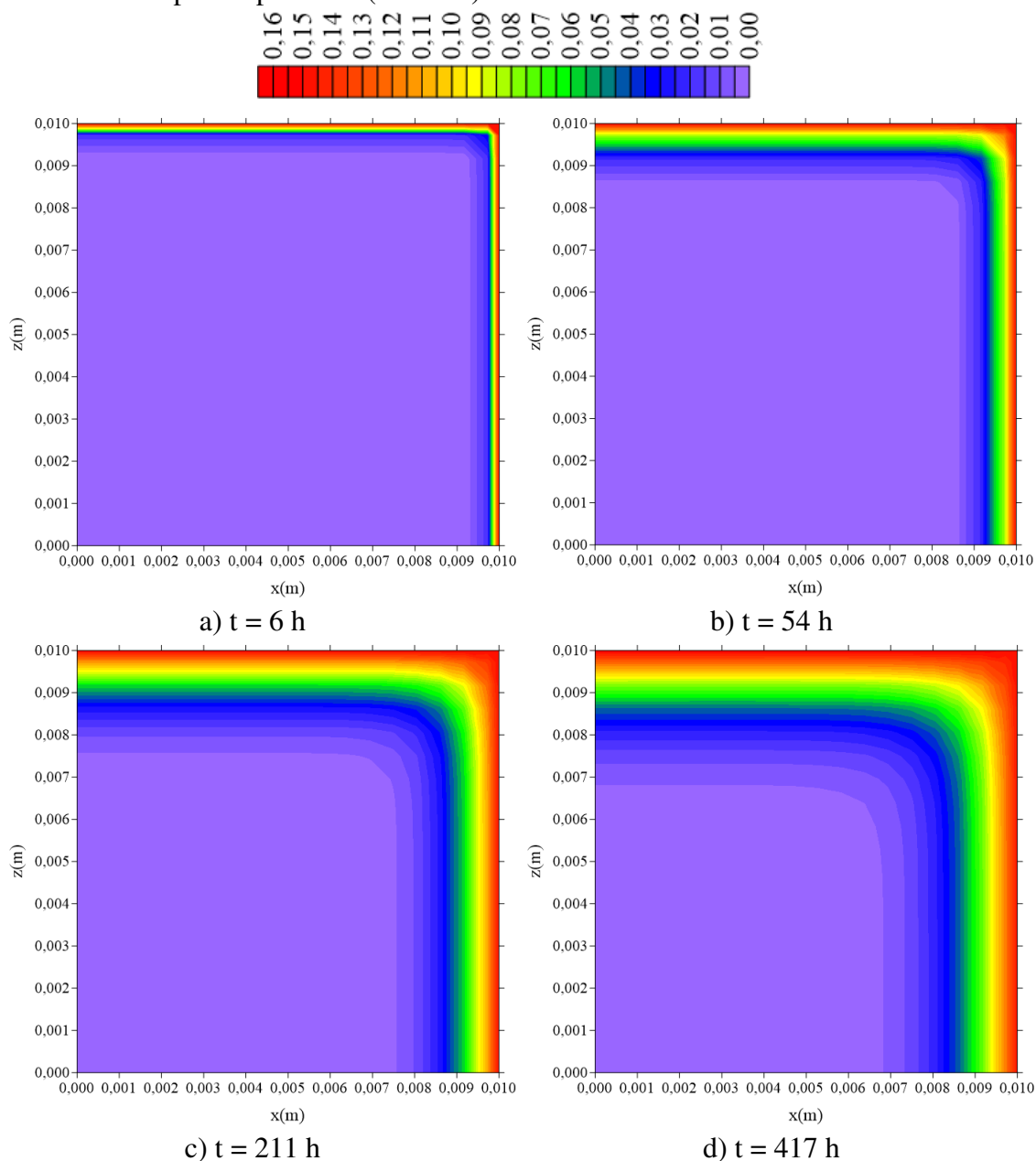


Figura 4.27 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $y = R_y/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 21).



Verifica-se que a distribuição da concentração de soluto livre nos planos  $x = R_x/2$  e  $z = R_z/2$  ocorre de forma equivalente, já que nestes dois planos a amostra tem as mesmas dimensões ( $2R_x = 2R_y = 0,020$  m). Além disso, evidencia-se uma maior concentração de soluto livre na superfície da amostra e menor concentração no centro, indicando claramente o sentido do fluxo de massa. Já para o caso 21 (Figura 4.28, 4.29 e 4.30) da distribuição da concentração de soluto aprisionado, em comparação a distribuição da concentração de soluto livre, nos diferentes tempos de processo, verifica-se que a variação de S no interior do compósito ocorre mais lentamente, nos mesmos planos e

condições operacionais, o que ratifica que durante todo o processo há maior concentração de soluto livre do que concentração de soluto aprisionado.

Figura 4.28 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $x = R_x/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 21).

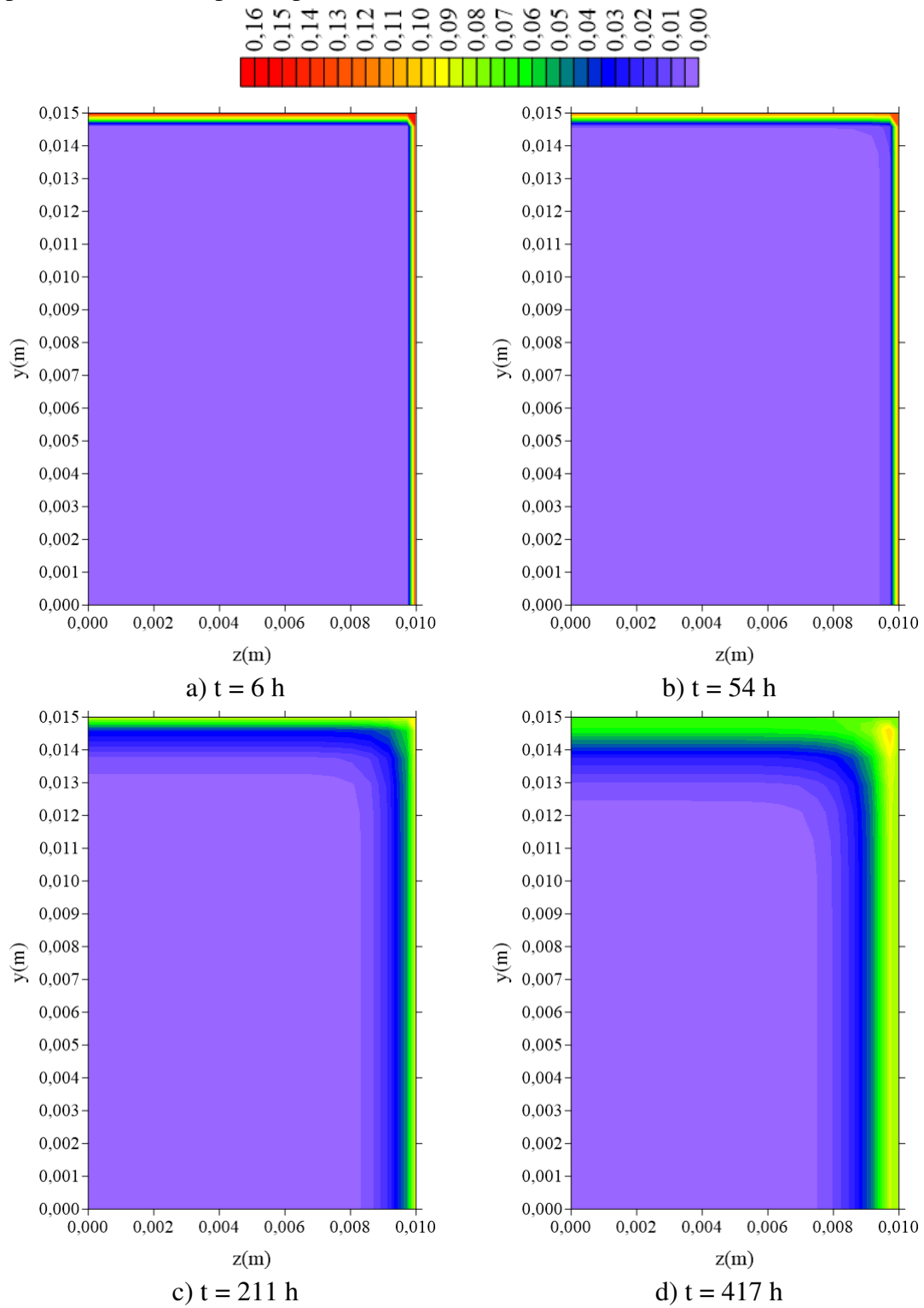


Figura 4.29 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $z = R_z/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 21).

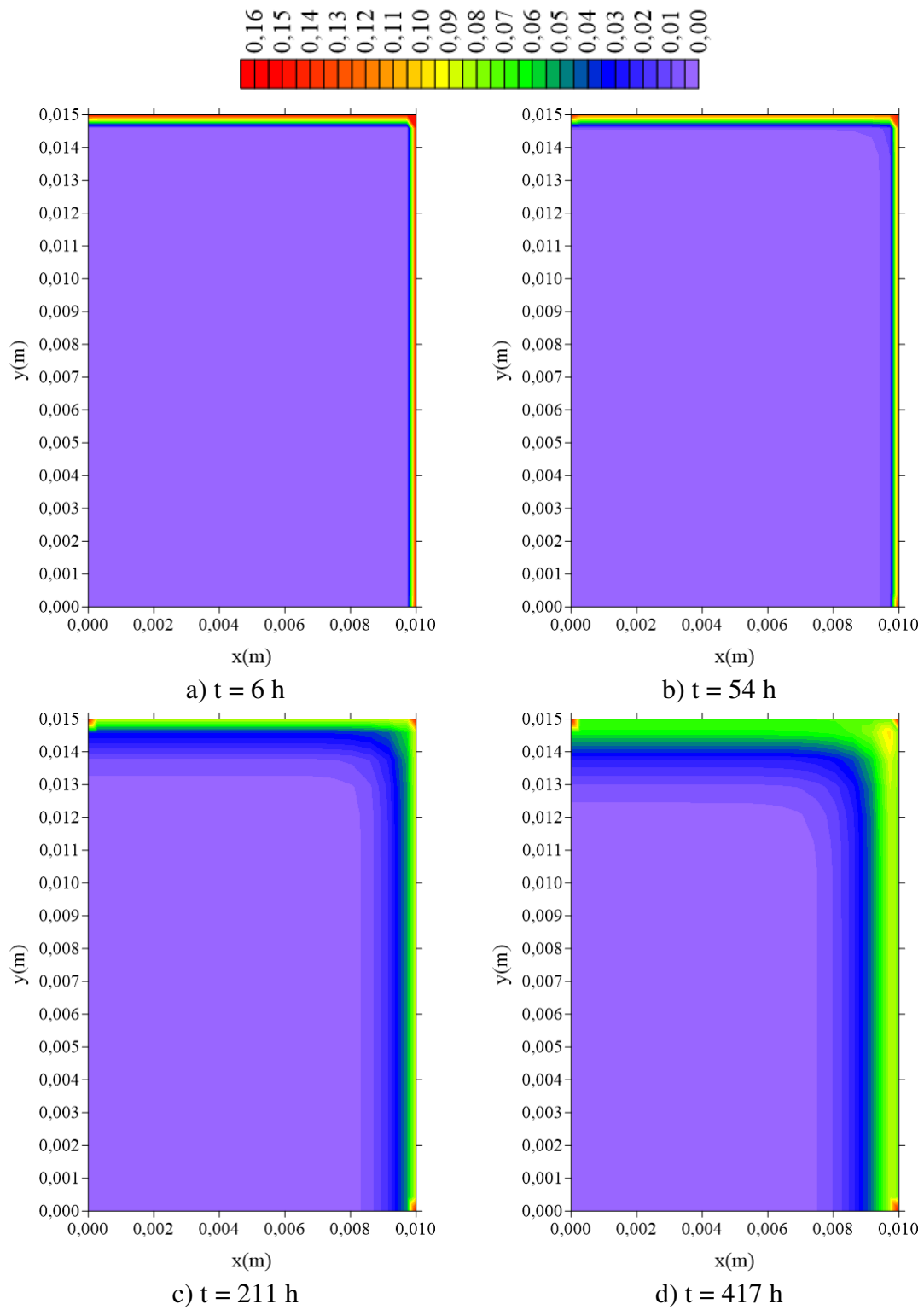
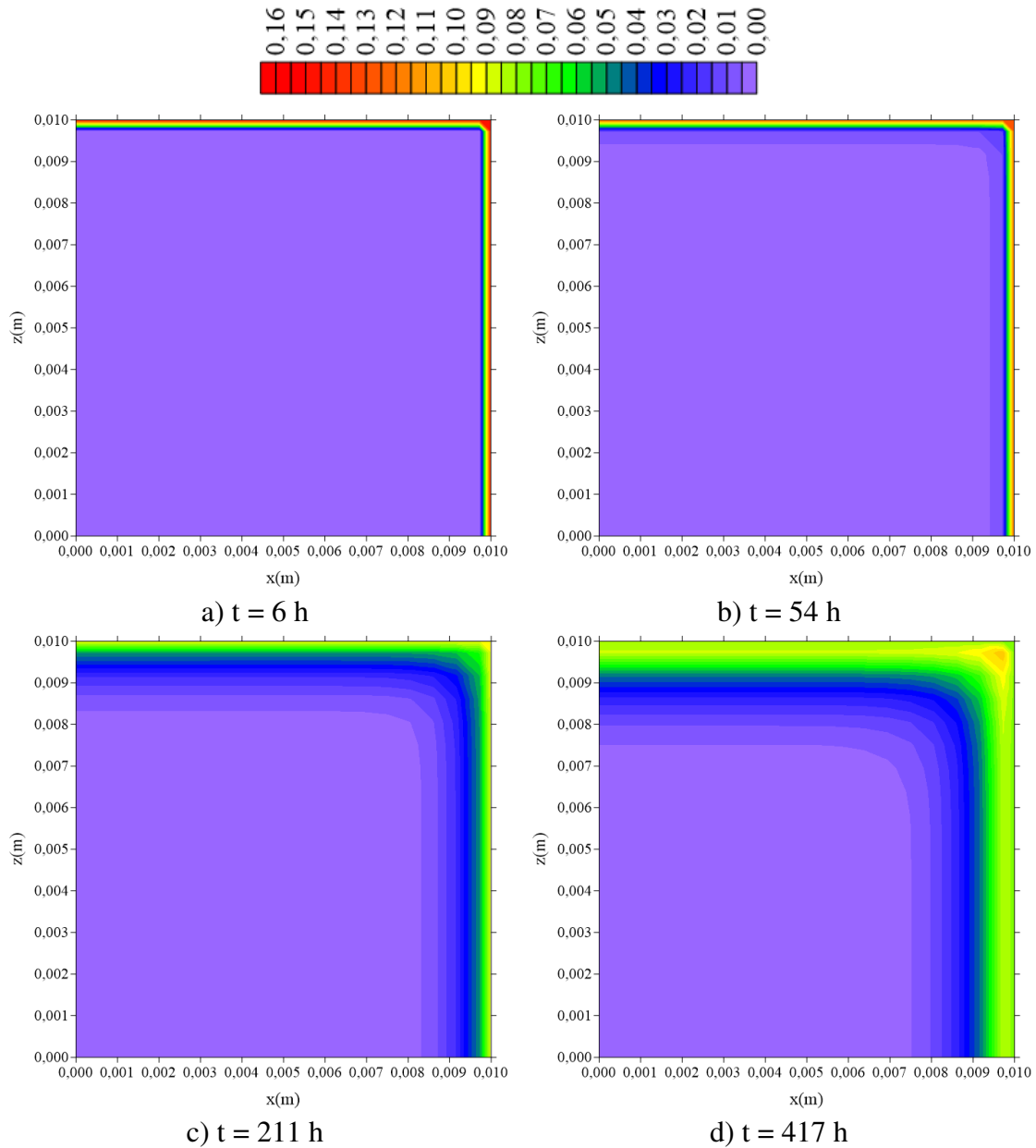


Figura 4.30 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $y = R_y/2$  para diferentes tempos de processo para o caso 21.



c) Efeito da dimensão  $R_z$

As Figuras 4.31 – 4.33 ilustram a concentração de soluto livre média, concentração de soluto aprisionado média e teor de umidade médio ao longo do tempo para diferentes dimensões  $R_z$  do compósito estudado.



Figura 4.31 – Cinéticas de concentração de soluto livre média para diferentes dimensões  $R_z$  (Casos 9, 18 e 19).

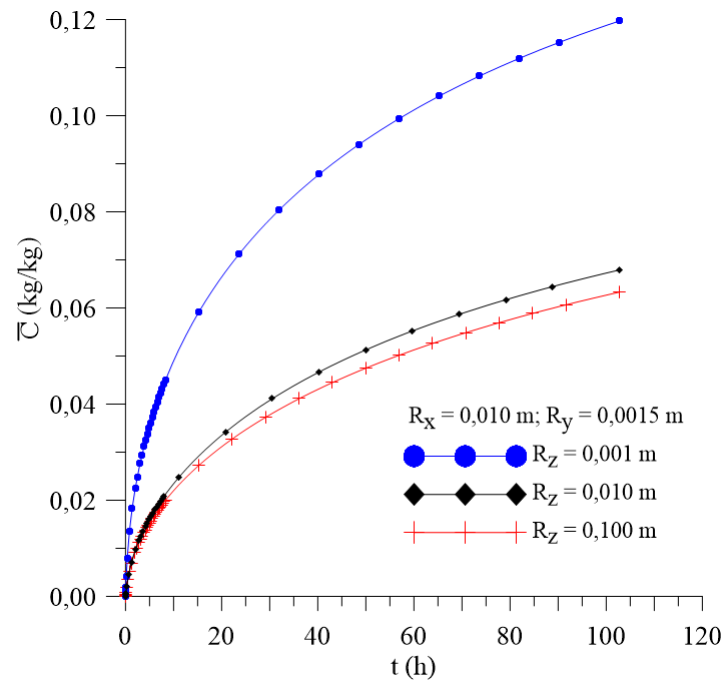


Figura 4.32 – Cinéticas da concentração de soluto aprisionado média para diferentes dimensões  $R_z$  (Casos 9, 18 e 19).

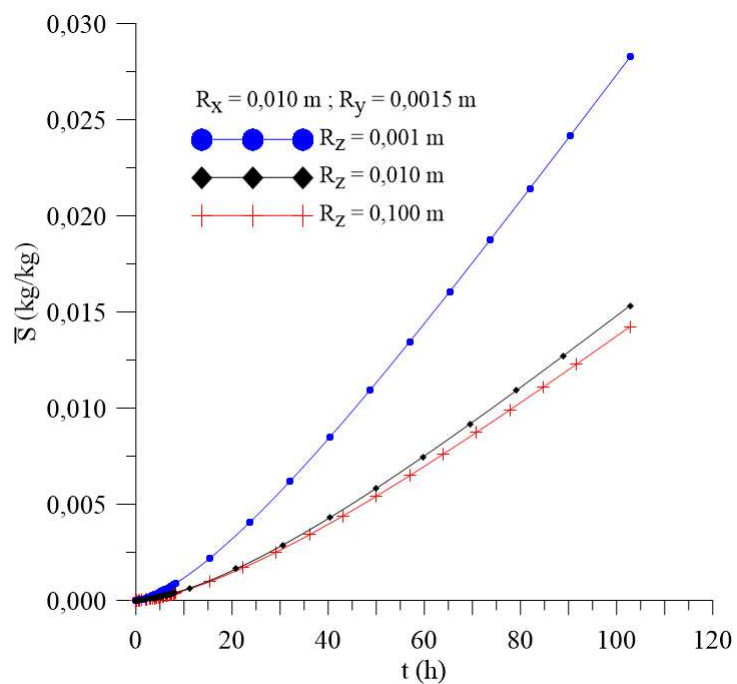
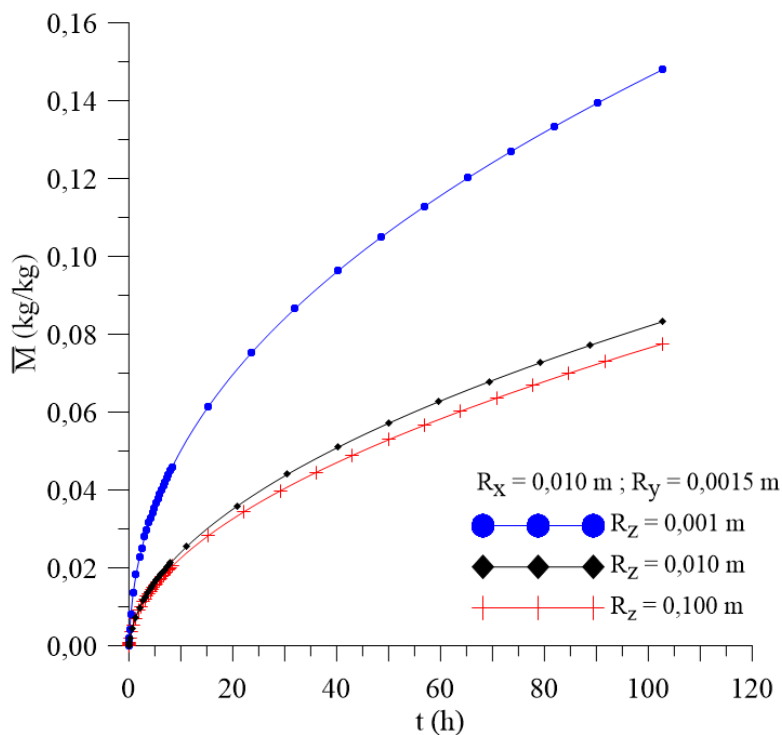


Figura 4.33 – Cinéticas do teor de umidade médio para diferentes dimensões  $R_z$  (Casos 9, 18 e 19).



O tempo total de análise foi 105 horas. Verifica-se que ocorre uma variação significativa na cinética dos parâmetros de absorção de umidade com a mudança na dimensão  $R_z$ . Similarmente ao que ocorre na análise do efeito de  $R_x$  e  $R_y$ , no menor valor de  $R_z$  há maior mudança nas cinéticas de  $\bar{C}$ ,  $\bar{S}$  e  $\bar{M}$ . Observa-se ainda que, para valores de  $R_z > 0,020$  m, o efeito deste parâmetro é pequeno.

As Figuras 4.34, 4.35 e 4.36 ilustram a concentração de soluto livre nos planos  $x = R_x/2$ ,  $z = R_z/2$  e  $y = R_y/2$ , respectivamente, para dois instantes de tempo para o caso 18, que é o caso que apresenta maior diferença nas cinéticas dos parâmetros  $\bar{C}$ ,  $\bar{S}$  e  $\bar{M}$ , como analisados anteriormente.

Figura 4.34 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $x = R_x/2$  para dois tempos de processo (Caso 18).

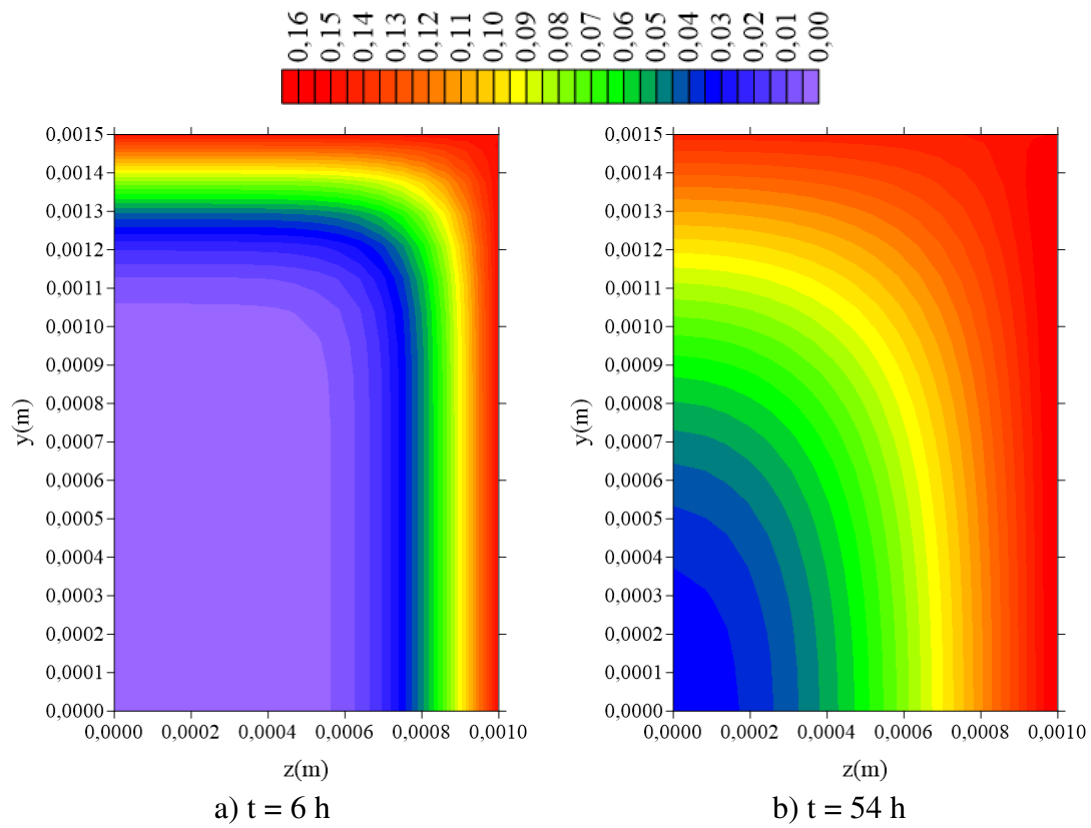


Figura 4.35 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $z = R_z/2$  para dois tempos de processo (Caso 18).

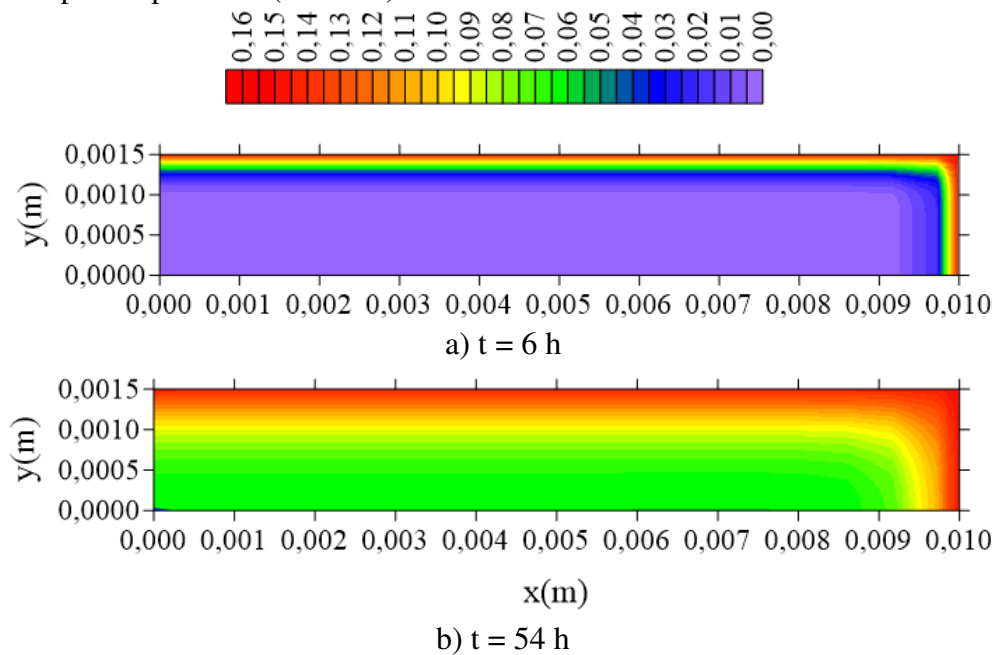
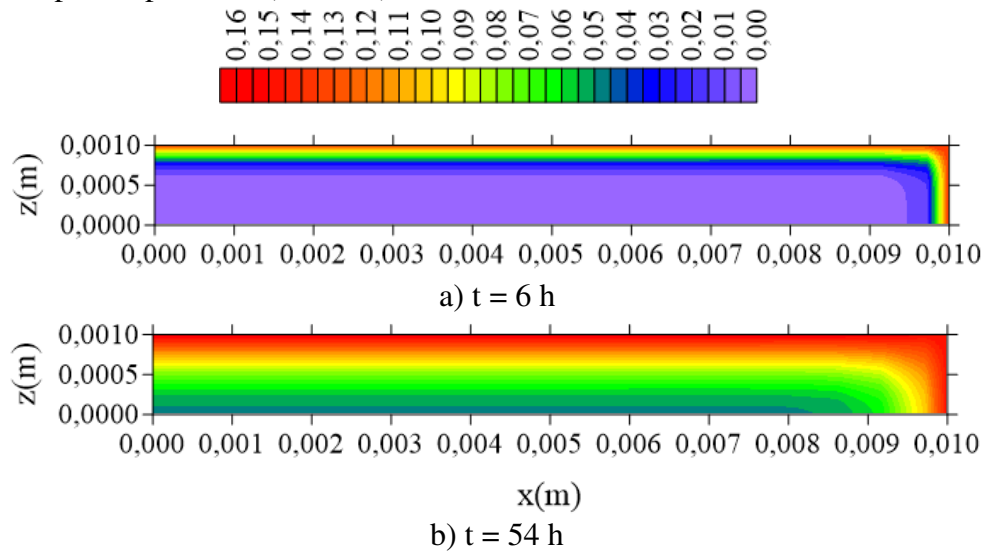


Figura 4.36 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $y = R_y/2$  para dois tempos de processo (Caso 18).



Da análise das Figuras 4.34 – 4.36, observa-se que os maiores gradientes da concentração de soluto livre ocorrem nas direções  $y$  e  $z$ , que podem ser relacionadas as menores dimensões do compósito nestas direções. No caso da concentração de soluto aprisionado (Figura 4.37, 4.38 e 4.39), verifica-se que a variação deste parâmetro ocorre mais lentamente em comparação com a concentração de soluto livre, apresentando maiores gradientes nas direções  $y$  e  $z$ , na ordem de 10 vezes maior com relação a direção  $x$ .

Figura 4.37 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $x = R_x/2$  para dois tempos de processo (Caso 18).

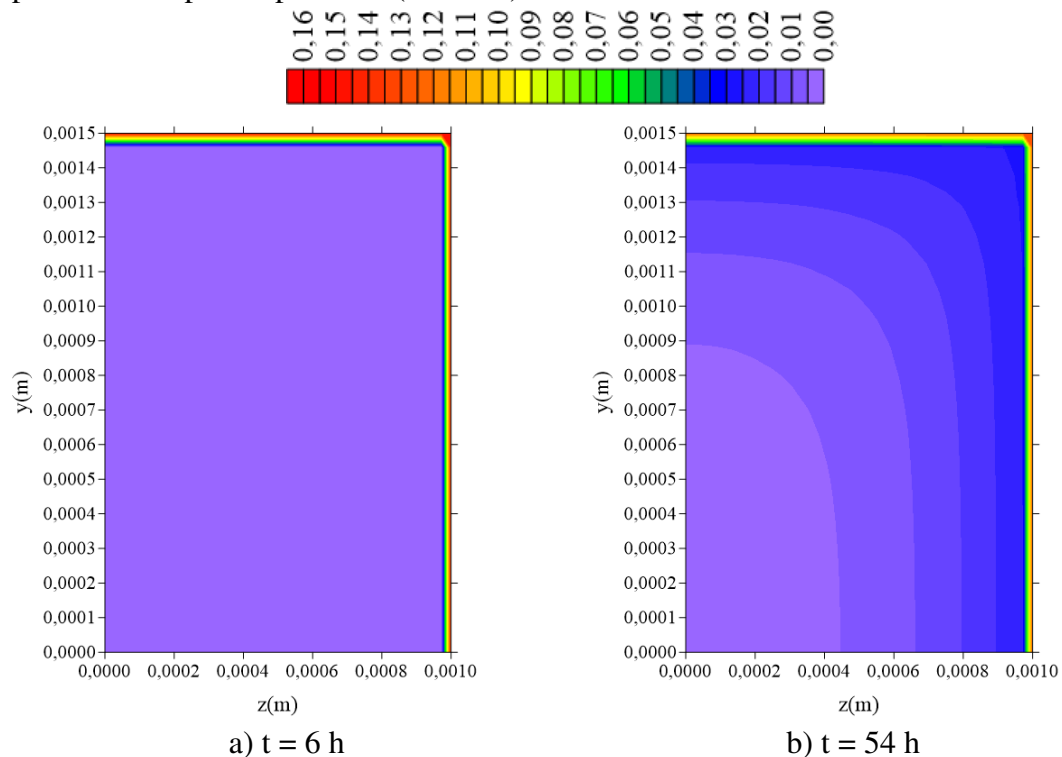


Figura 4.38 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $z = R_z/2$  para dois tempos de processo (Caso 18).

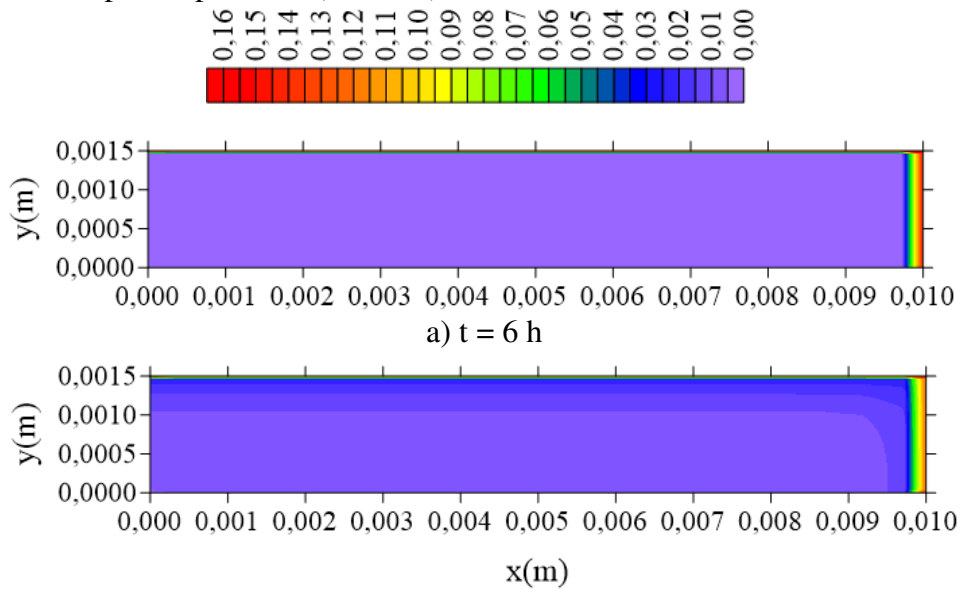
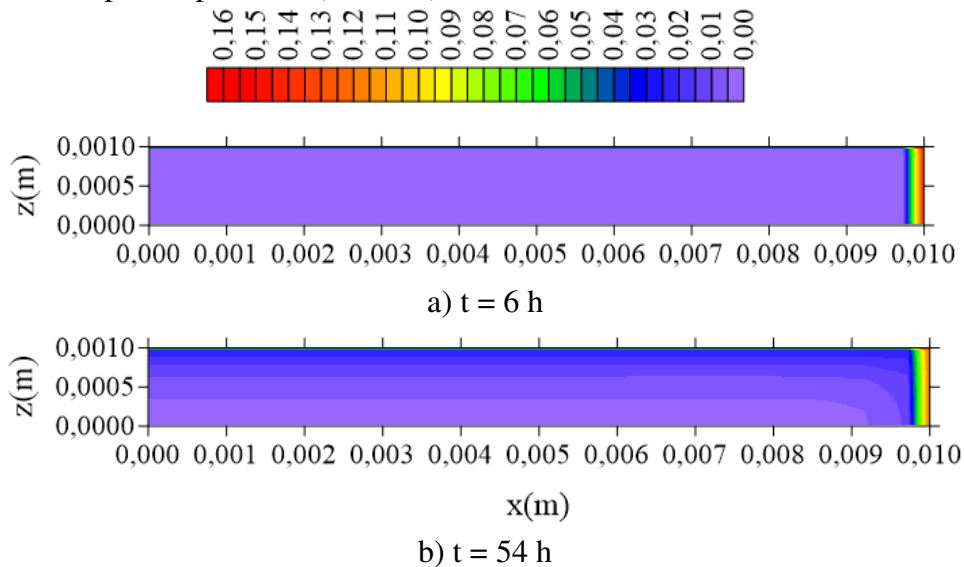


Figura 4.39 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $y = R_y/2$  para dois tempos de processo (Caso 18).



Dando continuidade à análise da influência das dimensões da amostra na absorção de umidade, a Figura 4.40 e a Tabela 4.1 ilustram um comparativo da forma do corpo e relação Área/Volume para os diferentes casos estudados. A partir dos dados reportados na Tabela 4.1, juntamente com a Figura 4.40, verifica-se que, quanto maior a relação área/volume mais rápido é o processo de absorção de umidade pelo compósito. Conclusão semelhante foi reportada por Silva (2009), Cruz (2013) e Santos (2017). Isto fica claro quando se observa esta relação para o caso 20, onde vê-se que, em  $t = 54$  horas, o compósito já está praticamente saturado.

Figura 4.40 – Concentração de soluto livre (C) no plano  $y = R_y/2$  e  $t = 54$  h para diferentes dimensões  $R_x$ ,  $R_y$  e  $R_z$  da amostra. a) Casos 9, b) Caso 16, c) Caso 17, d) Caso 18, e) Caso 19, f) Caso 20 e g) Caso 21.

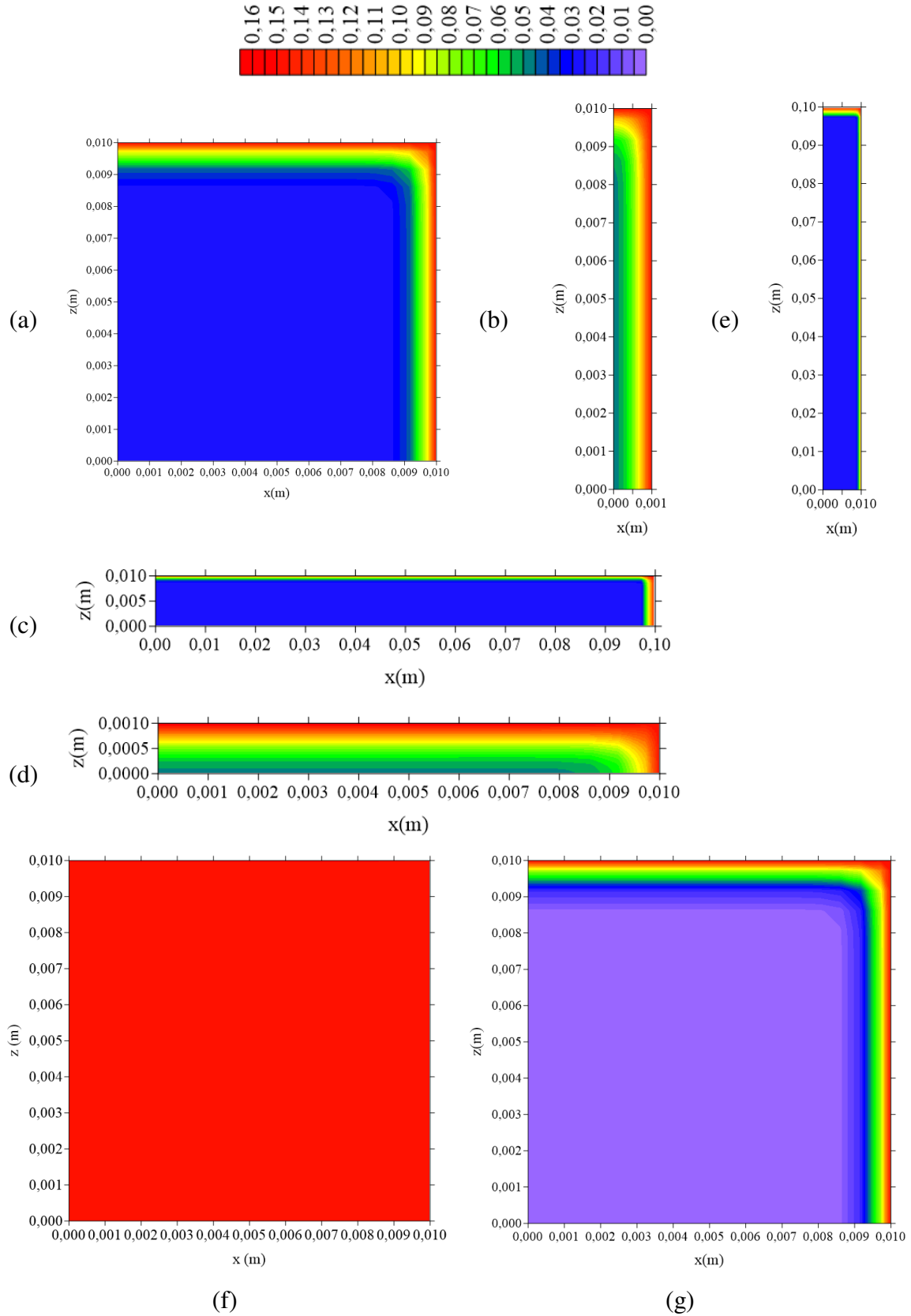


Tabela 4.1 – Relação Área/Volume para os diferentes casos estudados.

| Caso | Compósito              |                        |                        |                           |                             |  |
|------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------|--|
|      | 2R <sub>x</sub><br>(m) | 2R <sub>y</sub><br>(m) | 2R <sub>z</sub><br>(m) | Área<br>(m <sup>2</sup> ) | Volume<br>(m <sup>3</sup> ) | Área/Volume<br>(m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ) |
| 9    | 0,020                  | 0,0030                 | 0,020                  | $1,04 \times 10^{-3}$     | $1,2 \times 10^{-6}$        | 866,67   |
| 16   | 0,002                  | 0,0030                 | 0,020                  | $2,12 \times 10^{-4}$     | $1,2 \times 10^{-7}$        | 1766,67  |
| 17   | 0,200                  | 0,0030                 | 0,020                  | $9,32 \times 10^{-3}$     | $1,2 \times 10^{-5}$        | 776,67   |
| 18   | 0,020                  | 0,0030                 | 0,002                  | $2,12 \times 10^{-4}$     | $1,2 \times 10^{-7}$        | 1766,67  |
| 19   | 0,020                  | 0,0030                 | 0,200                  | $9,32 \times 10^{-3}$     | $1,2 \times 10^{-5}$        | 776,67   |
| 20   | 0,020                  | 0,0003                 | 0,020                  | $8,24 \times 10^{-4}$     | $1,2 \times 10^{-7}$        | 6866,67  |
| 21   | 0,020                  | 0,0300                 | 0,020                  | $3,20 \times 10^{-3}$     | $1,2 \times 10^{-5}$        | 266,67   |

#### 4.3.2.1.2 Distância da amostra a parede do recipiente (l<sub>x</sub>, l<sub>y</sub> e l<sub>z</sub>)

Para a análise do efeito destes parâmetros geométricos, utilizou-se nas simulações os seguintes parâmetros:  $D = 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\lambda = 1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  e  $\mu = 1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

##### a) Efeito da distância l<sub>x</sub>

As Figuras 4.41 – 4.43 ilustram as cinéticas dos parâmetros  $\bar{C}$  e  $\bar{S}$  do modelo de Langmuir, juntamente com o teor de umidade médio ( $\bar{M}$ ), para diferentes distâncias l<sub>x</sub>, mantendo-se fixos os demais parâmetros físicos e geométricos da amostra.

Figura 4.41 – Cinética da concentração de soluto livre média para diferentes distâncias l<sub>x</sub> (Casos 9, 12 e 13).

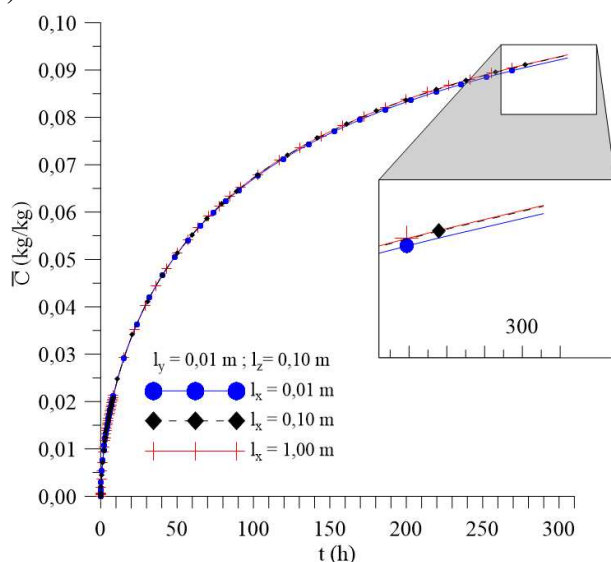


Figura 4.42 – Cinética da concentração de soluto aprisionado média para diferentes distâncias  $l_x$  (Casos 9, 12 e 13).

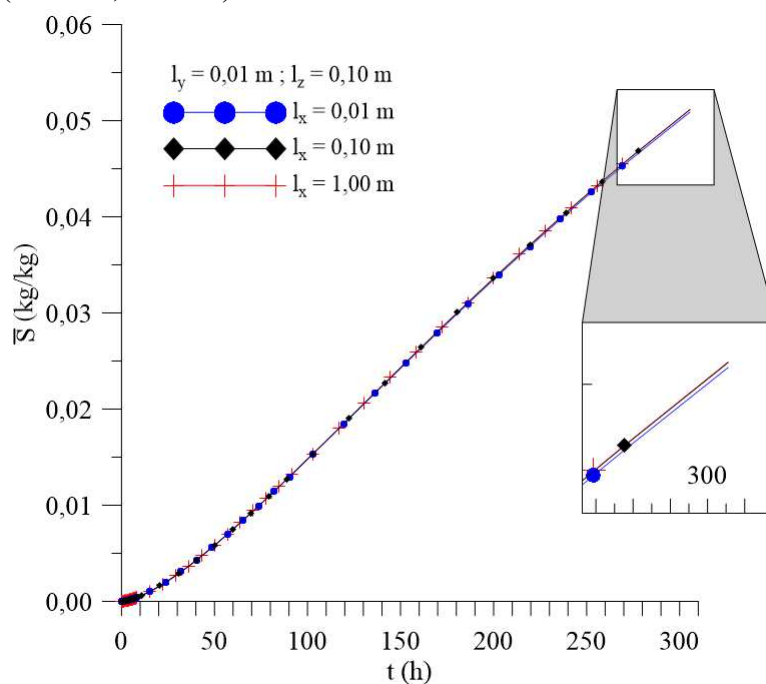
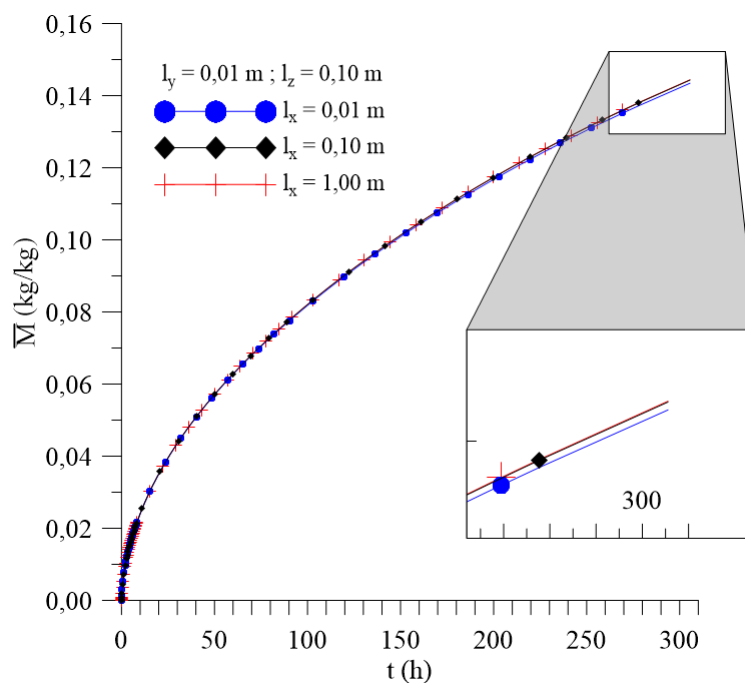


Figura 4.43 – Cinética do teor de umidade médio para diferentes distâncias  $l_x$  (Casos 9, 12 e 13).



Da análise das Figuras 4.41 – 4.43, pode-se observar que, mesmo com uma mudança significativa nos valores da distância da amostra para a parede do recipiente na direção  $x$  ( $l_x$ ), não houve mudança significativa na concentração de soluto livre média ( $\bar{C}$ ), concentração de soluto aprisionado média ( $\bar{S}$ ) e teor de umidade médio ( $\bar{M}$ ) ao



longo do processo de absorção de água. A variação deste parâmetro na direção x ( $l_x$ ) demonstra a quantidade de água na direção x ao redor da amostra, ou seja, variar este parâmetro significa variar a posição do composto imerso na direção x ou as dimensões na direção x do recipiente utilizado no banho para esta análise. Assim, com a análise de  $l_x$  verifica-se que estas variações não influenciam diretamente a absorção de umidade, nas condições estudadas.

As Figuras 4.44 – 4.46 ilustram as distribuições da concentração de soluto livre, nos planos  $x = R_x/2$ ,  $z = R_z/2$  e  $y = R_y/2$ , no tempo de  $t = 211$  horas, para os casos com variação da distância da amostra à parede do recipiente ( $l_x$ ).

Figura 4.44 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $x = R_x/2$  para diferentes distâncias  $l_x$  ( $t = 211$  horas; casos 9, 12 e 13).

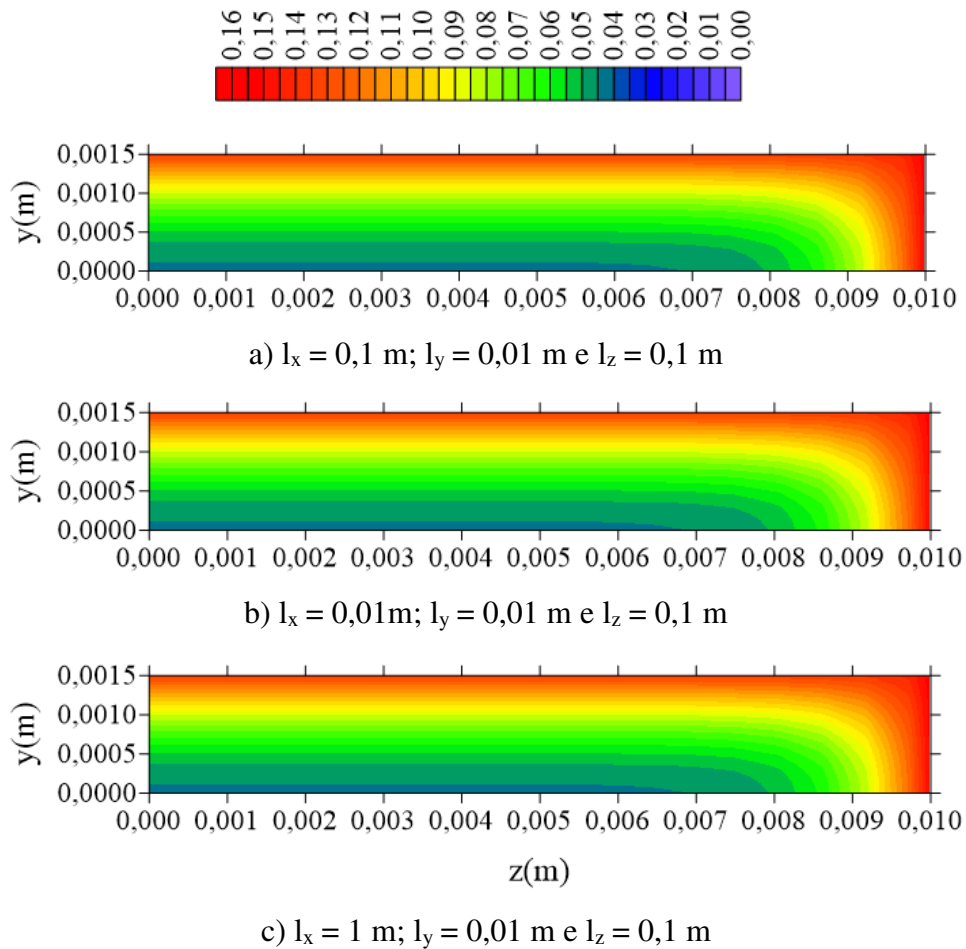
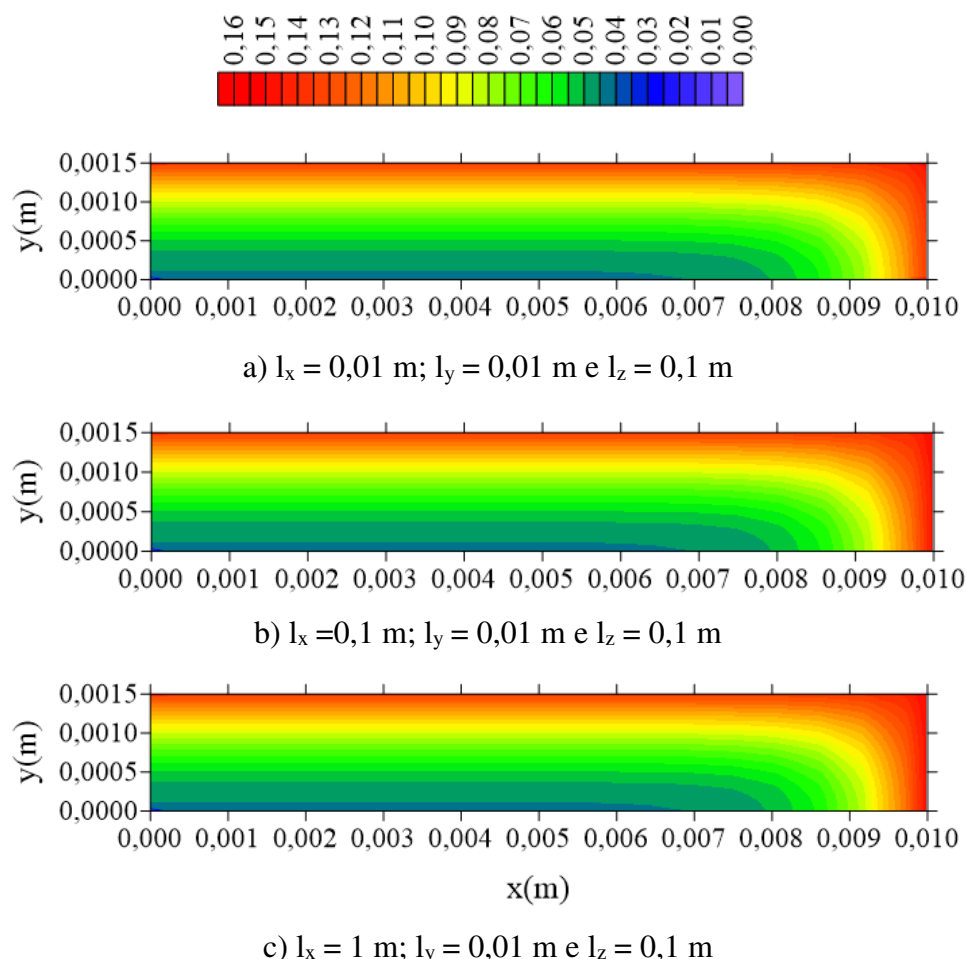


Figura 4.45 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $z = R_z/2$  para diferentes distâncias  $l_x$  ( $t = 211$  horas; Casos 9, 12 e 13).



De uma análise destas figuras, verifica-se que, nos planos  $x = R_x/2$  e  $z = R_z/2$ , o aumento no valor de  $l_x$  não modifica significativamente a distribuição da concentração de soluto livre, o que ratifica a independência do fenômeno mássico de absorção de água com este parâmetro. Verifica-se, ainda, maiores gradientes de concentração do soluto livre na direção  $y$ , em comparação as demais direções. Já para a concentração de soluto livre no plano  $y = R_y/2$  (Figura 4.46), no caso em que  $l_x = 0,01$  m, verifica-se uma pequena redução na concentração de soluto livre, na direção  $x$ , em comparação com aquela obtida na direção  $z$ .

As distribuições da concentração de soluto aprisionado nos planos  $x = R_x/2$ ,  $z = R_z/2$  e  $y = R_y/2$ , em  $t = 211$  horas, mantendo-se os valores de  $l_z$  e  $l_y$  e variando o valor de  $l_x$  podem ser observados nas Figuras 4.47 – 4.49. Neste caso, em nenhum dos planos é observada variações significativas da concentração de soluto aprisionado com a modificação do valor da espessura da lâmina d'água na direção  $x$ , ou seja, mesmo

modificando  $l_x$ , a distribuição da concentração de soluto aprisionado ocorre de forma similar nos planos analisados. Um comportamento bastante similar ao parâmetro  $\bar{C}$ . Contudo, maiores gradientes deste parâmetro são observados na direção  $y$ .

Figura 4.46 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $y = R_y/2$  para diferentes distâncias  $l_x$  ( $t = 211$  horas; Casos 9, 12 e 13).

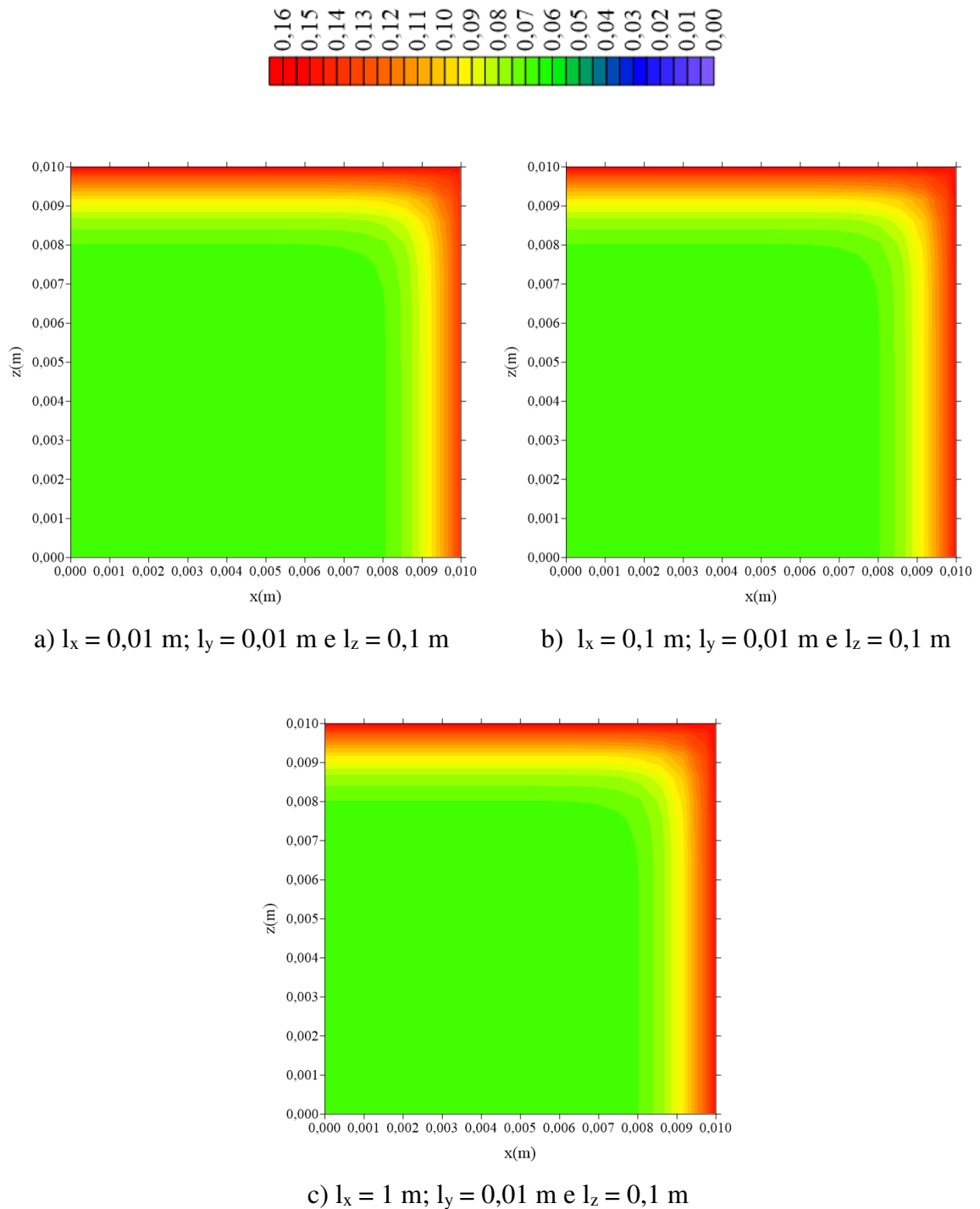


Figura 4.47 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $x = R_x/2$  para diferentes distâncias  $l_x$  ( $t = 211$  horas; Casos 9, 12 e 13).

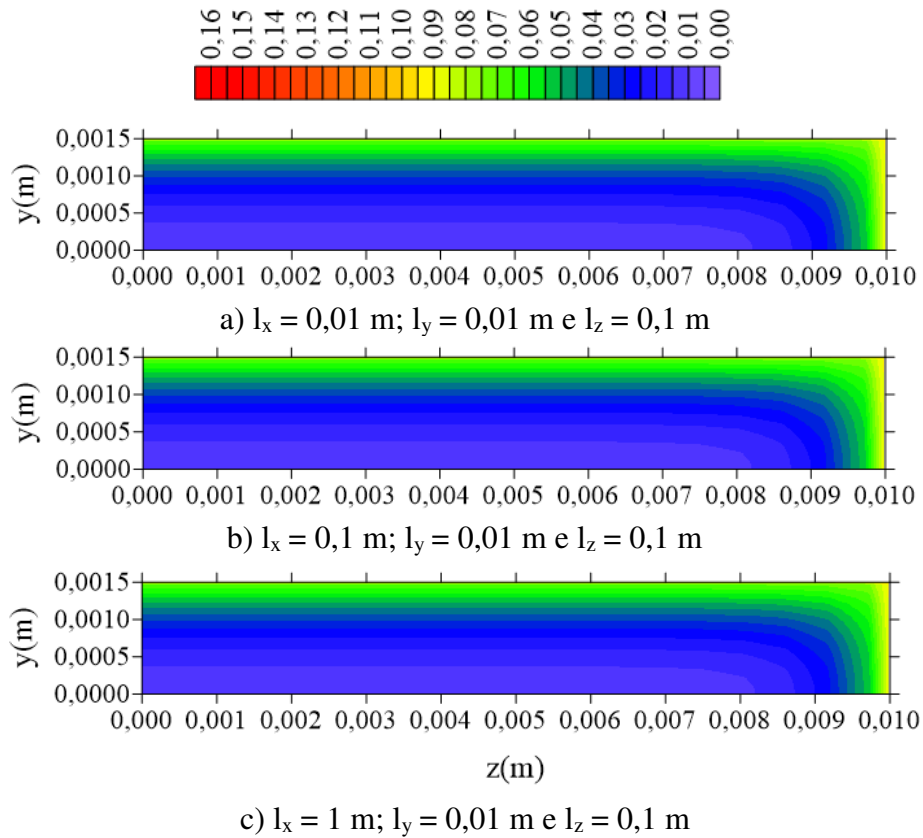


Figura 4.48 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $z = R_z/2$  para diferentes distâncias  $l_x$  ( $t = 211$  horas; Casos 9, 12 e 13).

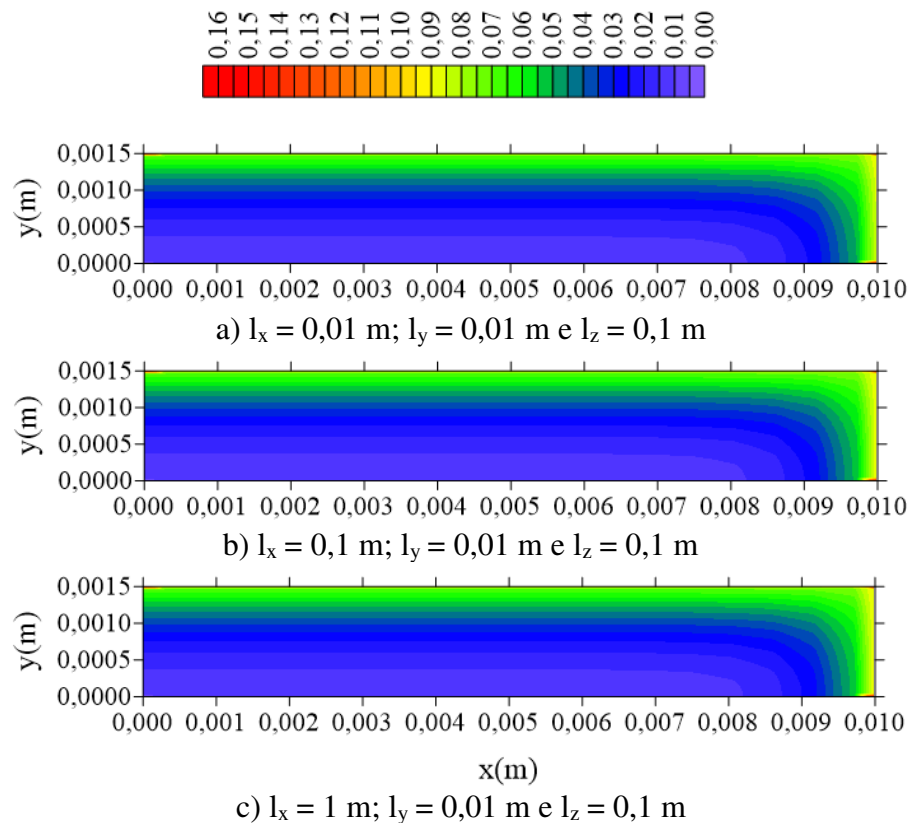
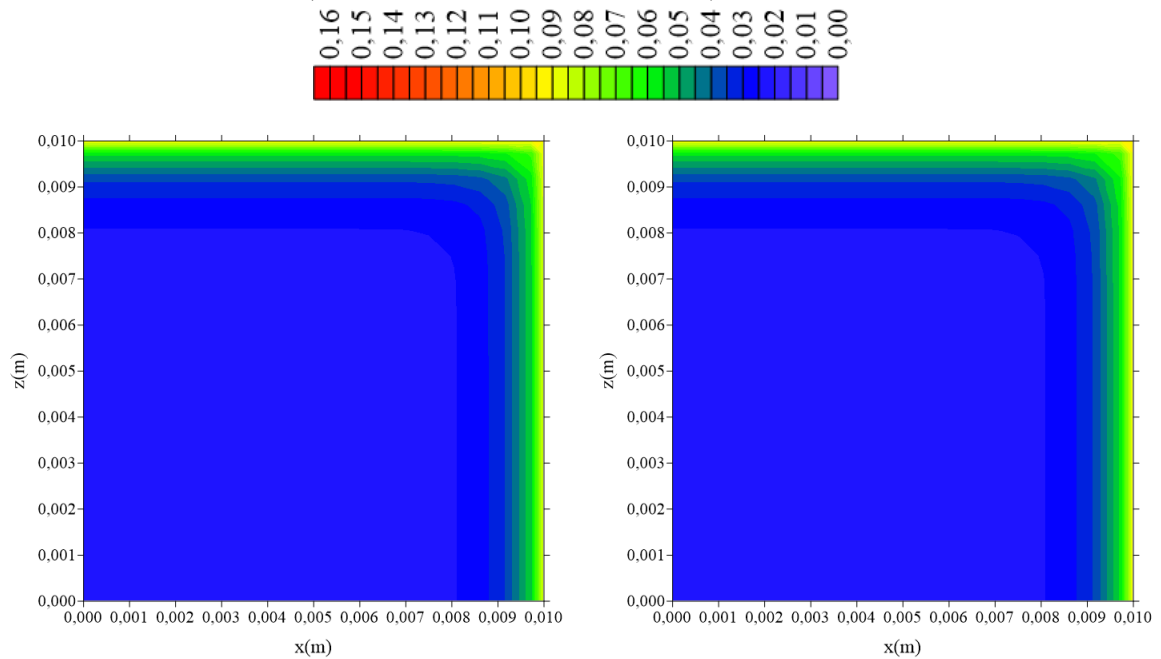
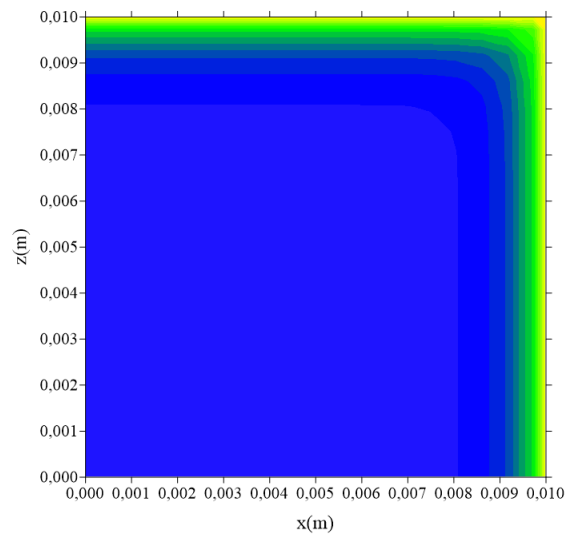


Figura 4.49 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $y = R_y/2$  para diferentes distâncias  $l_x$  ( $t = 211$  horas; Casos 9, 12 e 13).



a)  $l_x = 0,01$  m;  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 0,1$  m

b)  $l_x = 0,1$  m;  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 0,1$  m



c)  $l_x = 1$  m;  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 0,1$  m

Para uma análise temporal, escolheu-se arbitrariamente o caso 13. Para isto, as distribuições da concentração de soluto livre e aprisionado em diferentes tempos de processo são mostradas nas Figuras 4.50 – 4.52 e 4.53 – 4.55, respectivamente.

Figura 4.50 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $x = R_x/2$  para os diferentes tempos de processo ( $l_x = 1,00$  m,  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 0, 10$  m; Caso 13).

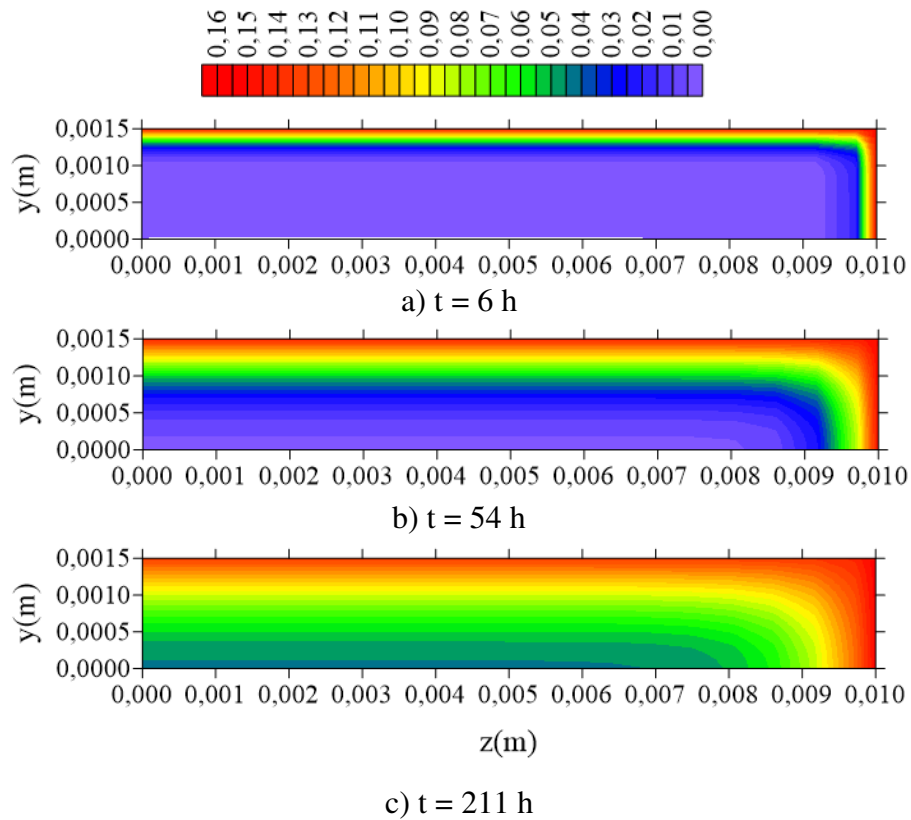


Figura 4.51 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $z = R_z/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 1,00$  m,  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 0, 10$  m; Caso 13).

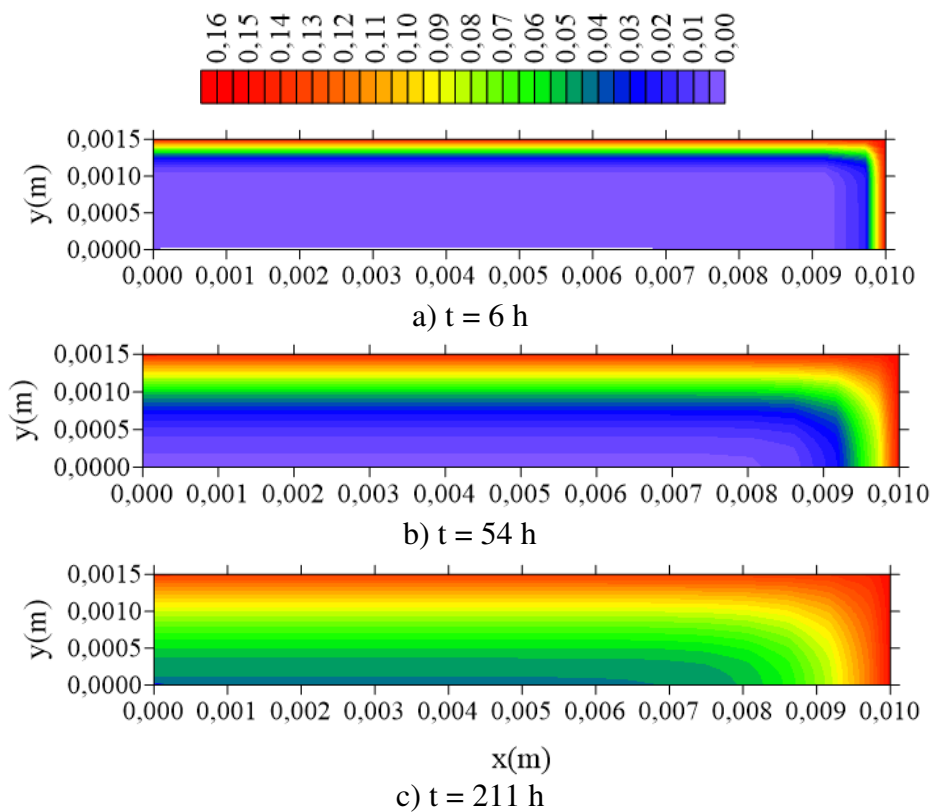
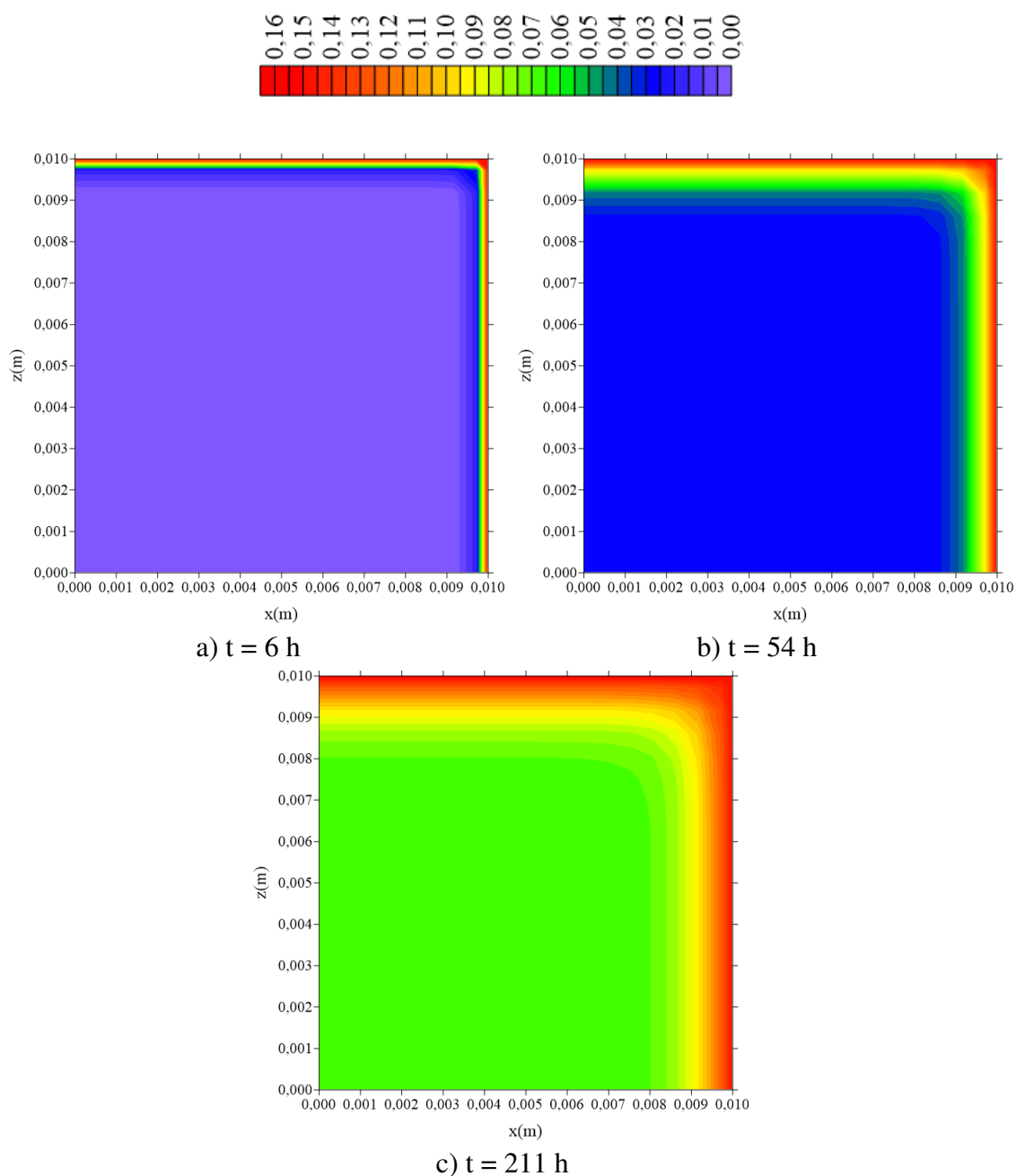


Figura 4.52 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $y = R_y/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 1,00$  m,  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 0,10$  m; caso 13).



Observa-se que o crescimento das concentrações  $C$  e  $S$ , do modelo de Langmuir, ocorre da superfície ao centro do compósito. Para a concentração de soluto livre ( $C$ ), observa-se que os fluxos de umidade na direção  $x$  e  $z$  ocorrem simetricamente já que, neste caso, a amostra tem as mesmas dimensões ( $R_x = R_z$ ). Para a concentração de soluto aprisionado, observa-se que as mudanças nessa variável ocorrem mais lentamente, contudo com maior intensidade nas direções horizontais (direções  $x$  e  $z$ ).

Figura 4.53 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $x = R_x/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 1,00$  m,  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 0,10$  m; Caso 13).

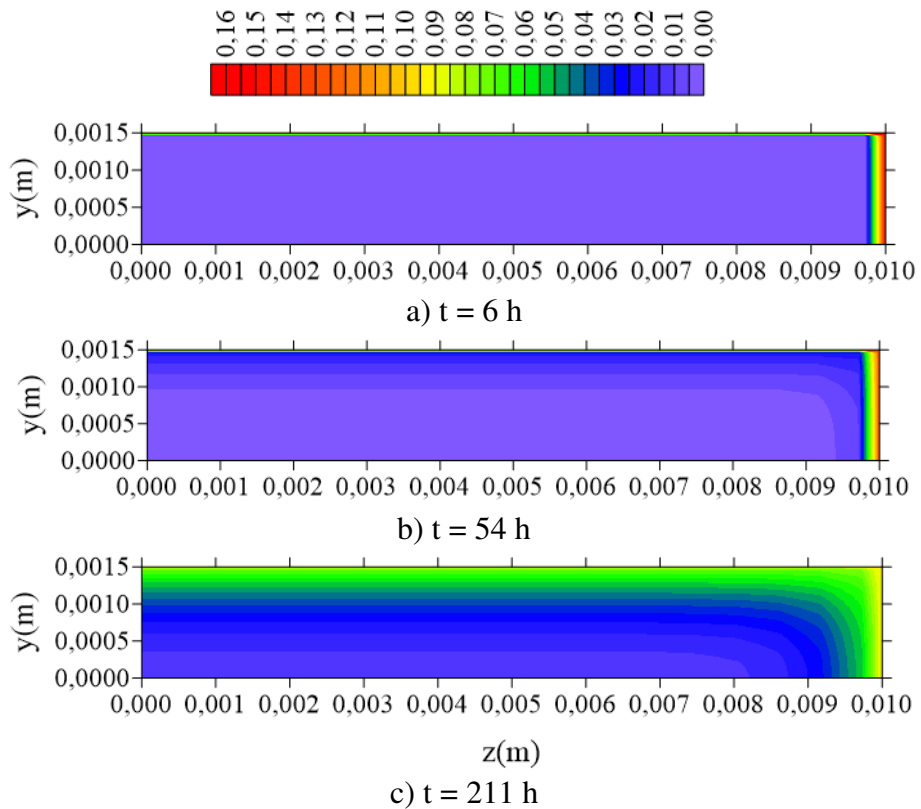


Figura 4.54 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $z = R_z/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 1,00$  m,  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 0,10$  m; Caso 13).

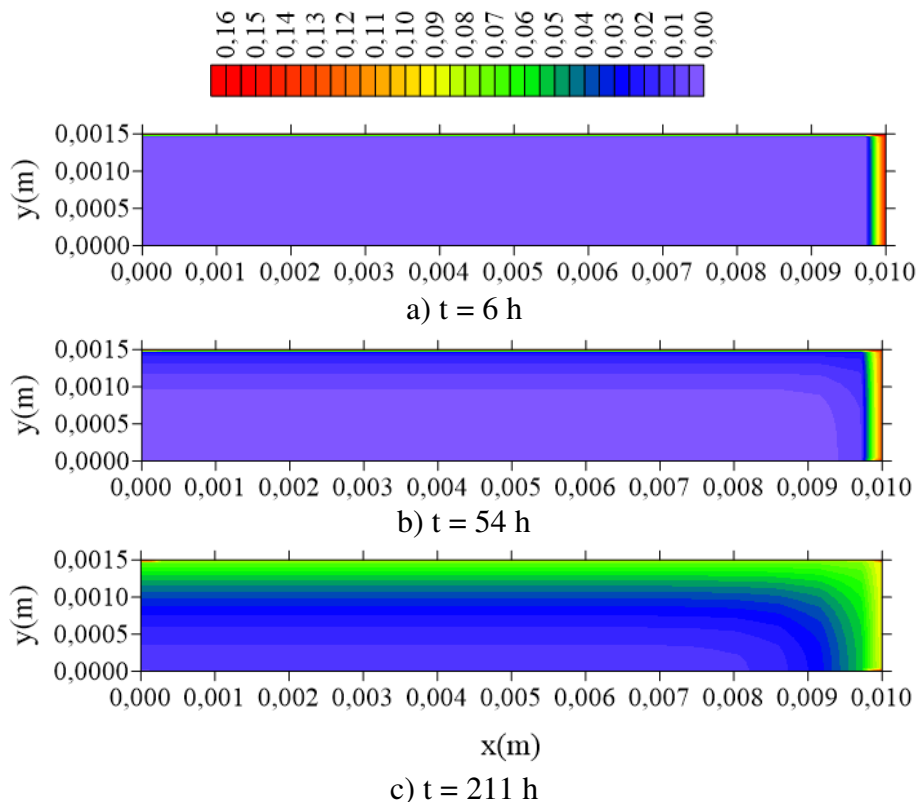
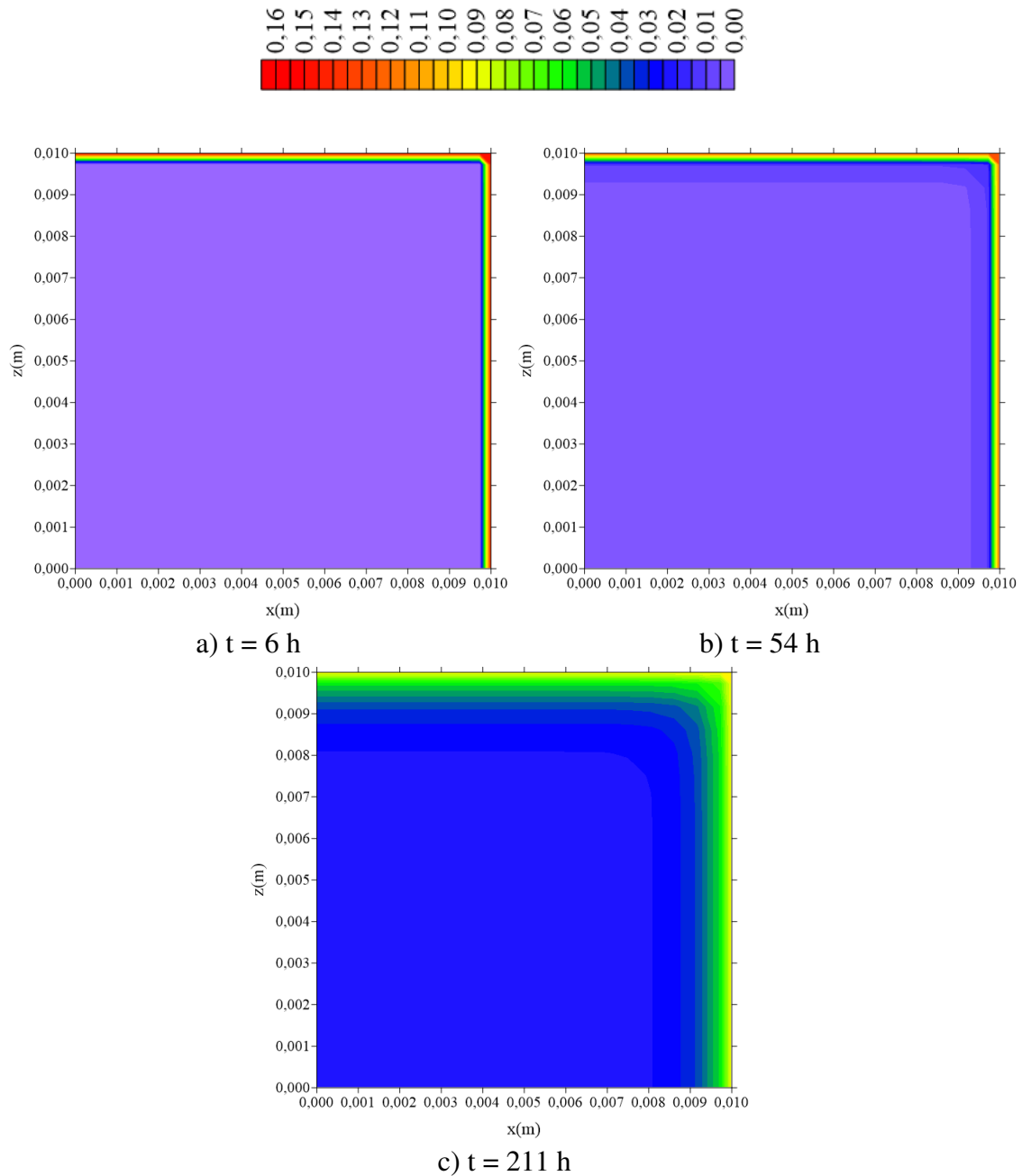




Figura 4.55 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $y = R_y/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 1,00$  m,  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 0,10$  m; Caso 13).



Para um mesmo tempo, a concentração de soluto livre apresentou resultados superiores aos da concentração de soluto aprisionado nas regiões mais internas do compósito. Esse comportamento provavelmente é devido aos efeitos das forças adsorptivas serem de menor magnitude que os apresentados pelas forças oriundas do gradiente de concentração da água livre, que são responsáveis pela migração de água para o interior do compósito.

b) Efeito da distância  $l_y$

As Figuras 4.56 – 4.58 apresentam a concentração de soluto livre média ( $\bar{C}$ ), concentração de soluto aprisionado média ( $\bar{S}$ ) e a cinética de absorção de umidade média ( $\bar{M}$ ), para diferentes distâncias da amostra a parede do recipiente na direção y ( $l_y$ ), ao longo do tempo. Nesta análise, manteve-se fixos os demais parâmetros físicos e geométricos da amostra.

Figura 4.56 – Cinética da concentração de soluto livre média para diferentes distâncias  $l_y$  (Casos 9, 14 e 15).

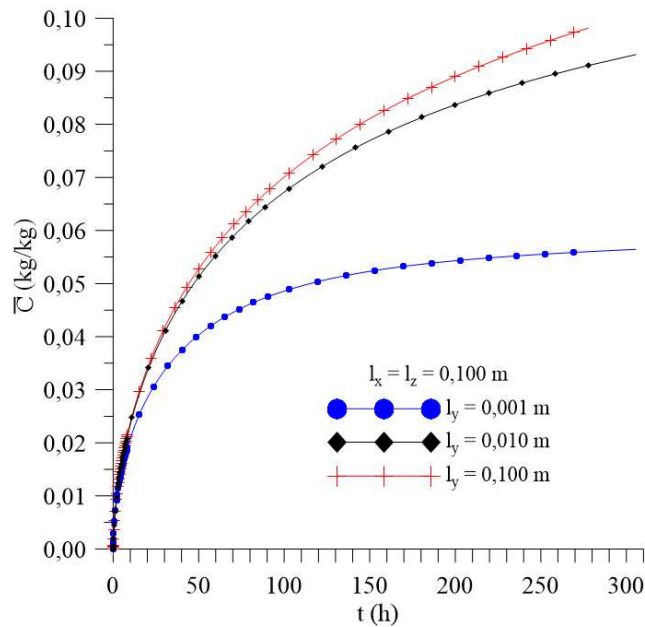


Figura 4.57 – Cinética da concentração de soluto aprisionado média para diferentes distâncias  $l_y$  (Casos 9, 14 e 15).

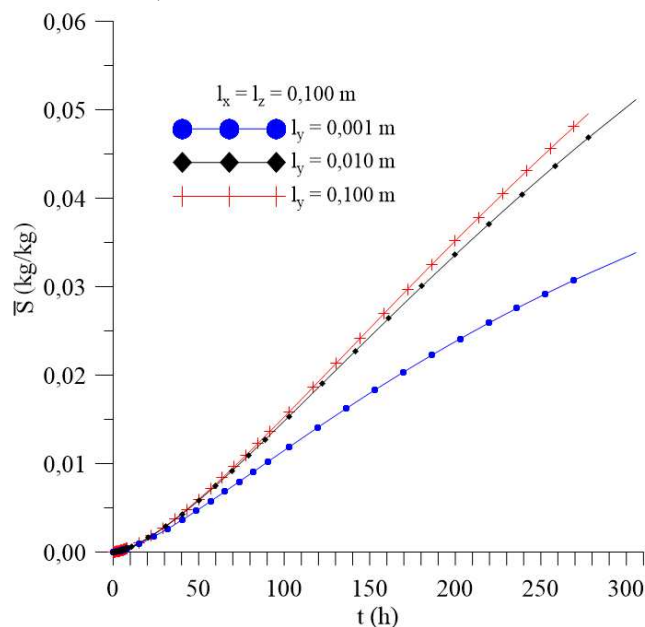
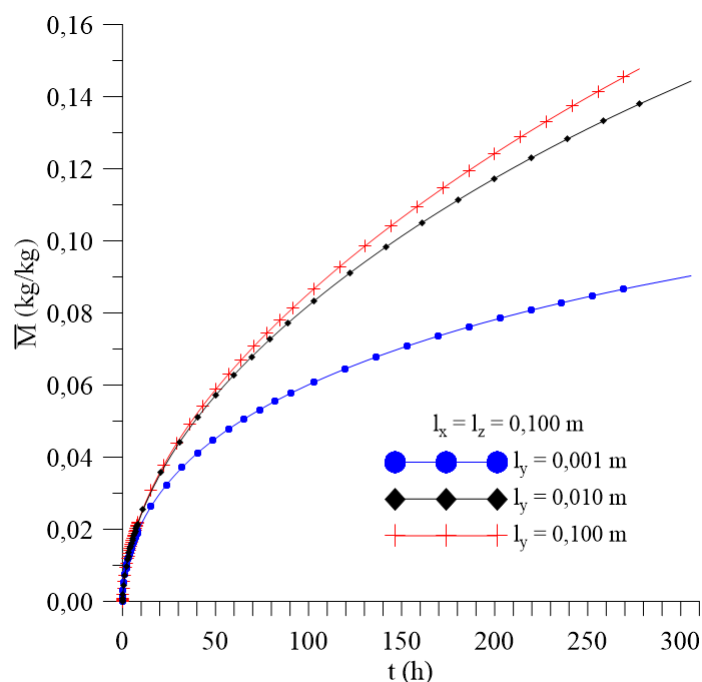


Figura 4.58– Cinética do teor de umidade médio para diferentes distâncias  $l_y$  (Casos 9, 14 e 15).



Diferentemente do que ocorreu na análise do efeito de  $l_x$ , a variação dos valores de  $l_y$  influenciam fortemente a concentração de soluto livre média, concentração de soluto aprisionado média e teor de umidade médio. Quanto maior o valor de  $l_y$  maior a lâmina d'água sobre o compósito e mais rápida será a absorção de umidade. Para os tempos iniciais de processo, essa diferença não ocorre tão significativamente, porém com o passar do tempo observa-se mais claramente a influência deste parâmetro.

As Figuras 4.59 – 4.61 ilustram a distribuição da concentração de soluto livre, em  $t = 211$  horas, para os planos  $x = R_x/2$ ,  $z = R_z/2$  e  $y = R_y/2$ , respectivamente, e diferentes valores de  $l_y$ . Após a análise dessas figuras observa-se que, nos planos  $x = R_x/2$  e  $z = R_z/2$ , quando o valor de  $l_y$  é pequeno ( $l_y = 0,001$  m), o fluxo de soluto livre praticamente não ocorre na direção  $y$ , sendo em sua maior parte nas demais direções. Assim, verifica-se que as moléculas de água livres movimentam-se horizontalmente, praticamente com a mesma velocidade.

Figura 4.59 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $x = R_x/2$  para diferentes distâncias  $l_y$  ( $t = 211$  horas, Casos 9, 14 e 15).

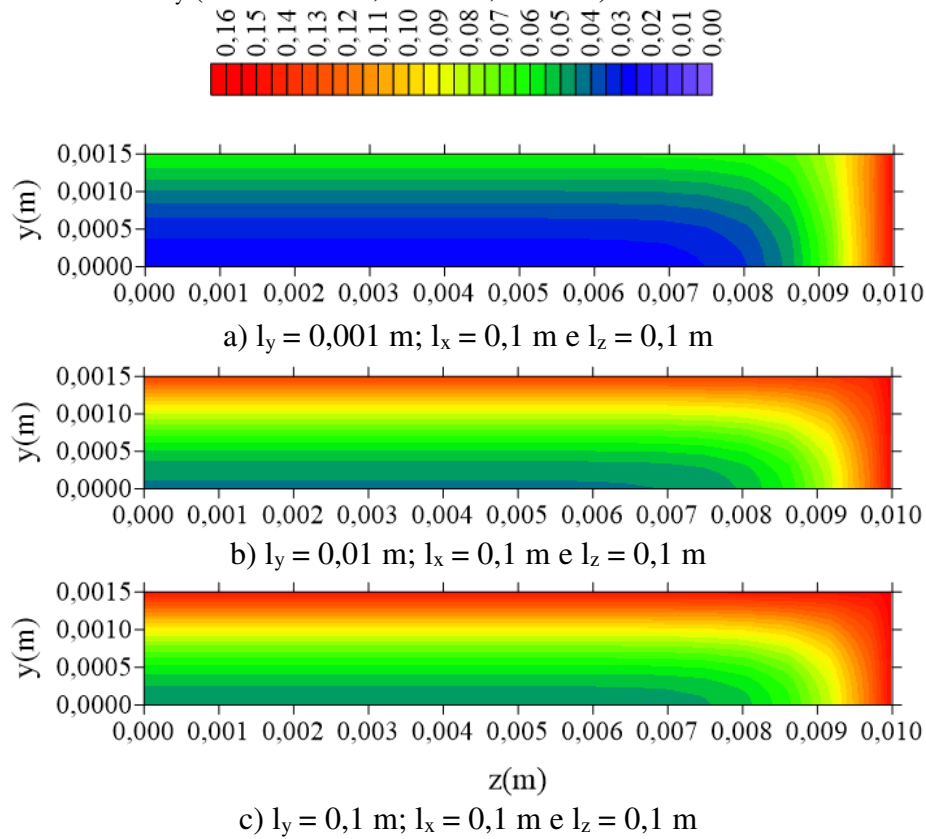


Figura 4.60 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $z = R_z/2$  para diferentes distâncias  $l_y$  ( $t = 211$  horas, Casos 9, 14 e 15).

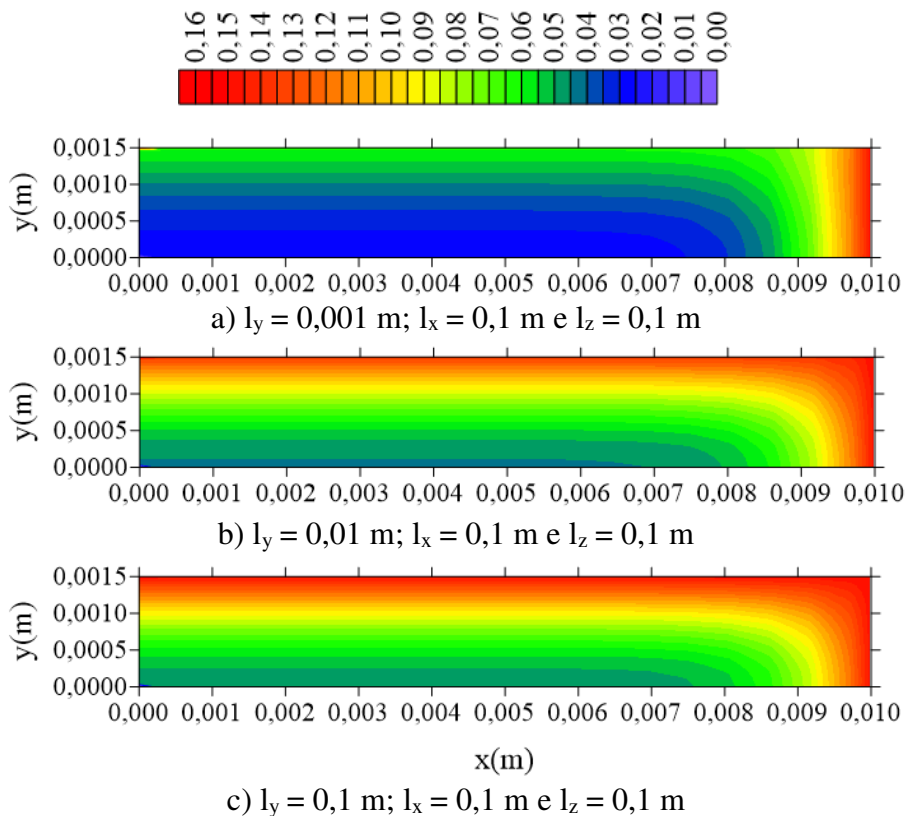
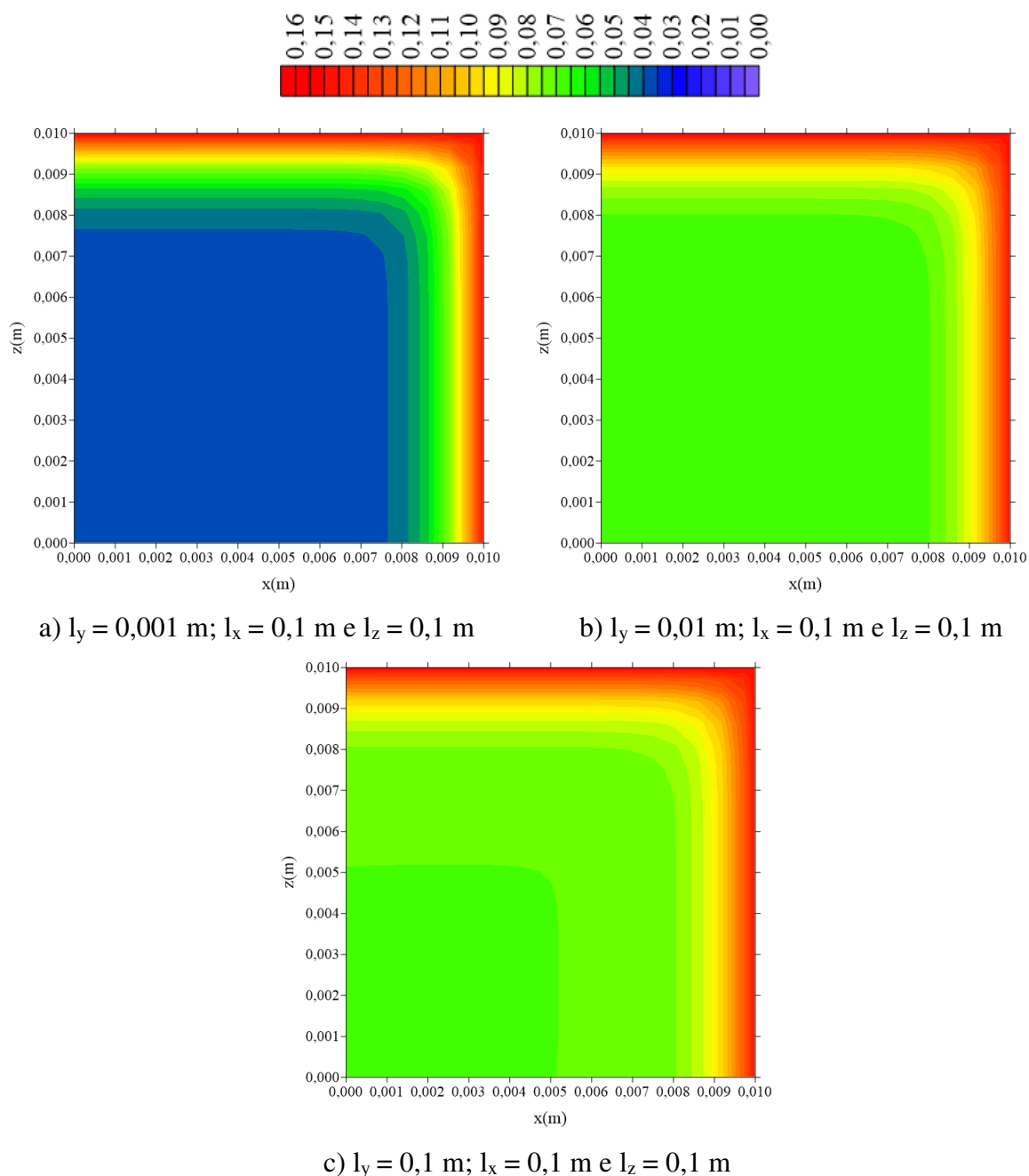


Figura 4.61 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $y = R_y/2$  para diferentes distâncias  $l_y$  ( $t = 211$  horas; Casos 9, 14 e 15).



As Figuras 4.62 – 4.64 ilustram a distribuição da concentração de soluto aprisionado no tempo  $t = 211$  horas, em diferentes planos e diferentes distâncias  $l_y$ . Pode-se observar um comportamento similar ao que ocorre para a concentração de soluto livre. De forma geral, o parâmetro geométrico  $l_y$  tem influência na distribuição da concentração de soluto livre e aprisionado e, conseqüentemente, a taxa de absorção de umidade total do compósito imerso em água.

Figura 4.62 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $x = R_x/2$  para diferentes distâncias  $l_y$  ( $t = 211$  horas, Casos 9, 14 e 15).

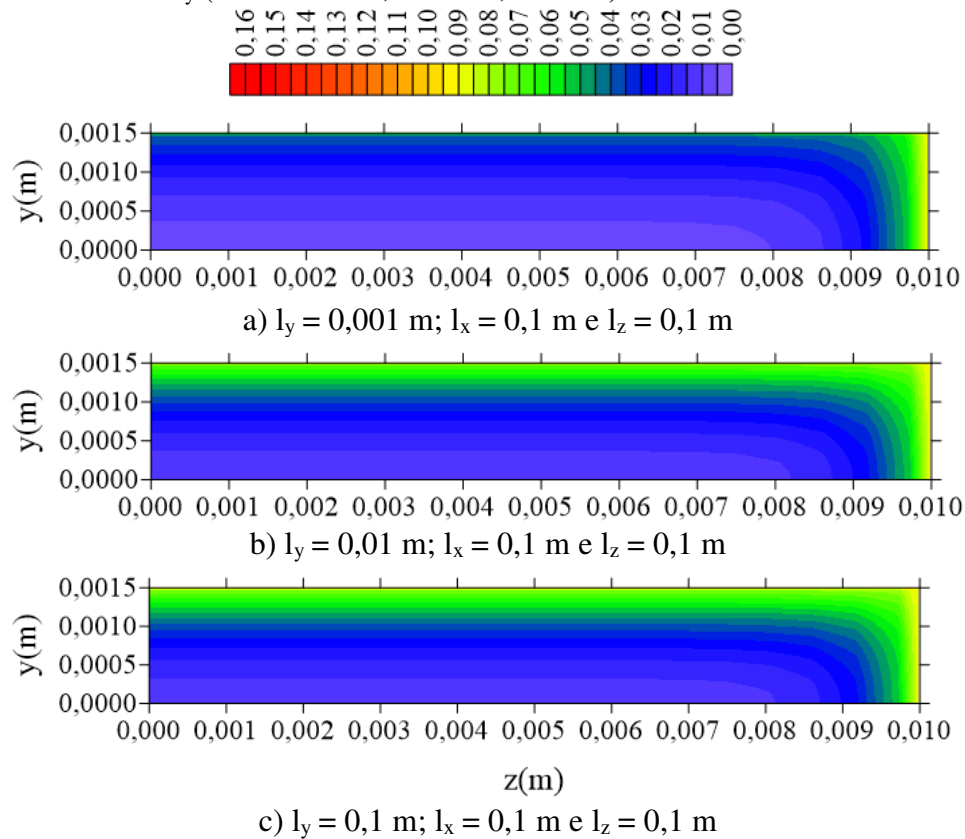


Figura 4.63 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $z = R_z/2$  para diferentes distâncias  $l_y$  ( $t = 211$  horas, Casos 9, 14 e 15).

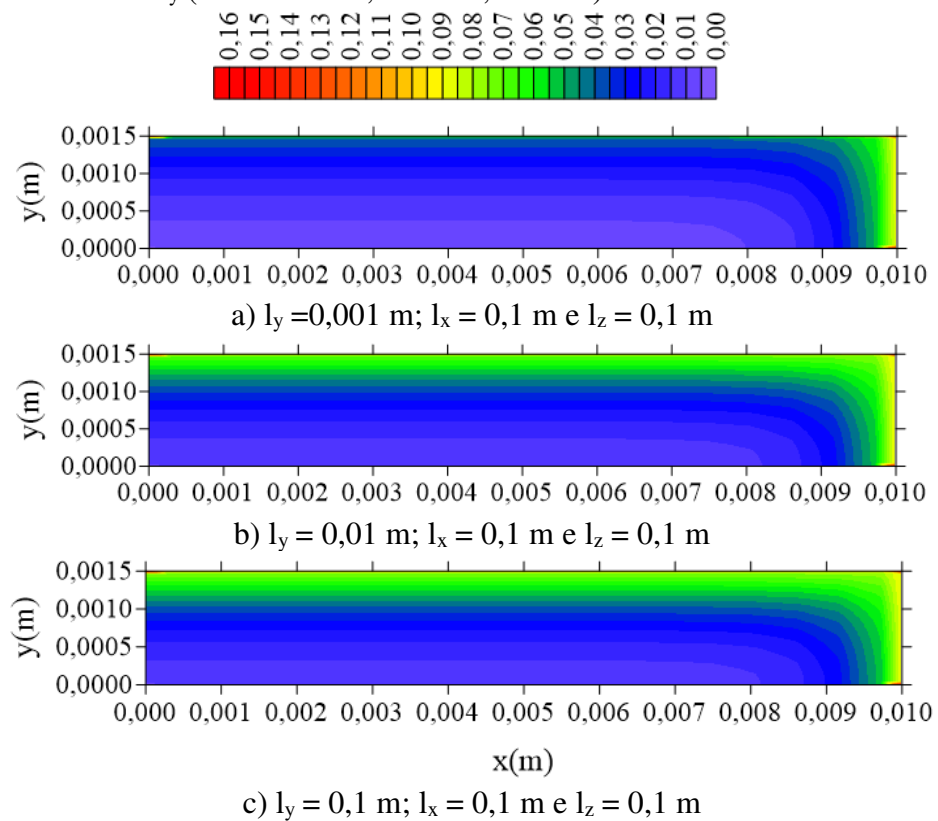
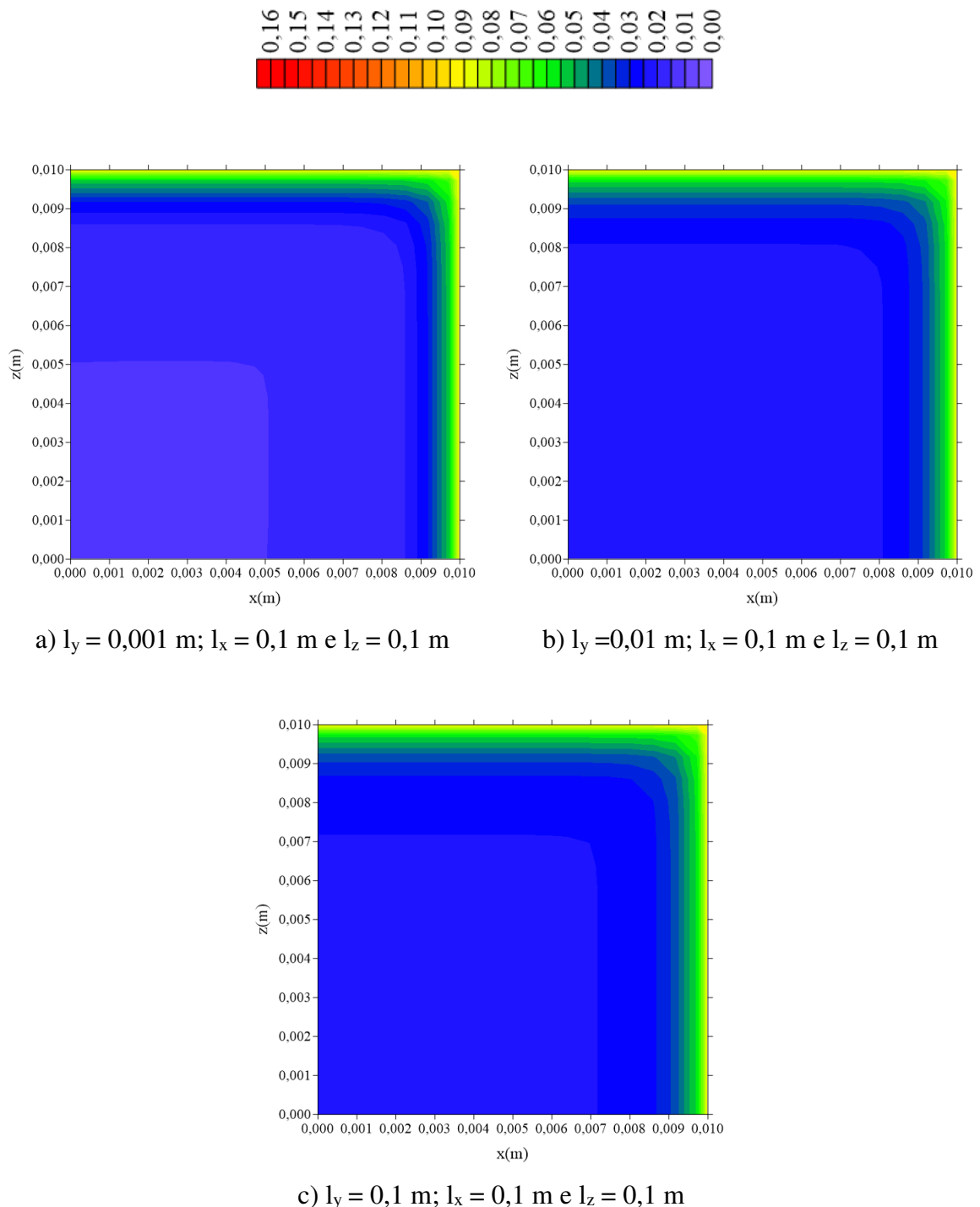


Figura 4.64 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $y = R_y/2$  para diferentes distâncias  $l_y$  ( $t = 211$  horas, Casos 9, 14 e 15).



Para uma análise transiente das distribuições das concentrações de soluto livre e aprisionado, as Figuras 4.65 – 4.67 ilustram a distribuição de soluto livre e as Figuras 4.68 – 4.70 mostram a concentração de soluto aprisionado, em diferentes planos e tempos de processo, para um caso arbitrariamente escolhido (Caso 14).

Figura 4.65 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $x = R_x/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,100$  m;  $l_y = 0,001$  m e  $l_z = 0,10$  m; Caso 14).

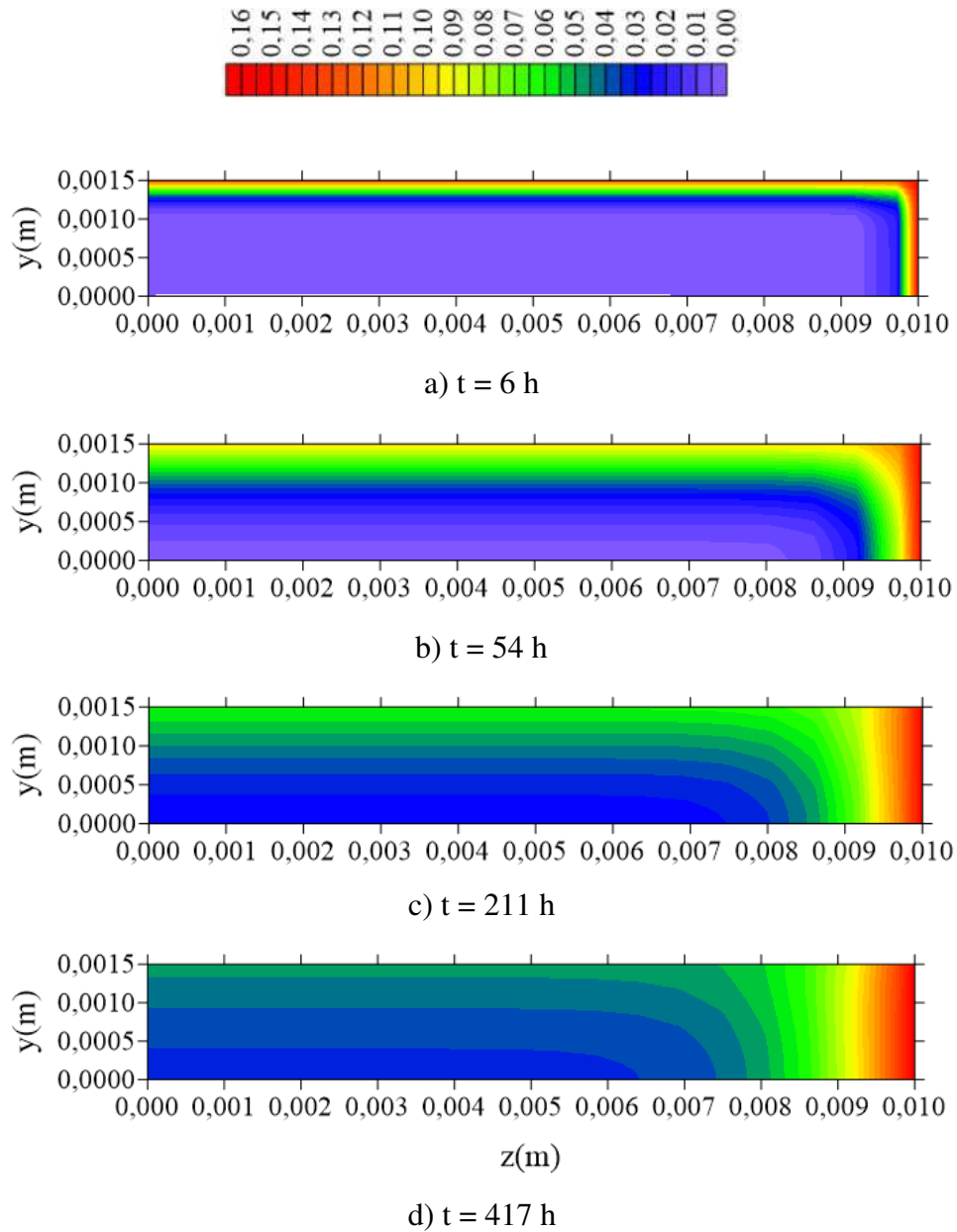




Figura 4.66 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $z = R_z/2$  para os diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,100$  m;  $l_y = 0,001$  m e  $l_z = 0,10$  m; Caso 14).

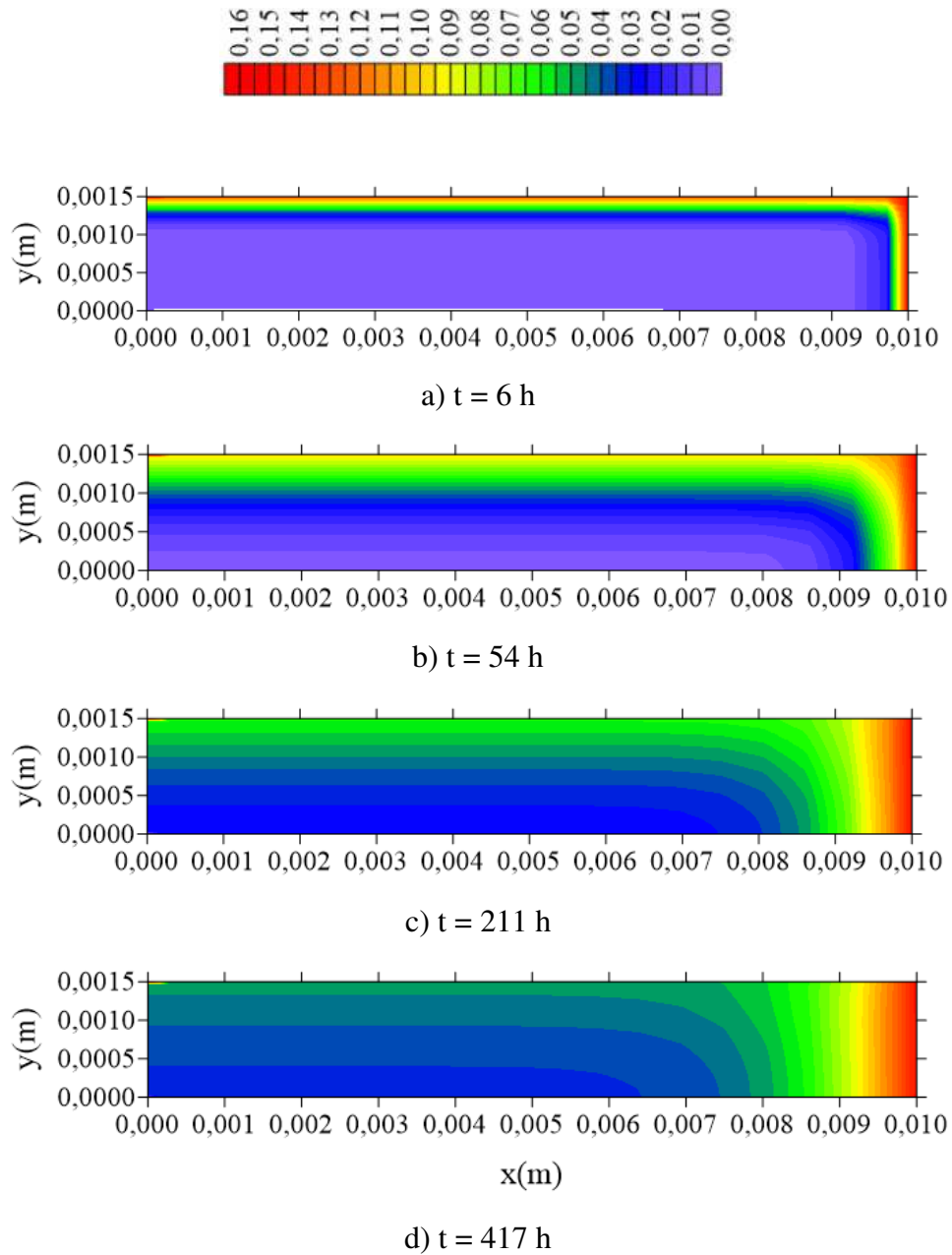
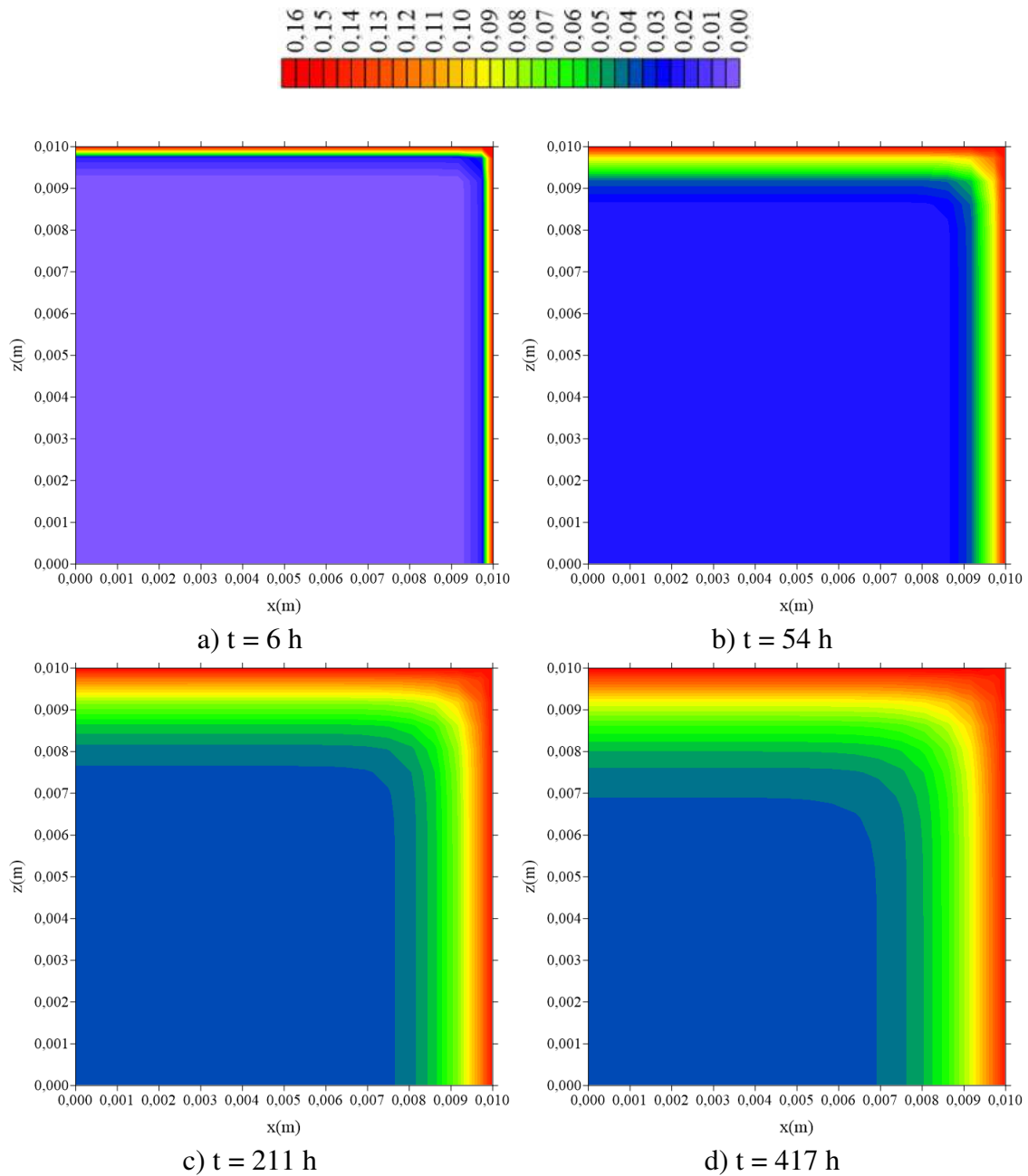


Figura 4.67 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $y = R_y/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,100$  m;  $l_y = 0,001$  m e  $l_z = 0,10$  m; Caso 14).



Após a análise dessas figuras, observa-se que a concentração de soluto livre vai aumentando da superfície para o centro da amostra tendo um fluxo de umidade tipicamente horizontal, ou seja, ocorre um maior fluxo nas direções x e z em comparação com o que ocorre na direção y. O mesmo comportamento se repete para a concentração de soluto aprisionado (Figura 4.68 – 4.70), porém esta concentração cresce mais

lentamente em comparação ao comportamento da concentração de soluto livre, principalmente nos tempos iniciais de processo.

Figura 4.68 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $x = R_x/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,100$  m;  $l_y = 0,001$  m e  $l_z = 0,100$  m; caso 14).

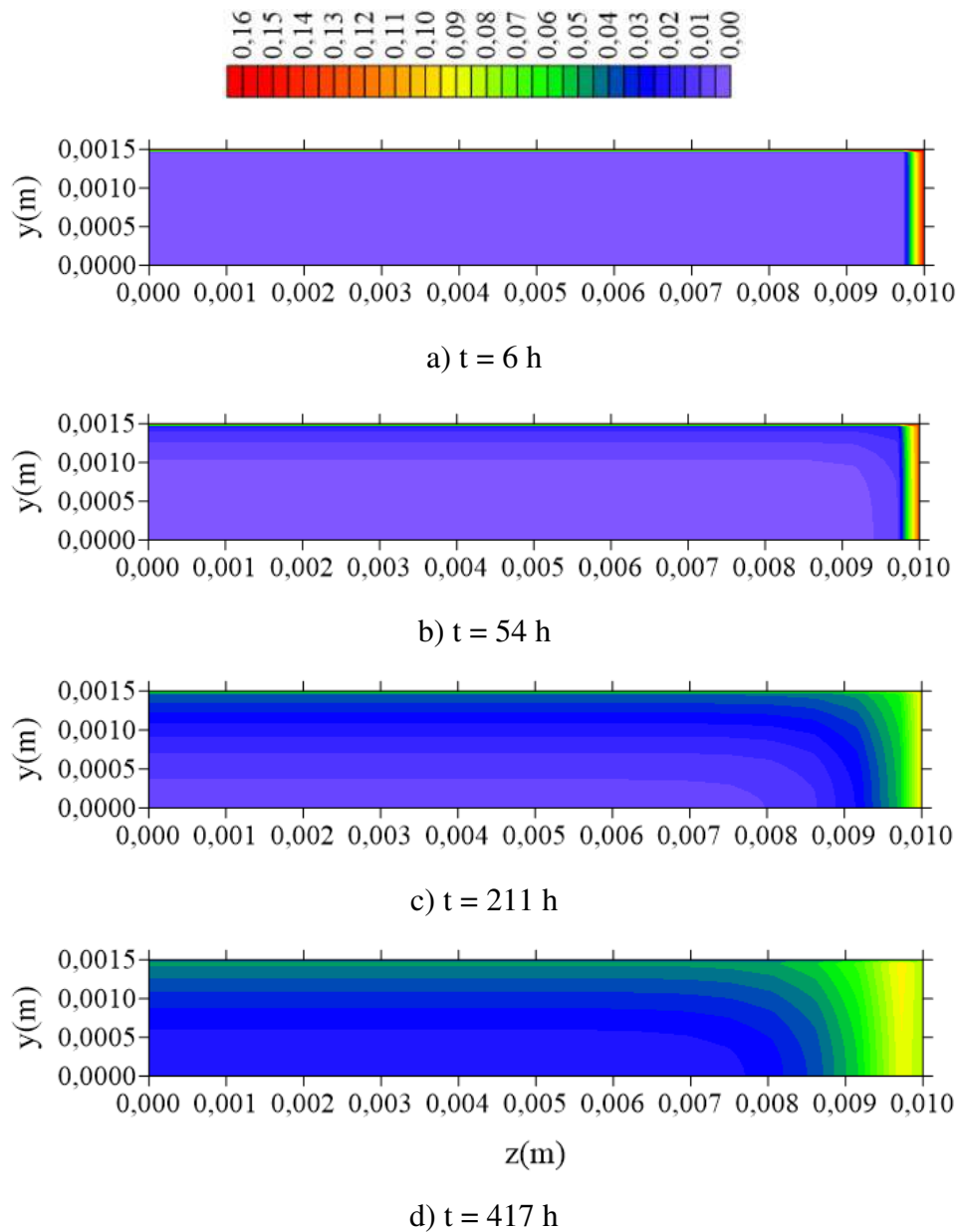


Figura 4.69 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $z = R_z/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,100$  m;  $l_y = 0,001$  m e  $l_z = 0,100$  m; Caso 14).

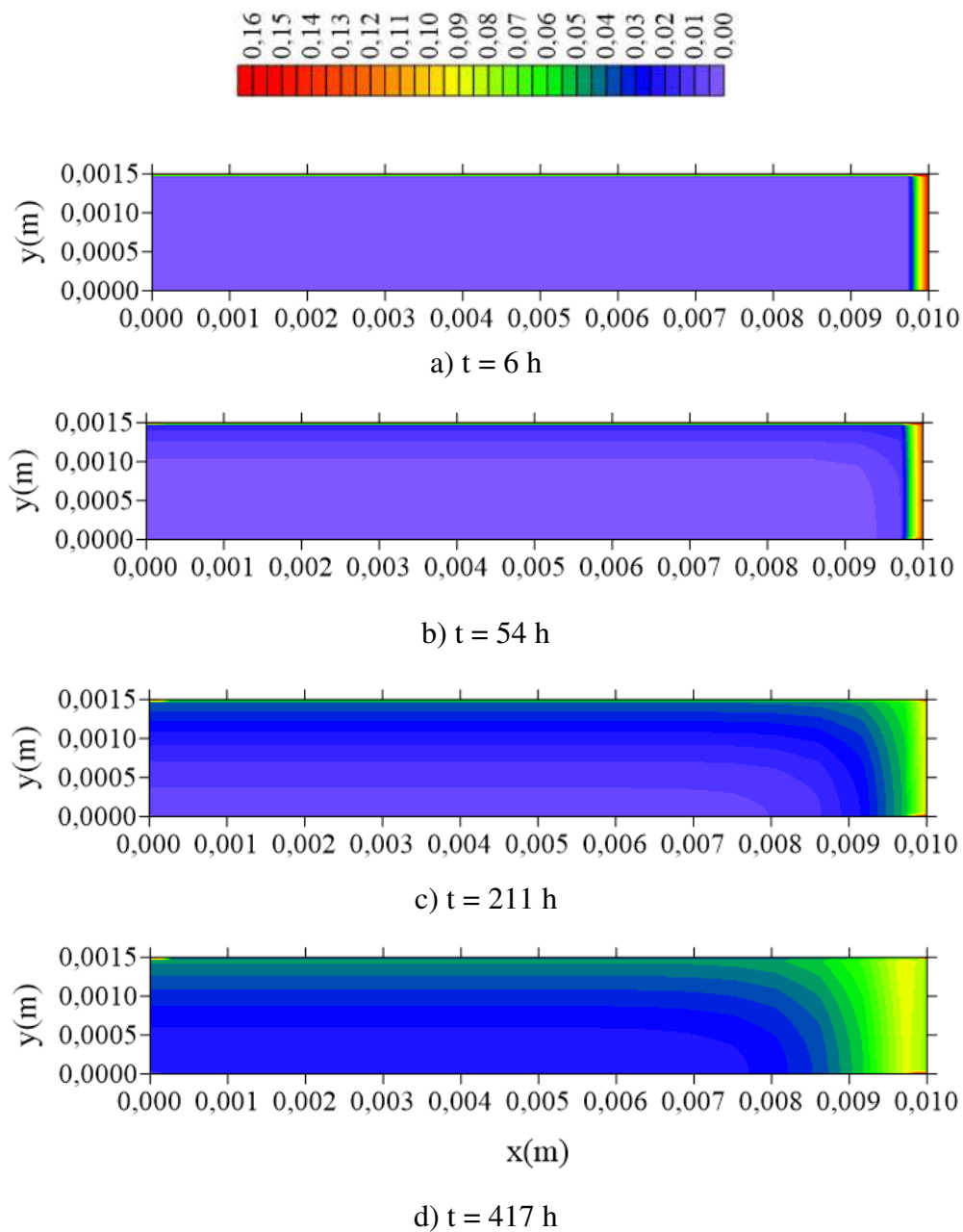
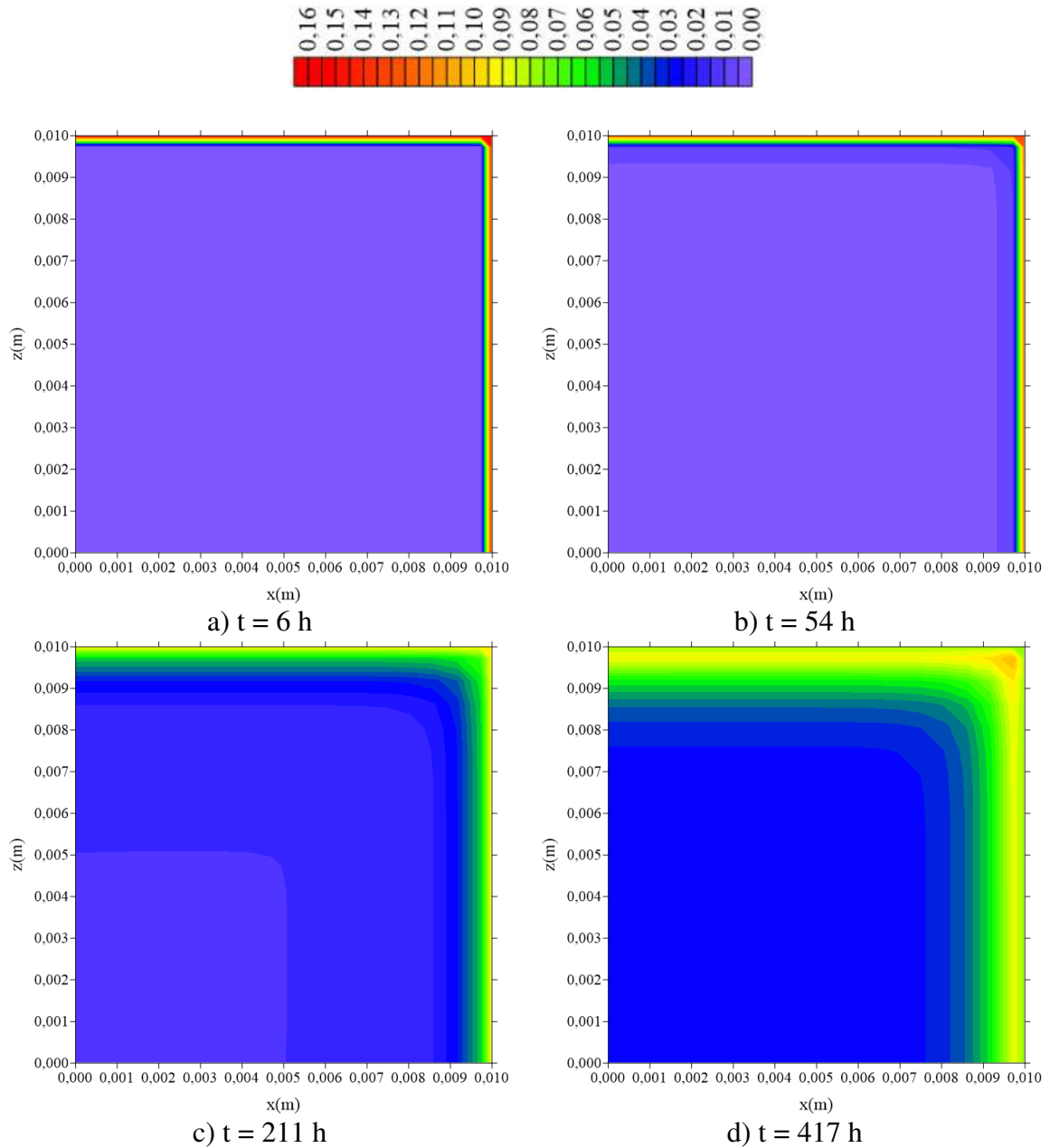


Figura 4.70 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $y = R_y/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,100$  m;  $l_y = 0,001$  m e  $l_z = 0,100$  m; Caso 14).



### c) Efeito da distância $l_z$

As Figuras 4.71 – 4.73 ilustram as cinéticas da concentração de soluto livre média, concentração do soluto aprisionado média e teor de umidade médio para diferentes distâncias da amostra a parede do recipiente na direção  $z$  ( $l_z$ ) em função do tempo de processo.

Figura 4.71 – Cinética da concentração de soluto livre média para diferentes distâncias  $l_z$  (Casos 9, 10 e 11).

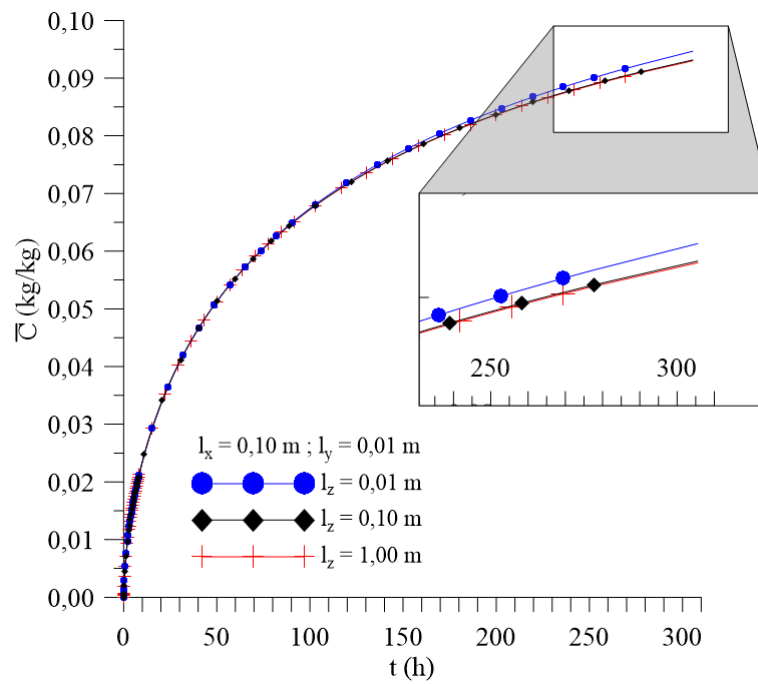


Figura 4.72 – Cinética da concentração de soluto aprisionado média para diferentes distâncias  $l_z$  (Casos 9, 10 e 11).

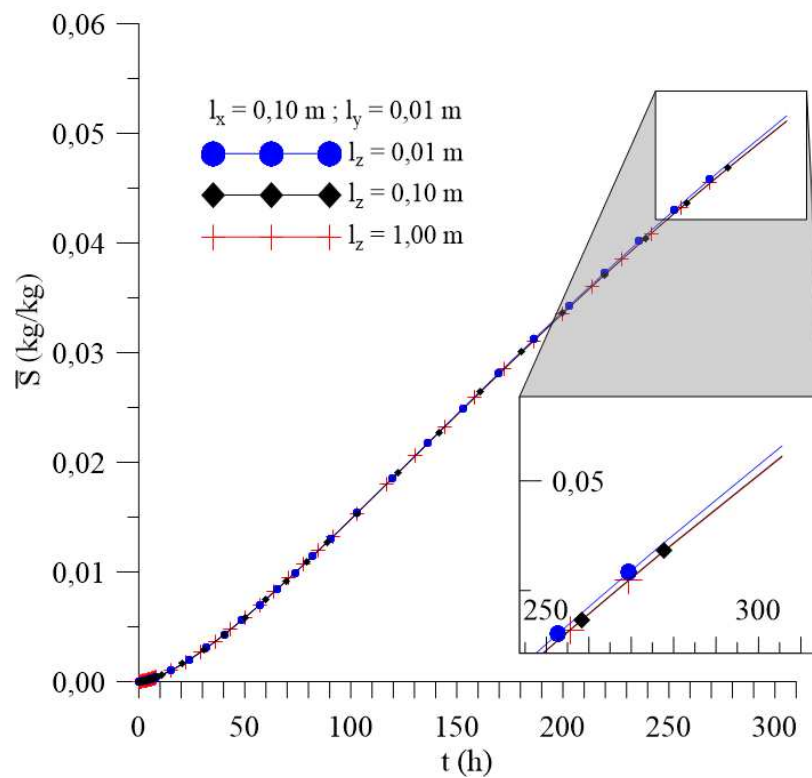
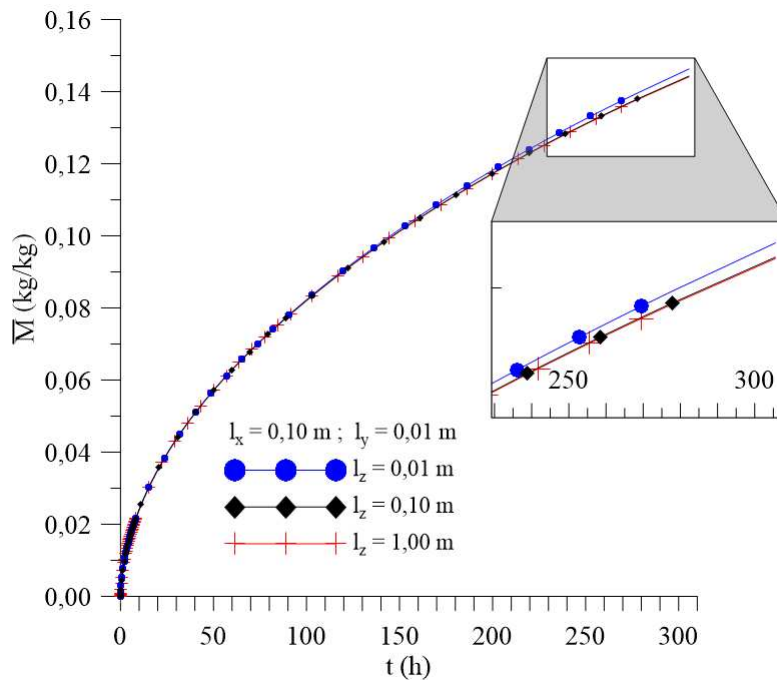


Figura 4.73 – Cinética do teor de umidade médio para diferentes distâncias  $l_z$  (Casos 9, 10 e 11).



De uma análise destas figuras, observa-se que não ocorre diferença significativa no fenômeno mássico estudado (absorção de umidade) com a variação de  $l_z$ . Assim pode-se notar que, apenas o parâmetro  $l_y$  influencia diretamente na cinética de absorção de umidade, nas condições estudadas. A influência deste parâmetro não é contemplada pelo modelo de Fick, tornando o modelo de Langmuir um modelo mais aprofundado e completo já que consegue assimilar efeitos imperceptíveis em relação ao modelo Fickiano (mais utilizado).

As Figuras 4.74 – 4.76 e 4.77 – 4.79 mostram a distribuição da concentração de soluto livre e aprisionado, respectivamente, para diferentes planos ( $x = R_x/2$ ,  $y = R_y/2$  e  $z = R_z/2$ ), no tempo  $t = 211$  horas, variando a distância de  $l_z$ . Similarmente ao que ocorre com a variação do parâmetro  $l_x$ , não há mudança significativa observada, nas distribuições de  $C$  e  $S$ , com a variação deste parâmetro na direção  $z$ . Verifica-se uma maior absorção da concentração de soluto livre na direção  $z$  no caso em que  $l_z$  tem o menor valor estudado ( $l_z = 0,01$  m).

Figura 4.74 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $x = R_x/2$  para diferentes distâncias  $l_z$  ( $t = 211$  horas; Casos 9, 10 e 11).

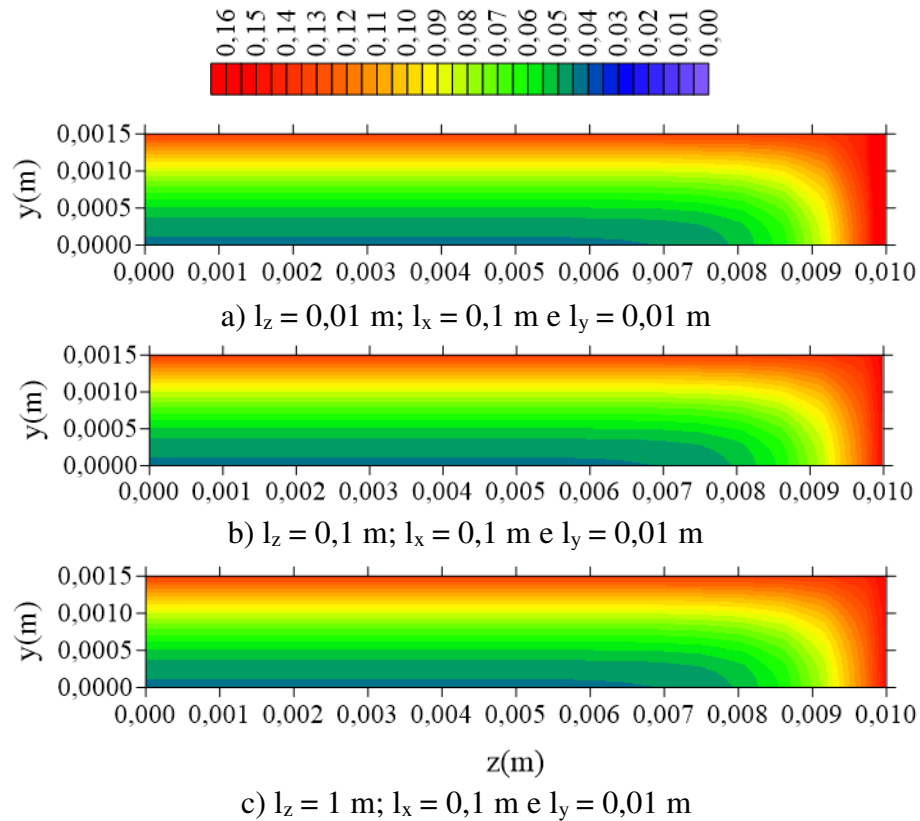


Figura 4.75 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $z = R_z/2$  para diferentes distâncias  $l_z$  ( $t = 211$  horas; Casos 9, 10 e 11).

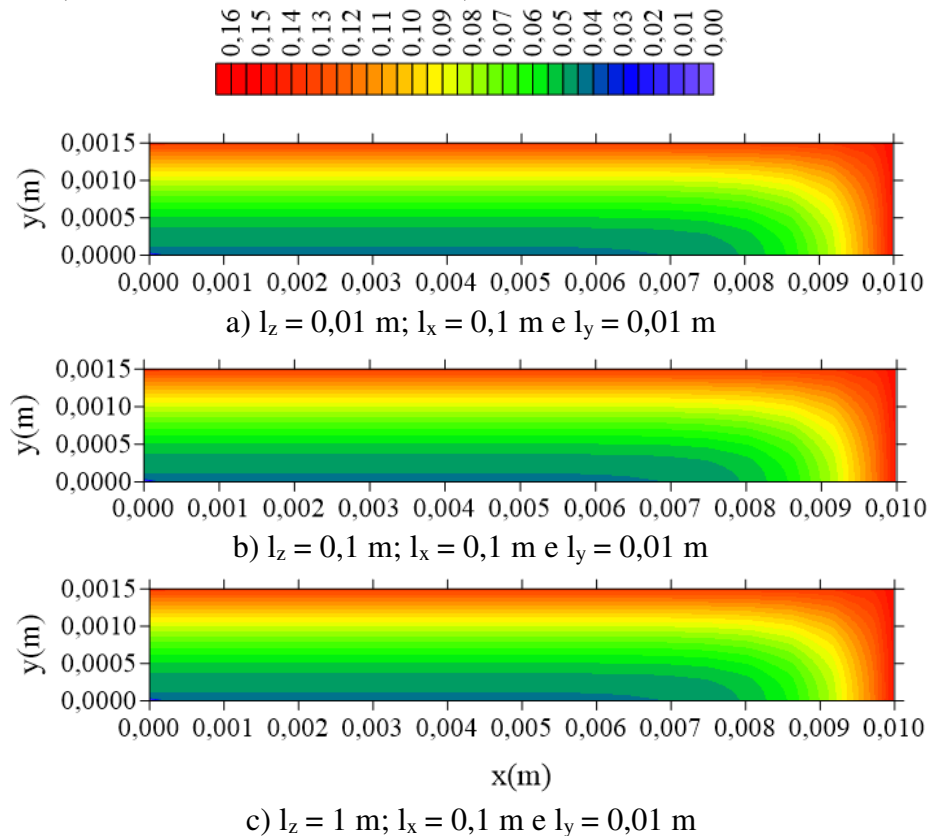
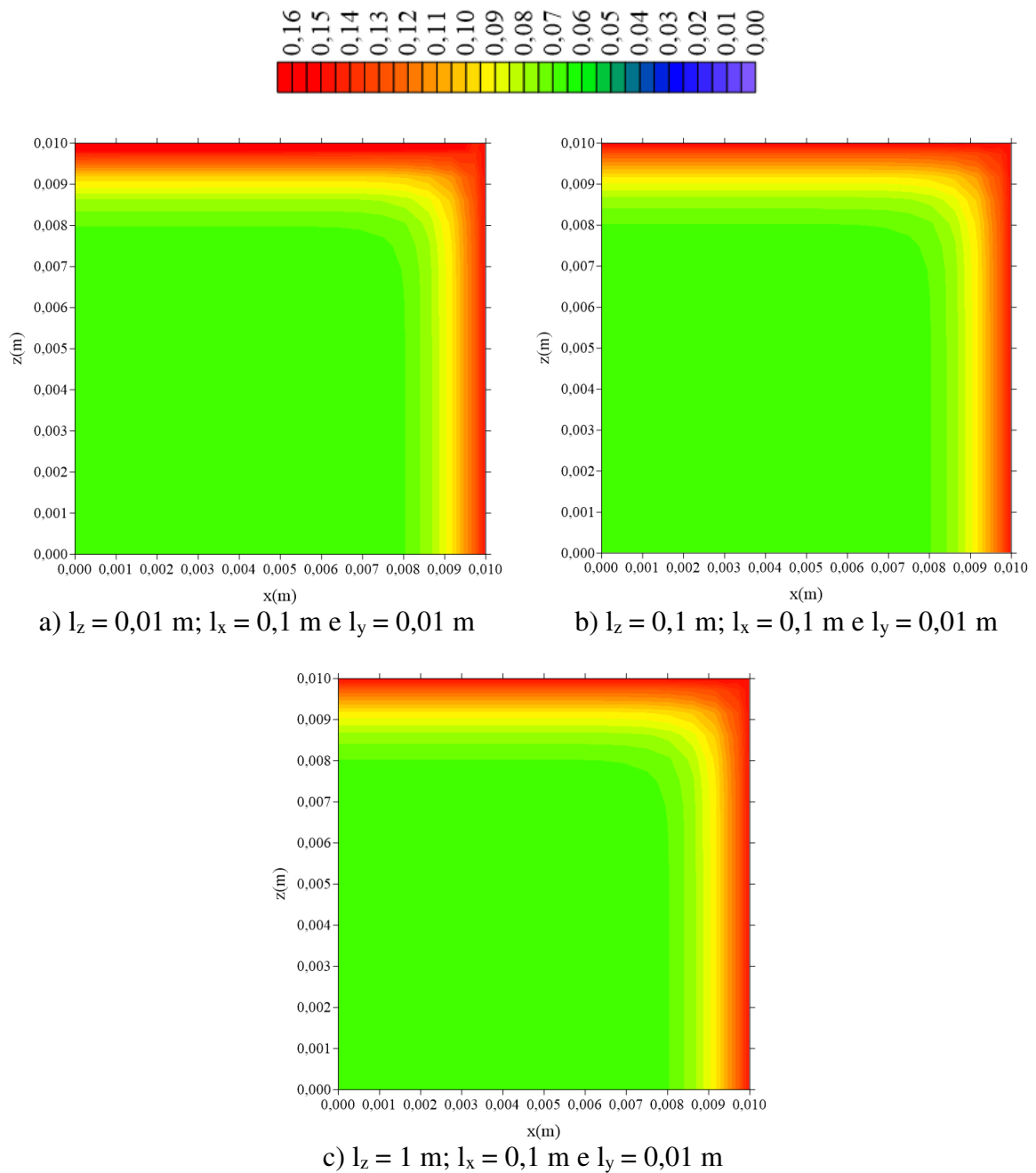




Figura 4.76 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $y = R_y/2$  para diferentes distâncias  $l_z$  ( $t = 211$  horas; Casos 9, 10 e 11).



Analisando a distribuição dos parâmetros  $C$  e  $S$  no caso 11, as Figuras 4.80 – 4.82 mostram as distribuições das concentrações de soluto livre para diferentes tempos de processo. Já as Figuras 4.83 – 4.85 mostram as concentrações de soluto aprisionado.

Figura 4.77 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $x = R_x/2$  para diferentes distâncias  $l_z$  ( $t = 211$  horas; Casos 9, 10 e 11).

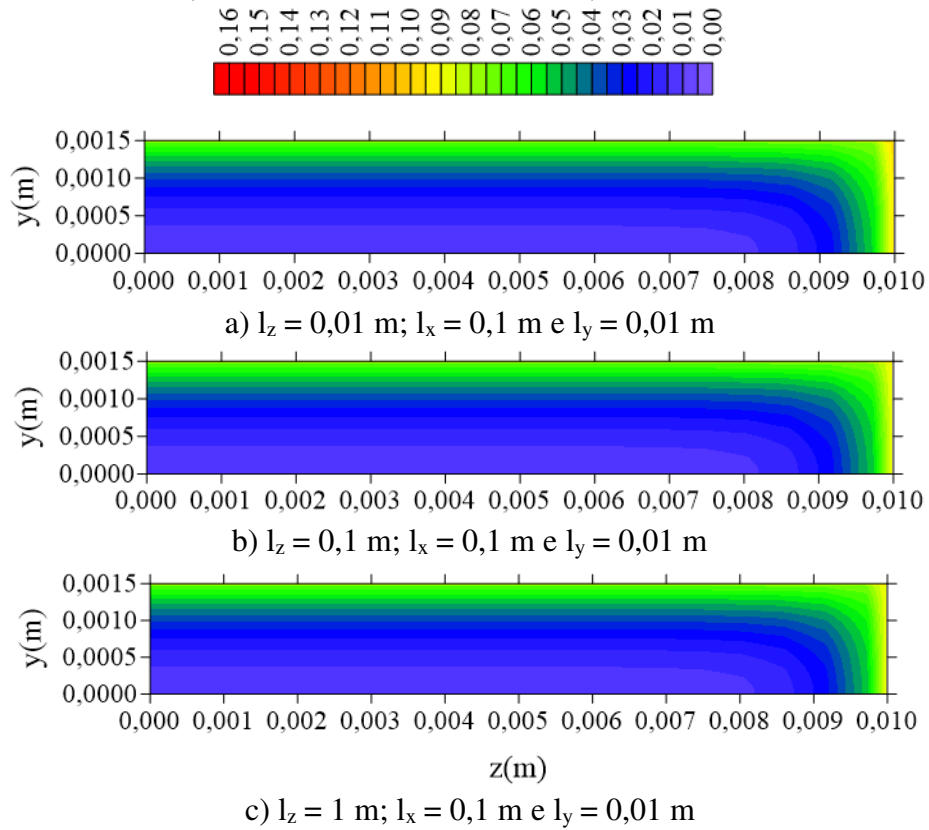


Figura 4.78 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $z = R_z/2$  para diferentes distâncias  $l_z$  ( $t = 211$  horas; Casos 9, 10 e 11).

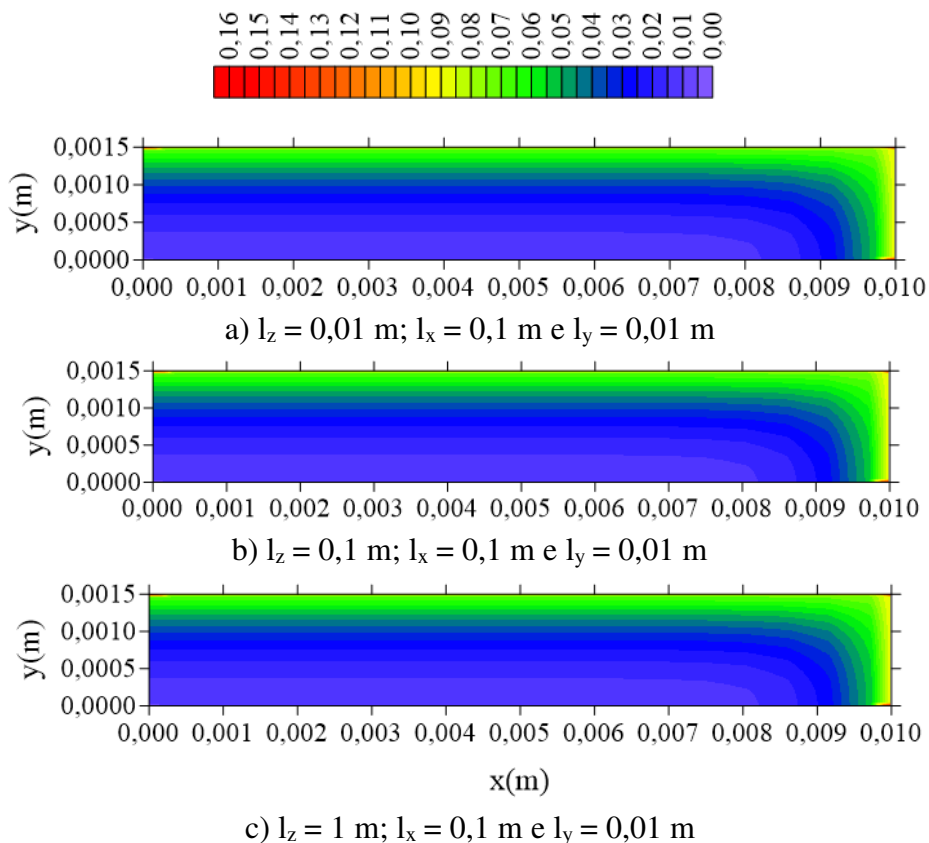


Figura 4.79 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $y = R_y/2$  para diferentes distâncias  $l_z$  ( $t = 211$  horas; Casos 9, 10 e 11).

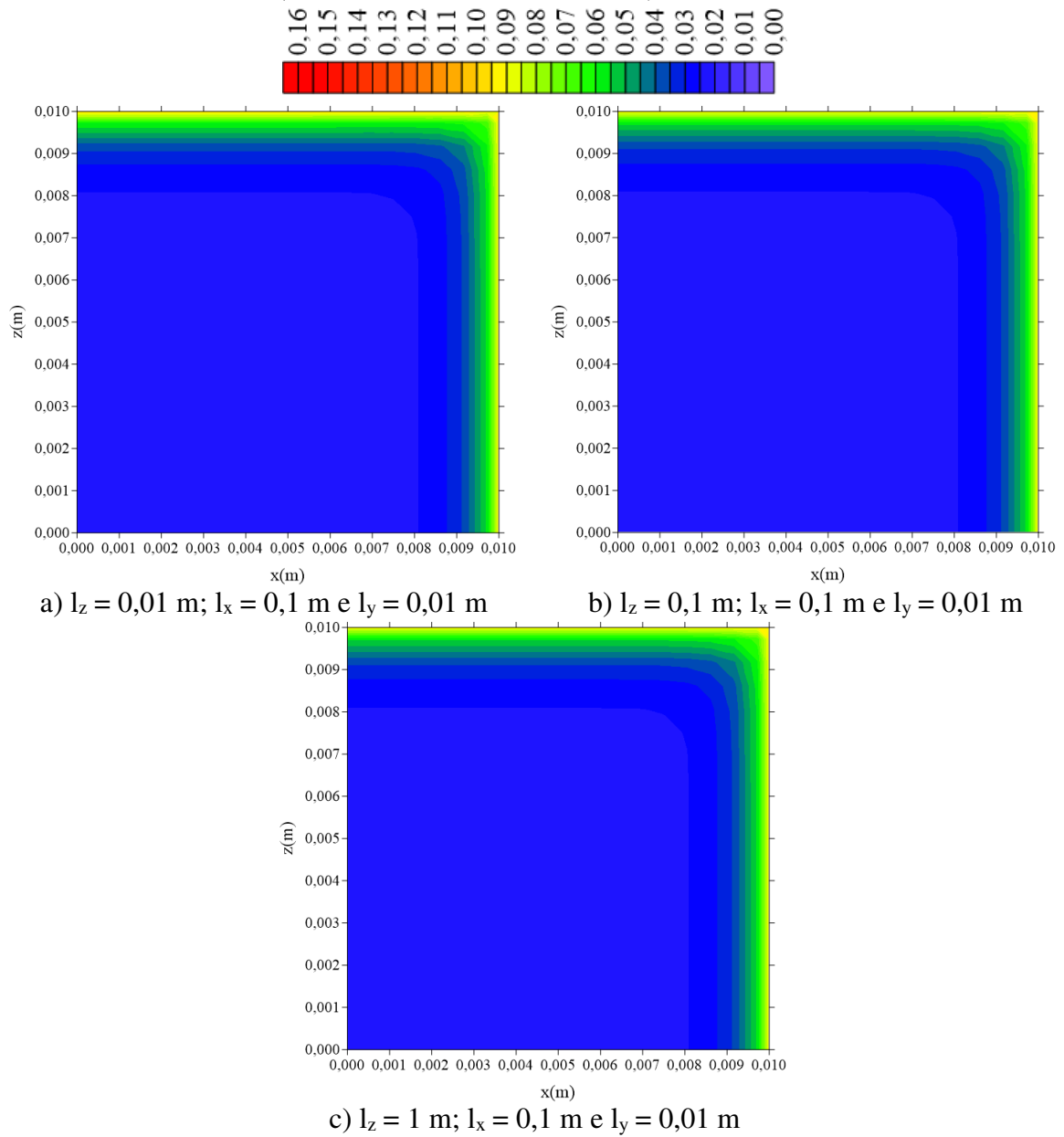


Figura 4.80 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $x = R_x/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$  m,  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 1$  m; Caso 11).

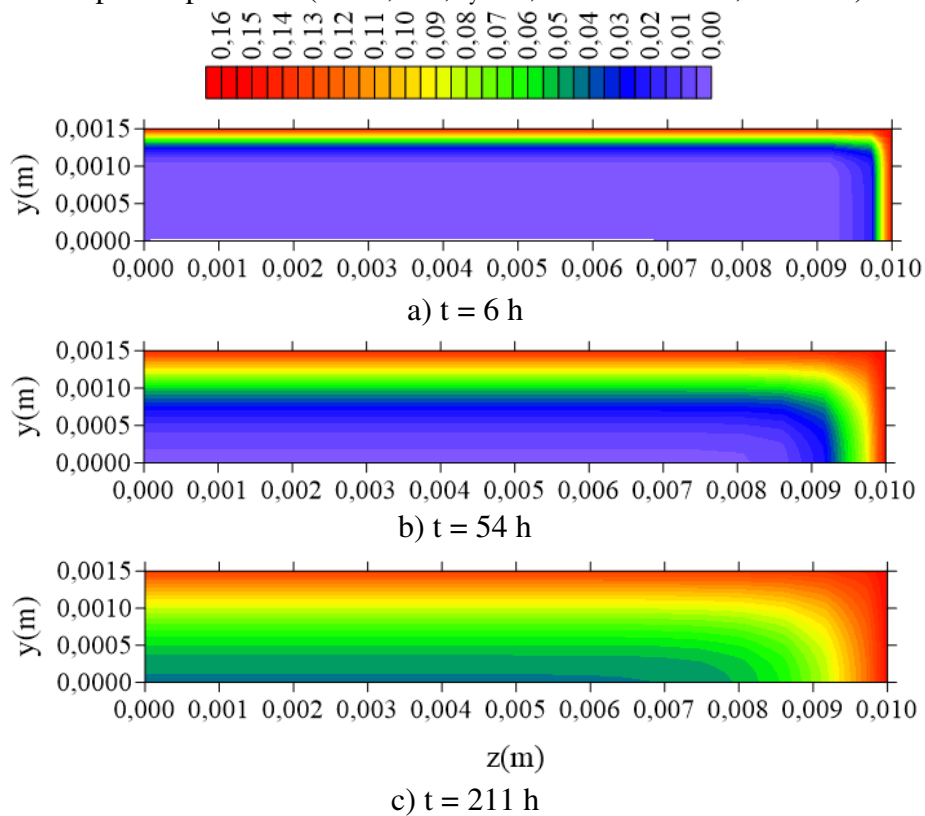


Figura 4.81 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $z = R_z/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$  m,  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 1$  m; Caso 11).

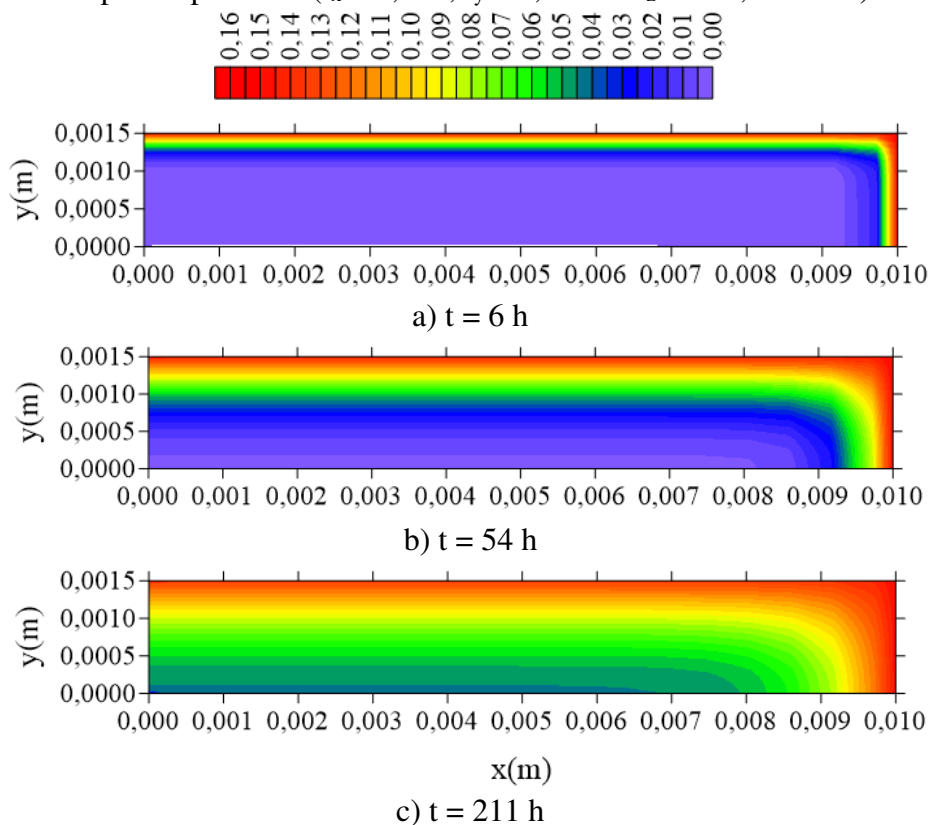
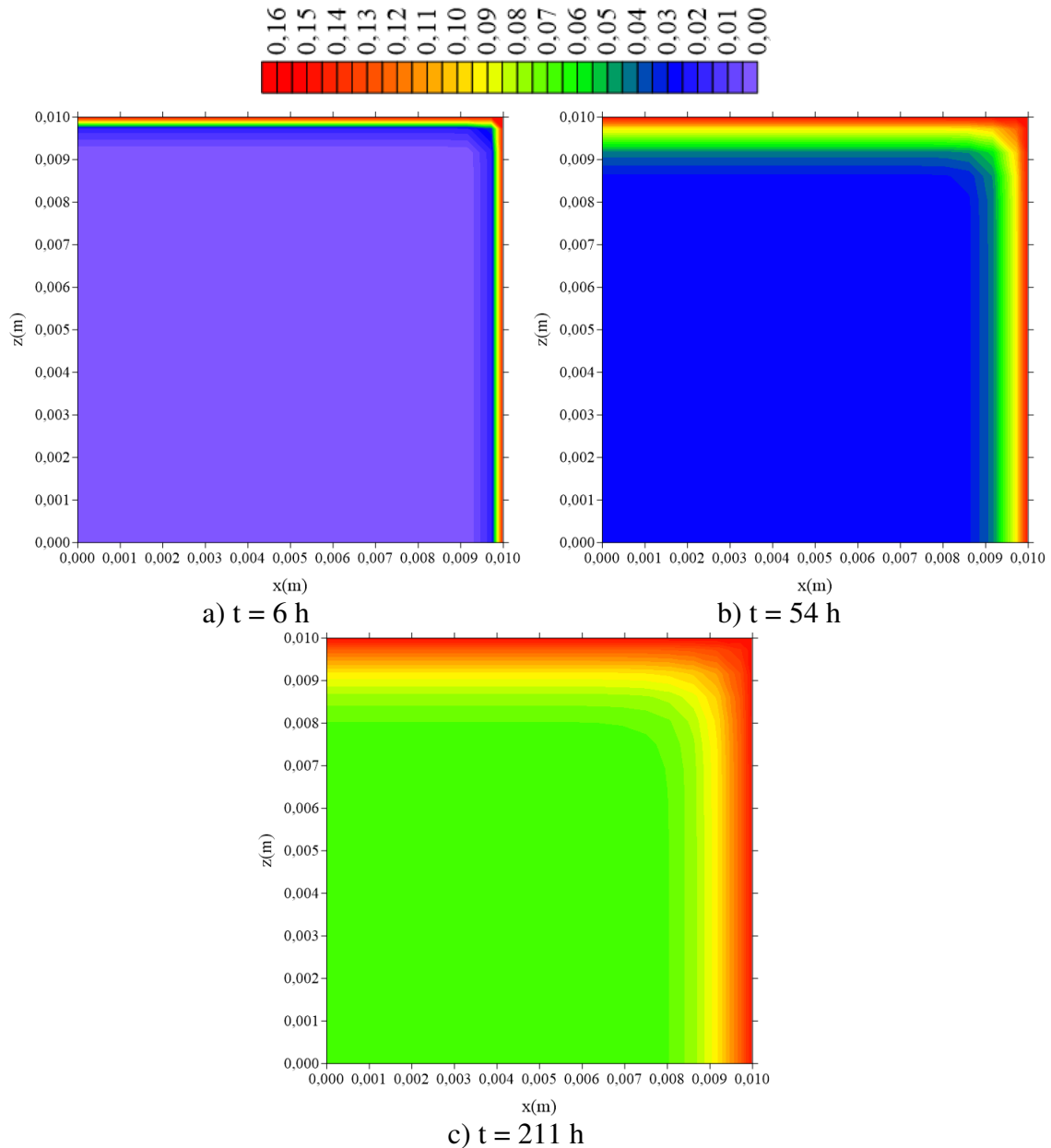


Figura 4.82 – Distribuição da concentração de soluto livre no plano  $y = R_y/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$  m,  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 1$  m; Caso 11).



Após análise destas figuras, verifica-se um aumento da concentração de C e S da superfície da amostra ao centro da mesma, similarmente ao que ocorre nos casos anteriores. Vale salientar que, apesar da probabilidade de  $\lambda$  e  $\mu$  serem as mesmas, a concentração de soluto aprisionado varia mais lentamente em comparação com a concentração de soluto livre. Além disso, a concentração do soluto aprisionado apresenta maior variação na direção horizontal do que verticalmente (eixo y), provavelmente devido a assimetria da amostra, já que as dimensões de  $R_x$  e  $R_z$  são maiores do que  $R_y$ , ocasionando maior área de exposição nessas direções.

Figura 4.83 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $x = R_x/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$  m,  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 1$  m; Caso 11).

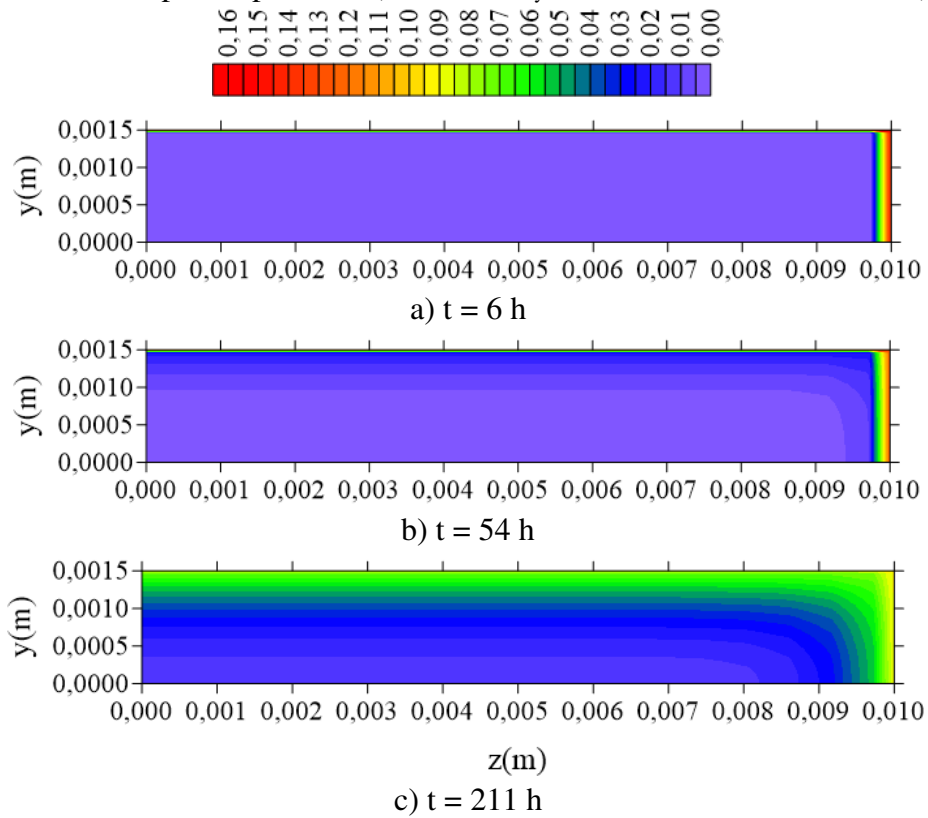


Figura 4.84 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $z = R_z/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$  m,  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 1$  m; Caso 11).

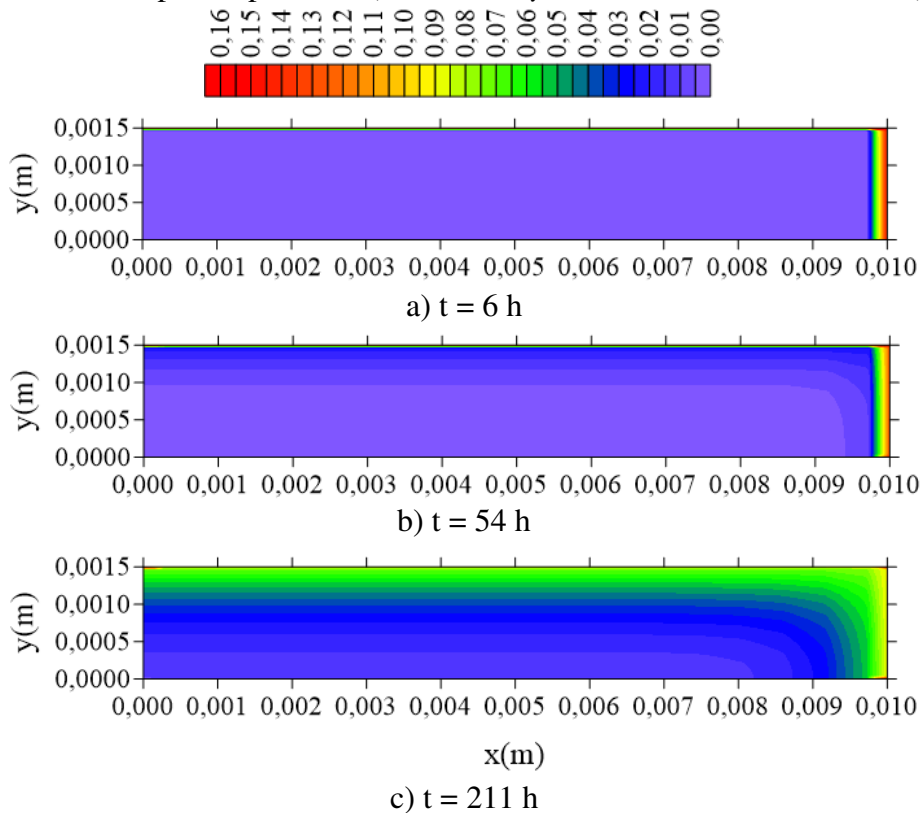
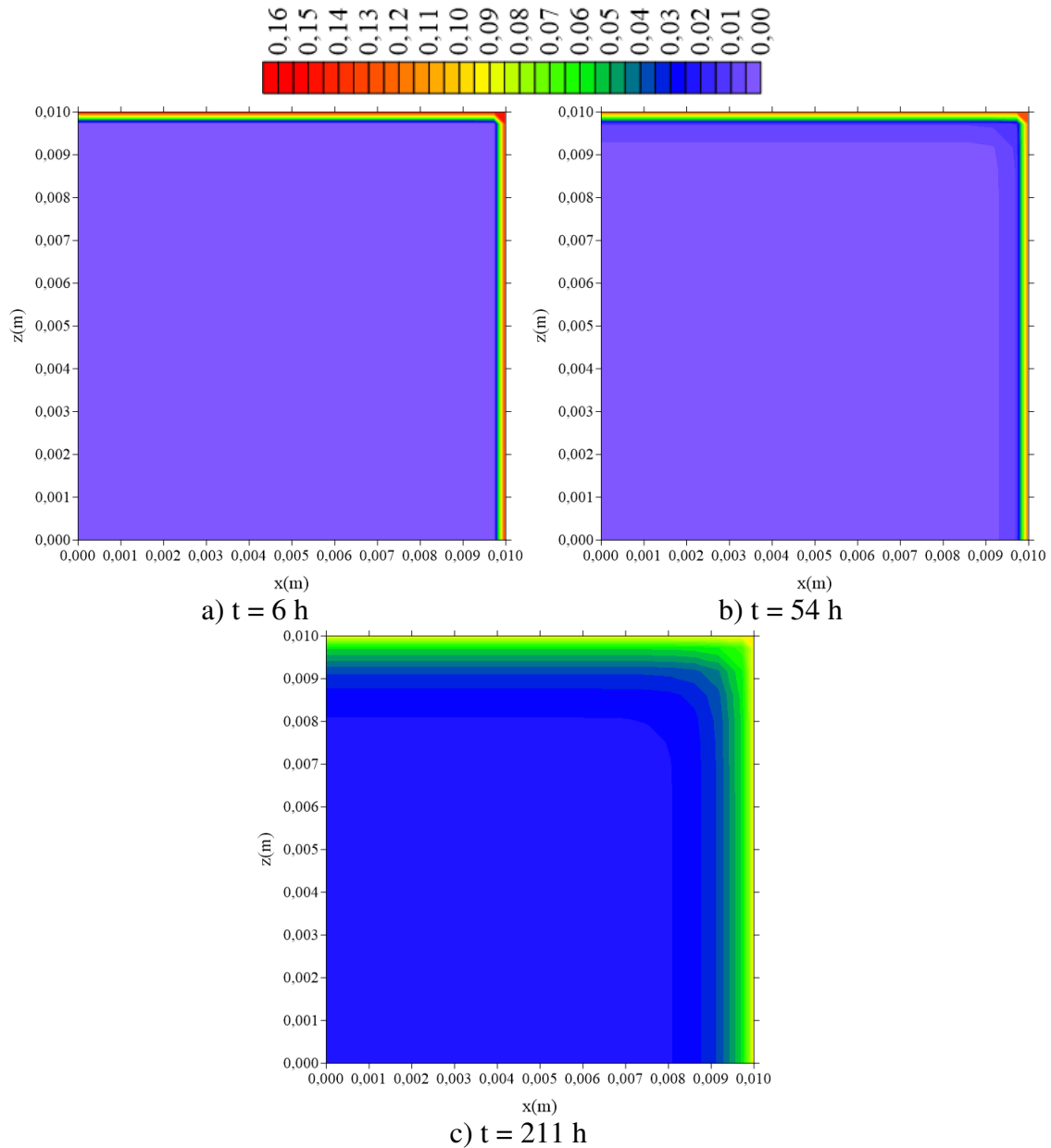


Figura 4.85 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado no plano  $y = R_y/2$  para diferentes tempos de processo ( $l_x = 0,1$  m,  $l_y = 0,01$  m e  $l_z = 1$  m; Caso 11).



### 4.3.2.2 Influência dos parâmetros físicos

#### 4.3.2.2.1 Efeito do coeficiente de difusão (D)

As Figuras 4.86 – 4.88 ilustram o comportamento da concentração de soluto livre média ( $\bar{C}$ ), concentração de soluto aprisionado média ( $\bar{S}$ ) e teor de umidade médio ( $\bar{M}$ ) para os casos com diferentes coeficientes de difusão ao longo do tempo. Para estes casos utilizou-se um compósito com dimensões  $R_x = 0,01$  m,  $R_y = 0,0015$  m e  $R_z = 0,01$  m.

Figura 4.86 – Cinética de concentração de soluto livre média para diferentes valores do coeficiente de difusão de massa (Casos 9, 26 e 27).

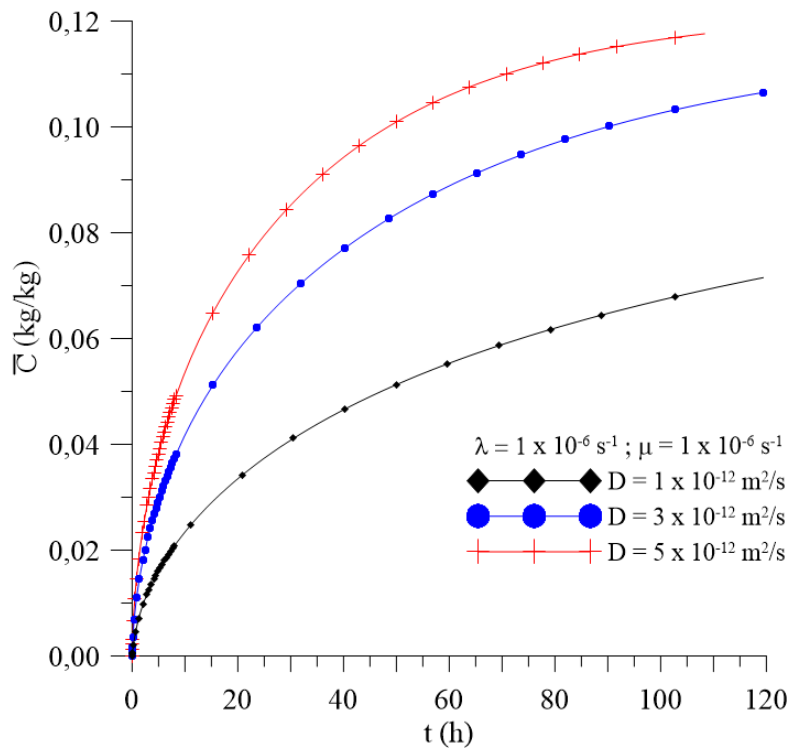


Figura 4.87 – Cinética de concentração de soluto aprisionado média para diferentes valores do coeficiente de difusão de massa (Casos 9, 26 e 27).

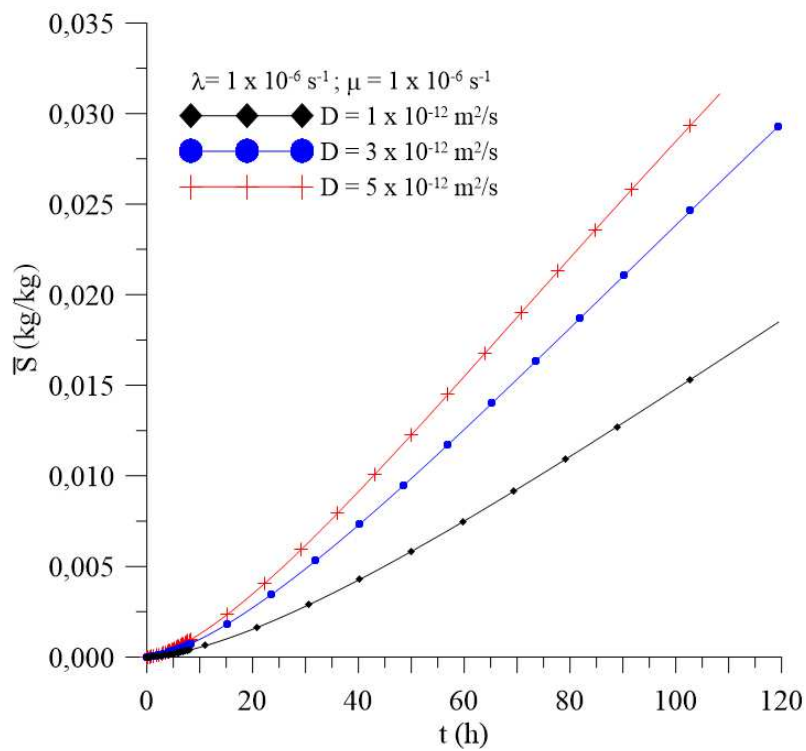
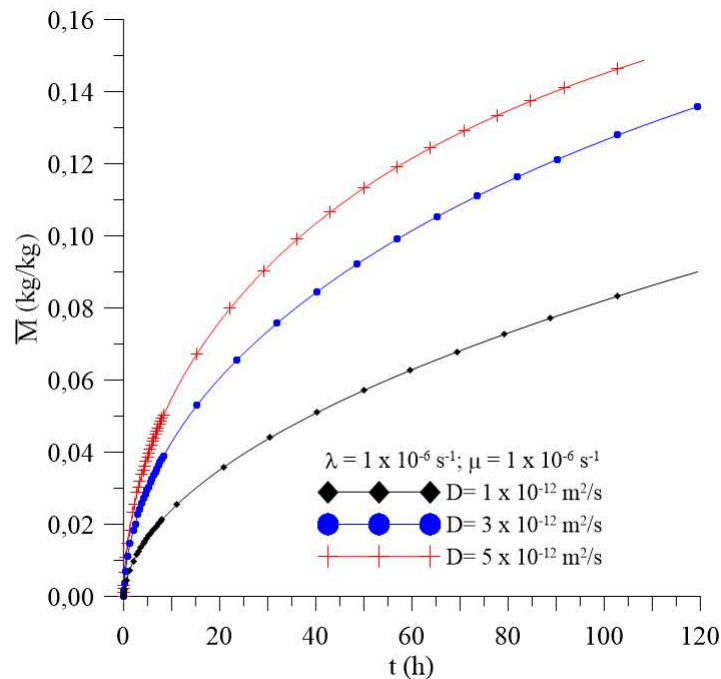




Figura 4.88 – Cinética do teor de umidade médio para diferentes valores do coeficiente de difusão de massa (Casos 9, 26 e 27).



O coeficiente de difusão é uma propriedade que influencia diretamente a cinética de absorção de umidade. Da análise dessas figuras, verifica-se que quanto maior o valor de  $D$ , maior o teor de umidade médio ( $\bar{M}$ ), concentração de soluto livre média ( $\bar{C}$ ) e concentração de soluto aprisionado média ( $\bar{S}$ ), em qualquer tempo de processo. Verifica-se também que, com o aumento no coeficiente de difusão ocorre um aumento na taxa de absorção de umidade.

Para a análise da distribuição da concentração de soluto livre (Figura 4.89 – 4.91) e concentração de soluto aprisionado (Figura 4.92 – 4.94) dos casos com diferentes valores de  $D$ , escolheu-se o caso 27.

Figura 4.89 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $x = R_x/2$  para dois tempos de processo (Caso 27).

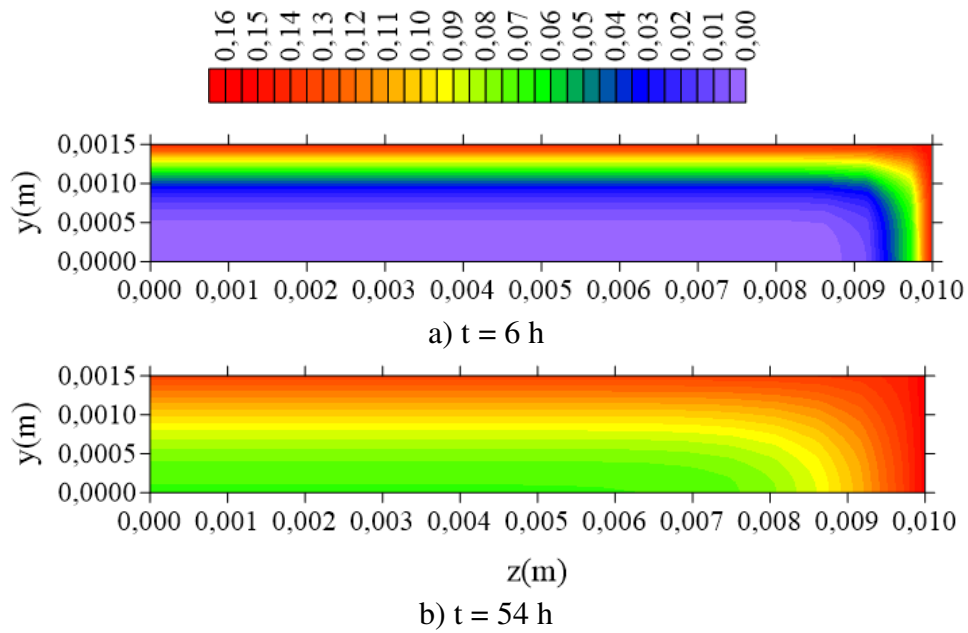


Figura 4.90 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $z = R_z/2$  para dois tempos de processo (Caso 27).

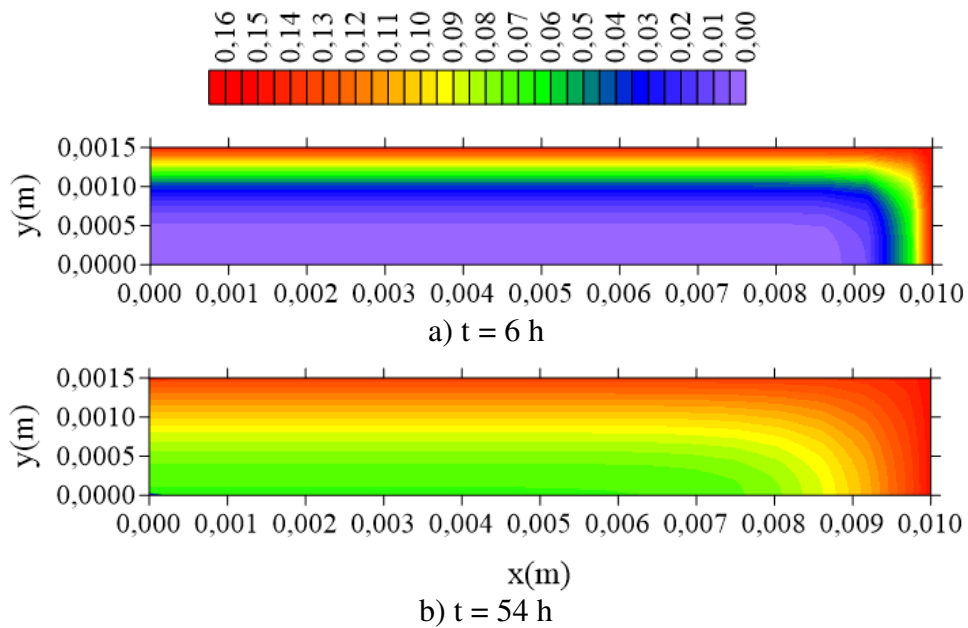
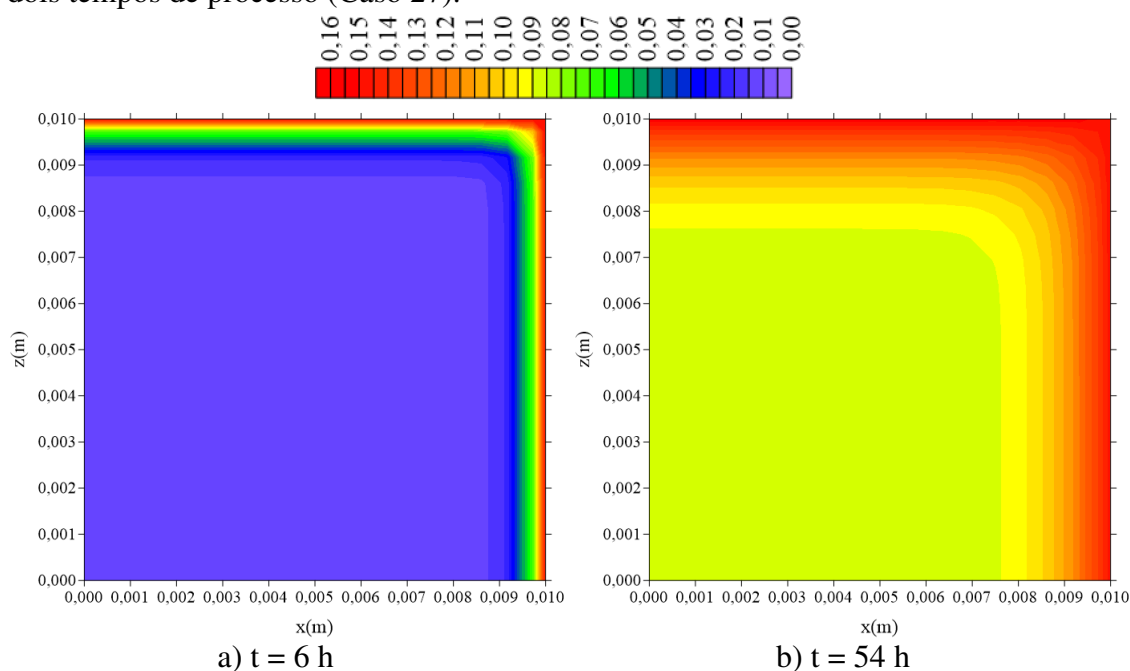


Figura 4.91 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $y = R_y/2$  para dois tempos de processo (Caso 27).



Da análise destas figuras, pode-se observar que após 54 h de processo já é atingida a concentração máxima de soluto livre nas regiões próximas à superfície da amostra, o que evidencia que o valor da difusividade de massa escolhido aumenta mais rapidamente a concentração do soluto livre no interior do compósito. No entanto, este mesmo comportamento não é observado para a concentração de soluto aprisionado, que mantém um crescimento mais lento. Assim, pode-se afirmar que o aumento do coeficiente de difusão tem maior influência na concentração de soluto livre, nas condições operacionais especificadas.

Figura 4.92 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $x = R_x/2$  para dois tempos de processo (Caso 27).

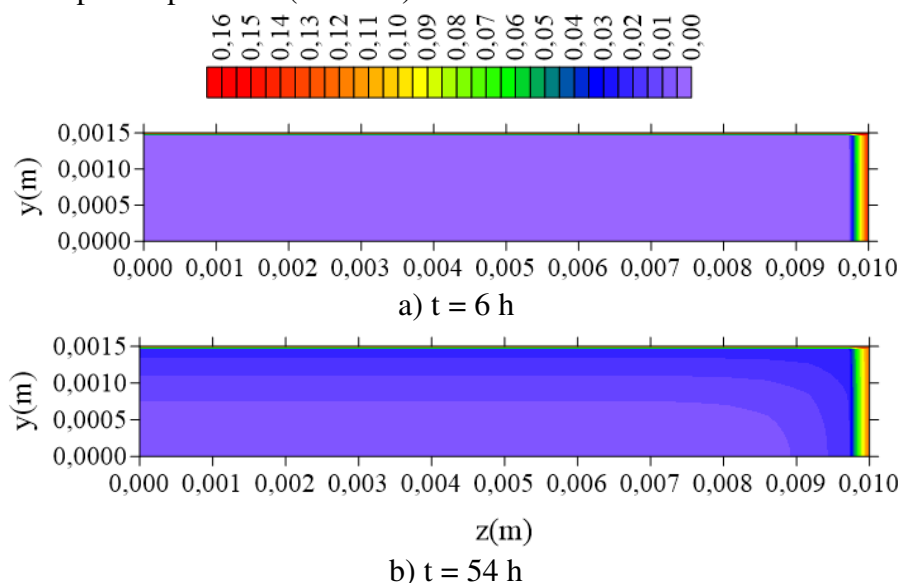


Figura 4.93 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $z = R_z/2$  para dois tempos de processo (Caso 27).

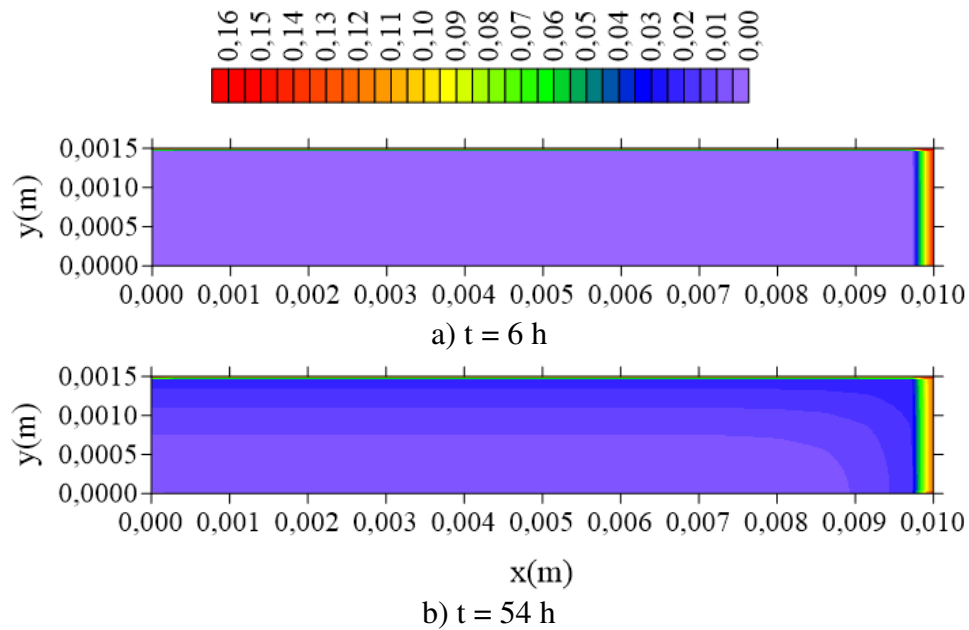
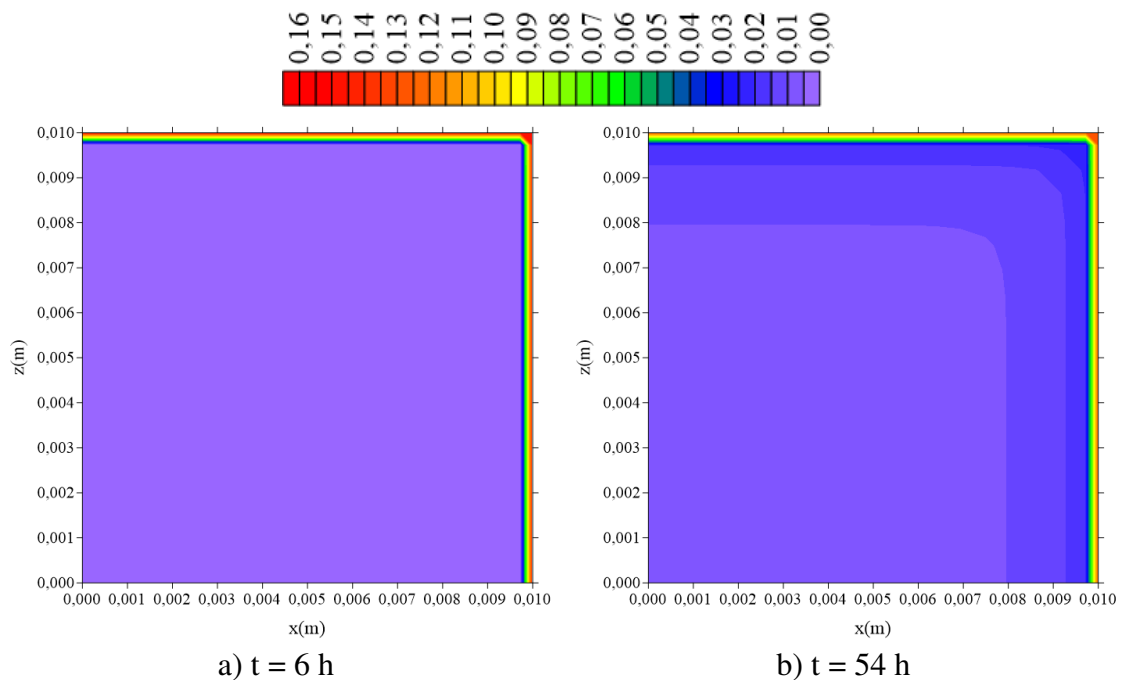


Figura 4.94 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $y = R_y/2$  para dois tempos de processo (Caso 27).



#### 4.3.2.2.2 Efeito do parâmetro probabilidade da molécula aprisionada se tornar livre ( $\mu$ )

Para estes casos utilizou-se um compósito com dimensões  $R_x = 0,01$  m,  $R_y = 0,0015$  m e  $R_z = 0,01$  m. As Figuras 4.95 – 4.97 representam a concentração de soluto

livre média, concentração do soluto aprisionado média e teor de umidade médio ao longo do processo variando-se o valor da probabilidade da molécula aprisionada se tornar livre ( $\mu$ ), respectivamente.

Figura 4.95 – Cinética de concentração de soluto livre média para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula aprisionada se tornar livre (Casos 9, 22 e 23).

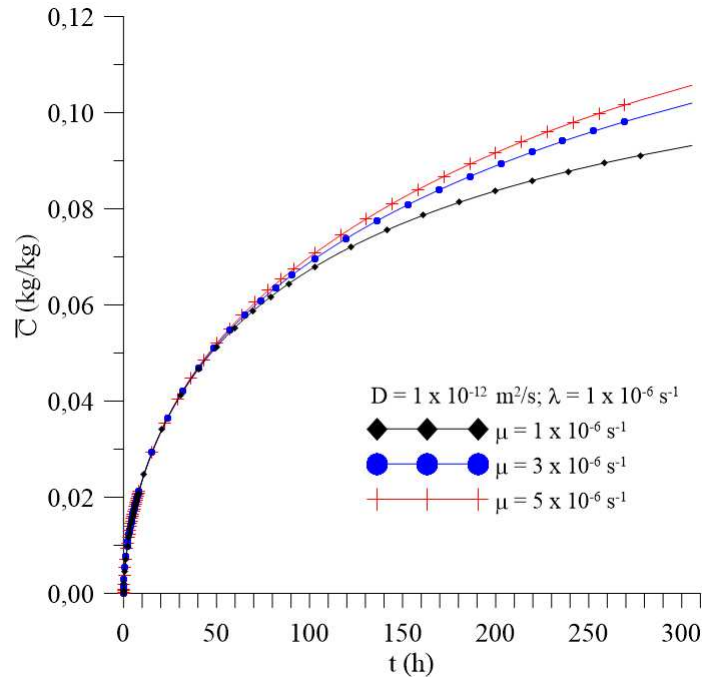


Figura 4.96 – Cinética de concentração de soluto aprisionado média para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula aprisionada se tornar livre (Casos 9, 22 e 23).

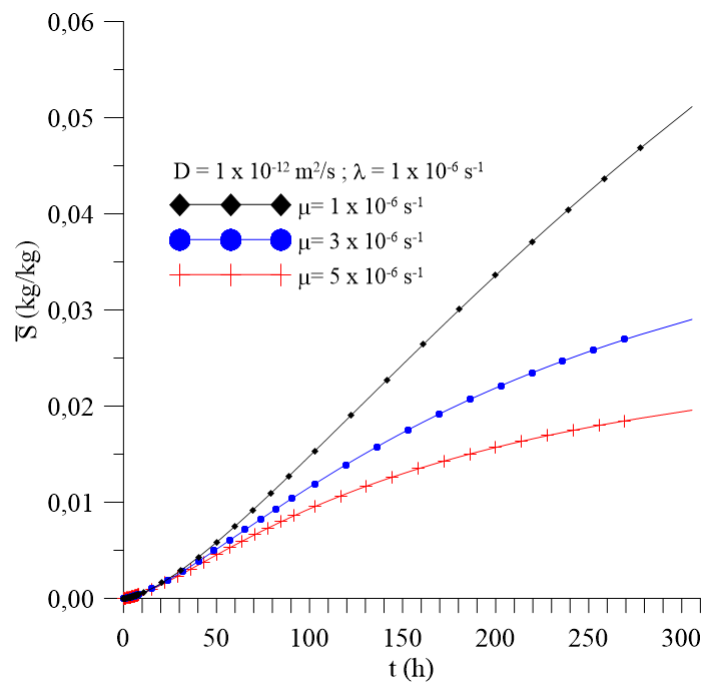
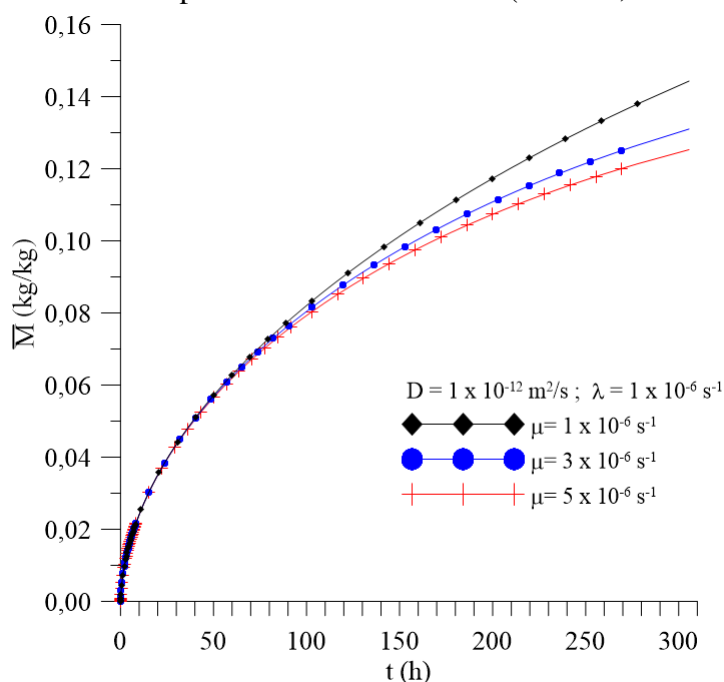


Figura 4.97 – Cinética do teor de umidade médio para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula aprisionada se tornar livre (Casos 9, 22 e 23).



Da análise destas figuras, vê-se que para a concentração de soluto livre média (Figura 4.95) e teor de umidade médio (Figura 4.97), para as primeiras horas de imersão (aproximadamente 100 horas), não há diferença significativa nestes parâmetros com a variação no valor de  $\mu$  (probabilidade de uma molécula aprisionada se tornar livre). Para tempos mais longos de processo, verifica-se que, quanto maior o valor de  $\mu$ , maior a concentração de soluto livre e menor a concentração de soluto aprisionado. Além disso, de forma geral, verifica-se que o teor de umidade médio é maior quanto menor for a probabilidade de uma molécula aprisionada se tornar livre nas condições analisadas.

As Figuras 4.98 – 4.100 representam a distribuição da concentração de soluto livre em diferentes planos e tempos de processo para o caso 23. Já as Figuras 4.101 – 4.103 ilustram a concentração de soluto aprisionado para o mesmo caso. A partir da análise destas figuras, verifica-se, de forma geral, que as concentrações de soluto livre são maiores do que as concentrações de soluto aprisionado para os diferentes tempos de processo nas regiões próximas a superfície do compósito, o que ratifica os resultados médios destes parâmetros encontrados na análise da cinética. Assim, quanto maior o valor de  $\mu$ , maior a concentração de soluto livre em relação a  $S$ , durante o processo.

Figura 4.98 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $x = R_x/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 23).

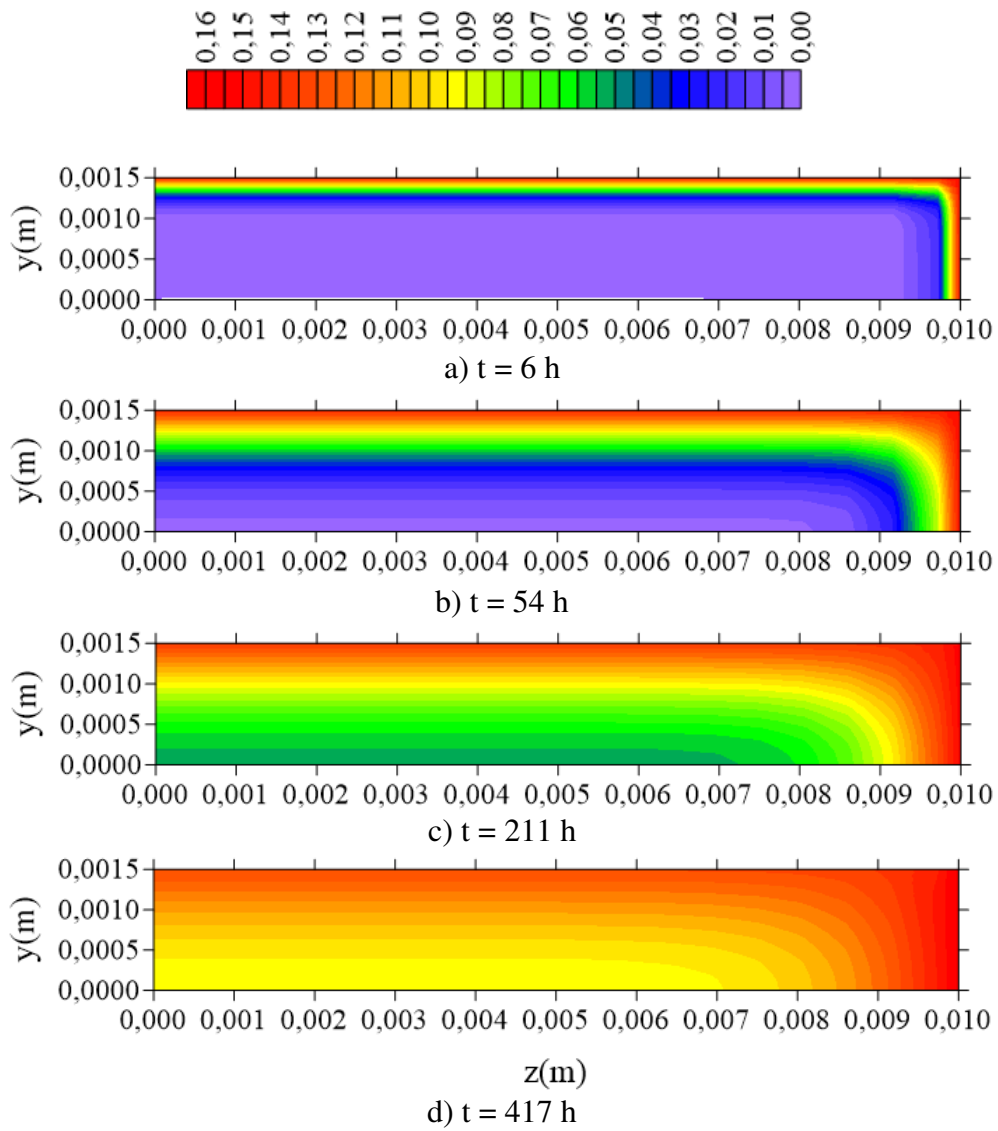


Figura 4.99 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $z = R_z/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 23).

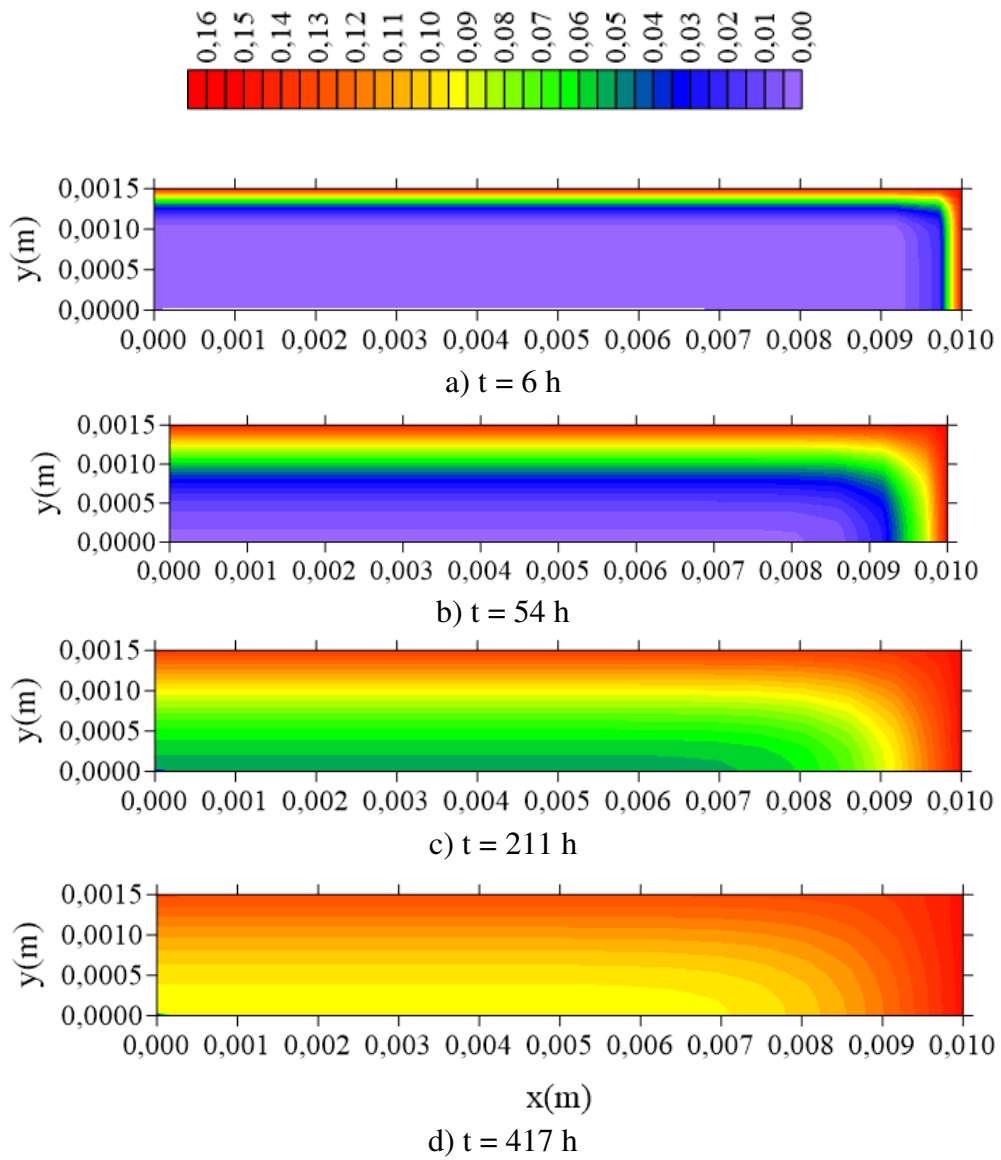




Figura 4.100 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $y = R_y/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 23).

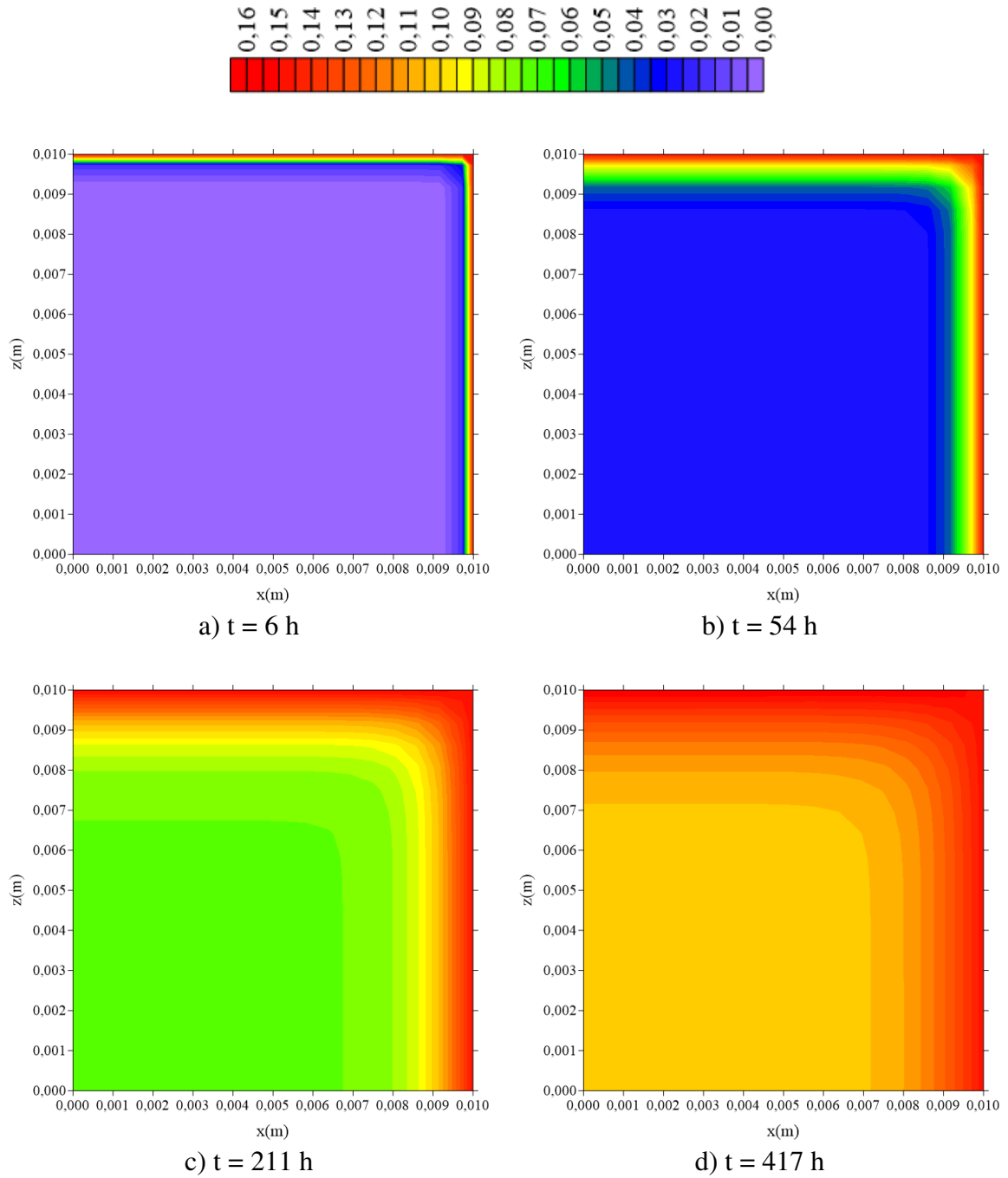


Figura 4.101 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $x = R_x/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 23).

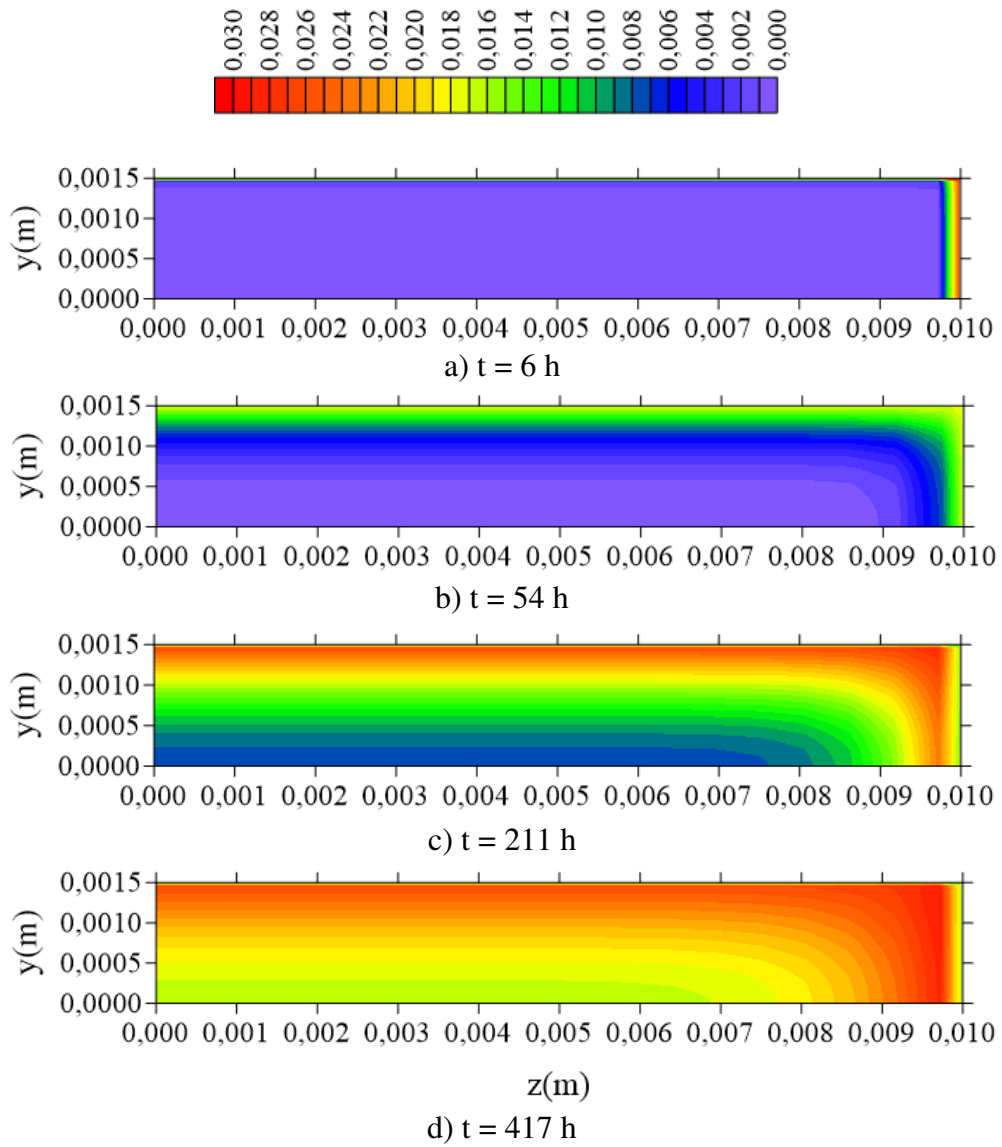


Figura 4.102 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $z = R_z/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 23).

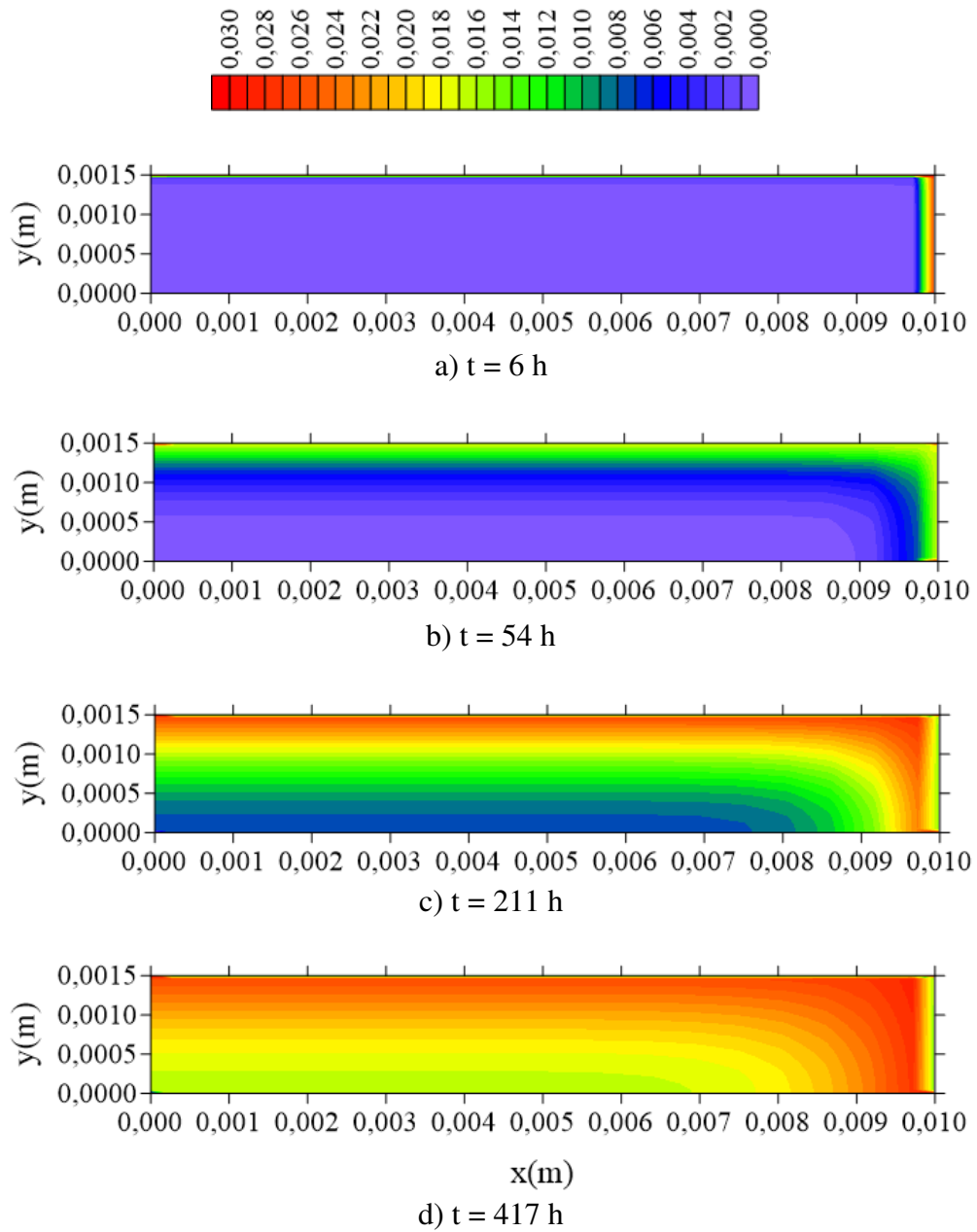
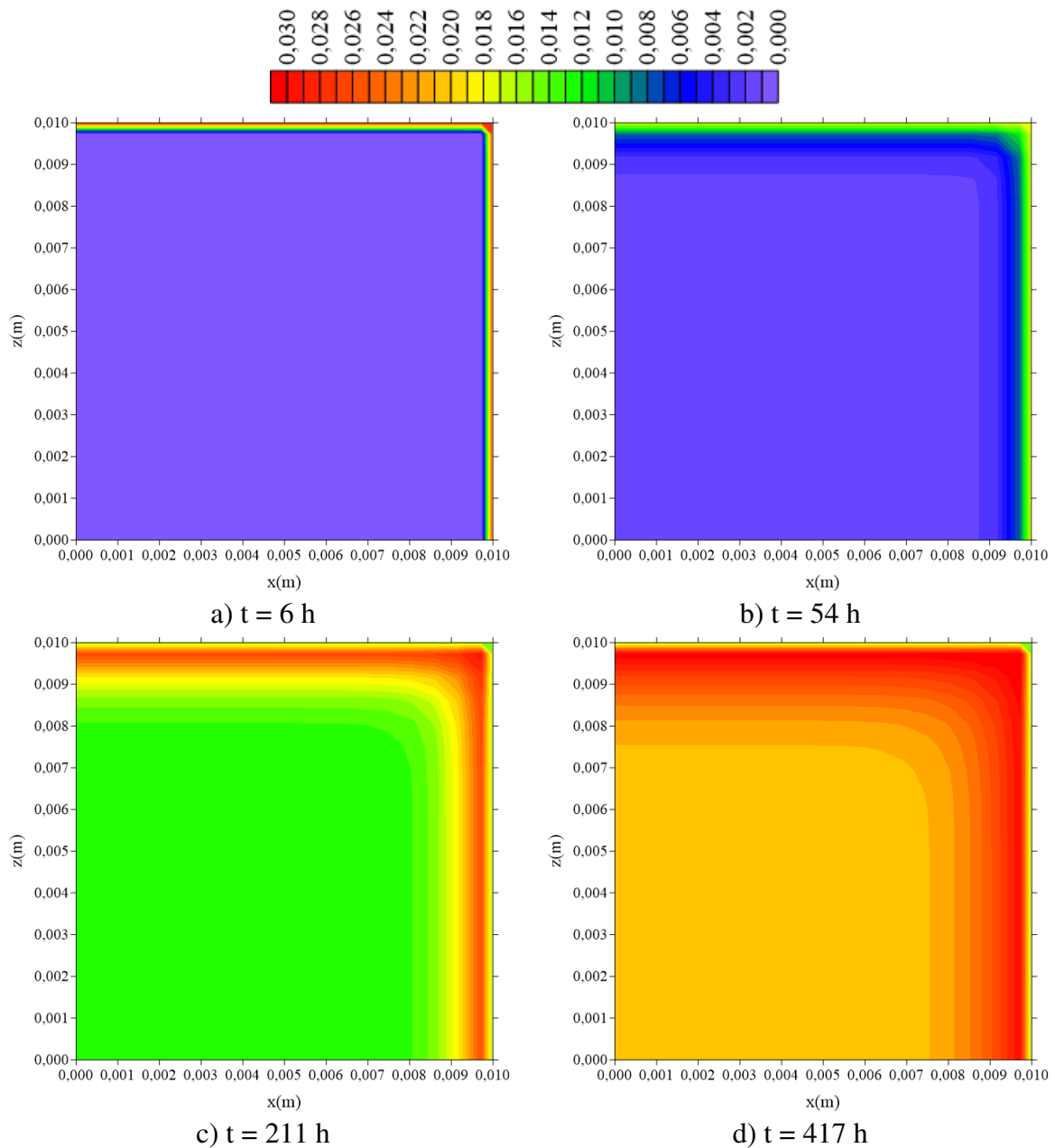


Figura 4.103 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $y = R_y/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 23).



#### 4.3.2.2.3 Efeito do parâmetro probabilidade da molécula livre se tornar aprisionada

( $\lambda$ )

Para estes casos utilizou-se um compósito com dimensões  $R_x = 0,01$  m,  $R_y = 0,0015$  m e  $R_z = 0,01$  m. As Figuras 4.104 – 4.106 ilustram um comparativo entre as cinética da concentração de soluto livre média, concentração de soluto aprisionado média

e teor de umidade médio para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula livre se tornar aprisionada.

Figura 4.104 – Cinética de concentração de soluto livre média para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula livre se tornar aprisionada (Casos 9, 24 e 25).

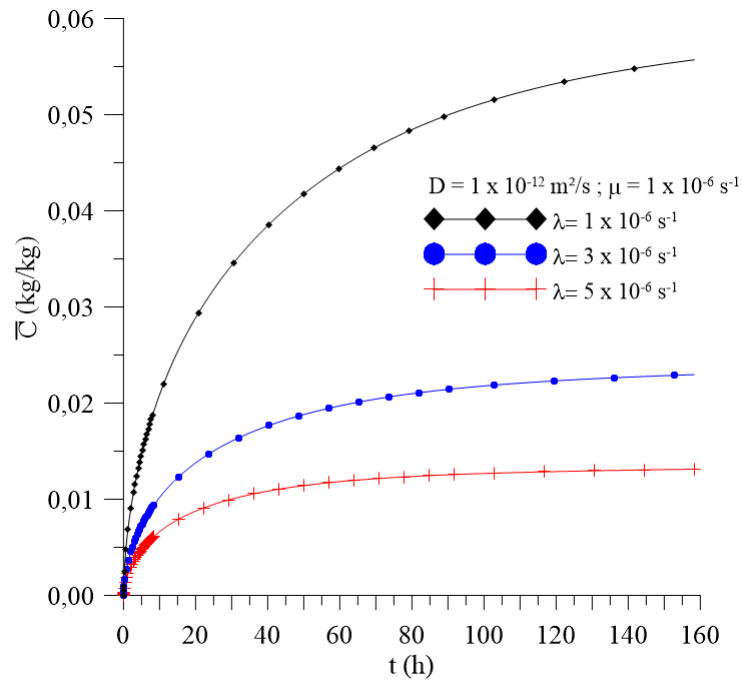


Figura 4.105 – Cinética de concentração de soluto aprisionado média para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula livre se tornar aprisionada (Casos 9, 24 e 25).

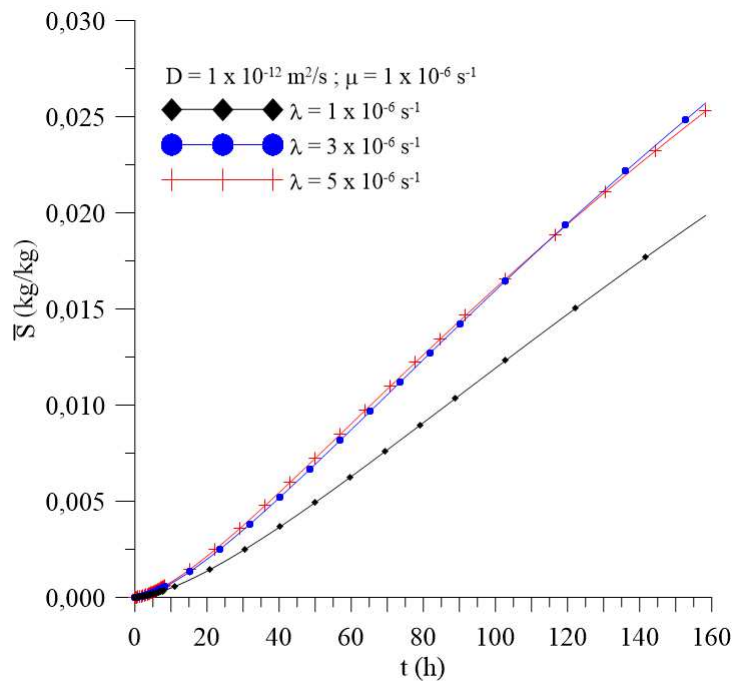
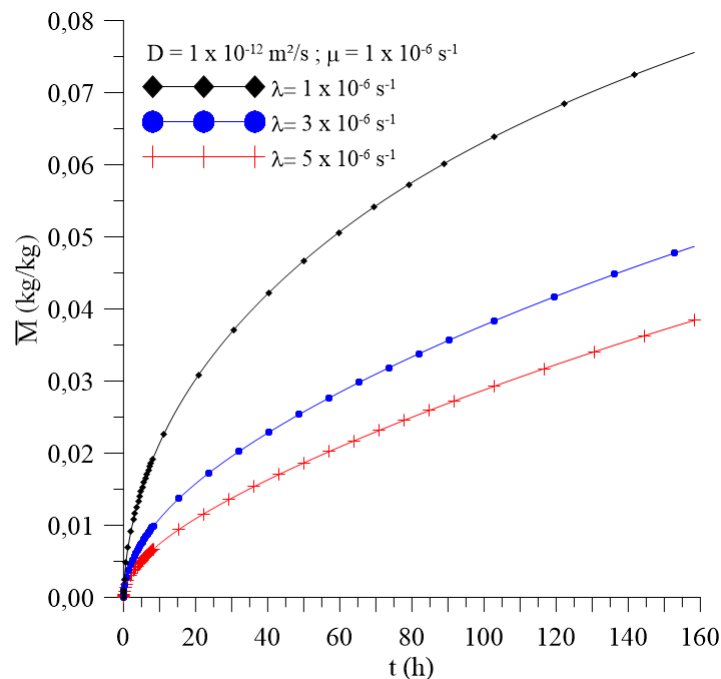


Figura 4.106 – Cinética do teor de umidade médio para diferentes valores do parâmetro probabilidade da molécula livre se tornar aprisionada (Casos 9, 24 e 25).



Após a análise dessas figuras, pode-se observar que, para os três parâmetros analisados ( $\bar{C}$ ,  $\bar{S}$  e  $\bar{M}$ ), já se tem uma influência direta da variação do  $\lambda$  na absorção de umidade desde os primeiros tempos de imersão. Verifica-se que quanto maior o valor deste parâmetro, menor a concentração de soluto livre média e maior a concentração de soluto livre aprisionada média ao longo do processo. Além disso, observa-se que para  $\lambda \geq 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  a concentração de soluto aprisionado média não sofre variação significativa. Isto pode ocorrer provavelmente devido a saturação das regiões das paredes no interior do compósito onde as moléculas ficam aprisionadas.

As Figuras 4.107 – 4.109 e 4.110 – 4.112 mostram as distribuições da concentração de soluto livre e concentração de soluto aprisionado, respectivamente.

Após análise destas figuras, observa-se que, apesar do maior valor de  $\lambda$  (probabilidade de uma molécula livre se tornar aprisionada), a concentração de soluto livre ainda é menor do que a concentração de soluto aprisionado, o que demonstra, de forma geral, que a umidade total obtida sofre maior influência da concentração de soluto livre. Além disso, os gradientes de concentrações de C e S são mais elevados na direção

y. Por isso, verifica-se um maior espalhamento destes parâmetros nas direções x e z. Assim, a taxa de absorção de umidade é maior nas direções de x e z.

Figura 4.107 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $x = R_x/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 25).

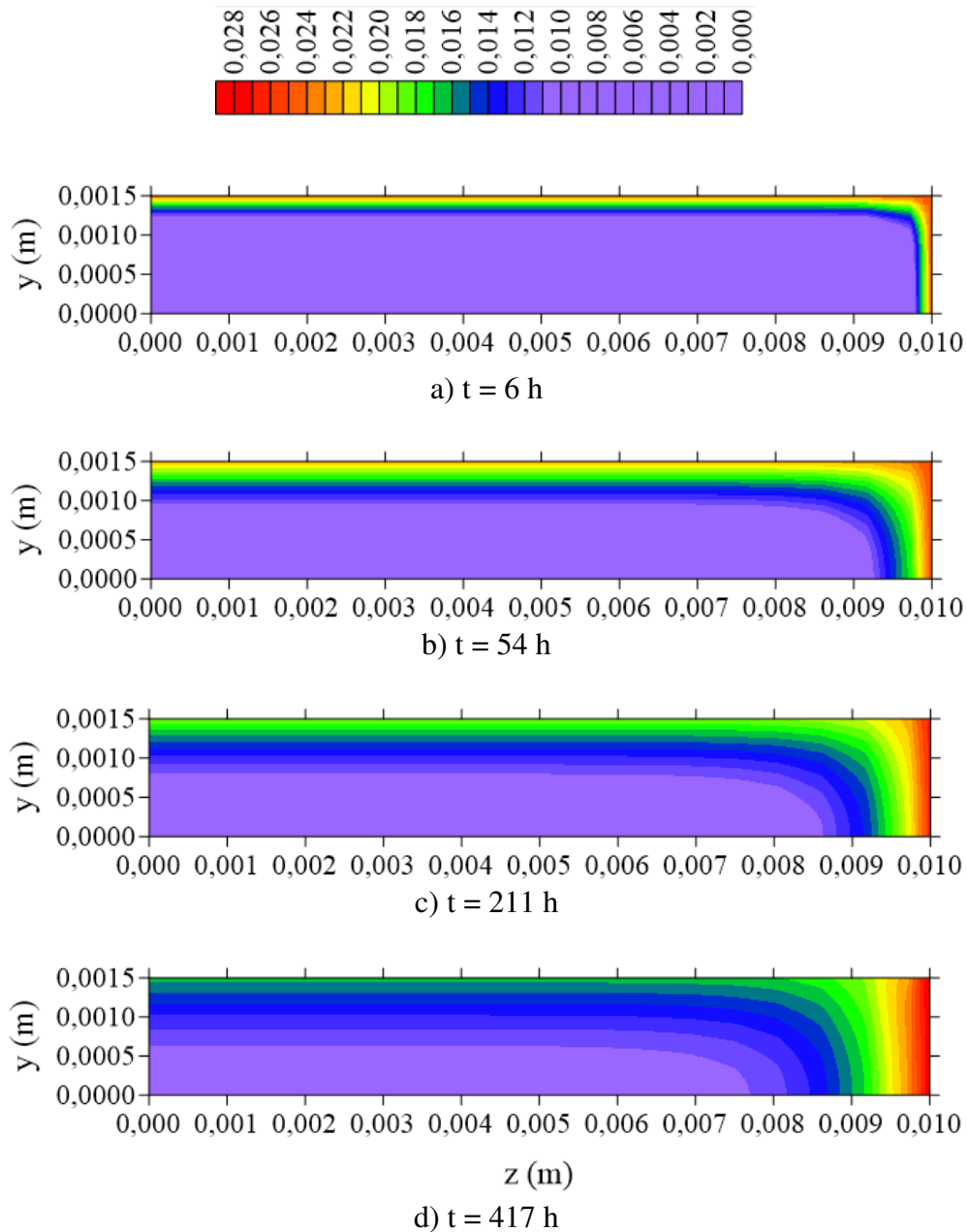


Figura 4.108 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $z = R_z/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 25).

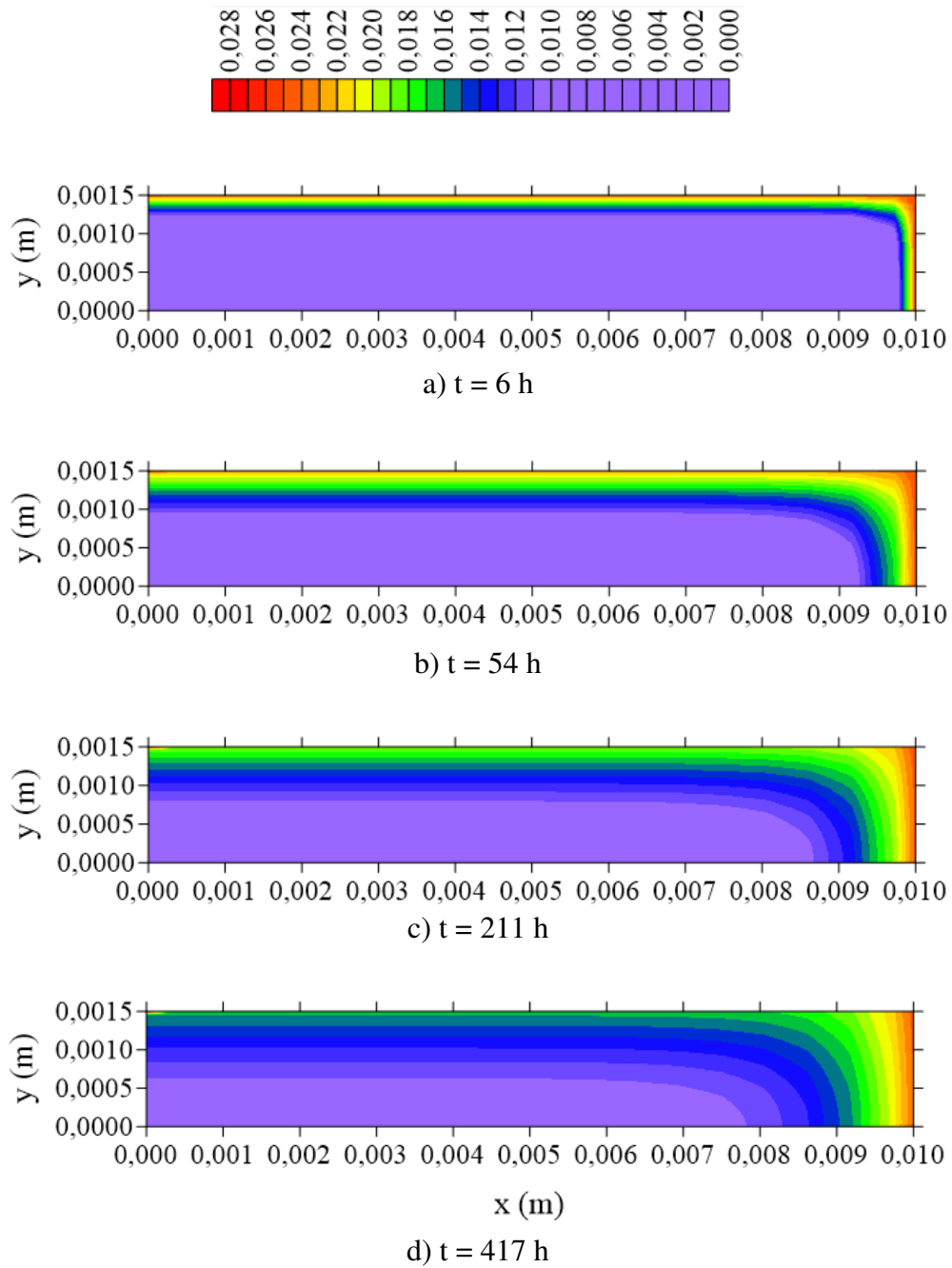




Figura 4.109 – Distribuição da concentração de soluto livre (C) no plano  $y = R_y/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 25).

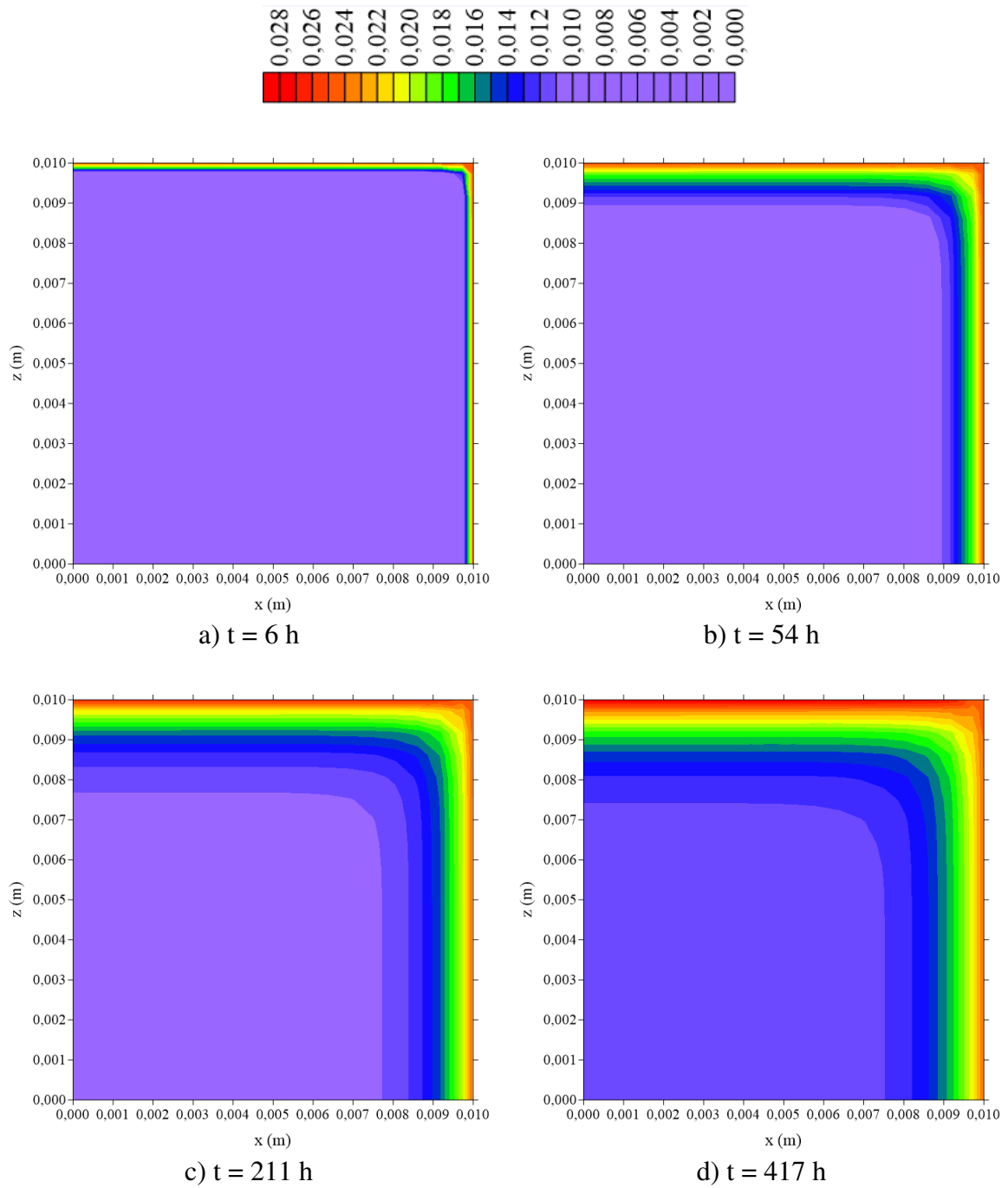


Figura 4.110 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $x = R_x/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 25).

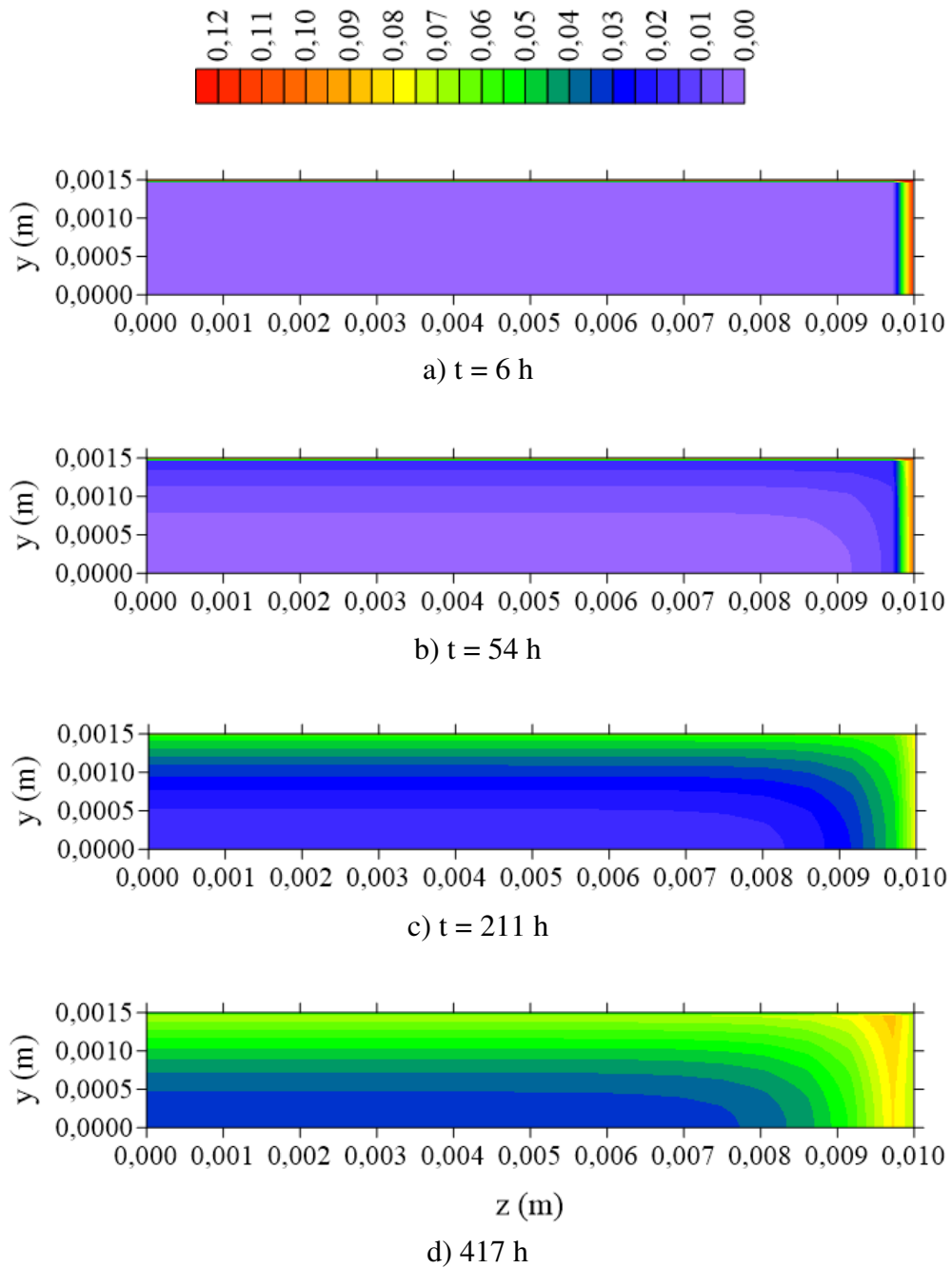


Figura 4.111 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $z = R_z/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 25).

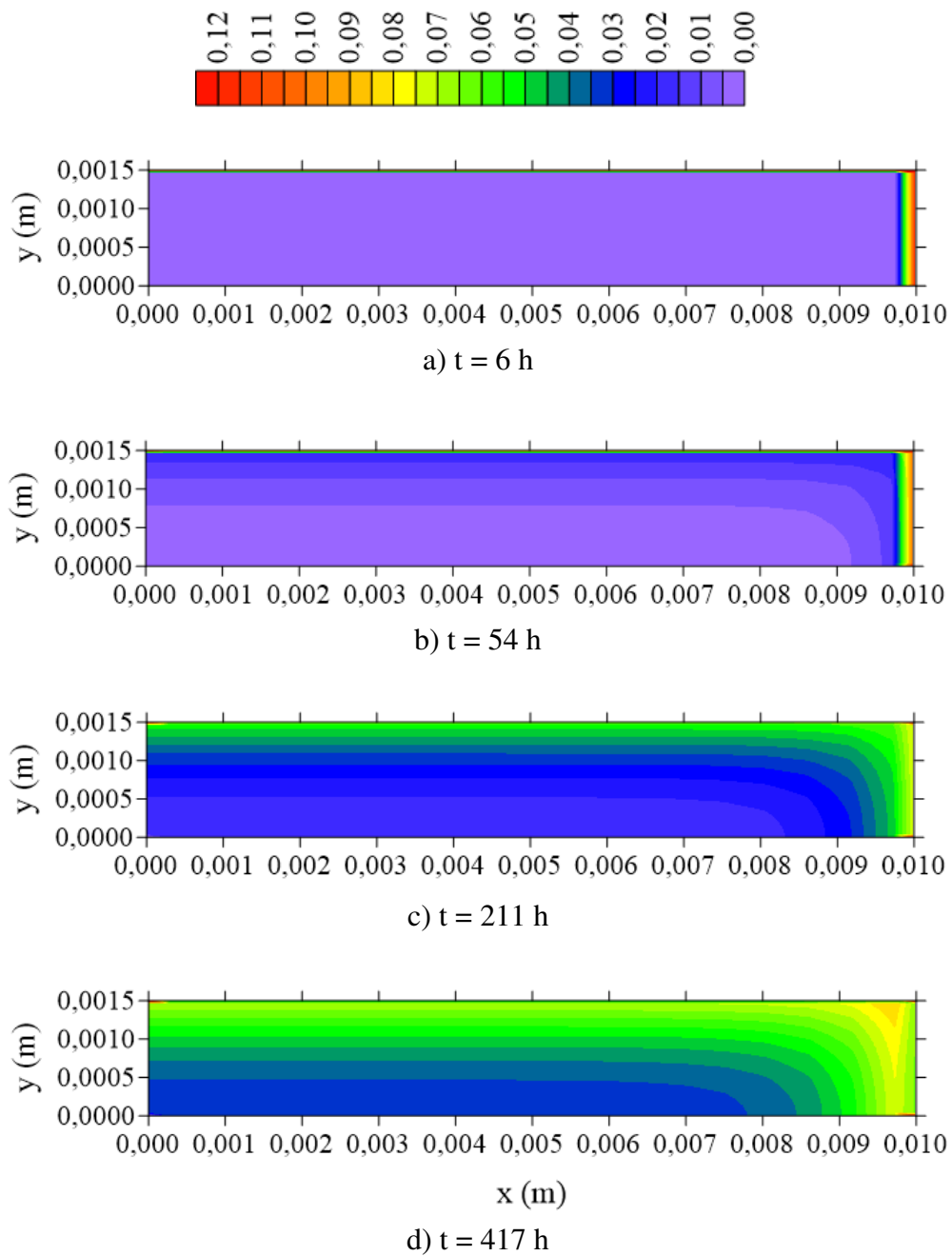
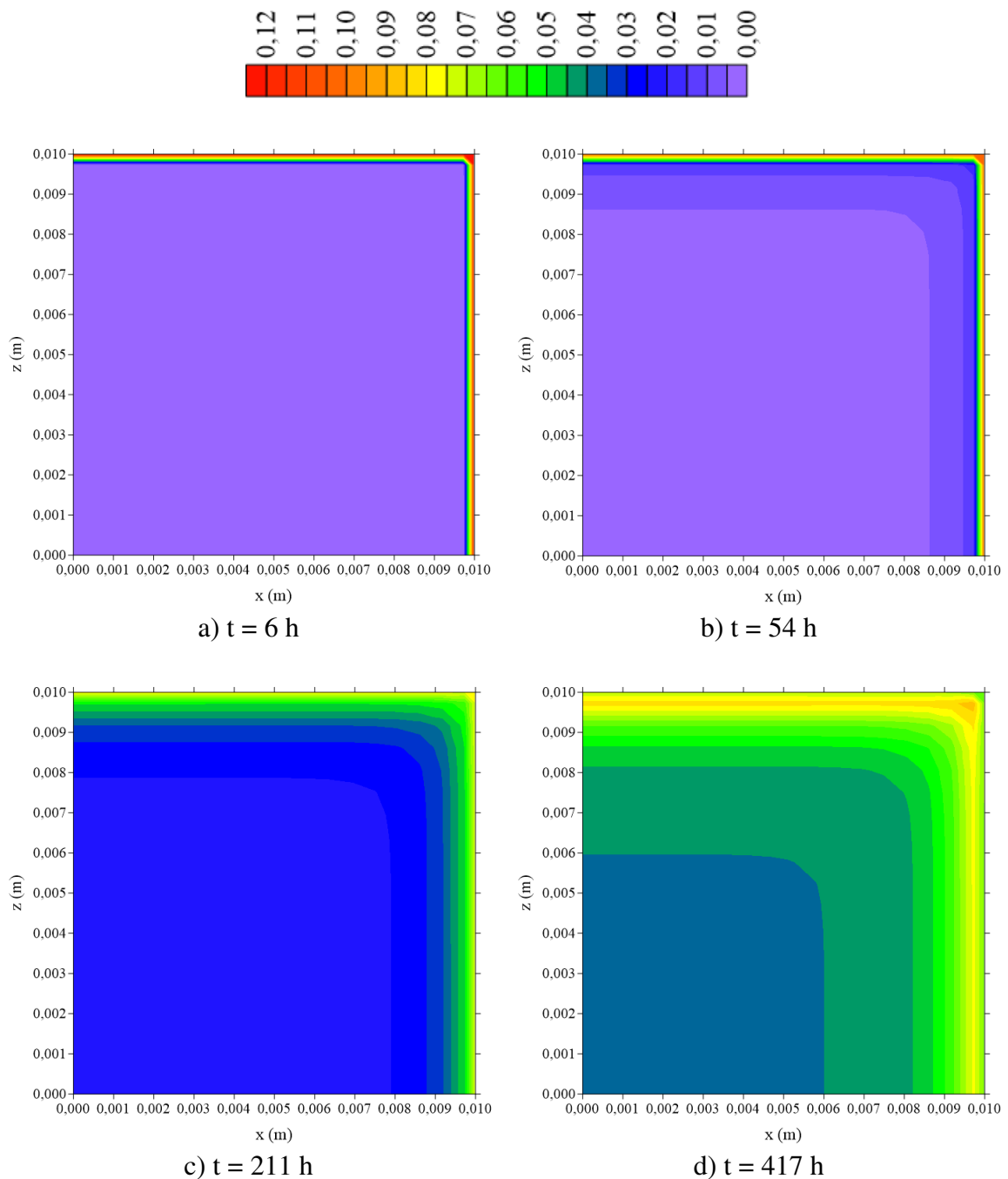


Figura 4.112 – Distribuição da concentração de soluto aprisionado (S) no plano  $y = R_y/2$  para diferentes tempos de processo (Caso 25).



A partir da análise dos resultados obtidos, de forma geral, verificou-se que nas regiões próximas à superfície, a absorção de água é mais rápida pois existe uma maior área de contato direto com a água. A água penetra no interior do material gerando um maior gradiente de concentração ao longo da espessura e vai diminuindo com o aumento do tempo de imersão. Dessa forma, em qualquer ponto no interior do sólido, o teor de

umidade aumenta com o tempo até atingir a sua condição de equilíbrio, ou seja, seu ponto de saturação higroscópica.

### 4.3.3 Casos experimentais

#### 4.3.3.1 Estimativa inicial dos parâmetros de transporte de massa $D$ , $\mu$ e $\lambda$

Nas Figuras 4.113 – 4.115 e 4.116 – 4.118 estão ilustrados os resultados dos ajustes do teor de umidade médio do compósito de espessuras 3 mm e 6 mm para obtenção dos valores de A e B da equação e utilizando a metodologia proposta por Joliff et al. (2013), respectivamente, para encontrar os parâmetros de transporte de massa  $D$ ,  $\mu$  e  $\lambda$ . Neste ajuste utilizou-se o Statistica® com método de estimação Hooke-Jeeves e Quasi-Newton, critério de convergência  $9,9 \times 10^{-4}$ , número de iteração máxima 1000 com valores iniciais 0,0001 para todos os parâmetros.

A Tabela 4.2 resume os valores de A e B obtidos, bem como o coeficiente de correlação para cada caso analisado.

Tabela 4.2 – Parâmetros A e B ajustados aos dados experimentais do teor de umidade médio.

| Caso | Parâmetro |          | R       |
|------|-----------|----------|---------|
|      | A         | B        |         |
| 28   | 0,089478  | 0,011807 | 0,99834 |
| 29   | 0,034705  | 0,009617 | 0,98886 |
| 30   | 0,020832  | 0,007915 | 0,98239 |
| 31   | 0,104871  | 0,003846 | 0,99870 |
| 32   | 0,098643  | 0,005097 | 0,99185 |
| 33   | 0,096812  | 0,014485 | 0,99108 |

Como pode ser observado nos gráficos e na tabela apresentada, foram obtidas excelentes concordâncias entre os resultados teóricos e experimentais, com coeficiente de correlação superior a 0,98.

Figura 4.113 – Comparação entre os teores de umidade médios do compósito com espessura 3 mm, experimental e predito para temperatura inicial de 25 °C.

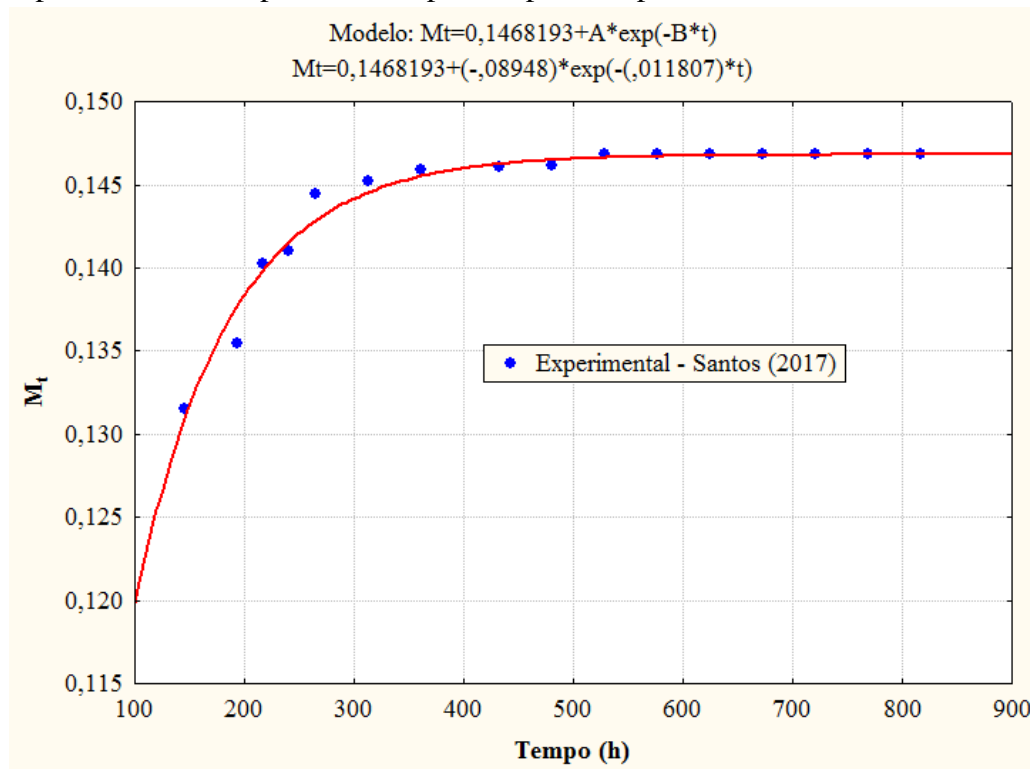


Figura 4.114 – Comparação entre os teores de umidade médios do compósito com espessura 3 mm, experimental e predito para temperatura inicial de 50 °C.

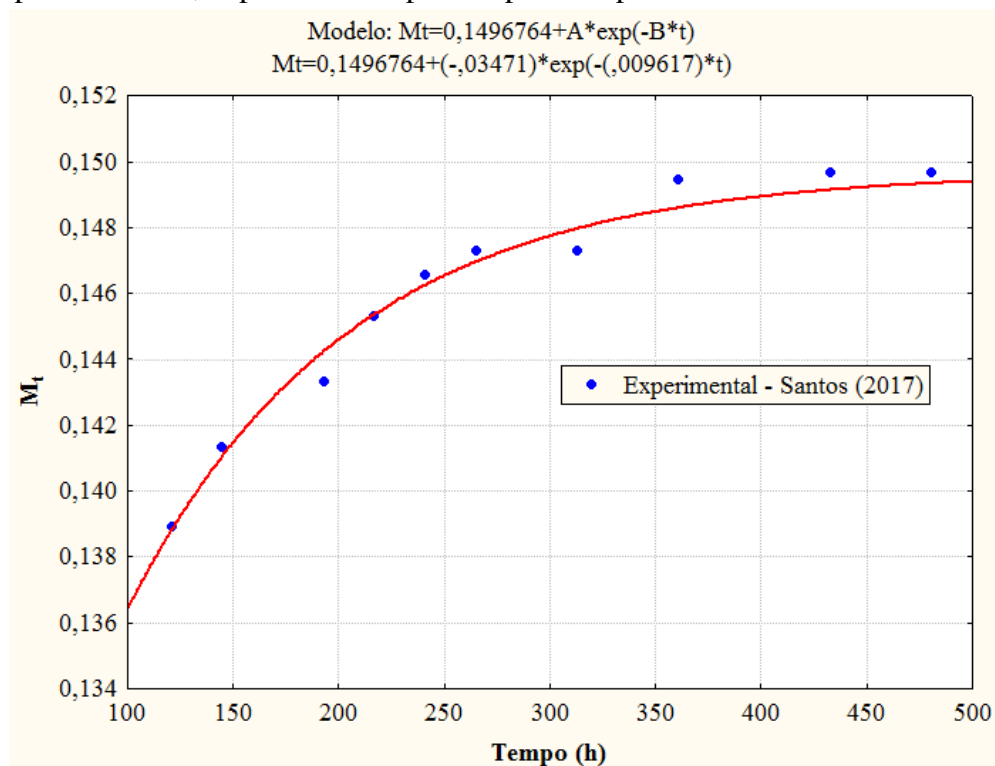


Figura 4.115 – Comparação entre os teores de umidade médios do compósito com espessura 3 mm, experimental e predito para temperatura inicial de 70 °C.

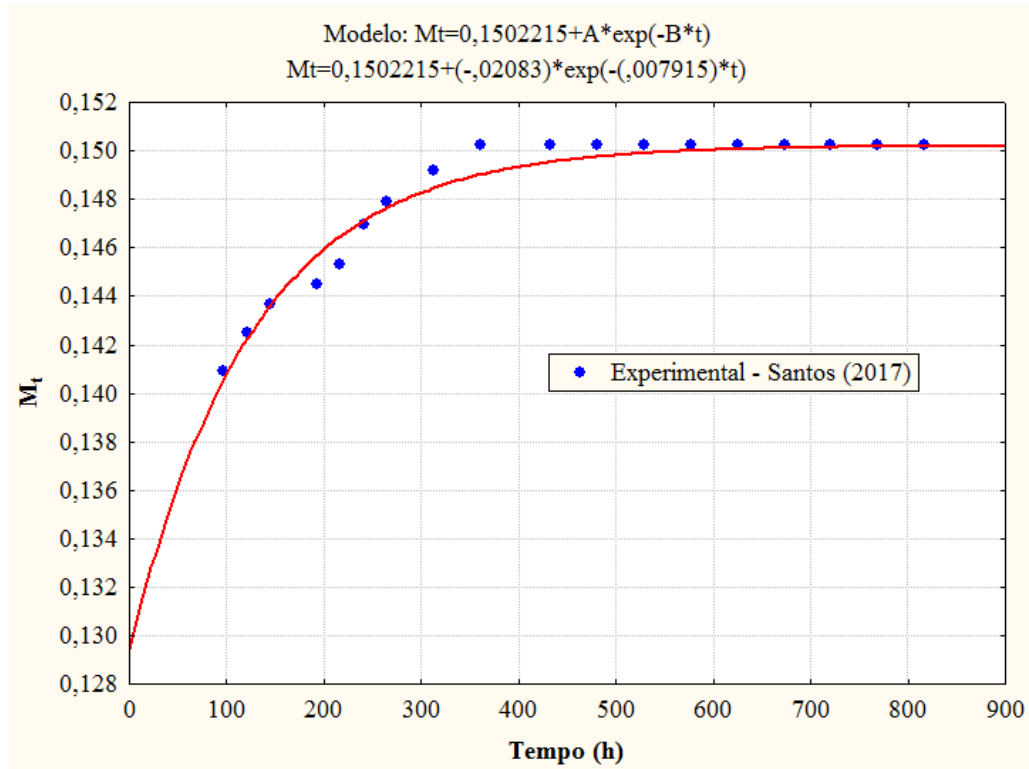


Figura 4.116 – Comparação entre os teores de umidade médios do compósito com espessura 6 mm, experimental e predito para temperatura inicial de 25 °C.

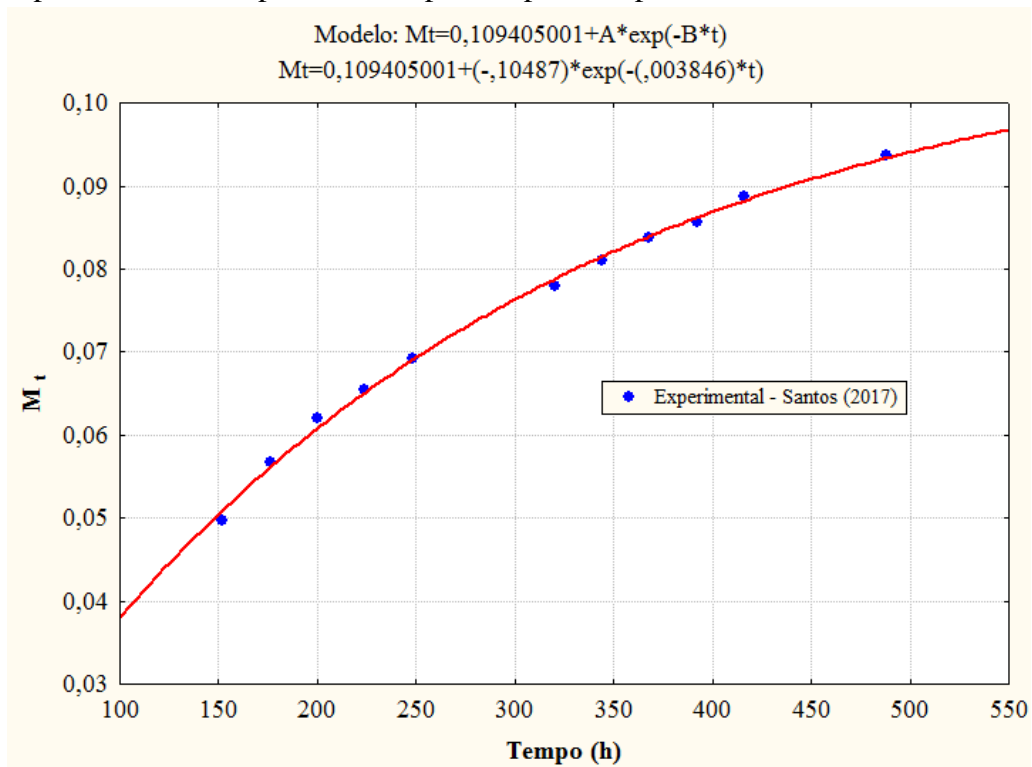


Figura 4.117 – Comparação entre os teores de umidade médios do compósito com espessura 6 mm, experimental e predito para temperatura inicial de 50 °C.

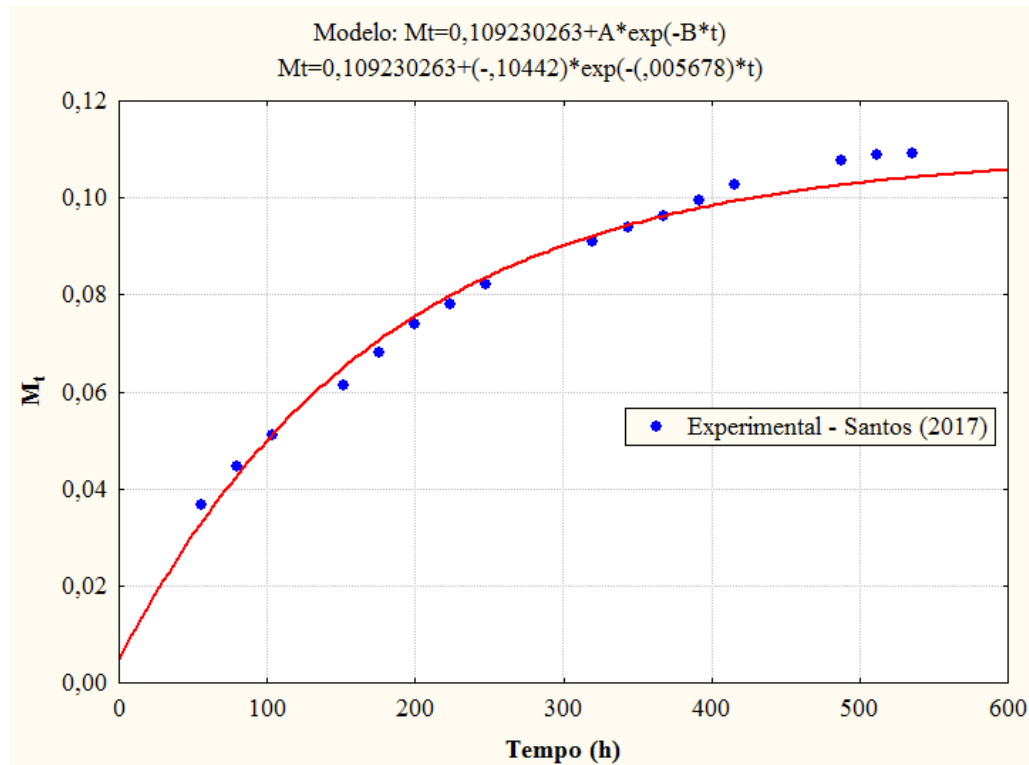
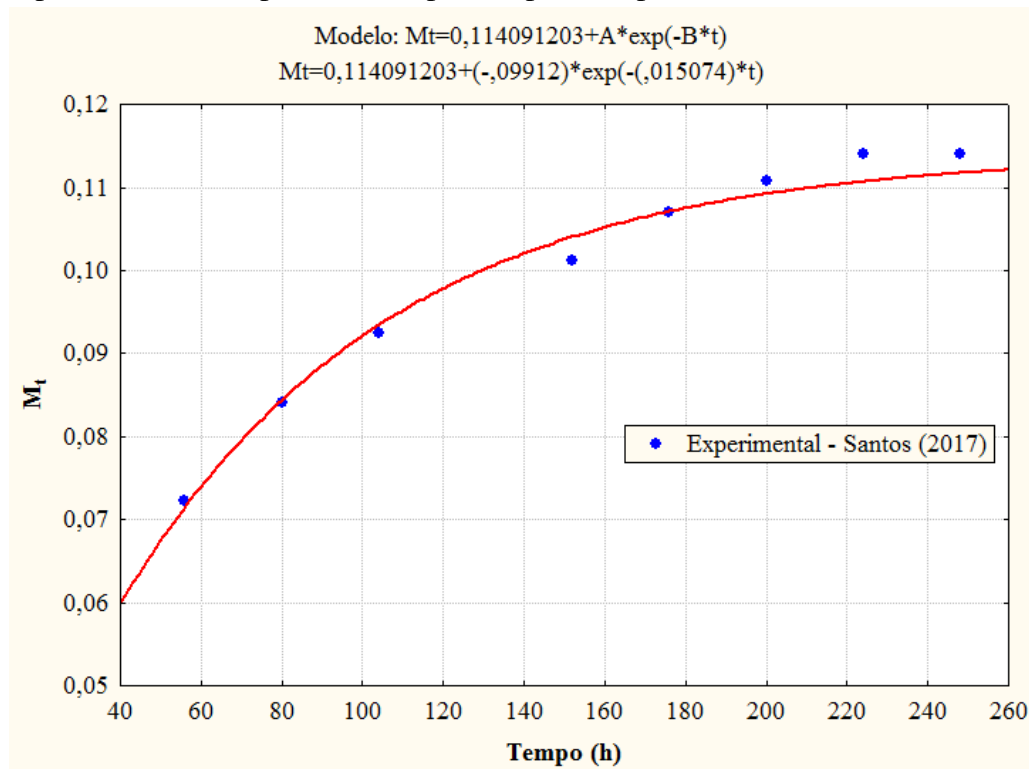


Figura 4.118 – Comparação entre os teores de umidade médios do compósito com espessura 6 mm, experimental e predito para temperatura inicial de 70 °C.





Após a aplicação da metodologia proposta por Joliff et al. (2013) aos dados experimentais reportados por Santos (2017), obteve-se os seguintes valores dos parâmetros  $D$ ,  $\mu$  e  $\lambda$  que serão utilizados inicialmente nos casos aplicados (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Valores estimados utilizando a metodologia de Joliff et al. (2013).

| Caso | Espessura (mm) | T (°C) | D (m <sup>2</sup> /s)      | $\lambda$ (livre→ligada) (s <sup>-1</sup> ) | $\mu$ (ligada→livre) (s <sup>-1</sup> ) |
|------|----------------|--------|----------------------------|---|---|
| 28   | 3              | 25     | 0,731787x10 <sup>-11</sup> | 2,12852x10 <sup>-6</sup>                    | 3,27972x10 <sup>-6</sup>                |
| 29   | 3              | 50     | 1,01766x10 <sup>-11</sup>  | 0,8063798x10 <sup>-6</sup>                  | 2,6714x10 <sup>-6</sup>                 |
| 30   | 3              | 70     | 1,9575x10 <sup>-11</sup>   | 0,3539813x10 <sup>-6</sup>                  | 2,1986x10 <sup>-6</sup>                 |
| 31   | 6              | 25     | 21,723x10 <sup>-11</sup>   | 24,711x10 <sup>-6</sup>                     | 1,0683x10 <sup>-6</sup>                 |
| 32   | 6              | 50     | 13,684x10 <sup>-11</sup>   | 13,1915x10 <sup>-6</sup>                    | 1,41583x10 <sup>-6</sup>                |
| 33   | 6              | 70     | 30,5469x10 <sup>-11</sup>  | 22,5435x10 <sup>-6</sup>                    | 4,02361x10 <sup>-6</sup>                |

Observa-se que para os casos de menor espessura (Casos 28 – 30) há um aumento do coeficiente de difusão de massa com o aumento da temperatura, o que ratifica o que é descrito na literatura. Além disso, verifica-se uma diminuição nas probabilidades  $\lambda$  e  $\mu$  do modelo de Langmuir.

Este mesmo comportamento dos parâmetros  $D$ ,  $\lambda$  e  $\mu$  não é encontrado nos valores das amostras de espessura 6 mm (Casos 31 – 33), podendo ser atribuído a fatores diversos na etapa experimental - desenvolvida por Santos (2017) (utilizada como dados iniciais das estimativas da Tabela 4.3), que ainda devem ser analisados mais criteriosamente, como: a falta de uniformidade na confecção do compósito, variações na temperatura durante a medição, mesmo os testes sendo realizados em temperaturas controladas dentre outros.

#### 4.3.3.2 Estimativa real dos parâmetros de transporte de massa $D$ , $\mu$ e $\lambda$

Após a obtenção das estimativas iniciais dos parâmetros  $D$ ,  $\mu$  e  $\lambda$  via método proposto por Joliff et al. (2013), fez-se a estimativa dos coeficientes da Equação (3.282) a partir do ajuste aos dados do teor de umidade médio obtidos experimentalmente por Santos (2017).

A Tabela 4.4 resume os valores encontrados para os coeficientes da Equação (3.282) aplicada aos casos 28 a 33.

Tabela 4.4 – Coeficientes da Equação (3.282) estimados a partir dos dados experimentais do teor de umidade médio adimensional.

| Caso | Espessura (mm) | T (°C) | A <sub>1</sub> | A <sub>2</sub> | K <sub>1</sub> | K <sub>2</sub> | R       |
|------|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| 28   | 3              | 25     | 0,457743       | 0,458297       | 0,013860       | 0,013860       | 0,99834 |
| 29   | 3              | 50     | 0,684193       | 0,266280       | 0,022523       | 0,191019       | 0,99845 |
| 30   | 3              | 70     | 0,383726       | 0,584889       | 0,255586       | 0,028688       | 0,99786 |
| 31   | 6              | 25     | 0,960186       | 0,036606       | 0,003902       | 0,100874       | 0,99982 |
| 32   | 6              | 50     | 0,771315       | 0,190536       | 0,005767       | 0,006042       | 0,99858 |
| 33   | 6              | 70     | 0,169256       | 0,828902       | 0,257146       | 0,014664       | 0,99972 |

Analisando a Tabela 4.4 verifica-se uma excelente concordância entre os resultados, com coeficiente de correlação maior que 0,997 em todos os casos analisados. As Figuras 4.119 – 4.124 ilustram a comparação entre os resultados preditos pela Equação (3.282) e os dados experimentais do teor de umidade médio para os diferentes casos da Tabela 4.4. Após análise destas figuras, verifica-se que os ajustes foram bastante precisos.

Figura 4.119 – Comparação entre os teores de umidade médios da amostra, experimental e preditos pela Equação (3.282) para amostras de espessura 3 mm com temperaturas iniciais de 25 °C.

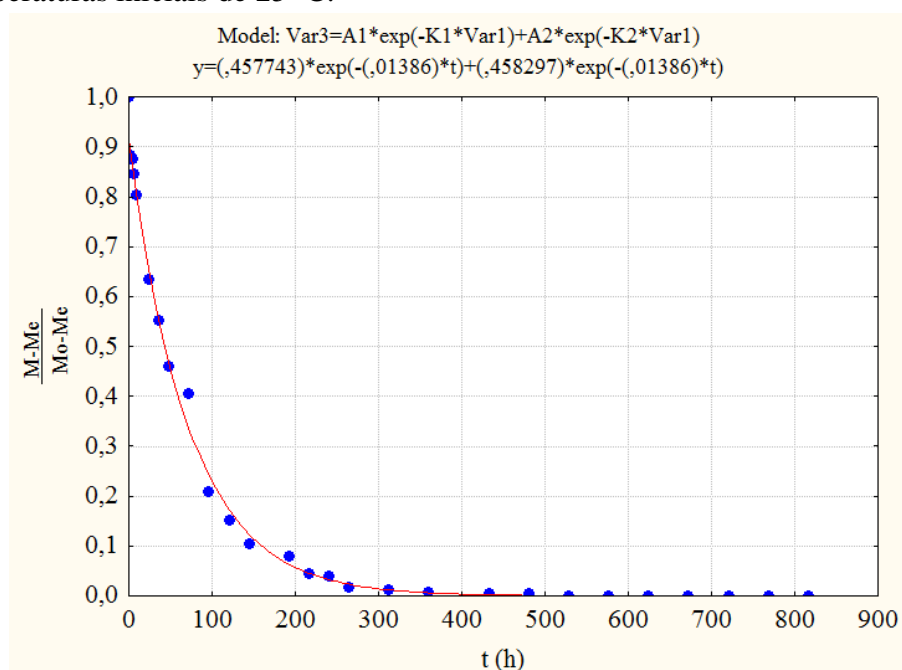


Figura 4.120 – Comparação entre os teores de umidade médios da amostra, experimental e preditos pela Equação (3.282) para amostras de espessura 3 mm com temperaturas iniciais de 50 °C.

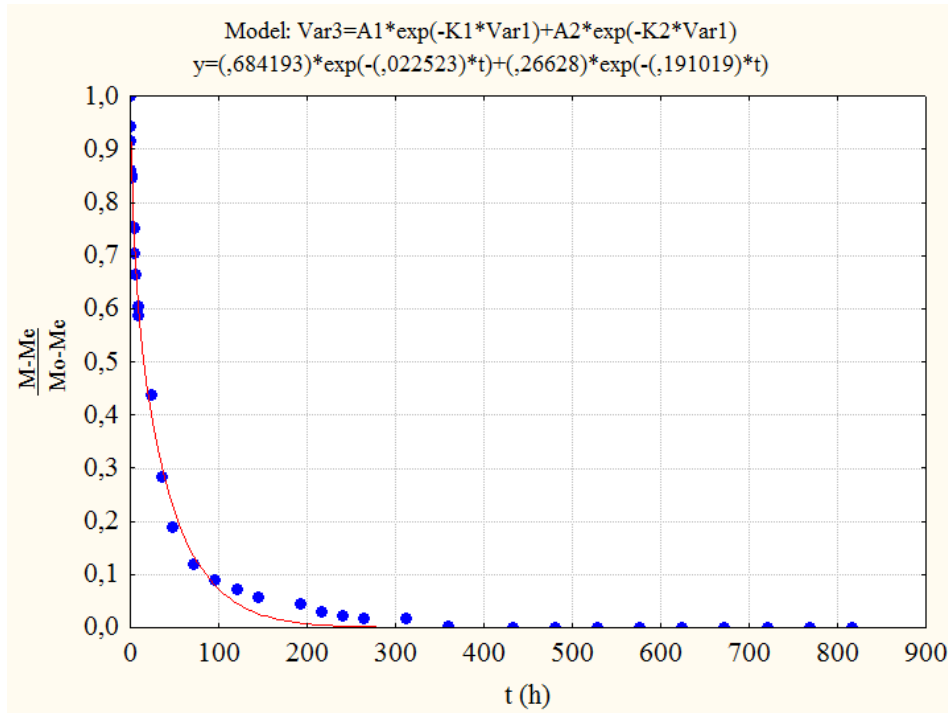


Figura 4.121 Comparação entre os teores de umidade médios da amostra, experimental e preditos pela Equação (3.282) para amostras de espessura 3 mm com temperaturas iniciais de 70 °C.

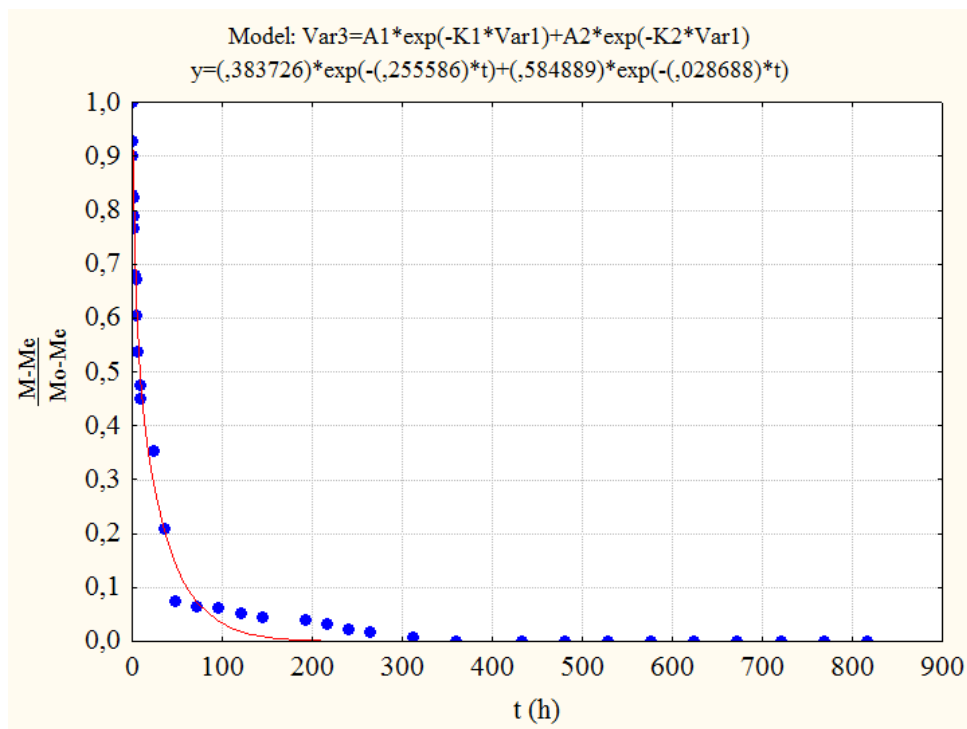


Figura 4.122 – Comparação entre os teores de umidade médios da amostra, experimental e preditos pela Equação (3.282) para amostras de espessura 6 mm com temperaturas iniciais de 25 °C.

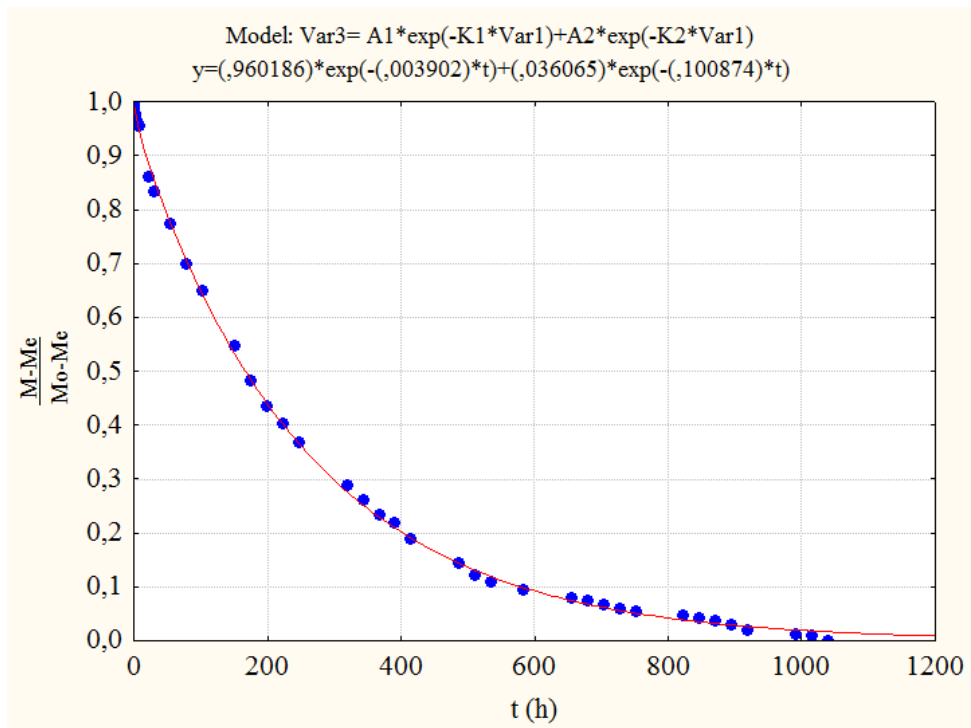


Figura 4.123 – Comparação entre os teores de umidade médios da amostra, experimental e preditos pela Equação (3.282) para amostras de espessura 6 mm com temperaturas iniciais de 50 °C.

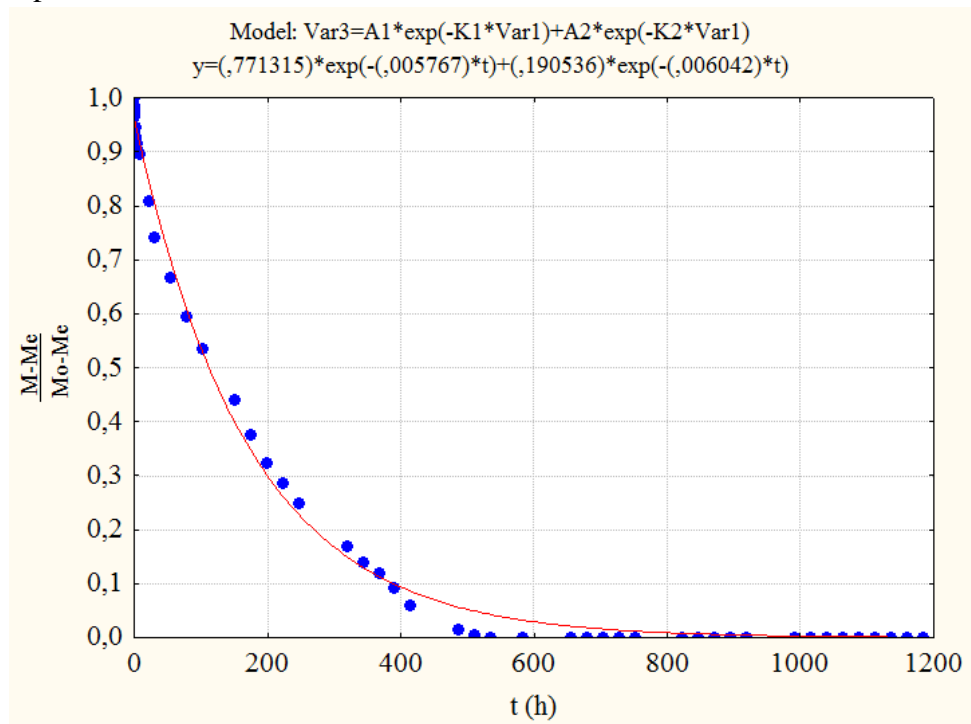
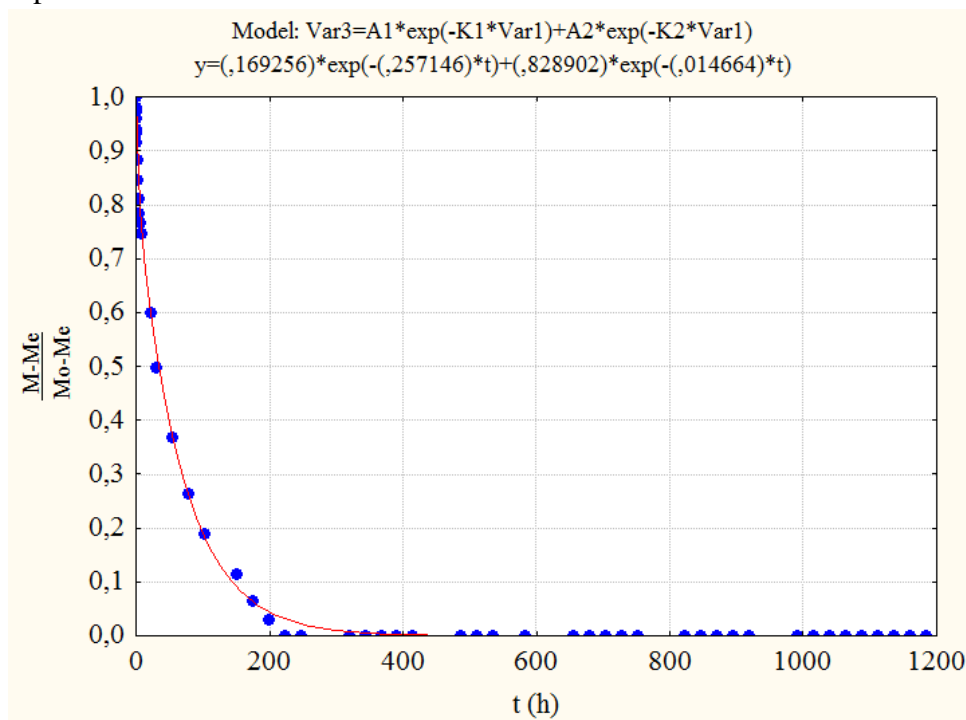


Figura 4.124 – Comparação entre os teores de umidade médios da amostra, experimental e preditos pela Equação (3.282) para amostras de espessura 6 mm com temperaturas iniciais de 70 °C.



Para estimativa real dos parâmetros  $D$ ,  $\mu$  e  $\lambda$ , foram inseridos no código computacional os valores de  $D$ ,  $\mu$  e  $\lambda$  estimados inicialmente pelo método proposto por Joliff et al. (2013) e a Equação (3.282) com seus parâmetros. Com isso foi possível fazer a simulação do processo de absorção de água pelo compósito polimérico reforçado por fibra vegetal, comparar os resultados preditos pelo modelo de Langmuir com os dados experimentais, e estimar os parâmetros  $D$ ,  $\mu$  e  $\lambda$ , de tal forma que o erro mínimo quadrático seja obtido. Isto foi feito para os casos 28, 30 e 33 da Tabela 4.5.

Verificou-se que, para os três casos, um erro médio quadrático pequeno, indicando um bom ajuste.

Tabela 4.5 – Valores reais dos parâmetros estimados.

| Caso | $2R_y$<br>(mm) | T<br>(°C) | $D^*$<br>( $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ) | $D^{**}$<br>( $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ) | $\lambda$<br>( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) | $\mu$<br>( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) | ERMQ       |
|------|----------------|-----------|--|---|---|---------------------------------------|------------|
| 28   | 3              | 25        | 7,31787                                      | 5,18787   | 2,12852                                   | 3,27972                               | 0,00641068 |
| 30   | 3              | 70        | 19,575                                       | 15,2975   | 0,3539813                                 | 2,1986                                | 0,00533197 |
| 33   | 6              | 70        | 305,469                                      | 39,9769   | 22,5435                                   | 4,02361                               | 0,0252939  |

\* Método proposto por Joliff et al. (2013), \*\* predito.

Verifica-se que há uma diferença entre os valores do coeficiente de difusão de massa encontrados utilizando o método proposto por Joliff et al. (2013) e os valores estimados, sendo esta variação mais significativa com o aumento da espessura do compósito ( $2R_y = 6$  mm), o que demonstra que o método de Joliff ainda não é suficiente para prever os parâmetros de transporte mássico do modelo de Langmuir com precisão. Vale salientar que o processo é mais sensível às variações no coeficiente de difusão de massa  $D$ .

As Figuras 4.125 – 4.127 ilustram as cinéticas de absorção de umidade média predita com os parâmetros mássicos estimados em comparação com os dados experimentais obtidos por Santos (2017). Verifica-se uma boa concordância entre os teores de umidade médio numéricos e experimentais e, assim, ratifica-se a estimativa dos parâmetros feitas a partir da metodologia desenvolvida.

Figura 4.125 – Comparação entre os teores de umidade médios, experimental e preditos, para amostras de espessura 3 mm e temperatura de 25 °C.

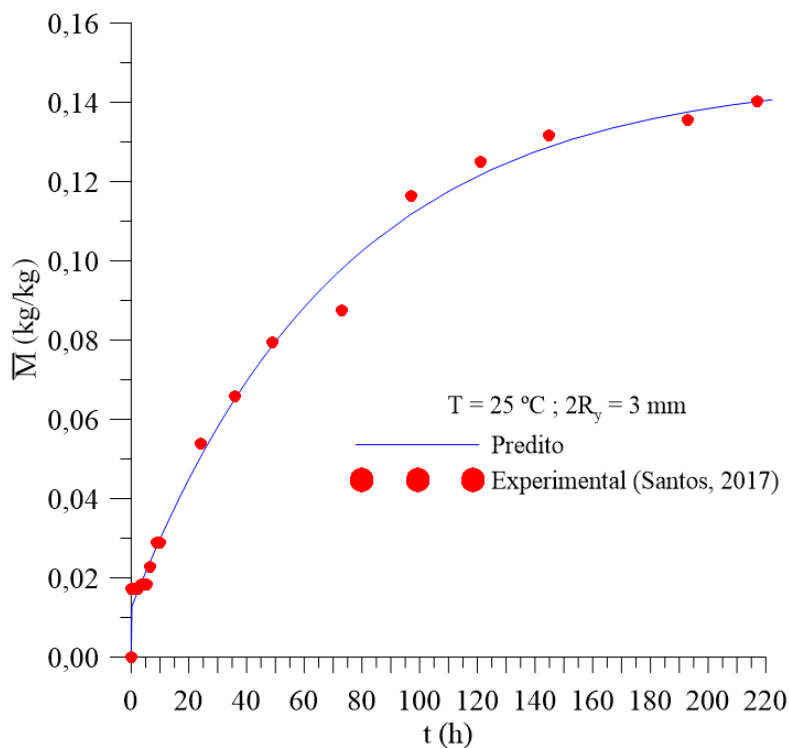


Figura 4.126 – Comparação entre os teores de umidade médios, experimental e preditos, para amostras de espessura 3 mm e temperatura de 70 °C.

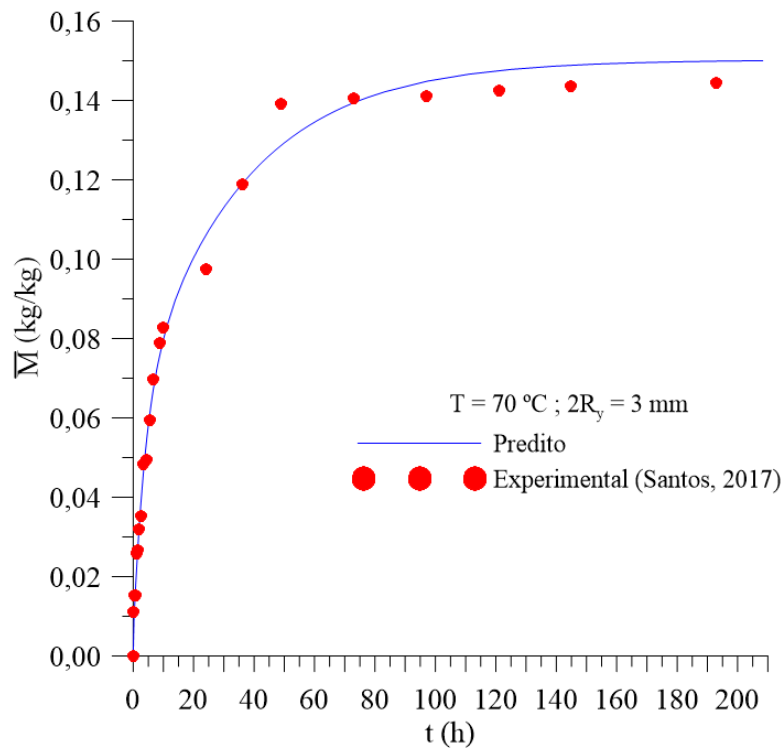
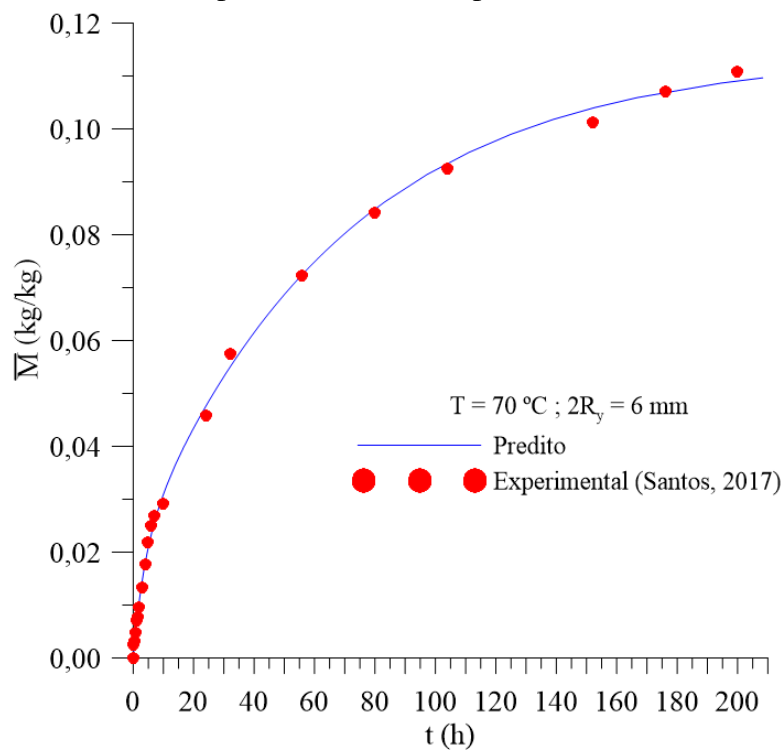


Figura 4.127 – Comparação entre os teores de umidade médios, experimental e preditos, para amostras de espessura 6 mm e temperatura de 70 °C.



# CAPÍTULO V

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- ✓ Foi apresentada uma modelagem matemática tridimensional e transiente e sua solução numérica (método de volumes finitos), para descrever a absorção de água em compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais, usando o modelo de Langmuir;
- ✓ O tratamento matemático utilizado para obtenção das soluções numéricas das equações governantes e o código computacional desenvolvido no software Mathematica mostraram-se apropriados;
- ✓ Os resultados obtidos foram validados com dados experimentais e analíticos do teor de umidade médio reportados na literatura, o que mostra a coerência física no desenvolvimento do estudo proposto;
- ✓ A maior absorção de umidade ocorre nos tempos iniciais do processo tendendo ao equilíbrio para longos tempos;
- ✓ A concentração de soluto livre aumenta mais rapidamente que a concentração de soluto aprisionado em qualquer momento de processo e em qualquer ponto dentro o compósito;
- ✓ Os gradientes de concentração de moléculas (livres e aprisionadas) são maiores próximo a superfície do material e, quanto maior a concentração de soluto livre, maior a concentração de soluto aprisionado dentro do material;
- ✓ A temperatura de equilíbrio do compósito é atingida ainda nos tempos iniciais de processo, assim, a transferência de calor, no interior do material, não influencia diretamente o comportamento da absorção de umidade, já que o processo ocorre isotermicamente praticamente em todo o tempo;
- ✓ Nas cinéticas de absorção de umidade e distribuições das propriedades analisadas (concentração de soluto livre, concentração de soluto aprisionado e teor de umidade total) observou-se que o efeito geométrico (dimensões da amostra e distância da



amostra a parede do recipiente) e parâmetros físicos do modelo de Langmuir ( $\mu$ ,  $\lambda$  e  $D$ ) influenciam diretamente o processo;

- ✓ Na análise da forma geométrica da amostra ( $R_x$ ,  $R_y$  e  $R_z$ ), observou-se que, quanto maior a relação área/volume, mais rápido é o processo de absorção de umidade pelo compósito;
- ✓ Na análise da variação de  $l_x$ ,  $l_y$  e  $l_z$ , verificou-se que o parâmetro  $l_y$  (espessura da lâmina d'água na direção  $y$ ) tem maior influência na cinética de absorção de umidade;
- ✓ Na análise do coeficiente de difusão ( $D$ ), verifica-se claramente que, um aumento no coeficiente de difusão implica em um aumento na taxa de absorção de umidade;
- ✓ No parâmetro probabilidade de uma molécula aprisionada se tornar livre ( $\mu$ ), nas primeiras horas de imersão (aproximadamente 100 horas), não há diferença significativa na concentração de soluto livre, concentração de soluto aprisionado e teor de umidade médio com a variação no valor de  $\mu$ ;
- ✓ Para tempos mais longos de processo, verifica-se que, quanto maior o valor de  $\mu$ , maior a concentração de soluto livre e menor a concentração de soluto aprisionado;
- ✓ Na análise da variação do parâmetro probabilidade de uma molécula livre se tornar aprisionada ( $\lambda$ ), verifica-se que quanto maior o valor deste parâmetro, menor a concentração de soluto livre média e maior a concentração de soluto aprisionado média, ao longo do processo;
- ✓ Nos ajustes reais dos parâmetros  $D$ ,  $\mu$  e  $\lambda$ , verifica-se uma diferença entre os valores do coeficiente de difusão de massa encontrados utilizando o método de Joliff e os valores estimados, o que demonstra que o método de Joliff ainda não é suficiente para prever os parâmetros de transporte mássico do modelo de Langmuir;
- ✓ Verifica-se uma boa concordância entre os teores de umidade médio numéricos e experimentais ratificando a estimativa dos parâmetros feitas a partir da metodologia desenvolvida.

Portanto, diante de todas as análises realizadas, verificou-se que há parâmetros não contemplados pelo modelo mais utilizado atualmente (modelo de Fick) que influenciam diretamente no comportamento da absorção de umidade dos compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais. Então, a realização desta pesquisa, juntamente com a validação da metodologia proposta utilizando o modelo de Langmuir, tem fundamental importância para a melhor compreensão dos fenômenos de transporte relacionados a absorção, sendo um grande avanço na temática abordada.

## 5.2 Sugestões para futuras pesquisas

Como sugestões para futuras pesquisas pode-se citar:

- ✓ Estudar detalhadamente os efeitos de  $l_x$ ,  $l_y$  e  $l_z$  variando os mesmos de forma similar como o objetivo de verificar até qual distância a variação destes parâmetros influencia a absorção de umidade;
- ✓ Obter os coeficientes reais da difusividade do compósito polimérico reforçado por fibras de sisal para  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- ✓ Aplicar o modelo apresentado à absorção de umidade utilizando outros tipos de compósitos e também outros tipos de fibras vegetais para verificar os efeitos e comportamentos físicos causados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J.; CHANDRASHEKHA, K.; **Analysis and performance of fiber composites**, John Wiley & Sons, Inc.; New Jersey, 2006.

AKAY, M.; MUN, S. K. A.; STANLEY, A.; Influence of moisture on the thermal and mechanical properties of autoclaved and oven-cured Kevlar-49/epoxy laminates, **Composites Science and Technology**, v. 57, n. 5, p. 565 – 571, 1997.

AKTAS, L.; HAMIDI, Y. K.; ALTAN, M. C.; Combined edge and anisotropy effects on Fickian mass diffusion in polymer composites, **Journal of Engineering Materials and Technology**, v. 126, n. 4, p. 427 – 434, 2004.

ALOMAYRI, T; ASSAEDI, H.; SHAIKH, F. U. A.; LOW, I. M.; Effect of water absorption on the mechanical properties of cotton fabric-reinforced geopolymer composites, **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 2, n. 3, p. 223-230, 2014.

ASTM D3878 – Standard Terminology for Composite Materials, 2007.

BALEY, C.; **Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites**, Techniques de l'Ingénieur, França, 2004.

BAO, L. R.; YEE, A. F.; Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites – part I: Uni-weave composites, **Composites Science and Technology**, v. 62, n. 16, p. 2099-2110, 2002.

BLIKSTAD, M.; Three-dimensional moisture diffusion in graphite/epoxy laminates, **Journal of Reinforced Plastic & Composites**, v. 5, n.1, p. 9 – 18, 1985.

BODROS, E.; BALEY, C.; Study of tensile properties of stinging nettle fibers (*Urtica dioica*), **Materials Letters**, v. 62, n. 14, p. 2143-2145, 2007.

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**, v. 39, n. 23, p. 2113-2141, 2004.

BOND, D. A.; SMITH, P. A.; Modeling the transport of low-molecular-weight penetrants within polymer matrix composites, **Journal of Applied Mechanics**, v. 59, n. 5, p. 249-268, 2006.

CALLISTER Jr., W. D.; **Ciência e Engenharia dos Materiais**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 7ª Ed. 2007.

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

CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; FARIAS NETO, S. R.; LIMA, A. G. B.; SILVA, C. J.; Moisture transport process in vegetable fiber composites: theory and analysis for technological applications, Industrial and Technological Applications of Transport in Porous Materials, **Advanced Structure Materials**, Springer, v. 36, 1ª Ed., p. 37-62, 2013.

CASTRO, B. F. M.; **Estudo e Caracterização Mecânica de Compósitos Reforçados com Fibras Naturais**, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2013.

CAVALCANTI, W. S.; **Compósito Poliéster/tecidos tramados vegetal-vidro: caracterização mecânica e simulação da sorção de água**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Campina Grande – PB, UFCG, 2006.

CAVALCANTI, W.S.; CARVALHO, L. H.; LIMA, A. G. B.; Difusão de água em compósito insaturado de poliéster reforçado por um tecido híbrido de juta/vidro: Modelagem e simulação, **Revista Matéria**, v. 10, n. 1, p. 14-23, 2005.

CORREIA, E. A. S.; **Compósitos de matriz geopolimérica reforçados com fibras vegetais de abacaxi e sisal**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, João Pessoa – PB, UFPB, 2011.

CRANK, J.; **The Mathematics of Diffusion**. Briston, England: Clarendon Press, 1975.

CRUZ, V. C. A.; **Compósito de matriz poliéster com fibras de macambira (Bromélia laciniosa): modelagem, simulação e experimentação**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Campina Grande – PB, UFCG, 2013.

CRUZ, V. C. A.; DELGADO, J. M. P. Q.; LIMA, A. G. B.; NÓBREGA, M. M. S.; CARVALHO, L. H.; CAVALCANTI, W. S.; Moisture Diffusion in Unsaturated Polyester Composites Reinforced with Macambira Natural Fiber: A Finite-volume Approach, **Diffusion Foundations**, v. 3, p. 89-101, 2015.

DHAKAL, H. N.; ZHANG, Z. Y.; RICHARDSON, M. O. W.; Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fiber reinforced unsaturated polyester composites, **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 7–8, p. 1674-1683, 2006.

ESPERT, A. VILAPLANA, F., KARLSSON, S.; Comparison of water absorption in natural cellulosic fibers from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties, **Composites part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 11, p. 1267-1276, 2004.

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

GHOSH, R.; RAMAKRISHNA, A.; REENA, G.; RAVINDRA, A.; VERMA, A.; Water Absorption Kinetics and Mechanical Properties of Ultrasonic Treated Banana Fiber Reinforced-vinyl Ester Composites, **Procedia Materials Science**, v. 5, p. 311-315, 2014.

GLASKOVA, T. I.; GUEDES, R. M.; MORAIS, J. J.; ANISKEVICH, A. N.; A comparative analysis of moisture transport models as applied to an epoxy binder, **Mechanics of Composite Materials**, v. 43, n. 4, p. 555-570, 2007.

GRACE, L. R.; ALTAN, M.C.; Characterization of anisotropic moisture absorption in polymeric composites. **Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n.8, p.1187-1196, 2012.

GUIMARÃES JÚNIOR, M.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R.; PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; Caracterização físico-química de fibra e polpas de *Bambusa vulgaris Schrad* para a utilização em compósitos poliméricos, **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 33, p. 33-42, 2011.

GURTIN, M. E.; YATOMI, C.; On a model for two phase diffusion in composite materials, **Journal of Composite Materials**, v. 13, n. 2, p. 126 – 130, 1979.

HOSSEINIHASHEMI, S. K.; ARWINFAR, F.; NAJAFI, A.; NEMLI, G.; AYRILMIS, N.; Long-term water absorption behavior of thermoplastic composites produced with thermally treated wood, **Measurement**, v. 86, p. 202-208, 2016.

JACOBS, P. M.; JONES, F. R.; Diffusion of moisture into two-phase polymers, **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 7, p. 2331-2336, 1989.

JOHN, M. J.; THOMAS, S.; Review – biofibres and biocomposites, **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

JOLIFF, Y.; BELEC, L.; CHAILAN, J. F.; Modified water diffusion kinetics in an unidirectional glass/fiber composite due to the interphase area: Experimental, analytical and numerical approach, **Composite Structures**, v. 97, p. 296-303, 2013.

KABOORANI, A.; Characterizing water sorption and diffusion properties of wood/plastic composites as a function of formulation design, **Construction and Building Materials**, v. 136, p. 164-172, 2017.

KIM, H. J.; SEO, D. W.; Effect of water absorption fatigue on mechanical properties, **International Journal of Fatigue**, v. 28, n. 10, p. 1307-1314, 2006.

KOTSIKOS, G.; GIBSON, A. G.; MAWELLA, J.; Assessment of moisture absorption in marine GRP laminates with aid of nuclear magnetic resonance imaging, **Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering**, v. 36, n. 9, p. 413- 418, 2007.

LAPLANTE, G.; OURIADOV, A. V.; LEE-SULLIVAN, P.; BALCOM, B. J.; Anomalous moisture diffusion in an epoxy adhesive detected by magnetic resonance imaging, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 2, p. 1350 – 1359, 2008.

LEÃO, M. A.; **Fibras de licuri: um reforço alternativo de compósitos poliméricos**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Natal – RN, UFRN, 2008.

LEMOS, A. L.; MARTINS, R. M.; Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos à base de poli(ácido láctico) e fibras naturais, **Polímeros**, v. 24, n. 2, p. 190-197, 2014.

LIGOWSKI, E.; SANTOS, B. C.; FUJIWARA, S. T.;. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. **Polímeros**, São Carlos , v. 25, n. 1, p. 70-75, fev. 2015 .

LOH, W. K.; CROCOMBE, A. D.; ABDEL WAHAB, M. M.; ASHCROFT, I. A.; Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive, **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 25, n. 1, p. 1-12, 2005.

MAGGANA, P.; PISSIS, P.; Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 37, n. 11, p. 1165-1182, 1998.

MALISKA, C. R.; **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**, LTC Editora, 2ª Ed., 2004.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92 -99, 2008.

MASLINDA, A. B.; ABDUL MAJID, M. S.; RIDZUANA, M. J. M.; AFENDI, M.; GIBSON, A. G.; Effect of water absorption on the mechanical properties of hybrid interwoven cellulosic-cellulosic fibre reinforced epoxy composites, **Composite Structures**, v. 167, p. 227-237, 2017.

MEDINA, L.; SCHLEDJEWSKI, R.; SCHLARB, A. K.; Process related mechanical properties of press molded natural fiber reinforced polymers, **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 9, p. 1404-1411, 2009.

MENG, M.; RIZVI, M. J.; LE, H. R.; GROVE, S. M.; Multi-scale modelling of moisture diffusion coupled with stress distribution in CFRP laminated composites, **Composite Structures**, v. 138, p. 295-304, 2016.

MOHAMMED, L.; ANSARI, M. N.; PUA, G.; JAWAID, M.; ISLAM, M. S.; A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications, **International Journal of Polymer Science**, v. 1, p. 1-15, 2015.

MUBASHAR, A.; ASHCROFT, I. A.; CRITCHLOW, G. W.; CROCOMBE, A. D.; Modeling cyclic moisture uptake in an epoxy adhesive, **Journal of Adhesion**, v. 85, n. 10, p. 711-735, 2009.

NAYAK, R. K.; MAHATO, K. K.; RAY, B. C.; Water absorption behavior, mechanical and thermal properties of nano TiO<sub>2</sub> enhanced glass fiber reinforced polymer composites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 90, p. 736-747, 2016.



PERET, T.; CLEMENT, A.; FREOUR, S.; JACQUEMIN, F.; Numerical transient hygro-elastic analyses of reinforced Fickian and non-Fickian polymers, **Composite Structures**, v. 116, p. 395-403, 2014.

PERET, T.; CLEMENT, A.; FREOUR, S.; JACQUEMIN, F.; Effect of mechanical states on water diffusion based on the free volume theory: Numerical study of polymers and laminates used in marine application, **Composites Part B: Engineering**, v. 118, p. 54-66, 2017.

PERRIER, A.; TOUCHARD, F.; CHOCINSKI-ARNAULT, L.; MELLIER, D.; Influence of water on damage and mechanical behaviour of single hemp yarn composites, **Polymer Testing**, v. 57, p. 17-25, 2017.

PICKERING, K. L.; ARUAN EFENDY, M. G.; LE, T. M.; A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 98-112, 2016.

PLACETTE, M. D.; FAN, X.; ZHAO, J. H.; EDWARDS, D.; **A dual stage model of anomalous moisture diffusion and desorption in epoxy mold compounds**, 12th. International Conference on Thermal, Mechanical and Multiphysics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems, 2011.

RAMIRES, E. C.; **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioxal reforçados com fibras naturais**, Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, USP, 2010.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C.; **Compósitos Estruturais: Tecnologia e Prática**, Artliber Editora: 1ª ed.; 2011.

RODRIGUES, J.; FUJIYAMA, R.; SOUZA, J. A.; Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais da Amazônia fabricados por infusão, **Revista Matéria**, v.20, n.4, p. 946 – 960, 2015.

ROY, S.; XU, W. X.; PARK, S. J.; LEICHTI, K. M.; Anomalous moisture diffusion in viscoelastic polymers: modeling and testing, **Journal of Applied Mechanics**, v. 67, n. 2, p. 391 – 396, 2000.

SANCHEZ, E. M.; CAVANI, C. S.; LEAL, C. V.; SANCHEZ, C.G.; Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades, *Polímeros*, São Carlos , v. 20, n. 3, p. 194-200, 2010.

SANTOS, P. A.; **Uso de fibras de Curauá como agente de reforço para poliamida 6**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Campinas - SP, Unicamp, 2006.

SANTOS, D. G.; **Estudo termo-hídrico e caracterização mecânica de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra vegetal: simulação 3D e experimentação**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Campina Grande – PB, UFCG, 2017.

SANTOS, D. G.; LIMA, A. G. B.; COSTA, P. S.; The Effect of the Drying Temperature on the Moisture Removal and Mechanical Properties of Sisal Fibers, **Defect and Diffusion Forum**, v. 380, p. 66-71, 2017.

SANTOS, W. R. G.; MELO, R. Q. C.; LIMA, A. G. B.; Water Absorption in Polymer Composites Reinforced with Vegetable Fiber Using Langmuir-Type Model: An Exact Mathematical Treatment, **Defect and Diffusion Forum**, v. 371, p. 102-110, 2017.

SANTOS, D. G.; LIMA, A. G. B.; COSTA, P. S.; LIMA, E. S.; MOREIRA, G.; NASCIMENTO, J. J. S.; Water Absorption in Sisal Fiber Reinforced-Polymeric Matrix Composites: Three-Dimensional Simulations and Experiments, **Diffusion Foundations**, v. 20, p. 143-154, 2018.

SHACKELFORD, J. F.; **Introdução à ciência dos materiais para engenheiros**, São Paulo: Pearson Prentice Hall, 6<sup>a</sup> ed., 2008.

SILVA, J. B.; **Simulação e experimentação da secagem de tijolos cerâmicos vazados**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Campina Grande – PB, UFCG, 2009.

SILVA, L. J.; **Estudo experimental e numérico das propriedades mecânicas de compósitos poliméricos laminados com fibras vegetais**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, São João del Rei – MG, UFSJ, 2011.

SILVA, C. J.; **Absorção de água em materiais compósitos de fibra vegetal: Modelagem e simulação via CFX**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Campina Grande – PB, UFCG, 2014.

SOUSA, L. K.; **Produção e caracterização mecânica de compósitos de resina poliuretano à base de óleo de mamona e fibras de rami, sisal e bucha vegetal**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Uberlândia, UFU, 2013.

SREEKALA, M. S.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S.; Water sorption in oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites, **Composites part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 33, n. 6, p. 763-777, 2002.

STAIGER, M. P.; TUCKER, N.; Natural-fibre composites in structural applications, **Composites Science and Engineering**, p. 269 – 300, 2008.

TONOLI, G. H. D.; **Fibras curtas de eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, São Carlos- SP, USP, 2009.

VADDADI, P.; NAKAMURA, T.; SINGH, R. P.; Inverse analysis for transient moisture diffusion through fiber-reinforced composites, **Acta Materialia**, v. 51, n. 1, p. 177-193, 2003.

YANG, G. C.; ZENG, H. M. ; LI, J. J.; Relation of modification and tensile properties of sisal fiber, *Acta Sci Nat Uni Sunyatseni*, 1996.

YU, B.; YANG, J.; **Hygrothermal effects in composites**, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2017.