

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**SORÇÃO DE ÁGUA EM COMPÓSITOS DE POLIÉSTER REFORÇADOS
COM FIBRAS DE SISAL TRATADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS.**

Moisés Ferreira Eleutério Silva

Salvador
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

SORÇÃO DE ÁGUA EM COMPÓSITOS DE POLIÉSTER REFORÇADOS
COM FIBRAS DE SISAL TRATADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS.

Moisés Ferreira Eleutério Silva

Dissertação apresentada ao
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA CIVIL** como requisito parcial
à obtenção do título de MESTRE EM
ENGENHARIA CIVIL.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Fernandes Carvalho

Agência Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível
Superior - CAPES

Salvador
2017

SI586 Silva, Moisés Ferreira Eleutério
Sorção de água em compósitos de poliéster reforçados com
fibras de sisal tratadas com líquidos iônicos / Moisés Ferreira
Eleutério Silva, Moisés Ferreira Eleutério Silva. -- Salvador,
2017.

137 f. : il

Orientador: Ricardo Fernandes Carvalho.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil) -- Universidade Federal da Bahia, Escola
Politécnica, 2017.

1. Compósitos poliméricos. 2. Fibras de sisal. 3. Líquidos
iônicos. 4. Sorção de água. 5. Propriedades mecânicas. I. Silva,
Moisés Ferreira Eleutério. I. Carvalho, Ricardo Fernandes. II.
Título.

DEDICATÓRIA

*“A Deus, pelo dom da vida e pela
sabedoria de acreditar, persistir e
nunca desistir”*

Eng. Civil - Universidade Católica do Salvador (2016).
Eng. Sanitarista e Ambiental - Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
(2014)

“Navegar é preciso senão a rotina te cansa...”

(O Rappa)

Moisés Ferreira Eleutério Silva

“SORÇÃO DE ÁGUA EM COMPÓSITOS DE POLIÉSTER
REFORÇADOS COM FIBRAS DE SISAL TRATADAS COM
LÍQUIDOS IÔNICOS.”

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

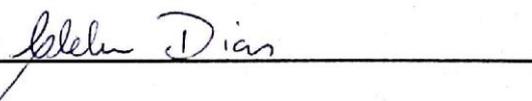
Salvador, 05 de maio de 2017

Banca Examinadora:

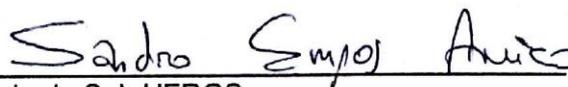
Prof^o. Dr^o Ricardo Fernandes Carvalho
Universidade Federal da Bahia – UFBA



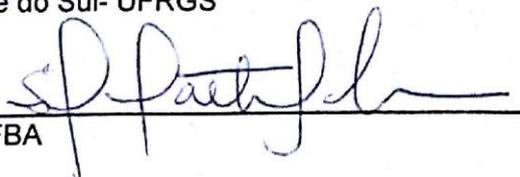
Prof^a. Dr. Cléber Marcos Ribeiro Dias
Universidade Federal da Bahia – UFBA



Prof^o Dr^o Sandro Campos Amico
Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS



Prof^a Dr^a Silvana Mattedi e Silva
Universidade Federal da Bahia – UFBA



AGRADECIMENTOS

Inicio meus agradecimentos às pessoas que, sem dúvida, são meu maior alicerce e indispensáveis nesse momento de alegria e conquista, meus pais (Dinorah e Francisco), meu irmão Ludwig e minha namorada Itala pelo amor incondicional ao longo desses anos.

Toda a gratidão, consideração e respeito ao meu orientador Ricardo Carvalho que no primeiro dia de atividade depositou em mim o maior desafio, sobrepôr as barreiras da interdisciplinaridade do conhecimento científico. Por vezes acreditava em não conseguir, mas com autonomia, abdicção e muito foco, aprendi que toda missão dada é missão cumprida, e assim o fiz com sucesso.

Tive o grande privilégio de trabalhar com, modesta parte, a melhor equipe da UFBA, sempre bem preparada, proativa e disposta (Gabriel, Beatriz, Adrielle, Luma, Gustavo, Heitor, Alice, Renan, Daphne, Gabriela, Mahara). A vocês, meus queridos alunos de IC, toda gratidão é pouca. Contem sempre comigo em todas as ocasiões da vida, seja no ambiente acadêmico, profissional ou pessoal.

Os meus agradecimentos especiais a Gabriel Marques, considerado meu braço direito e aluno “multifuncional” que ajudava no *brainstorm* de novas ideias, produção e desenvolvimento de compósitos e mais do que isso, meu companheiro e amigo inseparável nos dias mais difíceis da pesquisa, superando obstáculos juntos com soluções sempre criativas e inovadoras.

Deixo aqui registrado também agradecimentos aos grandes mestres e amigos que fiz ao longo do ambiente acadêmico, Daniela, Camila, Guilhermino, Otacisio, Samile, João, Catharine, Aydil, Thamires, Raul, José Domingos, Chris, Adilson, Vanessa, Dani (PPEC), Milena, Rosineia, Rosialine, Gerson, Maia (Timo), Ana (Química), Emanuel (Química), pessoal do laboratório de Eng. Química (Elayne, Fábio, João...) e dentre muitos outros que não devem estar listados aqui, mas considerem-se todos abraçados e homenageados.

Aos professores Silvana Mattedi, Cléber Dias e Sandro Amico, meu eterno agradecimento pelas contribuições que foram extremamente essenciais para a evolução deste trabalho.

As instituições IFBA (Carina e Prof. Mirtânia), APAEB, Hamilton Rios Ltda, UFBA – (Timoshenko, LEDMa e CETA) e a CAPES pelo suporte laboratorial, material e financeiro da pesquisa de mestrado.

Muito obrigado a todos!

PUBLICAÇÕES

BISPO, D.C.C.; JESUS, G. S.; MARQUES, G. S.; **SILVA, M.F.E.**; CARVALHO R.F;. Study on the flexural-shear strength of hybrid composites reinforced sisal and sugarcane bagasse. **24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering – COBEM 2017.**

COSTA, E. A. A. ; **SILVA, M.F.E** ; SILVA, S. M. E. ; CAMARA, D. C. ; CARVALHO, R. F. ; SILVA, A. C. M. . Temperature and water composition effects on ionic liquid treatment of sisal fibers for oil-absorbing use. **Iberoamerican Meeting on Ionic Liquids – IMIL 2017.**

SILVA, M.F.E. CARVALHO, R. F ; Influence of moisture content on damping factor of sisal mats reinforced polymer composites. **Materials Research - 2016** (Artigo Submetido).

SILVA, M.F.E. ; CARVALHO, R. F. . Moisture influence on mechanical properties of the composite sisal/polyester. **3rd Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM-3) - 2016.**

SILVA, M.F.E. ; SILVA, B. R. ; MARQUES, A. N. ; CARVALHO, R. F. . Influência do teor de umidade no fator de amortecimento em compósitos estruturais de matriz polimérica reforçados com fibras de sisal. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBCimat - 2016.**

JESUS, L. O. B. ; **SILVA, M.F.E.** ; CARVALHO, R. F. ; MARQUES, G. S. Desenvolvimento de sistema de conformação de compósitos por infusão a vácuo de baixo custo. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBCimat - 2016.**

RESUMO

A versatilidade dos polímeros e a sustentabilidade das fibras vegetais têm se tornado uma combinação interessante do ponto de vista técnico, econômico e socioambiental na produção de compósitos. No entanto, a hidrofiliabilidade das fibras naturais associada à estrutura apolar dos polímeros consiste em uma fraca interação química entre os mesmos, acarretando em altas taxas de sorção de água. As sinergias dos fatores ambientais (temperatura e umidade) tendem a alterar as propriedades mecânicas dos compósitos. O objetivo consiste em avaliar a sorção de água no comportamento mecânico dos compósitos poliméricos reforçados com manta (CM) e tecido unidirecional de sisal (CT), antes e após a selagem das bordas e o tratamento superficial das fibras com o líquido iônico (LI) prótico 2HEAA. A moldagem dos compósitos foi feita pelo método de compressão à quente, em seguida, avaliados as propriedades mecânicas dos materiais produzidos, além da cinética de sorção de água quando imersos em banho finito à 30 °C, 60 °C e 90 °C. Os resultados apontam altas taxas de sorção de água nos compósitos (CM e CT) e um comportamento difusivo divergente ao modelo de Fick, com valores de (n) superior a 0.5 e a variável (k) do modelo de potência dependente da temperatura e selagem das bordas. O coeficiente de difusão reduziu em até 56% com a selagem das bordas, com maior destaque para os CT devido ao alinhamento e direção preferencial do fluxo de água. A resistência mecânica pós tratamento com LI dos CM aumentaram cerca de 22%, o que sugere maior eficiência na adesão interfacial. Após imersão em água, a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade dos CM antes e após o tratamento das fibras reduziram substancialmente, com destaque para o aumento na deformação de ruptura. O fator de amortecimento é uma propriedade sensível aos compósitos pós imersão em água, com aumento significativo nos intervalos iniciais e posterior redução na saturação. Os compósitos com fibras de sisal demonstram potencialidade no uso como dispositivos no controle de vibrações mecânicas.

Palavras-chave: Compósitos poliméricos; Propriedades mecânicas; Sorção de água; Líquidos Iônicos; Fibras vegetais.

ABSTRACT

The versatility of polymers and the sustainability of plant fibers have become an interesting combination from the technical, economic and socio-environmental point of viewpoint in the production of composites. However, the hydrophilicity of the natural fibers associated with the non-polar structure of the polymers promotes of a weak chemical interaction between them, resulting in high sorption rates. The synergies of environmental factors (temperature and moisture) tend to alter the mechanical properties of composites. The aim of this research was to evaluate the water sorption in the mechanical behavior of mats (CM) and unidirectional sisal tissue (CT) reinforced polymer composites, before and after edge sealing and surface treatment of the fibers with protic ionic liquid (LI) 2HEAA. The molding process of the composites was through hot compression method, and then the mechanical properties of these materials were evaluated, as well as the water sorption kinetics when immersed in a finite bath at 30° C, 60° C and 90° C. The results showed high water sorption rates in the composites (CM and CT) and a diffusive behavior divergent to the Fick's model, with values of (n) greater than 0,5 and variable (k) of the power model dependent on temperature and sealing of the edges. The diffusion coefficient reduced by up to 56% with edges sealing, with a greater emphasis on the CT due to the alignment and preferential direction of the water flow. The mechanical strength after treatment (LI) of CM increased by 22%, which suggests greater efficiency in interfacial adhesion. After immersion in water, the tensile strength and the modulus of elasticity of the CM before and after treatment of the fibers were substantially reduced, especially an increase in the rupture deformation. The damping factor is a sensitive property to post-immersion in water, with significant increase in initial intervals and subsequent reduction in saturation. The composites with sisal fibers demonstrate potential in the use as devices in the control of mechanical vibrations.

Keywords: Polymer Composites; Mechanical Properties; Water sorption; Ionic Liquids; Natural Fibers.

SUMÁRIO

ABSTRACT	xi
SUMÁRIO	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 FINALIDADE DA PESQUISA	4
1.2 OBJETIVOS	5
1.2.1 Geral.....	5
1.2.2 Específicos	5
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1 FIBRAS VEGETAIS.....	6
2.1.1 Umidade nas fibras naturais	10
2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM FIBRAS NATURAIS.....	14
2.2.1 Interface fibra-matriz.....	19
2.2.2 Tratamento de fibras naturais.....	21
2.2.3 Amortecimento de vibrações em compósitos poliméricos	25
2.3 TRANSPORTE DE MASSA	31
2.3.1 Difusão	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 Materiais.....	46
3.1.1 Fibras.....	46
3.1.2 Polímero	47
3.1.3 Produção dos líquidos iônicos	47
3.2 Métodos.....	50
3.2.1 Análise termogravimétrica dos constituintes	50
3.2.2 Tratamento dos fios de sisal.....	50
3.2.3 Massa específica dos fios de sisal.....	51
3.2.4 Ensaio de tração do fio de sisal.....	52
3.2.5 Ensaio de tração da resina poliéster.....	54
3.2.6 Moldagem dos compósitos	54

3.2.7	Densidade, fração mássica e teor de vazios	55
3.2.8	Tração dos compósitos.....	57
3.2.9	Ensaio do amortecimento	58
3.2.10	Ensaio de sorção de água	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1	Caracterização dos constituintes.....	63
4.1.1	Massa específica dos fios de sisal.....	63
4.1.2	Ensaio de termogravimetria	64
4.1.3	Fração de fibras, resina e teor de vazios	65
4.1.4	Ensaio de tração da resina poliéster.....	67
4.1.5	Ensaio de tração do fio de sisal	68
4.2	Sorção de água nos compósitos	75
4.2.1	Efeito do tratamento com LI e selagem das bordas.....	79
4.2.2	Casos da difusão	84
4.2.3	Modelo de Boltzmann	88
4.3	Ensaio mecânicos	90
4.3.1	Ensaio de tração dos compósitos	91
4.3.2	Ensaio de amortecimento nos compósitos	98
5	CONCLUSÕES	105
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
7	REFERÊNCIAS	108

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Processo de torção das fibras vegetais.	2
Figura 2. Classificação das fibras.	7
Figura 3. Esquema da estrutura da fibra vegetal.	9
Figura 4. Esquema de uma ponte líquida formando ângulo de contato entre as fibras.	13
Figura 5. Caracterização da morfologia de superfície das fibras naturais através da imagem de MEV.	14
Figura 6. Classificação dos compósitos.	15
Figura 7. Região de interfase do compósito.	20
Figura 8. Fraturas e defeitos em compósitos híbridos (jutil/vidro).	21
Figura 9. Sistema amortecido com decaimento da amplitude.	27
Figura 10. (a) Difusão em regime estacionário através de uma placa fina. (b) Perfil de concentrações linear para a situação da difusão unidirecional. ...	34
Figura 11. Teor de água em função da raiz quadrada do tempo. Para $t < t_L$, a inclinação é constante.	35
Figura 12. Curva da função sigmoideal de Boltzmann.	36
Figura 13. Representação do método experimental.	45
Figura 14. (a) Tecido unidirecional de sisal. (b) Manta de sisal.	46
Figura 15. Reação de neutralização ácido-base para produção do LI.	48
Figura 16. Síntese do líquido iônico.	48
Figura 17. Fluxograma das condições de ensaio.	49
Figura 18. Equipamento para análise de termogravimetria.	50
Figura 19. Equipamento para análise de picnometria à gás hélio.	52
Figura 20. Ensaio de tração do fio de sisal.	53
Figura 21. Dimensões para ensaio de tração do polímero.	54
Figura 22. (a) Prensa hidráulica com dispositivo de aquecimento. (b) Esquema representativo da compressão à quente.	55
Figura 23. Recipiente metálico acoplado a uma balança hidrostática.	56
Figura 24. (a) Máquina de ensaio. (b) Fixação dos corpos de prova.	58

Figura 25. (a) Sistema de aquisição de dados via Sonelastic Software. (b) Suporte tipo engaste.	58
Figura 26. Massa específica dos fios de sisal antes e após tratamento.	63
Figura 27. Ensaio TG/DTG da fibra de sisal e da resina.	64
Figura 28. Imagem da MEV da seção transversal do CT.	66
Figura 29. Ensaio de tração da resina poliéster.	67
Figura 30. Gráfico do ensaio de tração para o fio de sisal in natura.	68
Figura 31. Ensaio de tração dos fios pós tratamento. (a) 5% - 30 °C, (b) 5% - 80 °C, (c) 75% - 30 °C, (d) 75% - 80 °C, (e) 40% - 55 °C.	70
Figura 32. Resultado da tensão de ruptura dos fios de sisal in natura e após tratamento.	71
Figura 33. Resultado do módulo de elasticidade dos fios de sisal in natura e após tratamento.	71
Figura 34. Curva de nível para o módulo de elasticidade.	73
Figura 35. MEV em aplicação de 500x das fibras de sisal in natura e pós tratamento. (a) fibra in natura. (b) 5% 30 °C, (c) 5% 80 °C, (d) 40% 55 °C, (e) 75% 30 °C, (f) 75% 80 °C.	74
Figura 36. (a) Sorção de água do CT. (b) Sorção de água do CM.	76
Figura 37. Imagem da seção transversal da fibra de sisal.	77
Figura 38. Alteração da coloração da água pós ensaio à 90 °C.	78
Figura 39. Sorção máxima para os compósitos CM, CT, $CM_{(T,\theta)}$ e $CT_{(T,\theta)}$	80
Figura 40. Coeficiente de difusão para os compósitos CM, CT, $CM_{(T,\theta)}$ e $CT_{(T,\theta)}$	80
Figura 41. Compósitos de tecido tratado e não tratado.	81
Figura 42. Sorção máxima para os compósitos CM, CT, $CM_{(\phi,S)}$ e $CT_{(\phi,S)}$	81
Figura 43. Coeficiente de difusão para os compósitos CM, CT, $CM_{(\phi,S)}$ e $CT_{(\phi,S)}$	82
Figura 44 . Modelo de regressão linear aplicado aos dados experimentais de sorção para CT à 30 °C, 60 °C e 90 °C.	84
Figura 45. Modelo de regressão linear aplicado aos dados experimentais de sorção para CM à 30 °C, 60 °C e 90 °C.	86
Figura 46. Sorção de água dos CM em diferentes condicionamentos térmico.	89

Figura 47. Sorção de água dos CT em diferentes condicionamentos térmico.	89
Figura 48. Alteração dimensional dos compósitos CT após imersão em água.	91
Figura 49. Ensaio de tração para CM e CT.	92
Figura 50. (A) Modo de ruptura dos CT. (B) Origem da ruptura dos CT. (C) Modo de ruptura dos CM.	93
Figura 51. Ensaio tração do CM e CM ^S .	94
Figura 52. Imagem de MEV da interface do CM ^S .	95
Figura 53. Ensaio de tração do CM e CM _(T,θ) .	96
Figura 54. Ensaio tração CM _(T,θ) e CM ^S _(T,θ) .	97
Figura 55. Representação da resposta acústica do CM após excitação.	99
Figura 56. Sorção de água e amortecimento dos compósitos CM nos intervalos de 0, 3, 5, 7 e 24 horas de imersão. (A) 30 °C, (B) 60 °C, (C) 90 °C.	100
Figura 57. Método de regressão e ajuste linear para sorção de água x fator amortecimento nos ambientes higrotérmicos de 30 °C, 60 °C e 90 °C.	101
Figura 58. Ensaio amortecimento. (A) CM e CM ^S , (B) CM _(T,θ) e CM ^S _(T,θ) .	102
Figura 59. Desenho esquemático do efeito da água na interface dos compósitos.	104
Figura 60. Microscopia Ótica 10X dos compósitos. (A) CM. (B) e (C) CM ^S .	105

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Propriedades físico-mecânicas das fibras vegetais, incluindo as fibras de vidro para comparação.	8
Tabela 2. Caracterização de componentes químicos das fibras vegetais.....	12
Tabela 3. Condições de moldagem para o método de compressão a quente.	18
Tabela 4. Resumo da análise de trabalhos em que foram avaliados os efeitos da água nas propriedades mecânicas dos compósitos.	41
Tabela 5. Propriedades físicas da resina poliéster.....	47
Tabela 6. Propriedades mecânicas da resina poliéster.....	47
Tabela 7. Matriz de planejamento fatorial do tratamento dos fios de sisal.	51
Tabela 8. Intervalos de monitoramento da sorção de água em compósitos imersos em banho infinito.	60
Tabela 9. Caracterização da massa específica das fibras.	63
Tabela 10. Caracterização dos compósitos.	65
Tabela 11. Resultado do ensaio de tração da resina poliéster.	68
Tabela 12. Resultados do ensaio de tração do fio de sisal in natura.	69
Tabela 13. Teste t para o módulo de elasticidade e resistência à tração dos fios de sisal.....	72
Tabela 14. Resultados do ensaio de sorção de água do CM e CT imersos em banho infinito à 30 °C, 60 °C e 90 °C.....	78
Tabela 15. Sorção máxima e coeficiente de difusão dos compósitos (CM, CT, $CM_{(\phi,S)}$, $CT_{(\phi,S)}$, $CM_{(T,\theta)}$ e $CT_{(T,\theta)}$).....	83
Tabela 16. Resultados da regressão linear aplicado à sorção à 30 °C, 60 °C e 90 °C dos compósitos CT.	85
Tabela 17. Resultados da regressão linear aplicado à sorção à 30° C, 60 °C e 90 °C dos compósitos CM.....	86
Tabela 18. Valores de n e k para compósitos CM, CT e para condições pós tratamento e selagem das bordas.....	87
Tabela 19. Equação sigmoideal de boltzmann para a sorção de água à 30 °C, 60 °C e 90 °C para CM.	89

Tabela 20. Equação sigmoideal de boltzmann para sorção de água à 30 °C, 60 °C e 90 °C para CT.	90
Tabela 21. Resultados do ensaio de tração para os compósitos CM e CT.....	92
Tabela 22. Teste t para resistência e módulo de elasticidade comparando-se os valores de CM e CM ^S	96
Tabela 23. Teste t para resistência e módulo de elasticidade comparando-se os compósitos CM e CM _(T,θ)	97
Tabela 24. Teste t para resistência e módulo de elasticidade comparando-se os compósitos CM _(T,θ) e CM ^S _(T,θ)	98
Tabela 25. Resultado do ensaio dinâmico dos compósitos CM, CM ^S , CM _(T,θ) e CM ^S _(T,θ)	103

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

δ	Decremento logarítmico
ζ	Fator de amortecimento
ρ_{Matriz}	Densidade da matriz
$\rho_{\text{Reforço}}$	Densidade do reforço
ρ_r	Densidade relativa do fio de sisal
a'	Massa do compósito
a	Massa da amostra (compósito)
A	Área
APAEB	Associação de Desenvolvimento Sustentável e Solidário da Região Sisaleira
ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
b'	Massa aparente do compósito
c	Fator de amortecimento viscoso
CM	Compósito polimérico reforçado com duas mantas
CM ^S	Compósito de manta saturada à 60 °C.
CM _(T,Θ)	Compósito de manta tratada sem selagem
CM _(Φ,S)	Compósito de manta sem tratamento e selada
CM _(T,S)	Compósito de manta tratada e selada
CT	Compósito polimérico reforçado com dois tecidos
CT ^S	Compósito de tecido saturado à 60 °C.
CT _(T,Θ)	Compósito de tecido tratado sem selagem
CT _(Φ,S)	Compósito de tecido sem tratamento e selado
CT _(T,S)	Compósito de tecido tratado e selado
D	Coeficiente de difusão
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
F_c	Fator de correção da densidade da água
h	Espessura
IV	Moldagem por Infusão a vácuo
J	Fluxo Difusional

k	Constante elástica da mola
L	Comprimento da amostra
LI	Líquido iônico
m	Massa da partícula
M	Massa ou número de átomos
M_{∞}	Teor máximo de equilíbrio de sorção
M(%)	Teor de água sorvida
M_R	Massa de reforço (g)
M_M	Massa de matriz (g)
M_s	Massa seca da amostra (g)
M_w	Teor de água sorvida no intervalo de tempo (t)
MEK	Metil Etil Cetona
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N	Numero de camadas
P_v	Volume percentual de vazios (%)
RTM	Moldagem por transferência de resina
t	Tempo
T	Temperatura (°C)
$\tan \varphi$	Tangente de perda
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
V_R	Fração volumétrica de reforço (%)
V_M	Fração volumétrica de matriz (%)
$\ddot{x}(t)$	Aceleração em função do tempo
$\dot{x}(t)$	Velocidade em função do tempo
ω_0	Frequência angular não amortecida
ω_d	Frequência natural amortecida

1 INTRODUÇÃO

O sisal (*agave sisalana*, família *agavaceae*) é uma planta originalmente do México e foi conduzida ao Brasil em 1903 e anos posteriores chegou ao município de Valente – Bahia, onde hoje corresponde ao grande centro de produção nacional desse recurso. As características da planta de sisal adequam-se bem a um clima quente e árido, principalmente onde as temperaturas costumam ser bem elevadas. No Brasil, o sisal é encontrado em regiões tipicamente do semiárido, cuja representatividade abrange boa parte do Nordeste, sendo 70% do território da Bahia e outros 8 estados vizinhos.

O Brasil frente a outros países referência na produção de sisal como Quênia e Tanzânia é considerado o maior produtor mundial com 40% da produção de sisal no mundo, representando cerca de 120.000 toneladas ao ano (SCOPEL *et al.*, 2013).

Na Bahia, o centro produtor desse recurso natural está no município de Valente-BA, onde existe uma Associação de Desenvolvimento Sustentável e Solidário da Região Sisaleira (APAEB) que tem o papel de impulsionar a economia local através da exploração do sisal, seja no processamento, beneficiamento e preparação dos fios e outros produtos, como na formalização do trabalho e geração de empregos e renda para a região.

Durante o processo de maturação e colheita, as folhas de sisal são retiradas e cortadas em quantidades suficientes para que não interrompa a reprodução natural da planta. As folhas cortadas são transportadas através de animais locais e realizado o desfibrilamento com máquinas desfibradoras. Numa segunda etapa, os feixes de sisal são expostos ao sol em um intervalo de 8 a 10 horas para secagem para posterior separação e identificação das fibras. As fibras são comumente empregadas na fabricação de cordas, tapetes, carpetes, capachos e outros produtos.

A fibra de sisal é composta por fibra mecânica (estrutural), fibras arco e fibras xilema. A fibra estrutural é utilizada para fins comerciais e tem sido explorada entre diversos autores como reforço em matrizes poliméricas no desenvolvimento de materiais compósitos (CALDAS, 2014; CERCHIARO, 2010; JOSEPH *et al.*, 1999).

O crescente envolvimento com o sisal é atribuído às boas propriedades como alto módulo de elasticidade e resistências mecânicas específica, além do preço ser considerado 10 vezes menor comparado à fibra de vidro (CERCHIARO, 2010).

Na configuração em tecidos estruturais, é possível observar um aumento de publicações ao longo de 10 anos envolvendo compósitos reforçados com com fibras vegetais (CALDAS, 2014; CARVALHO e CAVALCANTI, 2006; CAVALCANTI *et al.*, 2010; CERCHIARO, 2010; MUÑOZ e GARCÍA-MANRIQUE, 2015; SILVA, 2012; SILVA *et al.*, 2004; ACERA FERNÁNDEZ *et al.*, 2016)

Os tecidos de sisal fabricados industrialmente são oriundos de cordões, aos quais são constituídos por fibras alinhadas e retorcidas em configurações helicoidais com diferentes diâmetros para a comercialização (Figura 1). Os fios de sisal são cobertos por uma camada oleosa para diminuir o atrito da mesma com a máquina de torção, garantindo assim maior deslizamento entre as cordas, além de estabilidade e maiores resistência à tração.

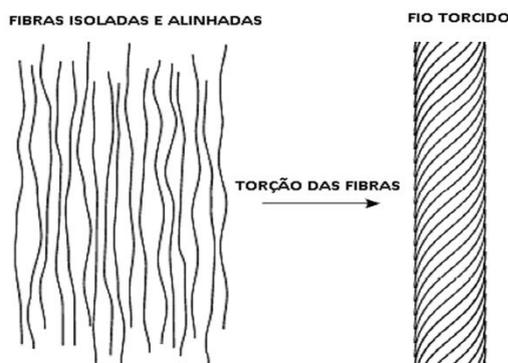


Figura 1. Processo de torção das fibras vegetais.

Fonte: Rask e Madsen (2011).

Os compósitos poliméricos são considerados materiais sob medida e vem substituindo materiais convencionais metálicos e cerâmicos. Apresentam duas fases distintas, a matriz e o reforço que diferem entre suas propriedades químicas e físicas (CERCHIARO, 2010). O reforço de fibras naturais em compósitos poliméricos é observado em diversos trabalhos científicos (AL-OQLA *et al.*, 2015; COSTA, 2012; JOSEPH, *et al.*, 1999; MARINELLI *et al.*, 2008; PAIVA *et al.*, 1999), devido principalmente às vantagens das fibras naturais como

biodegradabilidade, atoxidade, abundância, baixa abrasividade aos equipamentos e menor densidade (CARVALHO e CAVALCANTI, 2006), além de apresentar propriedades mecânicas específicas interessante como a rigidez e resistência. (BONGARDE e SHINDE, 2014)

As fibras naturais são bem mais econômicas em comparação às fibras de vidro e podem substituí-las quando o custo é o foco principal (CERCHIARO, 2010). Porém, alguns problemas associados à baixa compatibilidade química com a matriz polimérica, degradação prematura em altas temperaturas e o caráter hidrofílico, têm inviabilizado determinadas aplicações no âmbito industrial. O efeito da sorção de umidade pelas fibras é refletido nas propriedades mecânicas dos compósitos, reduzindo a durabilidade e vida útil desses materiais.

Técnicas de tratamento superficial das fibras permitem alterar a morfologia de superfície e/ou composição química dos mesmos, reduzindo a sorção de água e aumentando a resistência de ligação com a matriz. As técnicas mais comuns envolvem o tratamento físico (estiramento, corona, tratamento térmico, dentre outras), químico (silanização, mercerização, acetilação e outros reagentes), além de ciclos de molhagem e secagem como a hornificação. O uso de líquidos iônicos compõem outra técnica de tratamento que vem ganhando mais visibilidade nas pesquisas e destacam-se por serem ecologicamente corretos, termicamente estáveis, deter uma grande variabilidade de composições e misturas, além de possibilitar a posterior reciclagem (MA *et al.*, 2013).

Em condições reais, os compósitos estão sujeitos a diferentes ambientes agressivos que intensificam o processo de degradação, como a temperatura, umidade, raios UV, ambientes alcalinos. Técnicas de condicionamento ou moldagem de compósitos podem assegurar maior durabilidade ao material, através da melhor impregnação do reforço com a matriz. Dentre as técnicas de moldagem convencionais existentes, a compressão à quente é a mais comum e conveniente e tem produzido compósitos com boas propriedades mecânicas, além da utilização de uma quantidade menor de energia no processamento (SATYANARAYANA *et al.*, 2009, LI *et al.*, 2000).

Compreender a influência da água nos compósitos poliméricos é necessário para adotar critérios de projeto que possibilitem uma maior durabilidade na fabricação de compósitos, como painéis e componentes automotivos, materiais geotêxteis, embalagens, e, principalmente aqueles diretamente afetados pela água como tanques, reservatórios, vasos de pressões e tubulações submersas.

1.1 FINALIDADE DA PESQUISA

A pesquisa propõe, através de ferramentas bibliográficas, estudos analíticos e experimentais, contribuir para um melhor entendimento dos fenômenos que regem a sorção de água em materiais compósitos reforçados com fibras naturais. Para isso, serão explorados os potenciais e as limitações da fibra de sisal no uso como reforço em compósitos poliméricos, sobretudo como meio de substituição das fibras tradicionais de origem não renovável.

A demanda industrial por produtos que atendam a requisitos socioambientais têm impulsionado pesquisas no âmbito da incorporação de fibras naturais em compósitos, principalmente o sisal. A fibra de sisal tem um papel fundamental no desenvolvimento sócio-econômico das regiões do Semiárido da Bahia que apresentam baixo índice de desenvolvimento humano (IDH). Entretanto, o valor agregado do sisal ainda é muito baixo, o que necessita de tecnologias sociais apropriadas para o desenvolvimento sustentável. Com maior agregação de valor ao recurso sisal, viabilizado através do compartilhamento tecnológico, tornar-se-á possível a disseminação de novos conhecimentos e a capacitação profissional de trabalhadores, geração de empregos e renda através da movimentação da economia local.

Para tanto, o primeiro passo consiste em estudar a influência da água nos compósitos reforçados com fibras naturais que é considerado um dos fatores condicionantes e limitantes em aplicações estruturais e produção industrial. O número de trabalhos que abordam a sorção de água em compósitos tem crescido nos últimos anos, e, uma das soluções eficazes no controle da água consiste no uso de reagentes químicos como tratamento superficial de fibras. Os líquidos iônicos (LI) são solventes de baixo impacto ambiental e devido à grande

possibilidade de combinações, vem apresentando boas perspectivas de exploração para utilização em fibras naturais. Embora ainda incipiente no uso como tratamento de fibras, esses reagentes já apresentam resultados positivos na modificação química e superficial das fibras.

Maior ênfase será atribuída para a resposta das propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas dos compósitos quando submetidas aos diferentes condicionamentos térmicos. Compreender os mecanismos de influência da água, os efeitos do tratamento superficial e as interações físico-químicas internas entre a matriz e o reforço são fundamentais quando se deseja garantir maior durabilidade e vida útil ao material.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

Estudar a cinética de sorção de água nos compósitos reforçados com manta e tecido unidirecional de sisal, tratados e não com líquidos iônicos, além dos efeitos destes parâmetros nas propriedades mecânicas.

1.2.2 Específicos

- Estabelecer a cinética de sorção de água dos compósitos para diferentes condicionamentos térmicos.
- Estudar o efeito da selagem das bordas na sorção de água e coeficiente de difusão dos materiais compósitos.
- Investigar a viabilidade do tratamento superficial com líquidos iônicos na resistência mecânica e na sorção de água das fibras de sisal.
- Avaliar o comportamento mecânico estático e dinâmico dos compósitos no estado úmido e seco.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão de literatura abrange os principais tópicos que tratam da influência da água no comportamento mecânico dos compósitos reforçados com fibras naturais, com destaque para as fibras de sisal. Maior ênfase está direcionada à hidrofiliabilidade das fibras naturais, composição química, técnicas de tratamentos superficiais e os aspectos que regem os mecanismos de difusão de água em polímeros e nas fibras naturais, além dos efeitos da água no desempenho mecânico dos compósitos poliméricos.

2.1 FIBRAS VEGETAIS

As fibras lignocelulósicas ou vegetais são oriundas de ciclos biológicos naturais. Sua aplicação tem sido constatada por mais de 3000 anos em combinações com materiais poliméricos (JAWAID e KHALIL, 2011). Os compostos a base de fibra de algodão, por exemplo, têm sido reportados como o primeiro plástico reforçado com fibras usado na construção de radares militares (LUBIN, 1982; PIGGOT, 1980).

Dentre as fibras existentes, podemos subdividi-las em naturais (vegetal ou lignocelulósica, animal e mineral) ou sintéticas. A grande diversidade de fibras vegetais existentes é classificada conforme a origem e formação, podendo ser extraídas das entrecascas, folhas, da semente, da fruta, da madeira, do caule e da grama/junco (Figura 2).

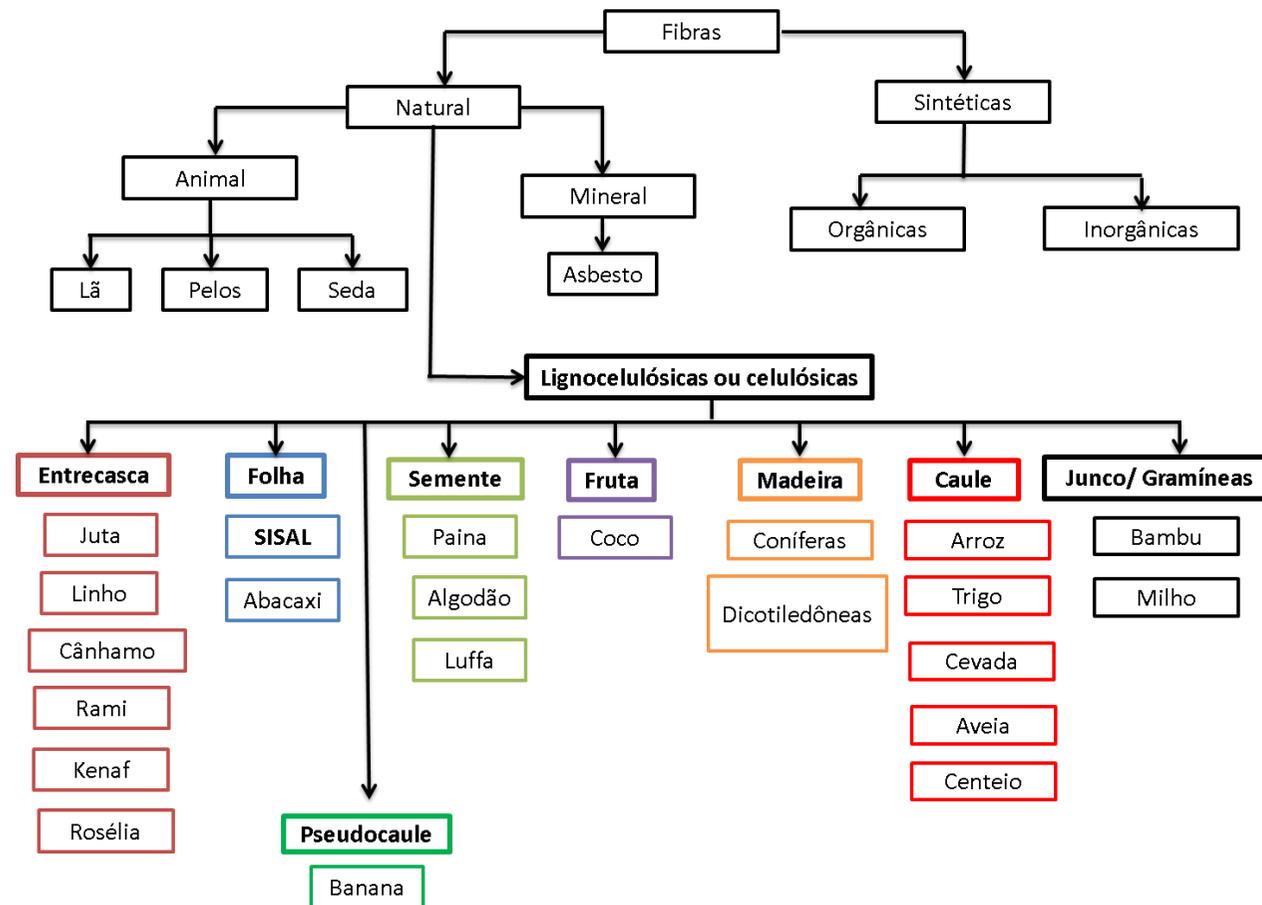


Figura 2. Classificação das fibras.

Fonte: Adaptado de Alexander *et al.* (2005), Lilholt e Lawter (2002) .

O uso das fibras vegetais como reforço em compósitos poliméricos tem ampliado o interesse entre pesquisadores, principalmente com intuito de substituir as fibras sintéticas, como a fibra de vidro (CARVALHO, 2005). As vantagens das fibras naturais estão relacionadas ao baixo custo de processamento, menor energia de consumo, menor abrasividade aos equipamentos, biodegradabilidade, renovabilidade, além de outras (AMICO, 2010; MALKAPURAM *et al.*, 2009).

Jawaid e Khalil (2011) elaboraram uma tabela de propriedades físico-mecânicas das fibras (naturais e sintéticas) que detinham de maior potencialidade como reforço em compósitos. Dentre as principais fibras, destacam-se o sisal com propriedades intermediárias (Tabela 1).

Tabela 1. Propriedades físico-mecânicas das fibras vegetais, incluindo as fibras de vidro para comparação.

Fibras	Massa específica (g/cm ³)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Deformação de ruptura (%)
Linho	1.4	800 - 1500	60 - 70	1.2 - 1.6
Cânhamo	1.48	550 - 900	70	1.6
Juta	1.46	400 - 800	10 - 30	1.8
Rami	1.5	500	44	2
Côco	1.25	220	6	15 - 25
Sisal	1.33	600 - 700	38	2 - 3
Abaca	1.5	980	-	-
Algodão	1.51	400	12	3 - 10
Kenaf (entrecasca)	1.2	295	-	2.7 - 6.9
Bagaço de cana	1.2	20 - 290	19.7 - 27.1	1.1
Henequén	1.4	430 - 580	-	3 - 4.7
Abacaxi	1.5	170 - 1627	82	1 - 3
Banana	1.35	355	33.8	5.3
F.Vidro - E	2.5	2000 - 3500	70	2.5
F.Vidro - S	2.5	4570	86	2.8

Fonte: Adaptado de Jawaid e Khalil (2011).

As fibras vegetais são consideradas compósitos naturais, constituídos por unidades de glicose, como a celulose, hemicelulose, lignina, pectina, além de extrativos como gorduras, proteínas e sais inorgânicos (ALBINANTE *et al.*, 2013) e água de constituição (ROSA *et al.*, 2010).

As fibras apresentam duas camadas de paredes celulares, ambas tem a função de promover o reforço estrutural da planta (BOURMAUD *et al.*, 2013). A camada secundária, de maior proporção (90%), também é subdividida num conjunto de 3 camadas (S1, S2 e S3) (CÉLINO *et al.*, 2013). As paredes celulares são constituídas e interligadas por microfibrilas cristalinas de celulose, que por sua vez, são ligadas a uma camada amorfa (não cristalina) de lignina e hemicelulose,

As propriedades de resistência mecânica tem relação com o ângulo helicoidal da celulose e a composição química das mesmas, além de outros fatores naturais como no modo de extração, crescimento e maturação, espécie, tipo (α celulose e β celulose) e quantidade de celulose (TOMCZAK, 2010).

A orientação das microfibrilas e o menor ângulo formado com o eixo das fibras (maior alinhamento) designa uma maior resistência do material biológico (BOURMAUD *et al.*, 2013), conforme exemplificado na Figura 3. Na direção radial, as propriedades mecânicas das fibras são menores e tem grandes variações devido a estrutura amorfa (CÉLINO *et al.*, 2013).

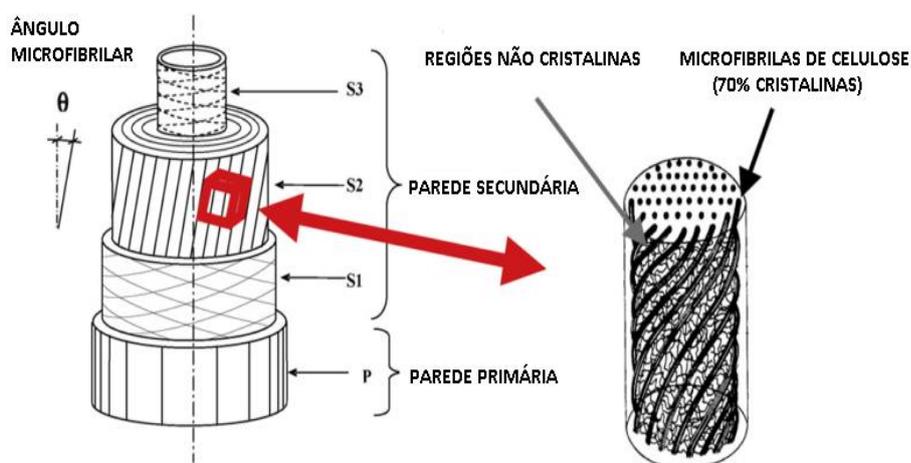


Figura 3. Esquema da estrutura da fibra vegetal.

Fonte: Adaptado de BOURMAUD *et al.* (2013).

O teor de água presente na estrutura das fibras, a temperatura de condicionamento e outros defeitos de formação natural constituem também outras variáveis que delimitam o desempenho mecânico desses materiais.

2.1.1 *Umidade nas fibras naturais*

As fibras naturais possuem como característica inerente ao seu princípio funcional a sorção e dessorção de umidade atmosférica, no qual promove uma mudança dimensional da sua estrutura com dilatação e encolhimento da parede celular. A presença de água nas fibras lignocelulósicas está sobre três formas distintas e merecem destaque:

Água livre ou de capilaridade: Correspondente a um maior percentual na estrutura celular das fibras e tem relação com a presença de poros permeáveis. Maior área dos lúmens e a presença de vazios favorecem um maior fluxo dessa água nas direções intercelulares e paralelas aos mesmos.

Água adsorvida ou de impregnação: Formação de ligações secundárias do tipo van der Waals e requer uma quantidade de energia maior do que a situação anterior para a quebra ou liberação dos grupos hidroxílicos.

Água de constituição ou de ligação: Associado a uma adsorção química geralmente covalente entre os grupos polares dos componentes químicos das fibras com as moléculas de água. A sua remoção é inviabilizada mesmo em altas temperaturas, comprometendo toda estrutura celular após completa degradação.

A sorção de umidade atmosférica pelas fibras é viabilizada através da presença de grupos hidroxilas (OH) combinadas com as macromoléculas existentes na parede celular. A parede celular é uma estrutura flexível e resistente com cadeias lineares de resíduos de glucose e microfibrilas cristalinas com zonas amorfas (hemicelulose/pectina/lignina).

A parte cristalina inviabiliza o acesso das moléculas de água, enquanto que a região amorfa permite maior penetração. Cada estrutura celular das fibras apresenta composição química diferente, e, dependendo da organização cristalina e sítios OH⁻ disponíveis, maior ou menor penetração de água é possível (HILL *et al.*, 2009). A magnitude da interação com a água dar-se através da

quantidade e estruturação dos seus componentes químicos polares presente, como a hemicelulose, parte da celulose e a lignina.

Trabalhos recentes apontam que a pectina e a hemicelulose são os principais responsáveis pela hidrofiliabilidade das fibras, tendo em vista uma quantidade maior de sítios de C-OH e fase amorfa disponíveis na estrutura para formação de ligações de hidrogênio com a água (HILL *et al.*, 2009). Célio *et al.* (2013) explicam ainda que as moléculas de água entram nas fibras e rompem as ligações secundárias entre as macromoléculas celulares, fazendo com que as fibras aumentem de volume.

A Tabela 2 apresenta a composição de cada microcomponente da célula, ao qual tem grande influência na mobilidade e sorção das moléculas de água nas fibras.

Tabela 2. Caracterização de componentes químicos das fibras vegetais.

Componentes das fibras	HILL <i>et al.</i> (2009)	Albinante <i>et al.</i> (2013)	Schellbach <i>et al.</i> (2016)
Unidades de microfibrilas de celulose	Zona de alta cristalinidade (inacessível às moléculas de água) e paracristalina (viabilizam a penetração de água)	-	-
Hemicelulose	Polissacarídeos amorfos. Alta relação C-OH, facilitando a formação de ponte de hidrogênio com a água.	1 a 30% em massa de fibra. União de moléculas complexas amorfas.	Polímeros a base de açúcar. Responsável pela natureza hidrofílica das fibras.
Lignina	Polímero reticulado amorfo. Relação C-OH baixa, dificultando a formação de ponte de hidrogênio com água.	1 a 35% em massa da fibra. Macromolécula amorfa composta por sistemas aromáticos.	Presença de anéis aromáticos na estrutura (baixa afinidade com a água)
Ceras			Hidrocarbonetos (hidrofóbicos)

HILL *et al.* (2009) apontam também outros meios pelo qual as moléculas de água entram na estrutura celular, como nos espaçamentos entre as microfibrilas, conhecidos como rede de transição microcapilar, aos quais são responsáveis pelo aumento de volume das fibras. A contração e retração da geometria das fibras durante a sorção e dessorção de umidade, conhecido como histerese, constitui também um meio para a penetração de água. Os poros existentes (lúmens) servem de caminho ou direção preferencial para que as moléculas de água penetrem na estrutura celular.

Como meio de estudar o perfil morfológico e a característica hidrofílica das fibras naturais, Schellbach *et al.* (2016) avaliaram a interferência do ângulo de contato (θ) e a energia de superfície entre as diferentes fibras para explicar a capacidade das fibras na molhabilidade com os polímeros. Os autores desenvolveram um método simples para calcular o ângulo de contato formado pela ponte líquida entre as fibras naturais (cânhamo, curauá, fique, piaçava, abacaxi, rami, juta e sisal), como pode ser observado na Figura 4.

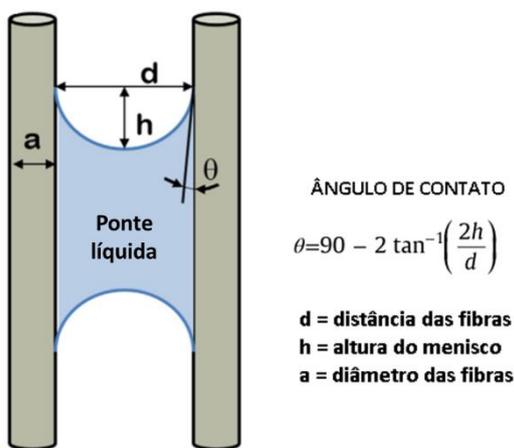


Figura 4. Esquema de uma ponte líquida formando ângulo de contato entre as fibras.

Fonte: Adaptado de Schellbach *et al.* (2016).

A diferença entre o ângulo de avanço ou volume de água adicionado para formação da ponte líquida (menisco inicial) e o ângulo de recesso (coluna líquida evaporada e pós-estabilização de menisco), além da altura do menisco da água permitiu os autores predizerem as propriedades morfológicas das fibras naturais através das análises das imagens feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Dentre as fibras avaliadas, a maioria apresentou um ângulo de contato

de avanço da água na ordem de 40-50°, o que os caracteriza com um perfil levemente hidrofílico.

Os autores observaram ainda que a maior diferença entre os ângulos de avanço e recesso foi para as fibras de fique e de piaçava (30° e 22°), explicadas através da sua superfície rugosa (Figura 5) ou maiores energias de superfície que funciona como uma barreira mecânica contra a movimentação dos líquidos, havendo, portanto, uma histerese do ângulo de contato.

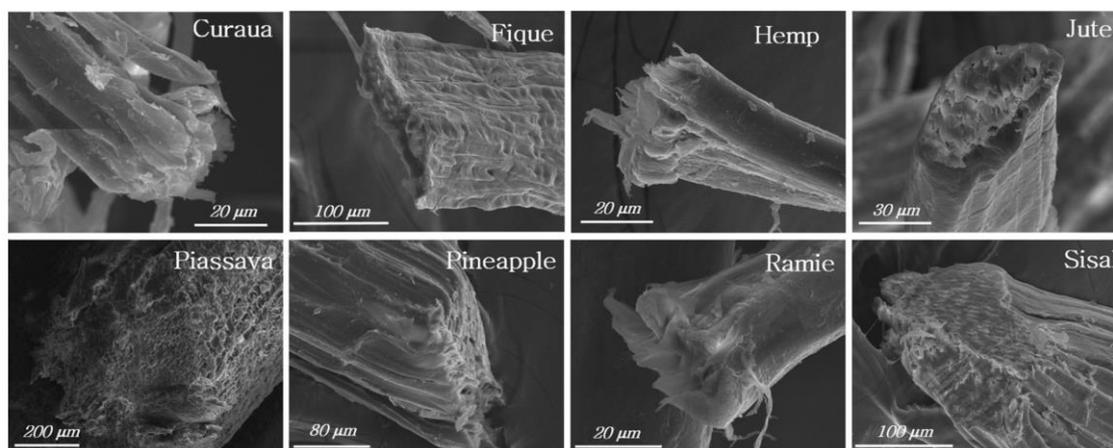


Figura 5. Caracterização da morfologia de superfície das fibras naturais através da imagem de MEV.

Fonte: Schellbach *et al.* (2016).

2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM FIBRAS NATURAIS

Compósitos são materiais estruturais combinados de dois ou mais elementos insolúveis entre si, que a nível macroscópico são constituídos por uma primeira fase chamada de matriz e a segunda de reforço (SANJAY *et al.*, 2015).

O estudo com compósitos poliméricos permitiu uma nova concepção de materiais com maior versatilidade e moldabilidade, principalmente na capacidade de combinação de propriedades específicas superior à dos seus constituintes. Dentre os compósitos estão incluídas as ligas metálicas, os polímeros e as cerâmicas (Figura 6). A madeira, por exemplo, é um compósito natural combinado por celulose (parte resistente e flexível) e lignina (parte rígida), além de outros componentes, o que garante em conjunto propriedades superiores aos seus constituintes (CALLISTER e RETWISCH, 2012).

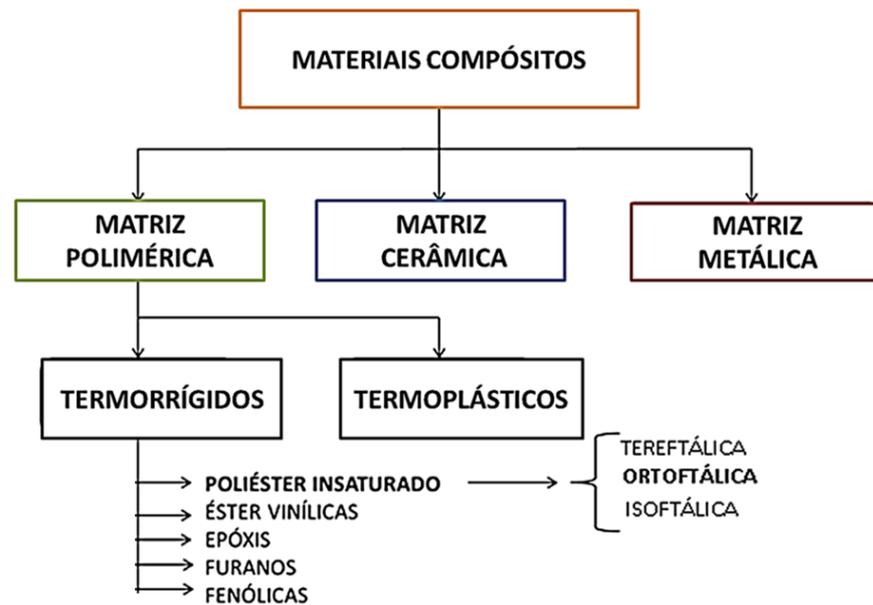


Figura 6. Classificação dos compósitos.

Fonte: Próprio autor.

A fase matriz tem a função de envolver e proteger o reforço, além de transferir as tensões devido à uma carga externa aplicada. No caso das fibras como reforço em matrizes poliméricas, a fase descontínua (fibras) transporta a carga enquanto a fase contínua (matriz) é responsável pela ligação e transferência da carga para as fibras (JAUHARI *et al.*, 2015). Por isso, uma forte adesão interfacial (fibra/matriz) é fundamental, principalmente na transferência de tensão efetiva da matriz para o reforço, até o limite máximo da sua capacidade de suporte (JAUHARI *et al.*, 2015).

Dentre as matrizes poliméricas, classificam-se os termofixos e os termoplásticos. Os polímeros termoplásticos são considerados materiais que amolecem quando expostos ao calor e endurecem quando resfriados, comportando-se de modo reversível fisicamente, além de possuir uma cadeia molecular mais flexível. São exemplos de termoplásticos, o polietileno, o poliestireno, o cloreto de polivinila e o polietileno tetráftalato (CALLISTER e RETWISCH, 2012).

Os polímeros termorrígidos ou termofixos são formados por conjunto de monômeros que são ligados através de reações químicas irreversíveis formando

ligações cruzadas intramoleculares covalentes de alta densidade. Esse tipo de ligação impossibilita que as cadeias moleculares se movimentem, estabelecendo uma rede permanente (CANEVAROLO, 2002). Dependendo do arranjo e composição das suas cadeias moleculares, os polímeros termofixos podem ser classificados em borrachas vulcanizadas, epóxis, algumas resinas fenólicas e poliéster insaturado, sendo esta última subdividida em isoftálica, ortoftálica e tereftálica. Em exposição térmica a presença das ligações cruzadas resiste aos movimentos de vibração e rotação, fazendo com que os termofixos não amoleçam como os termoplásticos (CALLISTER e RETWISCH, 2012).

O uso das fibras naturais como reforço em compósitos poliméricos têm crescido nos últimos anos, no entanto, uma série de variáveis necessitam ser avaliadas, pois podem delimitar ou interferir no desempenho mecânico e durabilidade desses materiais, como:

- I. Orientação e disposição dos tecidos; direção perpendicular ou longitudinal à direção da carga (JOSEPH *et al.*, 1999).
- II. Tipo de fibra, comprimento específico e fração do reforço. (JOSEPH *et al.*, 1999).
- III. Diâmetro das fibras (UMER *et al.*, 2011).
- IV. Propriedades físico-mecânicas das fibras (RAHMAN e KHAN, 2007).
- V. Grau de empacotamento e arranjo cristalino dos polímeros (CUNHA *et al.*, 2006).
- VI. Escolha apropriada da técnica de moldagem de compósitos (SREEKUMAR *et al.*, 2007).
- VII. Ambientes higrotérmicos (SCIDA *et al.*, 2013).
- VIII. Tratamentos superficiais de fibras (MOHAN e KANNY, 2012).

Em termos de moldagem, os materiais compósitos possuem uma gama de possibilidades de combinações, o que torna viável a produção de peças por demandas específicas e de alta qualidade e desempenho. As variáveis no processamento dos compósitos como teor de resina/reforço, temperatura e pressão podem ser controlados no intuito de obter propriedades mecânicas superiores. Dentre as técnicas mais comuns, destacam-se:

Moldagem manual (*hand-lay-up*): Técnica simples e antiga de fabricação de compósitos no qual consiste na aplicação da resina com catalisador em um molde aberto através de um rolo. Considerado um método barato, simples e que não requer altos investimentos, porém com limitações de maior necessidade de mão-de-obra. Requer maior tempo de cura, devido ao não controle dos parâmetros como temperatura e pressão. Apresenta dificuldade de aplicação em determinados tipos de reforços, como por exemplo, em tecidos confeccionados com fios de sisal. A torção dos fios de sisal, provenientes da sua confecção industrial, impede a completa molhabilidade do tecido, prejudicando a impregnação com a sua matriz. (CERCHIARO, 2010)

Moldagem por Infusão a Vácuo (IV): Método baseado em um molde fechado em que são introduzidas resinas com catalisador sob vácuo. O sistema consiste na alocação do reforço no interior do molde e a aplicação do vácuo antes do início da injeção da resina. Com dispositivos como válvulas, o sistema é gradativamente aberto para a sucção da resina pela pressão negativa através das mangueiras com orifícios que distribuem por todo o molde a resina uniformemente, havendo o mínimo de perda.

Moldagem por transferência de resina (RTM – *Resin Transfer Molding*): Sistema similar ao método de infusão a vácuo, porém a injeção da resina catalisada, normalmente de baixa viscosidade, adentra no molde que permanece em pressão atmosférica, impregnando em todo o reforço e deslocando o ar para as extremidades em dispositivos de escape. Permite a fabricação de peças com propriedades mecânicas superiores.

Moldagem por enrolamento (*Filament Winding*): Compreende um sistema de filamento contínuo que baseia em um cilindro que rotaciona e envolve as fibras com as resinas. Tem sua aplicabilidade na confecção de vasos de pressões e tanques de armazenamentos.

5. Moldagem por compressão a quente: Método que utiliza a combinação das variáveis pressão, temperatura e tempo como fator condicionante para o desempenho do compósito. O reforço é geralmente posicionado dentro de um molde de aço impregnado com cera ou álcool desmoldante para que ao final do processo possa ser retirado com facilidade. A resina e o catalisador são

misturadas e aplicadas sobre o reforço, e, com temperatura, tempo e pressão pré-estabelecida, os materiais são condicionados a conformar na geometria do molde até sua completa cura.

Para o método de compressão à quente existem na literatura trabalhos com compósitos reforçados com fibras naturais, geralmente na forma de mantas. As condições de processamento variam de acordo com tipo de reforço e polímero utilizado (Tabela 3).

Tabela 3. Condições de moldagem para o método de compressão a quente.

Autores	MATERIAL		Geometria das placas (cm)	CONDIÇÕES DE MOLDAGEM		
	Reforço	Matriz		Carga (MPa)	Tempo (Min)	Temp. (°C)
Vieira <i>et al.</i> (2009)	Manta de fibra de vidro e sisal	Poliéster ortoftálica	17x17x0,3	2,00	95	60
Angrizani <i>et al.</i> (2006)	Manta de sisal	Poliéster isoftálica	15x15x0,3	1,33	75	85
Silva <i>et al.</i> (2009)	Fibra de sisal e curauá	Poliéster isoftálica	15x15x0,3	1,15	75	95
Joseph <i>et al.</i> (1999)	Fibras de sisal	Poliéster	20x15x0,2	2,6	480	80
Silva (2010)	Mantas de fibra de curauá	Poliéster isoftálica	15x15x0,3	3,0	70	95

Fonte: Próprio autor.

A escolha das condições de processamento é vital no desempenho final do material compósito, principalmente relacionado às reações de cura e formação de vazios no momento da impregnação do reforço com a matriz. A região da interface é dependente das condições de processamento dos compósitos, sendo, portanto, um fator limitante na resistência final dos compósitos.

2.2.1 Interface fibra-matriz

Para a maioria dos materiais, incluindo os polímeros, os valores de resistência mecânica real são inferiores quando calculados teoricamente sob o ponto de vista da energia das ligações atômicas (CALLISTER e RETWISCH, 2012). Este aspecto invariante é conduzido devido à existência de defeitos e impurezas na sua microestrutura, o que remete a redução de valores nas propriedades mecânicas reais.

Em materiais compósitos a interface tem papel decisivo na durabilidade e na resistência mecânica. As propriedades mecânicas, por exemplo, são governadas pela transferência efetiva de tensões da matriz para as fibras, ao qual pode ser promovida pela completa molhabilidade entre os mesmos, além de ser intensificada quando se existe uma maior compatibilidade química. A qualidade da adesão interfacial é também influenciada pela conformação molecular, rearranjo atômico e morfologia formada dos polímeros e das fibras (RAY e RATHORE, 2014).

Ray e Rathore (2014) apontam que o estudo do desempenho dos materiais compósitos estruturais e suas propriedades devem levar em consideração não apenas a contribuição específica dos seus constituintes, mas principalmente o conjunto representado pelo sistema interfase. O conjunto interfase constitui uma região tridimensional de contato (fibra/matriz), envolvendo não só uma região bidimensional de contato (interface), mas também uma espessura finita entre o volume da matriz e o volume da fibra (Figura 7).

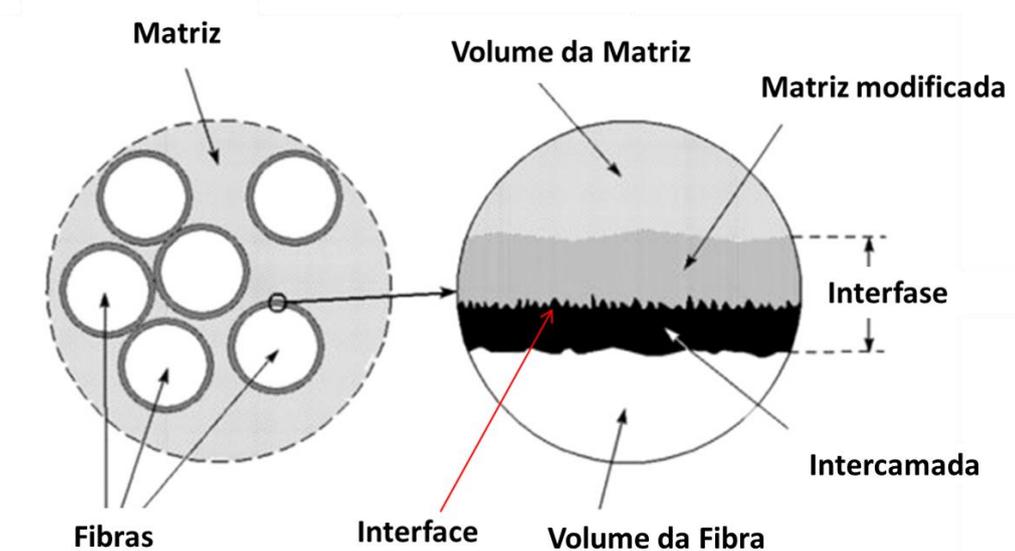


Figura 7. Região de interfase do compósito.

Fonte: Adaptado de Ray e Rathore (2014).

A região de interface responde por uma série de fatores externos em que os compósitos estão constantemente expostos, como variações cíclicas de temperatura, umidade, UV, alcalinidade, dentre outros. As fibras e as matrizes poliméricas apresentam diferentes coeficientes de dilatação térmica, o que remete a uma baixa resistência interlaminar ao cisalhamento em ambientes de alta temperatura (RAY e RATHORE, 2014).

Em compósitos são frequentemente identificadas falhas microestruturais, devido principalmente às imperfeições naturais ou induzidas nos materiais. Os tipos e modos de fraturas podem ocorrer tanto interlaminar, intralaminar ou translaminar (REZENDE, 2007).

A delaminação interlaminar é o principal modo de falha dos compósitos laminados e delimita a vida útil desses materiais. Segundo Cook (2001), os compósitos podem apresentar fraturas interlaminares decorrentes da presença de vazios, poros e/ou pequenos defeitos na interface entre os laminados. A presença de poros e outros defeitos induzem ao surgimento de sítios de nucleação da delaminação. Estas discontinuidades se comportam como concentradores de tensões, aos quais amplificam de acordo com a energia

absorvida no processo de fratura, podendo ser frágil (menor energia) ou tenaz (maiores energias).

Com o aumento da carga aplicada nesses compósitos, diferentes tipos de fraturas microscópicas poderão ser observados devido à delaminação entre as camadas de tecido e a resina, geradas a partir do ângulo perpendicular à direção do carregamento (NASSEH, 2007).

Uma designação qualitativa para fraturas entre os constituintes destaca-se as coesivas e as adesivas. A fratura coesiva pode acontecer na matriz ou na fibra, havendo a fissuração ou rompimento da estrutura. A fratura adesiva caracteriza-se como o deslocamento na interface entre a fibra e a matriz, muitas vezes associado às falhas na produção dos compósitos ou fraca aderência entre os constituintes (Figura 8).

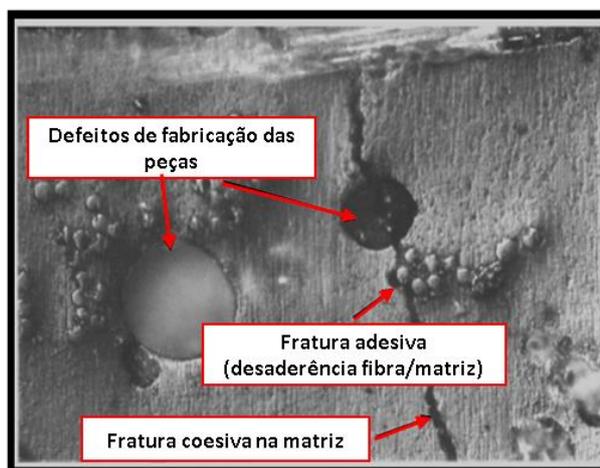


Figura 8. Fraturas e defeitos em compósitos híbridos (jutil/vidro).

Fonte: Silva *et al.* (2004).

2.2.2 Tratamento de fibras naturais

A capacidade hidrofílica e resistência mecânica das fibras naturais, relacionadas principalmente à sua composição química e estrutura molecular, tem sido contrabalanceada através de alguns métodos de tratamentos superficiais. Esses métodos visam estabelecer uma alteração superficial e química, principalmente contra os efeitos da água nas estruturas celulares das fibras, além de aumentar a adesão interfacial e garantir melhor distribuição das tensões entre a fibra e a matriz.

Dentre as técnicas de tratamentos superficiais, incluindo físicas e químicas, podem-se destacar as mais comuns como a merceirização, acetilação, silanização, além de outras técnicas não convencionais e com grandes potenciais de exploração, como os líquidos iônicos. Uma breve revisão sobre esses reagentes de grupos funcionais merece destaque.

A mercerização consiste no tratamento alcalino, geralmente com NaOH sobre a superfície da fibra com concentrações ótimas de solvente, tempo de aplicação e temperaturas controlados (ALBINANTE *et al.*, 2013). Tal mecanismo favorece uma melhor interpenetração da matriz com os feixes das fibras, além de reduzir a sorção de água (TITA *et al.*, 2002). Em outras palavras, a mercerização remove as impurezas presentes na superfície, modificando morfológicamente e fisicamente as fibras, o que conduz a uma melhor adesão interfacial com a tensão de superfície, molhabilidade e rugosidade, aumentando a ancoragem dessas fibras com a matriz. Entretanto, tem sido reportada fragilização das fibras quando expostas sobre uma solução mais concentrada de NaOH, removendo parcela significativa de lignina e hemicelulose, sendo, portanto, necessário estabelecer a concentração ideal, temperatura e tempo ótimo de exposição (ARAÚJO *et al.*, 2009).

Mohan e Kanny (2012) estudaram a combinação de partículas de argila com NaOH no intuito de melhorar a compatibilidade ou resistência de interface entre a fibra de sisal e matriz de polipropileno (PP). Dentre os resultados, foi constatado que as propriedades de tração do sisal quando submetidas ao tratamento de NaOH-argila obtiveram um aumento de 14% em resistência à tração, 18% no módulo de elasticidade e 14% na deformação. Além disso, a perda de massa e a temperatura de dissociação do sisal tratado na combinação NaOH-argila foi melhor em comparação a fibra tratada apenas com NaOH, com uma redução de 2.6 vezes na sorção de umidade.

O método da acetilação consiste na reação do grupo hidroxila (OH^-) das fibras com grupos acetilos (CH_3CO_2^-), fazendo com que as propriedades hidrofílicas da parede da célula da fibra sejam reduzidas, devido à substituição desses grupos hidroxila por acetilas (THOMAS, 2011). Utiliza-se com frequência a técnica da merceirização como pré-tratamento e então a acetilação, pois a

primeira expõe os grupos hidroxilas dos constituintes das fibras (hemicelulose, lignina e celulose amorfa), favorecendo o processo da esterificação (MARTINS e JOEKES, 2003). Dentre as vantagens, esse tipo de tratamento promove substituição das hidroxilas das fibras por grupos acetilas, além da dispersão de constituintes da fibra na matriz polimérica, aumentando a aderência interfacial, ou seja, funcionando como um agente de acoplamento (TSERKI *et al.*, 2005, LOPES *et al.*, 2010).

A silanização é um tratamento químico com silício que apresenta extremidades hidrofílicas e hidrofóbicas. Quando inseridos aos compósitos poliméricos, a parte hidrofóbica forma ligações do tipo van der Waals com a matriz polimérica, enquanto a parte hidrofílica estabelece uma ligação com os constituintes OH das fibras, formando uma ponte (ALBINANTE *et al.*, 2013). XIE *et al.* (2010) mostraram que o silano funciona como um ótimo agente de ligação de constituintes e ao mesmo tempo promove a interação entre a fibra e a matriz, observando em muitos casos o aumento das propriedades mecânicas dos compósitos.

Outra técnica para o tratamento de fibras é a dos líquidos iônicos (LI), geralmente utilizada na extração de componentes químicos das fibras e tem sido considerado um reagente ecologicamente correto comparados à outros componentes voláteis orgânicos, com destaque para baixa toxicidade, baixo ponto de fusão e pressão de vapor, estabilidade térmica, baixo custo, boa condutividade térmica, não volatilidade e não apresenta características de inflamabilidade (TAVANAIE, 2013). No uso como tratamento de fibras, foi evidenciado também melhorias de propriedades mecânicas das fibras, como a tenacidade (MA *et al.*, 2013).

Os líquidos iônicos (LI) são constituídos por um sal orgânico/inorgânico que apresenta temperatura de fusão ou temperatura de transição vítrea menor que 100°C. Podem ser combinados entre cátions orgânicos e diferentes ânions inorgânicos e orgânicos como tetrafluoroborato, hexafluorofosfato ou trifluorosulfonil, dentre outros (TAVANAIE, 2013).

Embora a estrutura dos líquidos iônicos sejam similares aos sais tradicionais como NaCl de cozinha, a diferença entre os dois está no ponto de

fusão do LI que é menor que 100 °C e apresenta uma estrutura não cristalina, enquanto o NaCl possui estrutura cristalina e uma temperatura de fusão de 800 °C (TAVANAIE, 2013). Além disso, uma das características desses solventes (LI) está na possibilidade de aplicação em diversas áreas e pesquisas, podendo-se destacar no ramo da engenharia de fluidos e novos catalisadores, no processamento de polímeros e biopolímeros através da extração de componentes celulares, modificações superficial de fibras, no processamento químico na substituição de novos reagentes menos nocivos, dentre outros (TAVANAIE, 2013).

Yuan *et al.* (2010) estudaram a aplicação de líquidos iônicos (LI) na modificação da superfície do fio de lã e o comportamento no tingimento de ácidos corantes. Utilizando-se o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([B MIM]⁺ [Cl]⁻) no tratamento em diferentes temperaturas (80 °C, 100 °C e 120 °C), os autores constataram que o líquido iônico causou erosão na superfície das fibras e aumento da molhabilidade, o que interferiu na difusão dos corantes. Os autores ainda observaram um maior inchaço nas fibras de lã, o que implicou na redução da cristalinidade do material. As propriedades mecânicas de resistência à tração das fibras foram reduzidas com o aumento da temperatura de tratamento, com maior destaque para temperatura de 120 °C.

Mahmood *et al.* (2016) utilizaram dois tipos de líquidos iônicos, o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM] [Cl]) e o dietil fosfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM] [dep]) para tratamento do resíduo de óleo de palma. A temperatura de tratamento adotada foi de 130 °C durante 3 horas. Observou-se um aumento no módulo de flexão e na resistência à flexão dos biocompósitos após tratamento, explicados pela remoção e solubilização da cobertura protetora entre as fibrilas de celulose compostas por lignina, hemicelulose e pectina. De acordo com os autores, após o tratamento com os líquidos iônicos houve um inchamento das paredes celulares devido à quebra de ligações entre os biopolímeros (matriz) presente na matriz lignocelulósica. A quebra das ligações deu-se devido à interação do hidrogênio e oxigênio presente na hidroxila da celulose que serve como doador e receptor de elétrons com os ânions e cátions dos líquidos iônicos.

Embora ainda pouco explorado na literatura, o uso dos líquidos iônicos em tratamentos superficiais de fibras pode agregar soluções técnicas interessantes, seja na molhabilidade, (aumento/diminuição do caráter hidrofílico) ou propriedades mecânicas, o que depende essencialmente do tipo de LI utilizado, concentração e natureza do reagente. As modificações da morfologia de superfície das fibras podem refletir no desempenho das propriedades mecânicas nos compósitos, a partir da melhoria na transferência efetiva de tensões e no comportamento de vibrações decorrentes da energia imposta.

2.2.3 *Amortecimento de vibrações em compósitos poliméricos*

O amortecimento é uma propriedade sensível de análise dinâmica de materiais e consiste na remoção da energia de um sistema em vibração, seja por radiação ou por dissipação interna (CRANDALL, 1970).

Os compósitos poliméricos são materiais combinados que apresentam características complementares e superiores entre seus constituintes primários. As fibras são utilizadas para aumentar a rigidez e resistência dos compósitos, tornando-os mais rígido. Essa alta rigidez das fibras lignocelulósicas é atribuída ao comportamento elástico-plástico e a alta capacidade de absorção de energia, devido principalmente à composição química e também interações entre os biopolímeros dentro da parede celular (LE GUEN *et al.*, 2014). A matriz polimérica apresenta característica viscoelástica e grande capacidade de atenuação de vibrações, devido à mobilidade das cadeias moleculares, fazendo com que o amortecimento seja sensível às mudanças como temperatura e frequência.

Gu (1997) destaca que a transferência da energia vibracional não deve apenas ser avaliada a contribuição individual dos componentes dos compósitos, mas principalmente pela região da interface entre os mesmos. Ainda de acordo com o próprio autor, o amortecimento em materiais compósitos pode ser caracterizado pelos fenômenos microplásticos e viscoplásticos da matriz ou deslizamentos na interface com reforço. Alguns fatores são considerados sensíveis e de grande interferência na caracterização do amortecimento, como (GU, 1997):

1. Fração de reforço e matriz;
2. O tamanho do reforço;
3. O uso de tratamentos na superfície do reforço.

Botelho *et al.* (2005) sugere 4 mecanismos que contribuem com o amortecimento em materiais compósitos: resposta viscoelástica dos polímeros, fricção, escorregamento na interface (fibra/matriz), amortecimento termoelástico devido ao ciclo de calor e nucleação de danos.

O estudo da resistência da adesão interfacial entre a fibra e matriz constitui variável importante na compreensão do comportamento mecânico dinâmico dos compósitos. A dissipação de energia em compósitos com fraca ligação interfacial pode estar associada ao mecanismo de fricção por deslizamento interfacial (GU, 1997).

De acordo com Cossolino e Pereira (2010), o comportamento de materiais sub-amortecidos são subdivididos em três categorias; interno, estrutural ou viscoelástico. O amortecimento estrutural tem relação com a fricção gerada pela combinação ou articulação de dois componentes mecânicos, enquanto o viscoelástico está associado à propriedade reológica de cada material, ou seja, a resistência à deformação em um meio fluídico.

O amortecimento interno tem relação com a dissipação de energia proveniente do atrito ou fricção entre as falhas e defeitos na microestrutura de cada material, seja oriundo de efeitos termoelásticos, movimentação das cadeias poliméricas, presença de impurezas ou contornos de grãos (COSSOLINO e PEREIRA, 2010).

Existem três possibilidades para medição experimental do amortecimento (COSSOLINO e PEREIRA, 2010):

- a) Método de decremento logarítmico;
- b) Determinação da largura de meia banda de potência;
- c) Métodos para ajuste de curvas.

O método de decaimento livre ou decremento logarítmico permite a obtenção de informações quanto à duração da resposta de um sistema a uma

excitação transitória (COSSOLINO e PEREIRA, 2010). Quando um sistema vibra, a tendência da amplitude de oscilação é decair exponencialmente até um tempo finito. Em outras palavras, o decremento logarítmico relaciona a diferença de deslocamentos entre dois estágios do movimento vibratório da estrutura amortecida.

Masotti (2013) define que o método de decremento logarítmico está relacionado com o amortecimento do sistema e consiste em uma observação temporal da dissipação de energia, quando imposto uma excitação. O decremento pode ser calculado pela razão das amplitudes em diferentes ciclos de vibração (Figura 9).

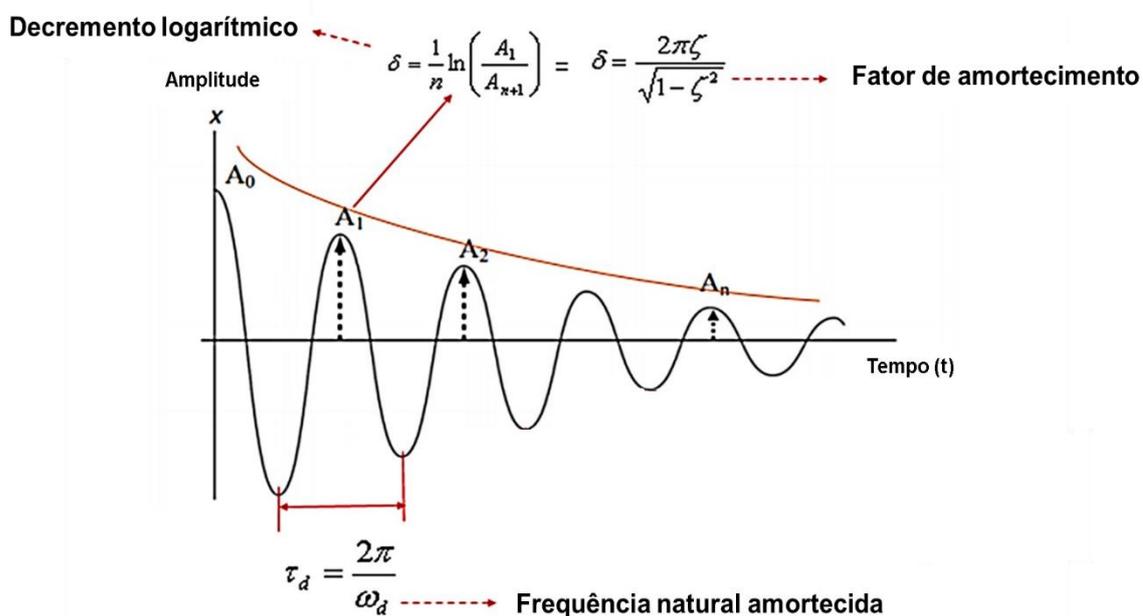


Figura 9. Sistema amortecido com decaimento da amplitude.

Fonte: Adaptado de Masotti (2013).

Sistemas com vibração livre amortecida apresenta um perfil de decremento após excitação transitória de um impulso, conforme tratados anteriormente. As equações que regem esse mecanismo são baseadas na Lei de Newton envolvendo sistemas de equações diferenciais. Esses sistemas dependem do número de graus de liberdade envolvidos, ou seja, nos parâmetros ou coordenadas independentes que descrevem o movimento (COSTA *et al.*, 2005).

Para um sistema viscoelástico amortecido com um grau de liberdade e admitindo que não existe força externa de excitação $f(t) = 0$, tem-se (COSSOLINO e PEREIRA, 2010):

$$\ddot{x}(t) + \frac{c}{m} \dot{x}(t) + \frac{k}{m} x(t) = 0 \quad (1)$$

Sendo, $\dot{x}(t)$ a velocidade do sistema em oposição ao movimento, $\ddot{x}(t)$ a aceleração, c é coeficiente de amortecimento viscoso, m é a massa e k é a constante elástica da mola.

Considerando um modelo de oscilador harmônico com $x(t) = A.e^{\lambda t}$, tem-se (ALMEIDA, 2005):

$$m\lambda^2 + c\lambda + k = 0 \quad (2)$$

As raízes da equação característica são (ALMEIDA, 2005):

$$\lambda_{1,2} = -\zeta\omega_n \pm i\sqrt{1-\zeta^2}\omega_n \quad (3)$$

Admitindo-se:

$$1) \quad i = \sqrt{-1}; \quad (4)$$

$$2) \quad \omega_o = \sqrt{\frac{k}{m}}, \text{ sendo } \omega_o \text{ a frequência angular não amortecida};$$

$$3) \quad \zeta = \frac{c}{2\sqrt{km}}, \text{ sendo } \zeta \text{ o fator de amortecimento.} \quad (5)$$

Estabelecendo o intervalo de $0 < \zeta < 1$, considera-se uma expressão analítica para sistemas sub-amortecidos com vibrações livre amortecida como (ALMEIDA, 2005):

$$x(t) = e^{-\zeta\omega_n t} (A \sin \omega_d t + B \cos \omega_d t) \quad (6)$$

$$\text{Sendo, } \omega_d = \omega_0 \sqrt{1 - \zeta^2} \text{ a frequência natural amortecida.} \quad (7)$$

A tangente de perda ($\tan \varphi$) é uma variável que tem relação com o amortecimento viscoso e envolve a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento. Consiste em uma das formas de se avaliar a energia dissipada em compósitos, ao qual dependem da temperatura ou frequência de ressonância dos polímeros, principalmente relacionada à transição de fase e na mobilidade das moléculas (GUPTA e SRIVASTAVA, 2015).

$$\tan(\varphi) = \frac{E''}{E'} \quad (8)$$

Sendo, E'' é energia dissipada em ciclo de vibração e E' é a energia armazenada vibracional total do sistema.

De modo a estudar o efeito da água no amortecimento de vibrações em materiais compósitos com fibra de carbono, Zai *et al.* (2010) estudaram diferentes configurações de orientação e empilhamento das camadas de reforço. Os autores sugerem que o fator de amortecimento e a frequência de ressonância aumentavam com a disposição e orientação da camada de tecido à 0 °C. Além disso, quando expostos a ambientes higrotérmicos (80 °C) em água destilada, o aumento do teor de água sorvida influenciou no amortecimento do material, principalmente para os laminados unidirecionais. A explicação está no efeito da plastificação e alteração dimensional do polímero, afetando a região mais sensível que é a interface. Com a sorção de água, houve uma maior plastificação da matriz e a redução da rigidez do material, desencadeando uma maior energia de dissipação por atrito (fricção interna) entre os constituintes dentro dos compósitos, conseqüentemente um aumento do amortecimento.

Sridhar e Venkatesha (2013) estudaram a relação da incorporação de reforço de fibra de vidro no amortecimento quando submetidos em condições de

ambientes salinos. Os autores identificaram que existe uma relação da fração de reforço com o amortecimento, explicado através do aumento da rigidez do material, que dispõe maiores sítios ou espaços para que ocorra a dissipação de energia pela interface. Além disso, a imersão dos compósitos em meio salino promoveu reações químicas, como a hidrólise, que degradaram a interface, aumentando a dissipação de energia.

Gu (1997) avaliou o efeito do amortecimento em compósitos reforçados com diferentes frações volumétricas de fibras de vidro e matriz epóxi quando imersos em água destilada à 80 °C. O autor avalia que o amortecimento interno, relacionado principalmente à resistência de ligação ou adesão entre os constituintes, apresentou redução para os compósitos tratados com o agente silano, o que permitiu concluir a melhoria da adesão na interface com o tratamento. Por outro lado, maiores teores de água nos compósitos implicaram em aumento da energia de dissipação interna.

Prabhakaran *et al.* (2014) usaram fibras de linho como reforço em compósitos, de modo a investigar os efeitos acústicos e de amortecimento de vibração em relação aos compósitos de fibras de vidro. Os autores encontraram um fator de amortecimento (51,03%) e absorção de som (21,42%) maiores para os compósitos com fibra de linho em relação aos compósitos de fibra de vidro, evidenciando a importância dos materiais vegetais em aplicações no controle de vibrações.

Cheour *et al.* (2016) avaliaram o efeito da água nos compósitos de matriz epóxi e fibra de linho com diferentes orientações (0°, 45° e 90°) nas propriedades dinâmicas e estáticas. O fator de perda apresentou um aumento de 160% para os laminados 0°, enquanto os módulos de flexão reduziram. Por outro lado, no processo de secagem houve praticamente uma reversibilidade das propriedades vibratórias do material. Os autores sugerem que os mecanismos de amortecimento em compósitos geralmente são induzidos por diferentes fontes de energia de dissipação, podendo ser devido ao comportamento viscoelástico da matriz, o amortecimento na região de interface ou danos provocados na microestrutura.

Portanto, existem variáveis que podem qualificar a adesão (fibra/matriz) nos compósitos, como fator de perda ou $\tan(\varphi)$, além do fator de amortecimento (ζ). Alguns fatores, porém, tem influência nas alterações das propriedades dinâmicas dos compósitos, como a orientação e fração de reforço, tipo de reforço, temperatura, agentes de degradação, tratamento de fibras, sobretudo, o teor de água sorvida.

2.3 TRANSPORTE DE MASSA

O resultado da diferença do gradiente de concentração entre duas misturas relacionadas com a massa em trânsito caracteriza o fenômeno da transferência de massa (DEWITT e INCROPERA, 2003). Este, pode-se dar por difusão ou convecção. Na essência, a difusão é governada quando há uma diferença de potencial químico no sistema em que o soluto busca estabelecer um equilíbrio termodinâmico com o meio. Muito dos processos que envolvem esse fenômeno estão associados com diversas aplicações práticas, como na proteção de roupas, embalagens, no transporte de medicamentos, dentre outros. (KEE *et al.*, 2005)

A penetração de água em compósitos poliméricos é conduzida basicamente por três mecanismos distintos, a difusão mássica, o transporte capilar e a transferência através de imperfeições induzidas na matriz (ESPERT *et al.*, 2004). O processo de difusão é considerado o principal mecanismo de transporte de moléculas de água por entre os microespaços existentes entre as cadeias poliméricas (ESPERT *et al.*, 2004).

Outros mecanismos de transporte como a capilaridade estão associados à penetração de água na interface entre a fibra e a matriz, devido a uma baixa molhabilidade e impregnação do reforço, além do transporte de água entre as microfissuras na matriz gerada a partir do processo de moldagem (LIN *et al.*, 2002).

2.3.1 Difusão

Difusão é o processo na qual uma matéria é transportada de uma parte do sistema para outra parte através do movimento randômico molecular (CRANK, 1975). Diversos processos e reações que envolvem os materiais exigem um conhecimento acerca da transferência de massa tanto no interior de um sólido, quanto de um líquido, gás ou outra fase sólida.

A difusão em polímeros envolve um grau de complexidade maior em relação aos outros materiais com estrutura cristalina definida. A cadeia polimérica apresenta regiões parcialmente cristalinas (semi-cristalina) e cristais dispersos em outra parte amorfa restante, fazendo com que o transporte de massa ocorra através dos espaços vazios dentro da cadeia polimérica. As regiões amorfas possuem maiores aberturas entre suas moléculas, o que viabiliza a interdifusão de partículas externas (hospedeiro).

Com a penetração de água no polímero, a estrutura interna incha causando uma deformação devido ao stress osmótico (CRANK, 1975). Além disso, a taxa de difusão é mais rápida em moléculas externas quimicamente inertes do que as que reagem com o polímero (CALLISTER e RETWISCH, 2012).

Robert *et al.* (2010) estabelece que o mecanismo de difusão de água em materiais compósitos poliméricos pode se dar em três formas possíveis:

- a) Difusão dentro das lacunas entre as cadeias poliméricas;
- b) Transporte capilar para dentro das lacunas e falhas na interface entre as fibras e o polímero;
- c) Transporte através das microfissuras na matriz formadas durante o processo de moldagem.

A temperatura tem interferência na cinética de difusão ou mobilidade do solvente ou penetrante nos polímeros. Com fornecimento de certa quantidade de energia ao sistema (energia de ativação) pode ser suficiente para que haja uma desacomodação entre as moléculas poliméricas, aos quais se deslocam entre posições e sítios vizinhos, abrindo novas possibilidades para movimentação do penetrante (KEE *et al.*, 2005).

Dois tipos de regimes são vinculados ao processo da difusão e explica a movimentação e a taxa de transferência de massa. São classificados em:

1. Difusão em regime estacionário – Fluxo difusional não varia com o tempo e representa a transferência de massa através e perpendicularmente a uma área unitária de seção reta, conforme a equação 8 (1º Lei de Fick).

$$J = \frac{M}{A.t} \quad (9)$$

Sendo, J é fluxo difusional (kg/m².s ou átomos/m².s), M a massa ou número de átomos, A área através da qual a difusão ocorre e t é o tempo de difusão.

Escrita na forma diferencial, a expressão matemática torna-se:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (10)$$

Em apenas uma direção (x) para o regime estacionário, convêm-se expressar matematicamente o fluxo como proporcional ao negativo do gradiente de concentração, na qual a força motriz (*driving force*) é o gradiente de concentração que é transferida de uma zona de alta concentração para baixa concentração sobre uma área de seção retangular infinita, assim representado pela Figura 10 e Equação 11.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (11)$$

Sendo, J é fluxo difusional (kg/m².s ou átomos/m².s) e D é o coeficiente de difusão (m²/s).

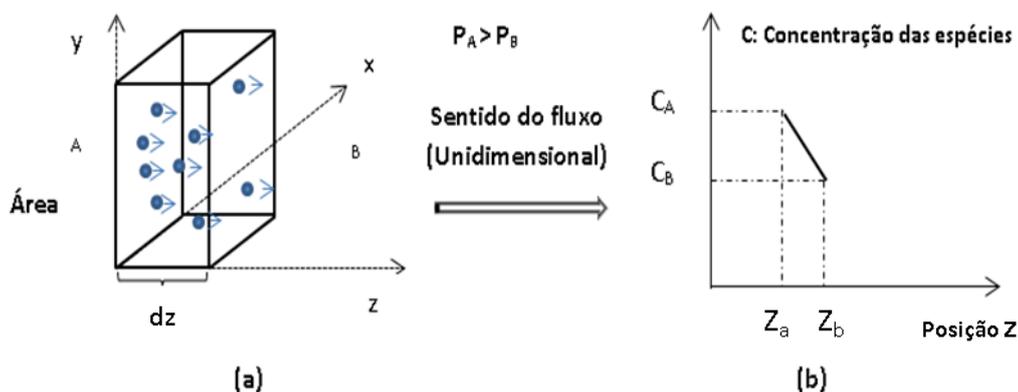


Figura 10. (a) Difusão em regime estacionário através de uma placa fina. (b) Perfil de concentrações linear para a situação da difusão unidirecional.

Fonte: Adaptado de CALLISTER e RETWISCH (2012).

2. Difusão em regime não estacionário – O fluxo difusional e o gradiente de concentração variam conforme o tempo. A maioria das situações que envolvem a difusão em polímeros reforçados com fibras ocorre em situações anisotrópicas. Nas fibras têxteis, cristais e filmes de polímeros existe um caminho preferencial para a difusão de água, tornando o sistema mais complexo. No entanto, as equações diferenciais da difusão para meios anisotrópicos podem ser reduzidos para corresponder às situações isotrópicas, desde que sejam avaliadas as condições de contorno (CRANK, 1975).

Alguns modelos teóricos de difusão têm sido propostos no intuito de prever a mobilidade de moléculas em um meio. No entanto, o que mais se observa nos materiais é um comportamento crescente na sorção e uma tendência à estabilização na sorção de água. O modelo teórico de Fick é considerado o mais usual e prático para responder problemas envolvendo a sorção de água em materiais compósitos. (ASSARAR *et al.*, 2011; ESPERT *et al.*, 2004; OSMAN *et al.*, 2012; ŠTURM *et al.*, 2015)

A difusão de Fick consiste em um método analítico que relaciona a sorção de água em função da raiz quadrada do tempo. A medida que o material sorve água tende a estabelecer um ponto máximo de saturação, considerado como equilíbrio dinâmico, mantendo-se constante ao longo do tempo (Figura 11).

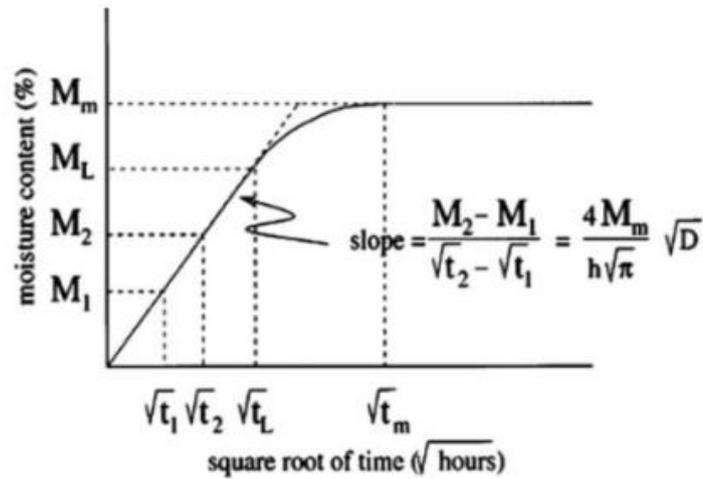


Figura 11. Teor de água em função da raiz quadrada do tempo. Para $t < t_L$, a inclinação é constante.

Fonte: Deng *et al.* (2010).

A Equação 12 descreve o comportamento da difusão de água em materiais compósitos, considerando uma espessura h uniforme e igual concentração inicial de superfície (CHEOUR *et al.*, 2016):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{h^2}\right) \quad (12)$$

Sendo, M_t é o teor de sorção de água no tempo t , M_∞ é o teor de máximo de água ou de equilíbrio, D é o coeficiente de difusão, t é o tempo e h a espessura do material.

Assarar *et al.* (2011) explicam ainda que se mantendo zero a concentração de água no centro da placa, o comportamento do ganho de massa varia linearmente em função da raiz quadrada do tempo, podendo ser expressa adotando a relação M_t/M_∞ abaixo de 0.6, a partir da Equação 12 (SHEN e SPRINGER, 1976).

$$\frac{M_t}{M_m} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (13)$$

Um segundo caso é proposto quando a relação M_t/M_∞ está acima de 0.6 (Equação 14).

$$M_t = M_\infty \left\{ 1 - \exp \left[-7.3 \left(\frac{D \times t}{h^2} \right)^{0.75} \right] \right\} \quad (14)$$

Outro modelo de ajuste adotado para explicar a cinética de sorção, como a função sigmoide de Boltzmann, embora ainda incipiente em compósitos, tem apresentado altos valores do coeficiente de determinação (R^2) para materiais reforçados com fibras de juta e matriz de amido-polímero (VILASECA *et al.*, 2007). O gráfico representativo da função sigmoide de Boltzmann pode ser observado na Figura 12.

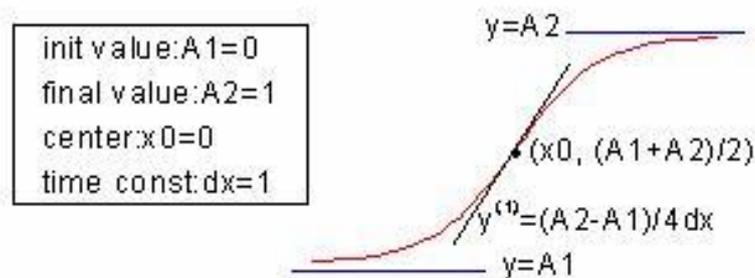


Figura 12. Curva da função sigmoide de Boltzmann.

Fonte: <http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Boltzmann-FitFunc>.

Alguns casos de difusão são responsáveis por determinados fenômenos anômalos ou não fickianos observados na literatura e merecem destaque (CHOW, 2007). De acordo com Espert *et al.* (2004), existem três casos comuns para tratamento do caso da difusão, dependendo do grau e mobilidade de relaxação das macromoléculas poliméricas. Os casos são identificados teoricamente por meio do formato da curva de sorção, utilizando uma equação empírica conhecida como a Lei de Potência (Equação 15):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (15)$$

Sendo, M_t o teor de sorção de água no tempo t , M_∞ é o teor de água sorvida máxima ou de equilíbrio, k e n constantes e o tempo representado como t .

A variável (k) na equação teórica do Fator de Potência representa a interação da água com o material.

A variável (n) é comumente utilizado em alguns trabalhos envolvendo cinética de sorção de água em compósitos poliméricos, no intuito de explicar o tipo de comportamento da difusão.

O comportamento da cinética de difusão pode ser classificado em três casos distintos (KUSHWAHA e KUMAR, 2010; OSMAN *et al.*, 2012; PANTHAPULAKKAL e SAIN, 2007):

CASO 1 OU DIFUSÃO FICKIANA ($n=0,5$): Frequentemente observados em polímeros, cuja taxa de difusão é muito menor do que a mobilidade das cadeias poliméricas, o que remete a um rápido equilíbrio de saturação. Além disso, são independentes do tempo e ocorre geralmente em sistemas de polímeros que apresentam temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea (Sistema controlado pela difusão).

SUPER CASO 2 OU CASO 2 ($n>1$ ou $n=1$): Nesse caso, observa-se que a mobilidade dos penetrantes são maiores do que o processo de relaxação dos polímeros. Apresentam uma cinética de sorção linear e um desenvolvimento de ligações envolvendo a parte externa e interna do núcleo do polímero até que haja um equilíbrio da concentração do penetrante (Sistema controlado pela relaxação).

NÃO-FICKIANOS ou ANÔMALO ($0,5<n<1$): A difusão do penetrante é comparável com a mobilidade das cadeias poliméricas (processo de relaxação), apresentando-se uma relação não linear com o tempo. Situam-se entre os comportamentos dos casos I e II.

Chow *et al.* (2007) estudaram a sorção de água em compósitos moldados por injeção com reforço de sisal com diferentes proporções (10%, 20% e 30%) em matrizes de polipropileno, pré-impregnadas com anidrido maleico. Em condições imersas à 90 °C, os autores identificaram uma perda de massa para os compósitos com maior teor de sisal (20% e 30%) após atingir a sorção

máxima. Os autores consideram a perda de massa como um fenômeno não-fickiano, possivelmente associados ao aumento da temperatura que promoveu a dissolução de materiais lignocelulósicos e/ou substâncias presentes na superfície da fibra.

Em outro trabalho, Dhakal *et al.* (2007) investigaram a incorporação de diferentes frações volumétricas de cânhamo (0, 10, 15, 21, 26%) em compósitos de matriz poliéster quando imersos em água destilada a 25 °C e 100 °C. O aumento no teor de fibras incorporadas implicou em maiores sorção de água dos compósitos. Em temperaturas de 25 °C os compósitos avaliados tiveram uma acentuação inicial da curva de sorção e tenderam a se estabilizar ao longo do tempo, tendendo a um comportamento fickiano. Diferentemente para temperatura de 100 °C, no qual houve maior inclinação da curva e uma taxa de sorção de água maior em intervalo de tempo menor, chegando mais rapidamente à sorção de equilíbrio. Os autores consideram que em temperaturas próximas à 100 °C os compósitos apresentaram um comportamento não-fickiano, o que teve relação com as microfissuras provocadas internamente e superficialmente, além de perdas de massa com a dissolução de partículas de resinas.

Osman *et al.* (2011) estudaram a cinética de sorção de água para os compósitos com fibras de kenaf e kenaf/juta reciclada e matriz poliéster. Os autores observaram que condicionando os compósitos em temperaturas ambientes (25 ± 2 °C), ambos tiveram comportamento aproximado a Fick com as constantes (n) próximos a 0,5. Os coeficientes de difusão dos materiais avaliados estiveram na ordem de 10^{-9} a 10^{-8} cm²/s, dentro dos valores encontrados em outras literaturas para fibras naturais.

Panthapulakkal e Sain (2007) estudaram a sorção de água em compósitos a base de fibras curtas de cânhamo, na produção de compósitos híbridos de polipropileno (cânhamo-vidro) e outro apenas com cânhamo, no intuito de avaliar o efeito nas propriedades mecânicas. Em diferentes condições de imersão em banho finito (40, 60 e 80 °C) e variando-se o teor de fibra de vidro foram verificados que houve um aumento no coeficiente de difusão com elevação da temperatura. O valor de k aumentou com aumento da temperatura, indicando maior interação da água com o material compósito. Os autores ainda

identificaram que a incorporação da fibra de vidro reduziu o teor de água sorvida de equilíbrio. O aumento da temperatura de 40 °C para 60 °C implicou em redução de 170 horas do tempo para atingir o equilíbrio de água sorvida.

Athijayamani *et al.* (2009) estudaram a variação das propriedades mecânicas como tensão, flexão e resistência ao impacto, do compósito híbrido (roselle e sisal na proporção 1:1) e matriz poliéster. Os compósitos foram expostos às condições úmidas (banho finito em água destilada à 30 °C) e secas. Observou-se que quando submetidos à ação de água, em todas as condições de comprimento e fração de fibras, as propriedades mecânicas obtidas através de ensaios de flexão e tração dos compósitos reduziam em níveis consideráveis.

Silva (2012) estudou os efeitos da água nas propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos híbridos (sisal/vidro) e outro apenas de vidro, utilizando dois fluidos diferentes (água destilada e petróleo) como meio de envelhecimento. O processo de laminação foi o manual (*hand lay up*) e utilizou-se uma resina ortoftálica. Constatou-se que, ambos os compósitos saturados e secos nos dois fluidos, a resistência à tração e flexão foram reduzidas. Além disso, o laminado híbrido (sisal/vidro) apresentou taxa de sorção de água maior (5%) em comparação ao compósito com fibra de vidro (0,5%). Embora o laminado híbrido tenha maior susceptibilidade à água, o mesmo apresentou boa resistência específica à tração, além de uma boa aderência com a matriz, podendo ser aplicado quando se deseja menor custo e maior leveza em componentes estruturais.

Osman *et al.* (2012) trabalharam com compósito híbrido de cânhamo/ juta reciclada e outro compósito apenas com fibra de cânhamo, e avaliando o efeito do pré-tratamento com NaOH na sorção de água e nas propriedades de flexão. Para o compósito híbrido foram estabelecidos limites de total de fibras com 20% em massa, sendo que desses 20%, variou-se entre 0 a 100% na adição entre fibra de juta e cânhamo para investigação dos seus efeitos. Os resultados mostraram que o compósito híbrido apresentou menor sorção de água em comparação ao compósito de cânhamo original, devido às mudanças superficiais provocadas nas fibras com o tratamento de NaOH. A fraca interação fibra/matriz combinada aos efeitos da água pode ter sido uma das causas para a presença

de vazios (porosidade) e a degradação da interface, o que influenciou na redução da resistência à flexão dos compósitos.

Scida *et al.* (2013) suportam que nem sempre pode ser atribuído o efeito da interface como o principal mecanismo de dano. Em fibras de linho reforçados com epóxi, os autores avaliaram que o efeito higrotérmico afetou mais a rigidez do que a resistência mecânica, modificando a curva tensão x deformação. Os autores explicam que tais efeitos têm relação com a reorientação da microfibrilas e a plastificação de ligações químicas nas fibras.

Mahendra *et al.* (2014) estudaram o efeito da selagem e não selagem das bordas dos compósitos de fibra de vidro em matriz epóxi, condicionados ao efeito higrotérmico nas temperaturas ambiente (não definido), 50°C e 85°C. Os autores comprovaram que a não selagem influenciou na maior sorção de água para todas as condições estudadas, além disso, o decréscimo na resistência mecânica dos compósitos selados após ação higrotérmica foi menor dos que os compósitos não selados.

Mais recente, Darros e Paiva (2015) avaliaram a sorção de água em compósitos de polipropileno enxertado com anidrido maleico sem reforço e quando reforçados com fibra de coco e de sisal. Os resultados obtidos comprovam uma maior sorção de água nos compósitos reforçados com as fibras naturais, devido ao caráter hidrofílico, e, intensificado pelo aspecto da não selagem das bordas, o que os autores consideram como uma condição drástica pela exposição direta das fibras à água.

A Tabela 4 engloba em ordem cronológica diversos trabalhos envolvendo materiais compósitos reforçados com fibras sintéticas e naturais, destacando os efeitos das condições higrotérmicas nas propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas.

Tabela 4. Resumo da análise de trabalhos em que foram avaliados os efeitos da água nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Autor	Ano	Material Compósito	Condição higrotérmica	Efeito nas propriedades mecânicas
<i>Dhakal et al.</i>	2007	Matriz de poliéster e reforço de fibra de cânhamo e de fibra de vidro.	Imerso em água desionizada a 25 °C por 888h e a 100 °C até 31h.	Após envelhecimento em 888h em temperatura ambiente houve o aumento na tensão última para os laminados com 2 e 5 camadas, explicados pelo inchamento das fibras e preenchimento de vazios. Em temperaturas elevadas houve uma degradação significativa das amostras.
<i>Assarar et al.</i>	2011	Fibras de vidro e fibras de linho em matriz epóxi.	Imerso em água em temperatura ambiente por 40 dias.	A emissão acústica indicou que o enfraquecimento da interface é o principal mecanismo de dano induzido pelo efeito da água. Os compósitos de linho perderam 15% de sua resistência à tração em 20 dias. Na saturação, 9% e 10% são a perda do módulo de Young e da deformação máxima.
<i>Scida et al.</i>	2013	Matriz de linho pré-impregnadas e resina epóxi.	Câmara de ensaio ambiental com umidade relativa de 90% a temperatura de 20°C a 40 °C	A resistência à tração diminuiu em 10% e em 12%, respectivamente, em 3 e 38 dias. O módulo de Young diminuiu em 33% durante os três primeiros dias e em 55% após 38 dias de envelhecimento.

Autor	Ano	Material Compósito	Condição higrotérmica	Efeito nas propriedades mecânicas
Masseteau <i>et al.</i>	2014	Fibra de linho (tecido) e resina époxi.	5 % câmara regulada a 23 (± 2) °C e umidade relativa de 55 (± 5 %) até atingir o equilíbrio.	Ponto de saturação da fibra de linho é de 15 a 20%. Redução do módulo de elasticidade em 17,8%.
Akil <i>et al.</i>	2014	Reforço híbrido de fibra de vidro e fibra de juta com resina de poliéster.	Imerso em água destilada a 23 (± 2) °C até a saturação.	Redução de 54% na resistência à tração das fibras de juta e de 34% para o compósito JGC. Redução no módulo de tração.
Muñoz <i>et al.</i>	2015	Fibra de linho com resina époxi.	Imersos em água desionizada a 23 °C até a saturação	Após a imersão, a resistência à tração das amostras com 6 camadas de linho aumentou 10% e para 8 camadas, 35%. O módulo de tração diminuiu 28% e 21% para amostras de fração de volume de fibra de 0,4 e 0,55, respectivamente.
Berges <i>et al.</i>	2016	Matriz de linho pré-impregnadas e resina époxi.	21 °C com 50% de umidade relativa e 70°C com 85% de umidade relativa	Redução de 20% do módulo de elasticidade dinâmico. Aumento de aproximadamente 50% no fator de amortecimento.

Fonte: Próprio autor.

Há na literatura, portanto, uma convergência entre os trabalhos no que diz respeito ao impacto causado nas propriedades mecânicas quando submetidos os compósitos ao meio higrotérmico. As variáveis como temperatura e umidade têm efeitos deletérios e significativos nas modificações dimensionais dos constituintes (fibra/matriz), promovendo a redução de propriedades mecânicas, aos quais são explicados através do enfraquecimento da região de interface.

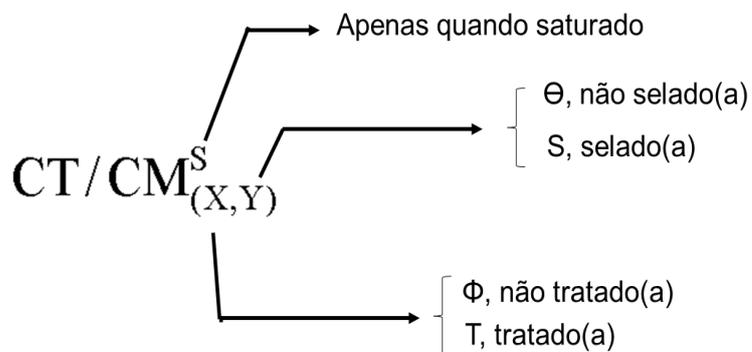
Além do mais, observa-se uma crescente ênfase no estudo da cinética de sorção de água e o comportamento difusivo para compósitos reforçados com fibras naturais. Boa parte dos trabalhos reportam um comportamento fickiano, com valor de (n) do modelo de fator de potência próximos à 0,5. No entanto, em temperaturas altas e próximas à transição vítrea (T_g) dos polímeros, observa-se uma tendência a um comportamento não-fickiano através da perda de massa, processos de relaxação, além da dissolução de materiais lignocelulósicos das fibras.

As constantes (n) e (k) do modelo teórico de cinética de transporte de água apresentam consistência para explicar o comportamento difusivo e a interação de água com o material compósito.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi estruturada em um fluxograma representado pela Figura 13. O trabalho foi subdividido em duas etapas distintas e complementares seguido por uma sequência de ensaios e procedimentos que serão discutidos nessa seção.

Para melhor entendimento dos tipos de amostras ensaiadas e as condições adotadas ao longo do trabalho, foram estabelecidas as seguintes nomenclaturas.



- CT ou CM – Compósito de tecido unidirecional ou manta não tratado(a) e não selado(a).
- CT_(Φ,S) ou CM_(Φ,S) - Compósito não tratado(a) e selado(a).
- CT_(T,Θ) ou CM_(T,Θ) - Compósito não tratado(a) e não selado(a).
- CT_(T,S) ou CM_(T,S) - Compósito tratado(a) e selado(a).
- CT^S ou CM^S - Compósito saturado.

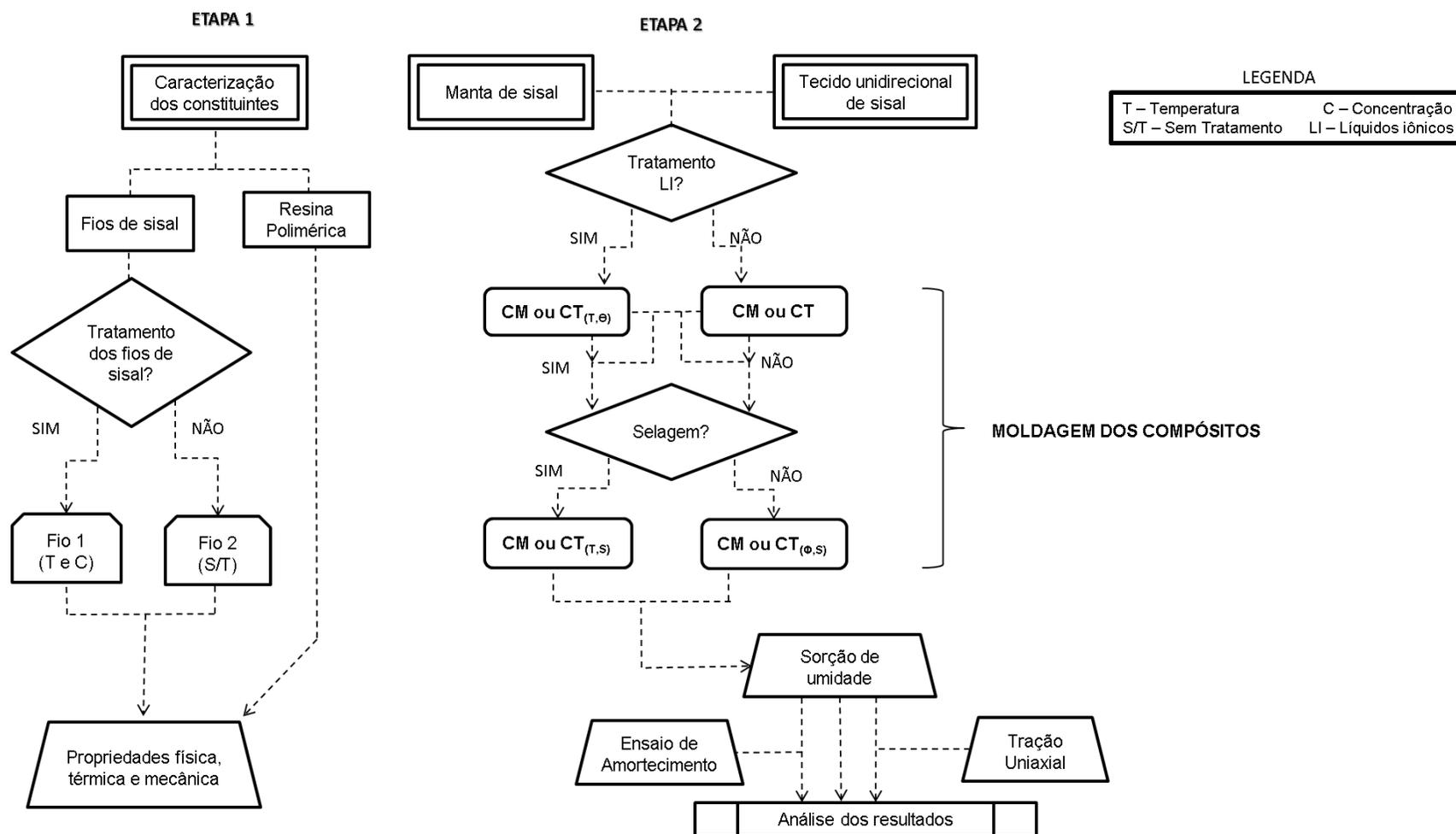


Figura 13. Representação do método experimental.

Fonte: Próprio autor

3.1 Materiais

3.1.1 Fibras

Como material de reforço foram utilizadas bobinas de fio de sisal (tipo 700 m/kg) fornecido pela APAEB (Associação de Desenvolvimento Sustentável e Solidário da Região Sisaleira) para confecção de tecidos unidirecionais, e, como um segundo material, utilizou-se as mantas de sisal doadas pela Hamilton Rios Ltda, situada na cidade de Conceição do Coité (Figura 14).

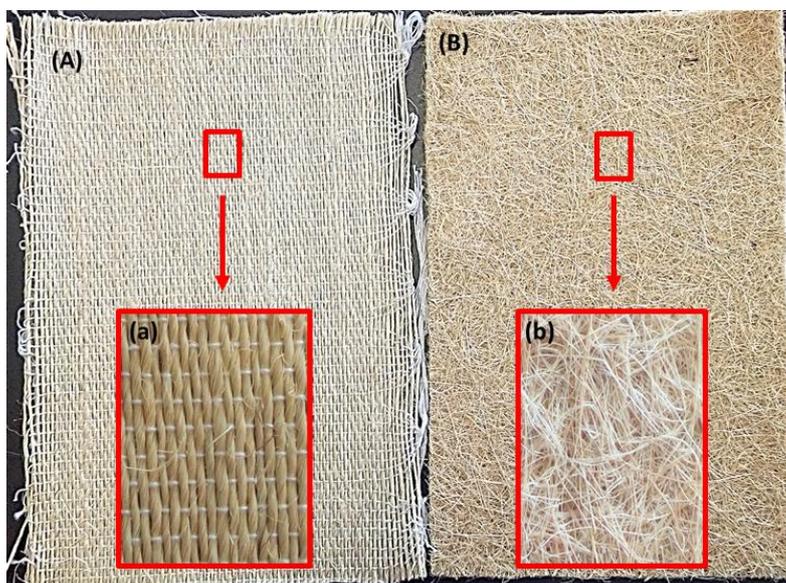


Figura 14. (a) Tecido unidirecional de sisal. (b) Manta de sisal.

Fonte: Próprio autor.

Para confecção do tecido de sisal, foi estabelecido o mesmo procedimento de Caldas (2014), com a utilização dos fios de sisal (0°) na trama e o algodão (90°) no urdume. A produção do tecido foi feita através de um tear manual em que os fios industriais eram entrelaçados de forma paralela e alternados com os fios de algodão, no intuito de desenvolver um tecido unidirecional de fio de sisal e com menores distâncias entre os mesmos, garantindo maior quantidade de sisal por m^2 . Cabe ressaltar que o fio de algodão neste trabalho não possui função estrutural. A gramatura da manta foi 781 g/m^2 e do tecido unidirecional foi de 923 g/m^2 .

3.1.2 Polímero

A resina poliéster insaturada utilizada foi a ortoftálica adquirida comercialmente. A resina apresenta nomenclatura comercial do tipo AP L 50500, apresenta boa molhabilidade e quando curado em combinação com reforço, forma um compósito de alta resistência. A Tabela 5 apresenta as propriedades físicas e a Tabela 6 as propriedades mecânicas da resina.

Tabela 5. Propriedades físicas da resina poliéster.

Propriedades	Unidade	Valores
Gel Time (25°C)	minutos	10'-15'
Teor de Sólidos	%	55-57
Densidade	g/cm ³	1,10
Pico Exotérmico	°C	180-190

Tabela 6. Propriedades mecânicas da resina poliéster.

Propriedades	Unidade	Valores
Resistência à Tração	MPa	48
Módulo de elasticidade na tração	MPa	3400
Alongamento na ruptura	%	1,5
HDT	%	70
Dureza Barcol	-	35

Obs: Cura 24 horas a 25 °C e pós-cura de 2 horas À 80 °C.

3.1.3 Produção dos líquidos iônicos

Na produção dos líquidos iônicos (LI) foi utilizado um ácido acético e uma base composta por 2 aminoetanol, adquiridos comercialmente, com grau de pureza PA. Como produto da neutralização, obteve-se o composto acetado

de 2-hidroxietilamônio [2HEA][Ac], conforme estrutura pode ser representada na Figura 15.

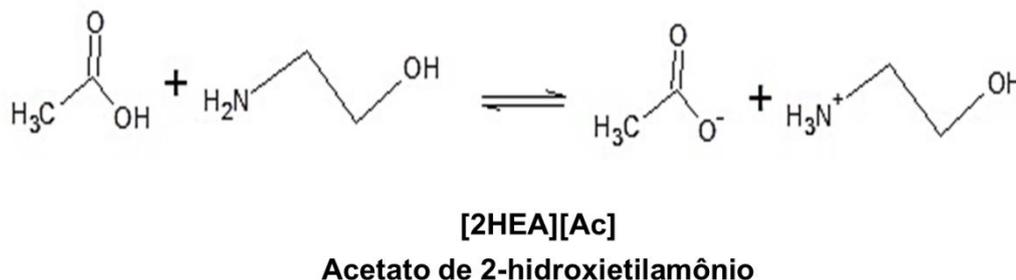


Figura 15. Reação de neutralização ácido-base para produção do LI.

Fonte: Próprio autor.

A síntese dos LI foi realizada através do gotejamento controlado do ácido na base com auxílio de agitador mecânico constante com 300 rpm (Figura 16).

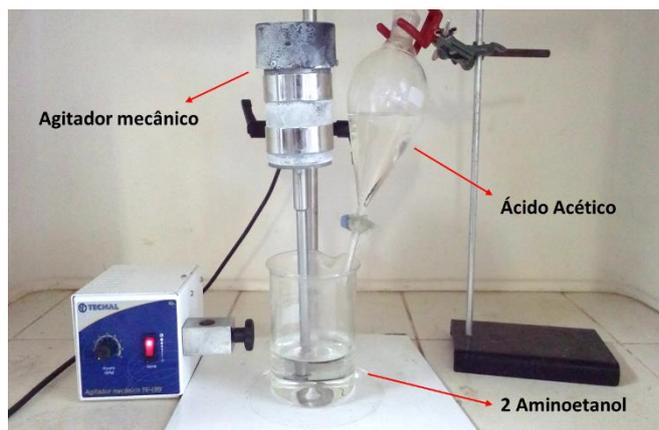


Figura 16. Síntese do líquido iônico.

Fonte: Próprio autor.

O controle e o uso adequado de equipamentos na adição do ácido são necessários para impedir a cristalização durante a síntese. A formação do LI pode estar associada a uma reação régiosseletiva em que a finalidade é que haja a protonação da base pelo nitrogênio. Caso esse evento ocorra, pode haver a protonação da hidroxila e um aumento da carga iônica do cátion, gerando dois polos positivos bastante definido, potencializando a formação de rede cristalina, o que é indesejado.

Além disso, a cristalização do LI pode ocorrer pela presença de ranhuras na parede interna do reator, agitação ineficiente ou até mesmo alterações na energia cinética devido à mudança de temperatura (ROCHA, 2016).

A razão de equivalência molar de ácido/base foi 1:1, ou seja, para cada 600 ml de líquido produzido, aproximadamente 300 ml de ácido em 300 ml de base com mesma densidade e peso molecular. O tempo de preparo da solução com LI variou em torno de 2 a 2,5 horas.

O LI foi produzido em bateladas de 690g, sendo 90g (15%) correspondente a água da solução. As diluições permitiram avaliar a variação da concentração de água e de LI no tratamento dos fios desde as condições mais brandas (5% de LI e 95% água), pontos intermediários (40% LI e 60% água) até condições mais severas (75% LI e 25% água), conforme pode ser visto na Figura 17.

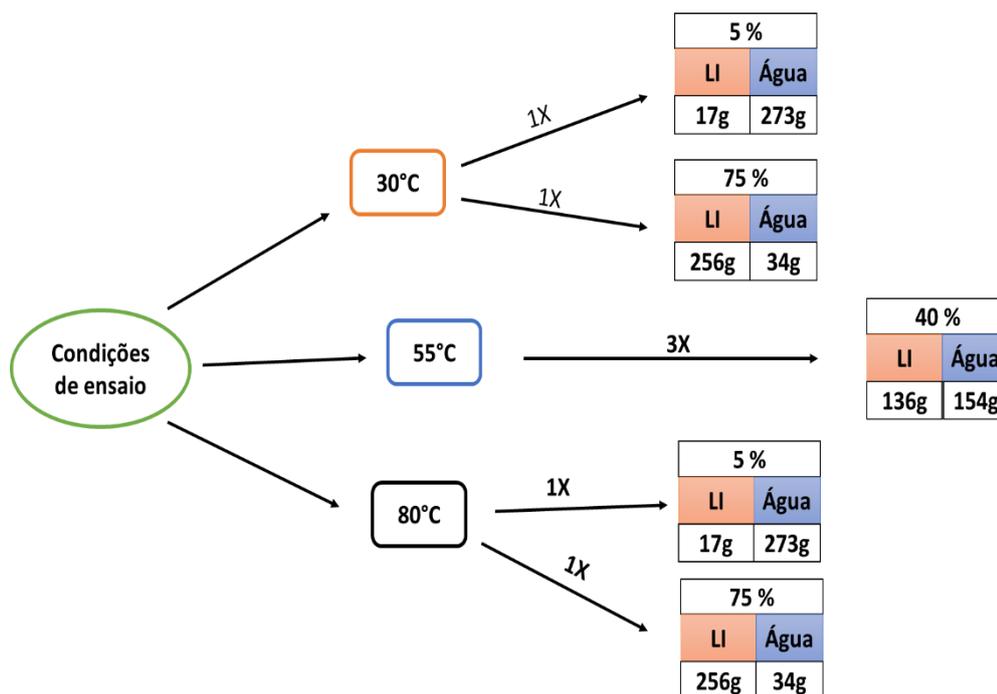


Figura 17. Fluxograma das condições de ensaio

Fonte: Próprio autor.

3.2 Métodos

3.2.1 *Análise termogravimétrica dos constituintes*

O ensaio termogravimétrico foi realizado através do equipamento EXSTAR 6000 TG/DTA (Figura 18) no intuito de prever a temperatura máxima de degradação da fibra de sisal e resina poliéster, sobretudo os principais eventos endotérmicos que servirão de base para o tratamento das fibras. As amostras foram alocadas em um cadinho inerte de platina interligada com uma balança de precisão. A temperatura variou entre 25 °C a 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera controlada de nitrogênio com fluxo de 100ml/min.



Figura 18. Equipamento para análise de termogravimetria.

Fonte: Próprio autor.

3.2.2 *Tratamento dos fios de sisal*

Para o tratamento dos fios de sisal foi adotado um planejamento fatorial completo, de modo a estabelecer critérios e determinar a temperatura e concentração ótima para posterior tratamento dos tecidos e das mantas.

Foram adotadas duas variáveis, a temperatura (°C) e concentração de líquido iônico (LI) (%), avaliando desde as condições mais brandas de tratamento (5%-30 °C) até as condições mais severas (75%-80 °C), além do ponto central (40%-55 °C). O tempo de tratamento foi de 2 horas.

A Tabela 7 apresenta a configuração do ensaio, no qual foi realizado por meio de um planejamento fatorial.

Tabela 7. Matriz de planejamento fatorial do tratamento dos fios de sisal.

Experimento	Temperatura (°C)	Concentração de LI (%)
1	+	+
2	+	-
3	-	+
4	-	-
5	o	o

Sendo: $2^n = 4$ ensaios + 1 (ponto central) = 5 ensaios

+ : Máximo (80°C ou 75%)

- : Mínimo (30°C ou 5%)

o : Ponto Central (40°C / 55%)

Fonte: Próprio autor.

Os fios de sisal foram previamente selecionados e separados em sete grupos, com cada grupo contendo 11 amostras no comprimento de 30 cm, que corresponde ao tamanho normatizado e necessário para realização do ensaio mecânico. As amostras foram imersas em um recipiente com água destilada por 30 min, removendo e substituindo a água a cada 10 min para eliminação das impurezas presente na superfície dos fios. Posteriormente, os fios de sisal foram condicionados em estufa para secagem a 60 °C por 24 horas.

Como meio de se avaliar as modificações na morfologia de superfície das fibras, as fibras tratadas e não tratadas foram recobertas com ouro por um metalizador e submetidas ao ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) através do equipamento de Marca Tescan, modelo LMU - Vega 3. A tensão de trabalho adotada foi de 10kV, detector do tipo SE, com distâncias variando entre 8 e 25 mm.

3.2.3 *Massa específica dos fios de sisal*

Para a determinação da massa específica dos fios de sisal antes e após tratamento foi utilizado o ensaio de picnometria à gás hélio através do equipamento Micromeritics AccuPyc II 1340 (Figura 19) do Laboratório de Ensaio em Durabilidade dos Materiais (LEDMa). O picnômetro funciona com a

variação da pressão do gás hélio do porta amostra com da câmara de calibração, determinando pela diferença de pressão, o volume real do sólido poroso. Para isso, são realizadas purgas com hélio para remoção de umidade e quaisquer impurezas presente nas fibras. Uma quantidade de fios foi selecionada aleatoriamente até ocupar 1/3 do volume total do porta amostra de 10 cm³. Pressuriza-se a câmara com a amostra até uma pressão P₁, e, em seguida é aberta a válvula de expansão reduzindo a pressão para P₂. O volume do sólido pode ser calculado pela relação abaixo.

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s - V_e) \quad (16)$$

Sendo:

V_a – Volume da câmara da amostra

V_s – Volume do sólido

V_e – Volume da câmara de expansão

Um total de 8 amostras de fio previamente secos a 60 °C por 24 horas, sendo 7 amostras para pós tratamento e uma última para o fio *in natura*. Cinco repetições foram realizadas para cada amostra de sisal.



Figura 19. Equipamento para análise de picnometria à gás hélio.

Fonte: Próprio autor.

3.2.4 Ensaio de tração do fio de sisal

Para efeito de conhecimento das propriedades mecânicas dos fios de sisal, utilizou-se a ASTM D 2256-10, seguindo mesmo procedimento adotado por Caldas (2014). Os fios de sisal foram previamente submetidos à estufa à 80 °C por 24 horas para remoção da água livre. Para evitar o deslizamento e a

concentração de tensão nas garras, foram utilizadas lixas N°100 nas extremidades dos fios e uma cola adesiva.

Um total de 20 fios de sisal foram ensaiados para condição seca e 11 fios para cada condição de tratamento (5%-30 °C, 5%-80 °C, 40%-55 °C, 75%-30 °C, 75%-80 °C), totalizando 75 amostras. Os ensaios foram conduzidos na EMIC DL-30000 com célula de carga de 20 kN e velocidade de 40mm/min. As dimensões adotadas encontram-se representadas na Figura 20.



Figura 20. Ensaio de tração do fio de sisal.

Fonte: Caldas (2014).

Embora existam outras formas de cálculo da área das fibras, como por exemplo por meio do diâmetro equivalente obtido pela imagem de microscopia ótica, este trabalho adotou o critério do cálculo da área média da seção transversal dos fios por meio da massa seca, seguindo o mesmo procedimento adotado por CALDAS (2014).

$$A_m = \frac{m_s}{\rho_r \times L} \quad (17)$$

Sendo, A_m a área média da seção transversal dos fios de sisal em mm^2 , m_s como a massa seca dos fios, ρ_r é a densidade relativa do sisal e L o comprimento do fio.

A deformação dos fios (mm/mm) foi calculada pela razão entre o deslocamento da máquina e o comprimento base do fio (25 cm).

3.2.5 Ensaio de tração da resina poliéster

O ensaio de tração da resina poliéster foi conduzido com base na ASTM D 638-14 com as dimensões especificadas na Figura 21. Utilizou-se 1% de catalisador do tipo MEK (metil etil cetona) proporcional à massa de resina. Quatro corpos de prova foram confeccionados em um molde de silicone. O equipamento utilizado foi a EMIC DL – 30000 com célula de carga de 20 kN e velocidade de ensaio de 2 mm/min. A deformação na ruptura foi calculada pela relação entre o deslocamento da máquina e o comprimento base da resina.

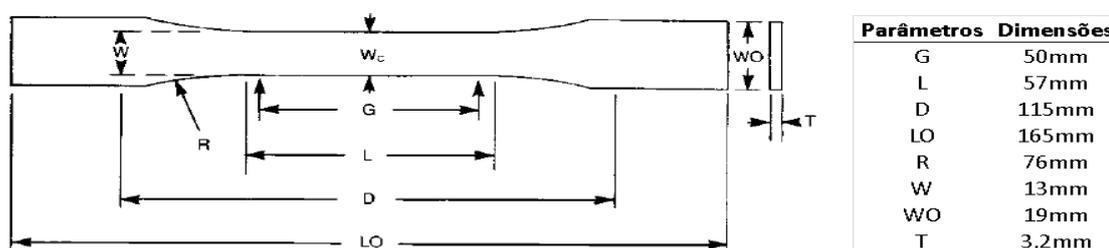


Figura 21. Dimensões para ensaio de tração do polímero.

Fonte: ASTM D 638.

3.2.6 Moldagem dos compósitos

O método de moldagem dos compósitos foi a técnica por compressão a quente através de uma prensa hidráulica manual de modelo TE-098 com capacidade máxima de 15 ton, acoplado a um sistema de placas de aquecimento (superior e inferior), controlados por um dispositivo eletrônico regulador de temperatura de modelo TE-007MP (220 V) (Figura 22a). Foi utilizado um molde de aço com dimensões (40x40) cm², com desbaste na região central de (20x32) cm² para alocação do reforço de sisal e a resina (Figura 22b).

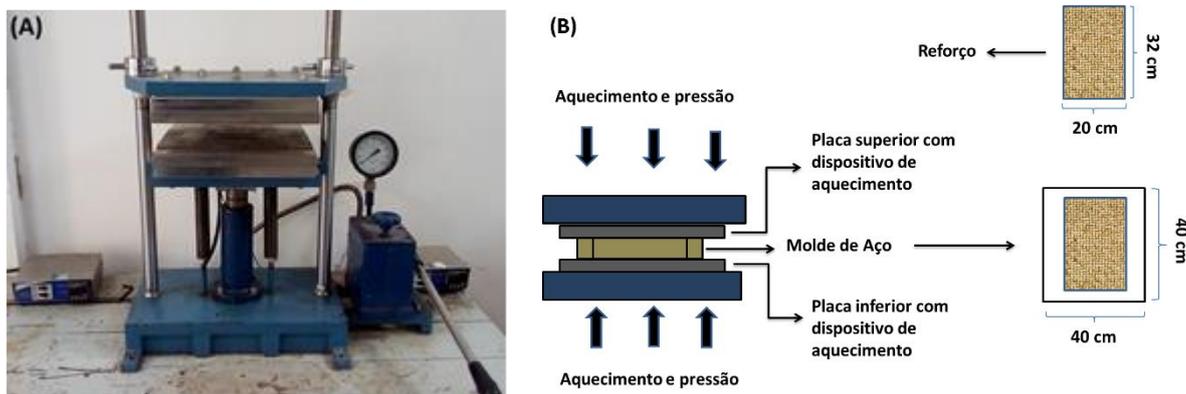


Figura 22. (a) Prensa hidráulica com dispositivo de aquecimento. (b) Esquema representativo da compressão à quente.

Fonte: Próprio autor.

O procedimento de compressão à quente consistiu na aplicação da cera desmoldante sobre o molde e a tampa do molde em duas demãos com tempo de secagem de 40 min. Paralelamente, os reforços (2 tecidos unidirecionais ou 2 mantas de sisal) eram cortados nas dimensões $(20 \times 32) \text{ cm}^2$ e pesados em balança de precisão $0,0001 \text{ g}$ para registro de massa inicial. Após pesagem dos reforços utilizou-se uma quantidade de resina poliéster proporcional em massa de 2,4 vezes para os tecidos unidirecionais e 3,0 para mantas de sisal.

O catalisador MEK (metil etil cetona) foi utilizado na proporção de 1% sobre a massa da resina. Após a preparação dos materiais, iniciou-se a reação de catalização e uma parte da resina foi aplicada e espalhada uniformemente sobre todo o molde com um rolo metálico. Os tecidos ou mantas de sisal eram dispostos sobre o molde e reaplicado a resina remanescente, redistribuindo de forma circular dos cantos até a parte central. O molde é fechado com tampa e posicionado sobre a prensa aquecida à temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, aplicando-se uma carga de $7,8 \text{ kgf/cm}^2$, mantendo-se por 90 minutos até a cura.

3.2.7 Densidade, fração mássica e teor de vazios

O estudo da densidade, fração mássica e teor de vazios dos compósitos foi realizado a partir da mesma metodologia de Prado (2009) que utiliza como referência as Normas ASTM D 792-13 e ASTM D 3171-06.

As densidades experimentais dos compósitos foram calculadas por meio do princípio de deslocamento de líquido (neste caso, água destilada), controlando-se a temperatura para efeito da correção da densidade da água, conforme apresentado na Equação (18).

$$\rho_{\text{exp}}(24^{\circ}\text{C}) = \left(\frac{a'}{a'-b'} \right) \times F_c \quad (18)$$

Sendo, a' representada como a massa do compósito em condições ambiente, b' é a massa aparente ou deslocada e F_c é o fator de conversão para densidade da água à $25,9^{\circ}\text{C} = 0,9978$.

Três amostras foram retiradas das extremidades e no centro das placas de cada compósito de manta e de tecido nas dimensões $(7,5 \times 2,5) \text{ cm}^2$ e foram imersas em um recipiente metálico acoplado a uma balança hidrostática de acordo com a Figura 23.



Figura 23. Recipiente metálico acoplado a uma balança hidrostática.

Fonte: Próprio autor.

A massa de fibras e de resina (g) nos compósitos foi calculado levando em consideração a geometria das amostras, gramatura de reforço presente e número de camadas dispostas, conforme equação 19 e 20.

$$M_R = W.L.F.N \quad (19)$$

$$M_M = a - W_F \quad (20)$$

Sendo, M_R é a massa de fibras (g), M_M a massa de resina (g), L é o comprimento da amostra (cm), W a largura da amostra (cm), F a gramatura do

tecido ou da manta (g/cm^2), N o número de camadas de reforço e “a” massa da amostra (g).

A fração volumétrica de fibras e de resina nos compósitos são determinados através das equações 21 e 22 em termos percentuais, com base nas equações 21 e 22.

$$V_R = \frac{M_R \cdot \rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{Reforço}} \cdot a} \cdot 100' \quad (21)$$

$$V_M = \frac{M_M \cdot \rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{Matriz}} \cdot a} \cdot 100' \quad (22)$$

Sendo, V_R é a fração volumétrica de reforço (%), V_M é a fração volumétrica de matriz (%) e ρ_{exp} a densidade experimental do compósito.

Por fim o volume percentual de vazios (P_V) foi estabelecida pela relação entre a fração volumétrica de fibras e a fração volumétrica de resina nos compósitos, conforme equação abaixo:

$$P_V = 100 - (V_R + V_M) \quad (23)$$

3.2.8 Tração dos compósitos

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados com base na ASTM D3039 utilizando-se a máquina universal de ensaio EMIC DL – 30000 (Figura 24), com 300 kN de capacidade máxima de carga e velocidade de teste limitada em 2 mm/min.

As dimensões dos compósitos foram (250x25x3) mm^3 , conforme estabelece a ASTM D3039. Inicialmente, vinte e quatro corpos de prova foram confeccionados e ensaiados, sendo 12 amostras para o estado seco (manta e tecido unidirecional) e 12 amostras para obtenção das propriedades mecânicas pós tratamento das fibras. Em etapas posteriores, foram realizados novos ensaios nos compósitos para determinação da resistência mecânica após tratamento com líquidos iônicos (LI) quando imersos em banho finito à 60 °C até o limite máximo de saturação.

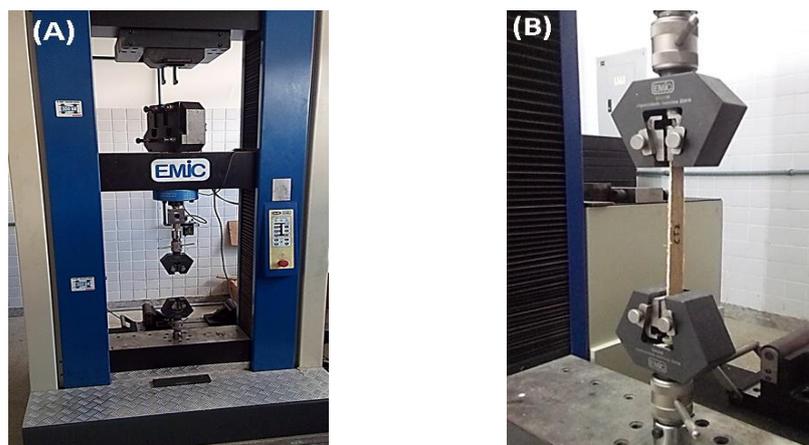


Figura 24. (a) Máquina de ensaio. (b) Fixação dos corpos de prova.

Fonte: Próprio autor.

3.2.9 Ensaio do amortecimento

O ensaio de amortecimento foi realizado através de um conjunto de componentes e sistemas de aquisição de dados (software) da linha *Sonelastic* (ATCP Engenharia Física). O programa computacional utiliza um algoritmo para processamento e aquisição de dados a partir da captação da frequência natural de vibração dos materiais pela técnica de excitação por impulso.

Com a utilização de um captador acústico e um excitador manual leve é possível aplicar uma excitação ao material, de modo a captar a frequência amortecida, além do decaimento da amplitude ao longo do tempo. A Norma de referência utilizada para o ensaio foi a ASTM E 756-04 para condição engastada dos materiais em uma das extremidades, conforme a Figura 25.

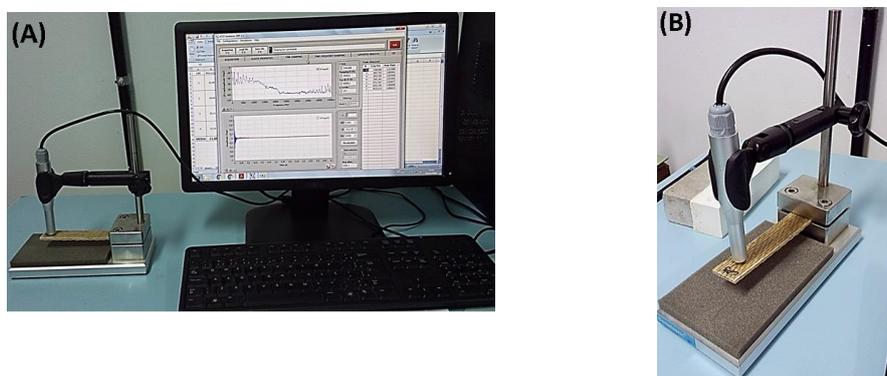


Figura 25. (a) Sistema de aquisição de dados via Sonelastic Software. (b) Suporte tipo engaste.

Fonte: Próprio autor.

As configurações de ensaio do software foram padronizadas para uma frequência de captação variando entre 0,5 a 20 kHz, tempo de duração do sinal de 0,683 s, e, ajustado para materiais de moderado a alto amortecimento. Foram confeccionadas 14 compósitos de manta com dimensões (150x25x3,5) mm³.

- ✓ Duas amostras de compósitos foram realizados na condição seca (monitoramento e estabilização de massa em estufa à 60 °C);
- ✓ Duas amostras de compósito para cada condição de imersão (30 °C, 60 °C e 90 °C); para avaliar a influência do amortecimento em pequenos intervalos de monitoramento;
- ✓ Duas amostras de compósitos para a condição pós tratamento das fibras de sisal;
- ✓ Duas amostras de compósitos pós tratamento saturados em banho finito à 60 °C.

Para cada corpo de prova foram realizadas 10 medições e obtida uma média dos valores e os desvios padrões, respectivamente.

3.2.10 Ensaio de sorção de água

O ensaio foi conduzido em referência à ASTM D 570 com geometria das amostras de (25x76x3) mm³ em condição totalmente imersa em água destilada. A taxa de sorção de água nos compósitos é calculada em função da raiz quadrada do tempo para determinar o limite máximo ou equilíbrio de saturação dos materiais compósitos.

O planejamento nos ensaios de sorção de água foi estabelecido considerando três tipos de preparação/tratamento dos materiais. Em um primeiro momento foram produzidos materiais compósitos deixando as bordas livre, ou seja, sem a selagem e desconsiderando o efeito da borda na sorção de água. Na segunda condição levou-se em consideração a interferência na borda e para isso foi utilizado uma resina epóxi como agente selador. Na terceira condição, estudou-se o comportamento cinético dos materiais após tratamento com o uso de líquidos iônicos.

Os corpos de prova de tecido unidirecional e manta foram previamente submetidos à estufa a 60 °C e monitorados a perda de massa de água até a

estabilidade ou remoção de água livre, obtendo-se assim a massa inicial de ensaio (M_s). As amostras eram então submetidas às condições ambientais pré-estabelecidas (30 °C, 60 °C e 90 °C).

Para todas as condições de ensaios no banho finito, os intervalos de tempo para monitoramento foram aproximadamente 2 em 2 h. Esse intervalo foi determinado a partir de ensaios preliminares da velocidade de sorção de água dos materiais.

Vale ressaltar ainda que na literatura não há uma regra bem definida para o tempo e intervalo de monitoramento e análise, conforme pode ser observado e identificado na Tabela 8, em que cada autor estabelece um critério mais adequado de configuração de ensaio, o que pode variar conforme o tipo de polímero utilizado, temperatura de condicionamento e/ou material de reforço.

Tabela 8. Intervalos de monitoramento da sorção de água em compósitos imersos em banho infinito.

Autores	Compósitos	Frequência de monitoramento
Osman <i>et al.</i> (2011)	Fibras de kenaf e matriz poliéster	Não descreve um critério de intervalo. Considera-se até o período de saturação.
Dhakal <i>et al.</i> (2007)	Fibras de cânhamo e matriz poliéster	Para 25 °C: 24, 48,98, 196,392 até 888 horas. Para 100 °C: Sem um critério de intervalo.
Athijayamani <i>et al.</i> (2009)	Roselle/sisal e matriz poliéster	Não descreve um critério de intervalo. Considera-se até o período de saturação.

Fonte: Próprio autor.

Foram realizadas 5 medições ao dia com pausa entre um dia e o outro. Os corpos de prova eram retirados do banho finito e secados a superfície com papel toalha e imediatamente pesados em uma balança de precisão de 0,0001 g. O ensaio era interrompido quando o teor de sorção de água (M_w/M_s) fosse menor que 1% e apresentassem uma estabilização no ganho de massa. Os cálculos foram realizados com base na Equação 24.

$$M(\%) = \left(\frac{M_w - M_s}{M_s} \right) \times 100 \quad (24)$$

Sendo, $M(\%)$ o percentual de massa sorvida, M_w a massa de água sorvida no intervalo de tempo (t) e M_s a massa seca.

Inicialmente considerou-se o comportamento difusivo dos materiais compósitos como fickiano, tomando como base uma placa plana de espessura (h) com distribuição uniforme dos átomos no interior do sólido e concentração igual na superfície, conforme expressa na Equação 25.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{h^2} \right) \quad (25)$$

Sendo, h é a espessura média do corpo de prova, M_m é o teor de água sorvida de equilíbrio, D é o coeficiente difusivo e M_t é a sorção de água no tempo (t).

Os gráficos de cinética de sorção foram realizados com base em Shen e Springer (1976). Os autores propuseram a partir da Equação 25, a divisão do comportamento cinético de difusão de água em duas fases distintas, sendo a primeira parte com $M_t/M_\infty \leq 0,6$ considerado o trecho linear (Equação 26).

$$\frac{M_t}{M_m} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (26)$$

A segunda fase da curva estabelece uma equação exponencial tendendo ao equilíbrio na saturação dos compósitos, sendo possível através da relação $M_t/M_\infty \geq 0,6$ (Equação 27).

$$M_t = M_\infty \left\{ 1 - \exp \left[-7.3 \left(\frac{D \cdot t}{h^2} \right)^{0.75} \right] \right\} \quad (27)$$

De modo a comparar com a teoria de Fick e obter outra correlação de ajuste sigmoidal para os dados experimentais, o modelo baseado na equação de Boltzmann pode ser utilizado para prever fenômenos da transferência de massa, conforme pode ser observada na Equação 28.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/d_x}} + A_2 \quad (28)$$

Sendo, A_1 considerado o valor inicial de y ($-\infty$), A_2 como o valor final de y ($+\infty$) associado à sorção de equilíbrio, x_0 o ponto de inflexão central e d_x é a variação do tempo.

Como meio de se avaliar o comportamento da cinética de difusão e a interação da água dos materiais compósitos foi utilizada a Equação 29, que é uma representação logarítmica e permite a identificação das variáveis k e n através do método de regressão linear.

$$\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \log(k) + n \cdot \log(t) \quad (29)$$

Sendo, (k) a magnitude da interação da água com o material e (n) o comportamento da cinética de difusão.

Por fim, os compósitos de manta e tecido foram congelados com nitrogênio líquido e cortados na seção transversal, expondo a região interna para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e visualização da microestrutura, principalmente a região da interface (fibra/matriz).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos constituintes

4.1.1 Massa específica dos fios de sisal

Os ensaios de massa de específica foram realizados por meio da picnometria à gás hélio dos fios de sisal antes e após tratamento com líquidos iônicos. Os resultados obtidos e o erro padrão de cada amostra encontram-se na Tabela 9 e Figura 26:

Tabela 9. Caracterização da massa específica das fibras.

Material / Condição	Massa específica (g/cm ³)	Desv. Padrão
Fios de sisal (<i>in natura</i>)	1,3691	0,0096
5% - 30 °C	1,4099	0,0018
5% - 80 °C	1,3606	0,0128
40% -55 °C	1,3959	0,0128
75% - 30 °C	1,3701	0,0015
75% - 80 °C	1,3662	0,0072

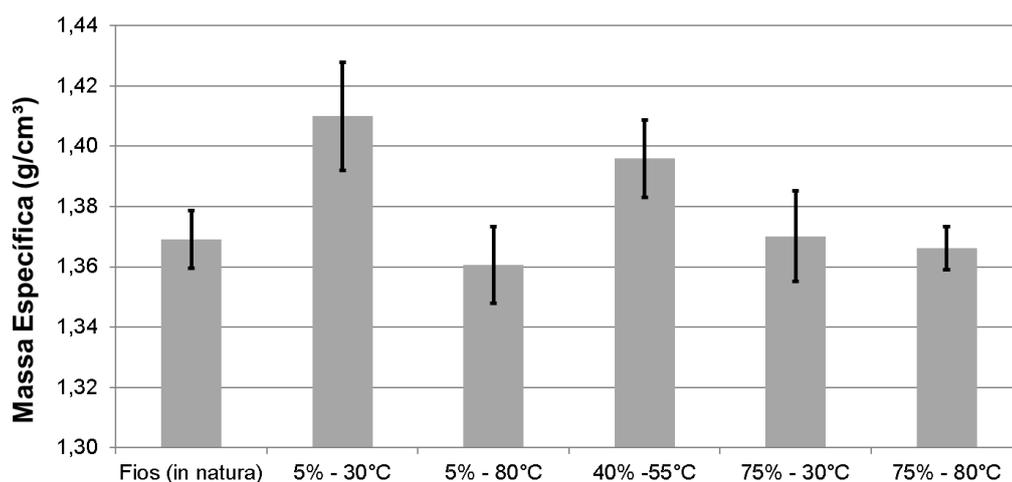


Figura 26. Massa específica dos fios de sisal antes e após tratamento.

É possível notar diferenças significativas nos valores da massa específica entre as amostras ensaiadas quando comparadas a condição *in natura*, principalmente na condição de 5 % a 30 °C. Na condição intermediária (40 % e 55 °C) houve também aumento da massa específica, porém menos significativa do que a condição mais branda inicial. Após os tratamentos mais severos (75 % a 30 °C e 75 % a 80 °C), pouca ou quase nenhuma alteração foi evidenciada. O que se observa é um melhor resultado para a condição 5% e 30 °C, o que pode ter modificado a estrutura química e a parede celular das fibras, lixiviando parte dos componentes, tornando a fibra mais densa e compacta.

4.1.2 Ensaio de termogravimetria

Os ensaios de termogravimetria podem ser observados na Figura 27 com a taxa de degradação da massa das fibras de sisal e resina através da superposição dos gráficos de TG (curvas superiores) e a DTG (curvas inferiores), respectivamente.

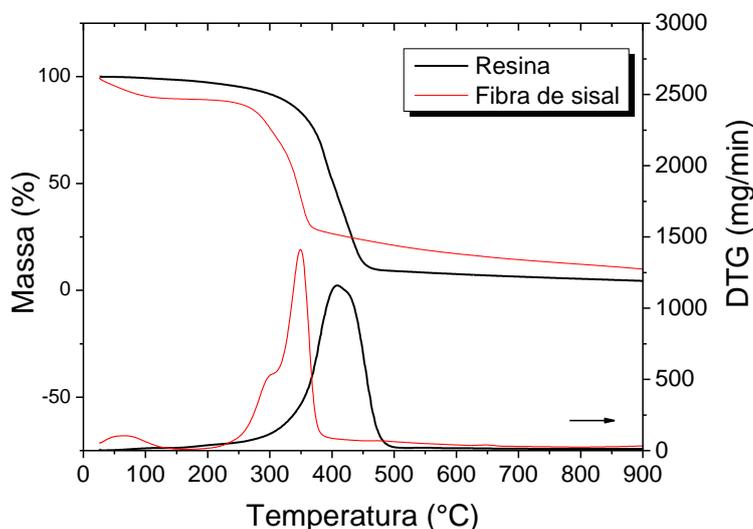


Figura 27. Ensaio TG/DTG da fibra de sisal e da resina.

É possível observar diferentes estágios de degradação entre a fibra de sisal e a resina poliéster. As fibras de sisal apresentam três eventos principais e característicos durante a decomposição ou perda de massa. O primeiro pico compreende o intervalo de temperatura entre 30 °C e 100 °C representado pela vaporização ou remoção de água livre (NAIR *et al.*, 2001).

Um segundo pico observado na faixa de temperatura entre 250 °C a 380 °C associado a degradação da hemicelulose com 10 % de perda de massa. Outro pico entre 300 °C e 350 °C com quase 50 % de perda de massa, representado pela decomposição da celulose. Acima da temperatura de 400 °C nenhum pico significativo é evidenciado. Entretanto Martin *et al.* (2009) explicam que entre 420 °C e 520 °C existe apenas 5 % de perda de massa e acima dessa temperatura todo remanescente de 20 % corresponde a condensação dos componentes de lignina e da aromatização em atmosfera de nitrogênio, somado à presença de cinzas na própria fibra.

A início da degradação do poliéster ocorre entre 300 °C e 500 °C. Alguns autores explicam que à 375 °C o poliéster começa a perder cerca de 5 % da sua massa, e, com o aumento gradativo da temperatura para 449 °C, uma parcela ainda maior da massa é degradada (ABU-JDAYIL *et al.* 2016). Entretanto, Caldas (2014) explica que até 450 °C o poliéster perde 88% da massa e a partir de 475 °C, até 575 °C, o nível de degradação torna-se mais lento (7 % da massa), o que apresentou maior consistência com os resultados observados.

4.1.3 Fração de fibras, resina e teor de vazios

A Tabela 10 apresenta o cálculo teórico de fração de resina e de reforço, densidade experimental, além do volume de vazios obtidos tanto para os compósitos de tecido quanto de manta.

Tabela 10. Caracterização dos compósitos.

Material Compósito	Volume		Densidade	
	Reforço (%)	Resina (%)	Experimental (g/cm ³)	Volume de Vazios (%)
CT	68,01 ± 3,31	28,15 ± 3,52	1,23 ± 0,01	3,83 ± 0,94
CM	58,27 ± 2,02	39,46 ± 2,71	1,22 ± 0,00	2,26 ± 1,16

Os resultados mostram uma parcela significativa de fração volumétrica de resina para o compósito de manta (CM) comparado ao compósito de tecido (CT). O maior volume de resina dos CM pode ter relação com diversos fatores,

dentre eles um menor empacotamento sob prensagem e contato fibra-fibra, como também no arranjo e distribuição aleatória das fibras.

Os laminados (CT), devido à estrutura torcional dos fios é passível de uma incompleta molhabilidade pela resina. Além disso, os espaços entre as fibras torcidas também podem apresentar vazios e dificultar o acesso às resinas. No entanto, a imagem de MEV da seção transversal dos CT na Figura 28 mostra que a resina adentrou nas regiões entre os fios torcidos de sisal, o que justifica a eficiência do método de compressão à quente na molhabilidade das fibras, sobretudo aproximando os valores de volume de vazios entre os CT e CM.

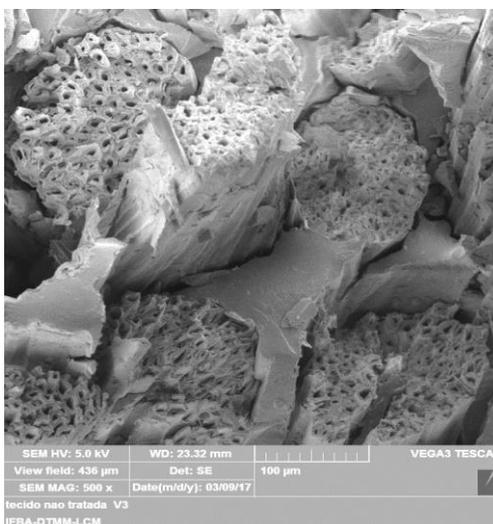


Figura 28. Imagem da MEV da seção transversal do CT.

Fonte: Próprio autor.

O percentual de vazios obtido de 3,83 % para os compósitos de tecido são coerentes com os resultados obtidos por MA *et al.* (2014) de 3,21 % para um nível de torção dos fios de sisal de 150 voltas por metro. Os mesmos autores reforçam que o aumento do nível de torção dos fios conduz a uma baixa impregnação com a matriz, redução da permeabilidade e aumento da quantidade de vazios.

Caldas (2014) explica ainda que o aumento da torção dos fios de sisal dificulta o acesso da resina e implica em uma fraca adesão interfacial com a matriz, afetando principalmente a resistência mecânica, devido à diferença do ângulo das fibras com o eixo dos fios.

4.1.4 Ensaio de tração da resina poliéster

Os ensaios de tração para a resina poliéster constituem uma etapa preliminar de conhecimento das propriedades mecânicas dos constituintes que compõem o material compósito. A partir dos resultados, é possível comparar com as informações fornecidas pelo fabricante da resina em destaque.

A Figura 29 representa o ensaio de tração da resina poliéster com a tensão (MPa) no eixo das ordenadas e a deformação (mm/mm) no eixo das abscissas. O cálculo do módulo de elasticidade foi realizado entre os intervalos de 20 a 80 % da resistência à tração.

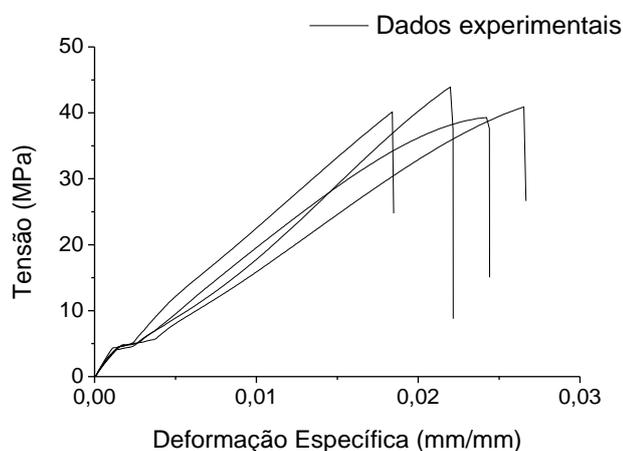


Figura 29. Ensaio de tração da resina poliéster.

Durante aplicação da carga é possível subdividir o comportamento da resina poliéster em duas fases distintas. O primeiro trecho correspondente à acomodação do sistema de fixação da prensa até aproximadamente 5 MPa. Entre o primeiro e o segundo trecho, há um evento transitório e um posterior aumento de carga progressiva até a ruptura frágil do material. Esse tipo de ruptura é típico e ocorre em polímeros termofixo abaixo da temperatura de transição vítrea.

Os resultados do tratamento dos dados para o ensaio de tração da resina poliéster podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11. Resultado do ensaio de tração da resina poliéster.

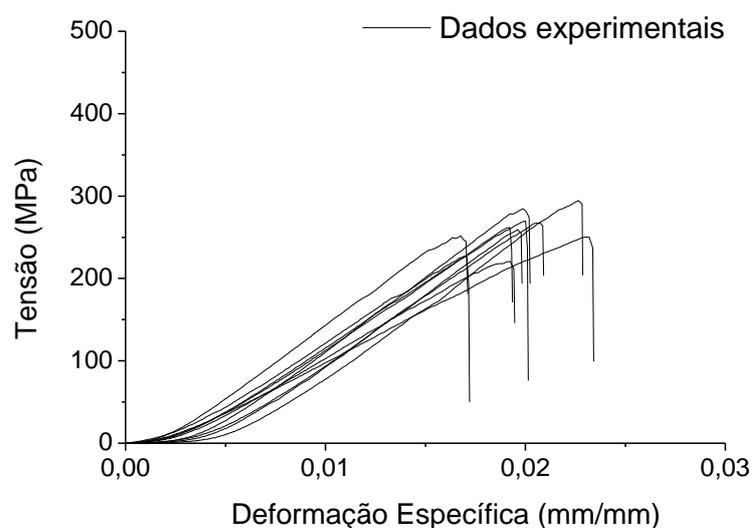
	Força Máxima (kN)	Tensão de Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
Média	1,8	40,32	1950,64
Desvio Padrão	0,037	2,85	147,29
Coef. Variação (%)	2,05	7,06	7,50

Os valores de resistência à tração de 40,32 MPa e módulo de elasticidade de 1950,64 GPa estiveram coerentes e próximos ao obtido por Caldas (2014) com a mesma resina poliéster.

4.1.5 Ensaio de tração do fio de sisal

O estudo da resistência mecânica dos fios de sisal foi realizado com 11 amostras combinando oito tipos de condições de ensaio, sendo a primeira no estado natural dos fios (*in natura*), e as subsequentes após efeito do tratamento com líquidos iônicos (LI).

Foi aplicado a análise de variância (ANOVA) e o teste “t” como métodos estatísticos de comparação das médias. A Figura 30 apresenta o gráfico do ensaio de tração realizado com os fios de sisal nas condições normais sem tratamento (*in natura*).

**Figura 30.** Gráfico do ensaio de tração para o fio de sisal *in natura*.

A partir do gráfico acima é possível observar um modo de ruptura frágil em todas as amostras avaliadas. A ruptura dos fios de sisal dar-se pelo escorregamento e atrito entre as fibras isoladas, rompendo sucessivamente das fibras menos resistentes para mais resistentes. O módulo de elasticidade foi também caracterizado entre os trechos 20 e 80 % da resistência à tração, estabelecido para efeito prático e de projeto. A Tabela 12 representa os resultados das propriedades mecânicas obtidos nos ensaios experimentais.

Tabela 12. Resultados do ensaio de tração do fio de sisal *in natura*.

N=11	Área (mm²)	Força Máxima (N)	Tensão de Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Média	1,11	341,58	305,34	15,88
Desvio Padrão	0,17	58,91	52,63	1,58
Coef. Variação (%)	15,31	17,24	17,24	9,9

Levando-se em consideração o desvio padrão, os valores de tensão máxima obtido de 305,34 MPa encontram-se dentro do intervalo obtido por Caldas (2014) com 361,8 MPa. Por outro lado, o valor de tensão encontrado experimentalmente foi maior do que MA *et al.* (2014) que obtiveram entre 56,78 e 212,20 MPa, considerando diferentes níveis de torção dos fios.

O módulo de elasticidade encontrado de 15,88 GPa está dentro da faixa obtido por MA *et al.* (2014) com 9,85 a 24,82 GPa e próximo ao obtido por Caldas (2014) com 13,1 GPa.

A Figura 31 (a-e) apresenta o ensaio de tração realizado nos fios de sisal após diferentes condições de tratamento com uso de líquidos iônicos.

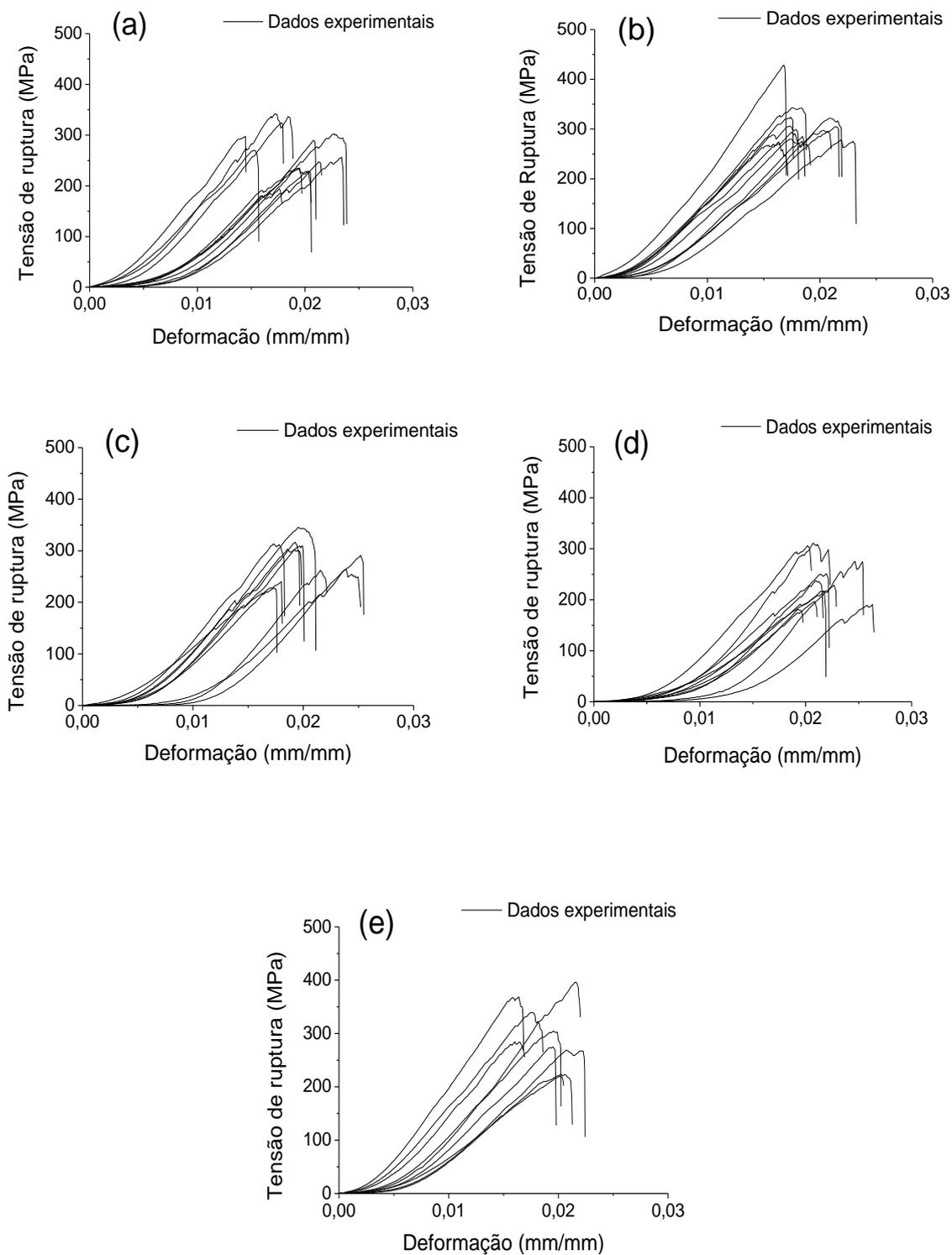


Figura 31. Ensaio de tração dos fios pós tratamento. (a) 5% - 30 °C, (b) 5% - 80 °C, (c) 75% - 30 °C, (d) 75% - 80 °C, (e) 40% - 55 °C.

Para diferentes combinações de concentração e temperatura foi identificado que ambos os gráficos apresentaram um deslizamento inicial até o início carregamento propriamente dito. A sorção de água causou uma distorção dos fios de sisal pós tratamento, e, conseqüentemente com aplicação progressiva da carga houve uma retorção dos fios às condições iniciais dos mesmos, aumentando a resistência. Uma maior inclinação da curva foi observado em todas as amostras tratadas, o que pode explicar uma melhoria na rigidez dos fios de sisal pós tratamento.

Nas Figuras 32 e 33 tem-se os resultados obtidos tanto da tensão de ruptura, quanto do módulo de elasticidade dos fios de sisal, além dos desvios padrões médios de cada grupo amostral.

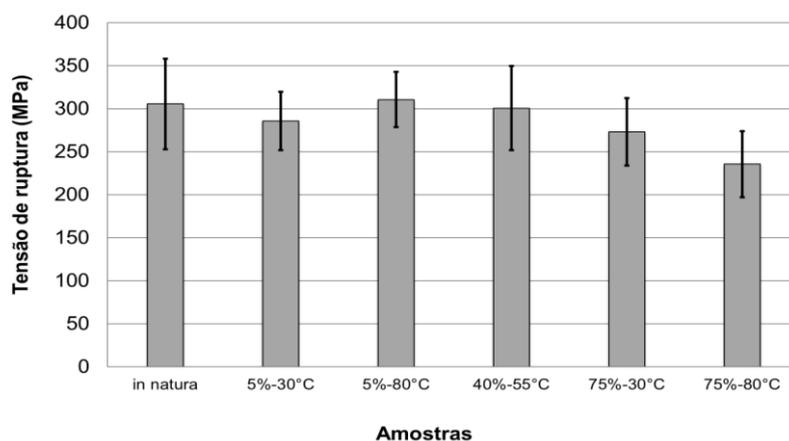


Figura 32. Resultado da tensão de ruptura dos fios de sisal *in natura* e após tratamento.

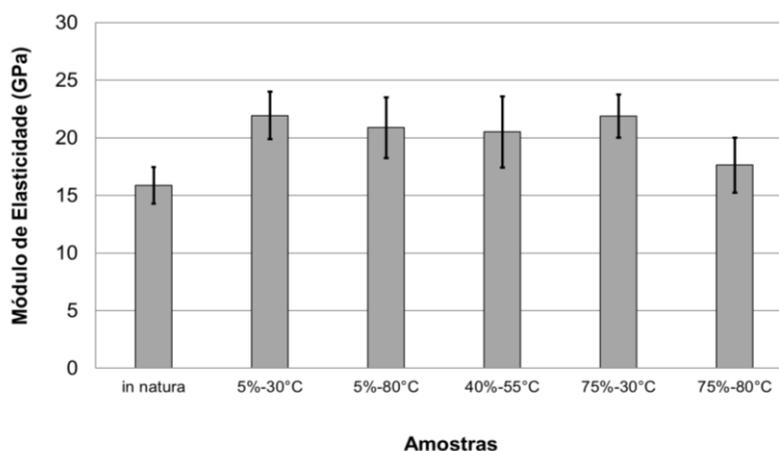


Figura 33. Resultado do módulo de elasticidade dos fios de sisal *in natura* e após tratamento.

Os tratamentos demonstraram uma grande variabilidade na resposta da tensão de ruptura dos fios de sisal, principalmente para a condição central (40% - 55 °C). A condição mais severa (75%-80 °C), apresentou maior queda no valor da tensão comparado às outras condições, o que pode sugerir maior fragilização pós tratamento das fibras. O módulo de elasticidade indicou um aumento significativo para todas as condições tratadas.

A Tabela 13 apresenta o resultado do teste t na comparação de médias e a avaliação das variáveis (módulo de elasticidade e tensão de ruptura) nos fios tratados em relação aos fios *in natura*.

Tabela 13. Teste t para o módulo de elasticidade e resistência à tração dos fios de sisal.

Variáveis	Médias		Teste "t"	Prob. (bi-caudal)
	<i>in natura</i>	5% e 30 °C		
Resistência (MPa)	305,3 ± 52,6	285,75 ± 33,98	0,77	0,45
Mód. Elasticidade (GPa)	15,88 ± 1,58	21,59 ± 2,07	-6,18	0,00
	Médias		Teste "t"	Prob. (bi-caudal)
	<i>in natura</i>	5% e 80 °C		
Resistência (MPa)	305,3 ± 52,6	310,54 ± 32,19	-0,19	0,84
Mód. Elasticidade (GPa)	15,88 ± 1,58	20,87 ± 2,63	-4,32	0,00
	Médias		Teste "t"	Prob. (bi-caudal)
	<i>in natura</i>	40% e 55 °C		
Resistência (MPa)	305,3 ± 52,6	300,54 ± 48,82	0,20	0,83
Mód. Elasticidade (GPa)	15,88 ± 1,58	20,51 ± 3,10	-5,53	0,00
	Médias		Teste "t"	Prob. (bi-caudal)
	<i>in natura</i>	75% e 30 °C		
Resistência (MPa)	305,3 ± 52,6	272,75 ± 39,26	1,20	0,24
Mód. Elasticidade (GPa)	15,88 ± 1,58	21,88 ± 1,88	-5,91	0,00
	Médias		Teste "t"	Prob. (bi-caudal)
	<i>in natura</i>	75% e 80 °C		
Resistência (MPa)	305,3 ± 52,6	235,51 ± 38,32	2,64	0,01
Mód. Elasticidade (GPa)	15,88 ± 1,58	17,62 ± 2,39	-1,40	0,18

$p \geq 0,05$ – Não significativo

Considerando-se um intervalo de confiança de 95% probabilidade, é possível observar na tabela acima que em todas as situações exceto na condição (75%-80 °C), comparando a resistência mecânica das amostras tratadas com as amostras *in natura*, o valor de p não é significativo ($p \geq 0,05$ - aceita-se o H_0), ou

seja, são estatisticamente iguais. Para o módulo de elasticidade, exceto a condição mais severa (75%-80 °C), todas as outras condições de tratamento foram significativas ($p \leq 0,05$ - rejeita-se o H_0), ou seja, são estatisticamente diferentes e obtiveram valores superiores às condições iniciais, inidica uma maior rigidez dos materiais pós tratamento.

Um gráfico de curva de nível (Figura 34) foi elaborado para visualizar as condições ótimas de tratamento em termos de concentração e temperatura, para o incremento da rigidez dos fios (módulo de elasticidade).

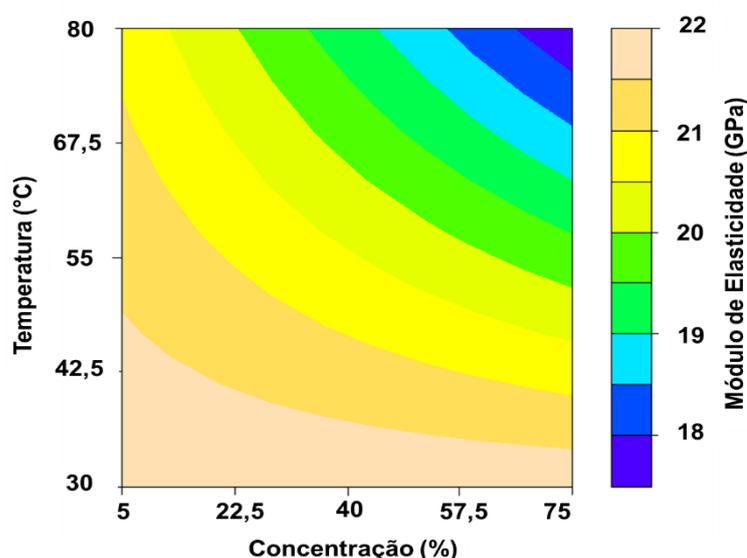


Figura 34. Curva de nível para o módulo de elasticidade.

As condições ótimas do ensaio, levando em consideração os maiores valores de módulo de elasticidade foram para uma menor concentração de LI (5%) e menor temperatura de tratamento (30 °C).

Os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostram modificações pós-tratamento com LI na morfologia de superfície das fibras. As imagens capturadas representam a seção longitudinal das fibras, conforme pode ser observadas na Figura 35 (a-f).

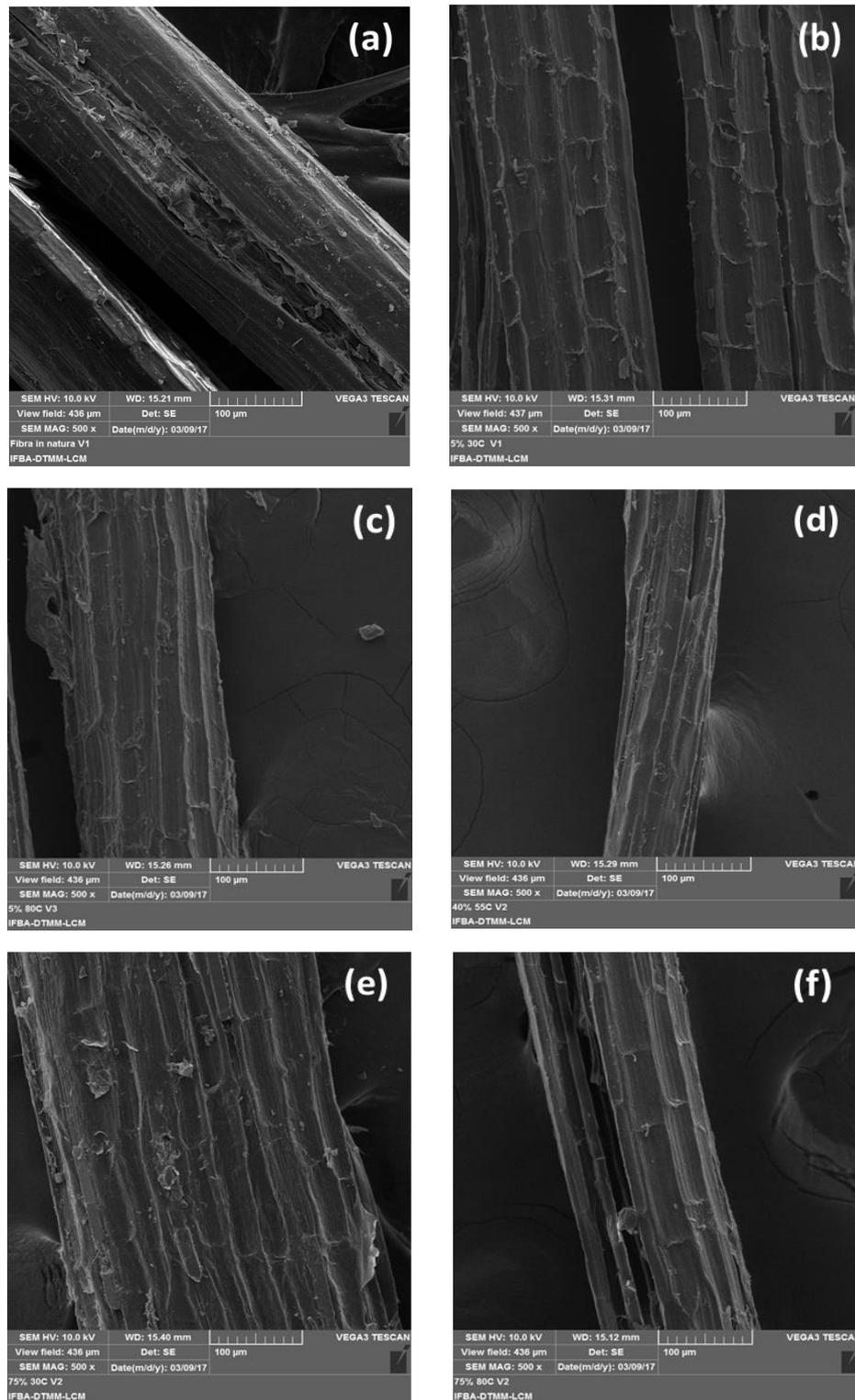


Figura 35. MEV em aplicação de 500x das fibras de sisal *in natura* e pós tratamento. (a) fibra *in natura*. (b) 5% 30 °C, (c) 5% 80 °C, (d) 40% 55 °C, (e) 75% 30 °C, (f) 75% 80 °C.

A partir da imagem de Microscopia das fibras *in natura* (Figura 35a) observa-se a presença de uma camada externa e superfície às fibras, associado principalmente às ceras e outros resíduos. Após o tratamento com LI houve uma esfoliação da superfície das fibras, preservando parte da estrutura e deixando mais evidente as marcas transversais, denominadas células de parênquimas (SILVA *et al.*, 2010).

Com exceção da condição 5%-30 °C, observou-se que a variável temperatura em relação a concentração de tratamento teve maior interferência nas fibras. Na temperatura de 80 °C, por exemplo, notou-se a redução na seção das fibras e um aspecto mais liso de superfície, o que sugere a remoção de parte dos componentes químicos como a lignina e a hemicelulose, responsáveis pela rigidez e hidrofobicidade das fibras. Isso pode justificar a queda expressiva nos resultados do módulo de elasticidade anteriormente citado.

Desta forma, adotou-se a condição 5%-30 °C como condição de trabalho, devido ao alto valor de módulo obtido, além da menor quantidade de reagente e temperatura no processamento, o que reforça ainda mais a perspectiva socioambiental e tecnológica da pesquisa.

4.2 Sorção de água nos compósitos

A Figura 36 (a,b) apresenta os resultados experimentais gravimétricos dos ensaios de sorção de água para os compósitos CT e CM. Os gráficos são representados pelo percentual de água sorvida $M(\%)$ em função da raiz quadrada do tempo em segundos ($s^{1/2}$) nos ambientes higrotérmicos de 30 °C, 60 °C e 90 °C.

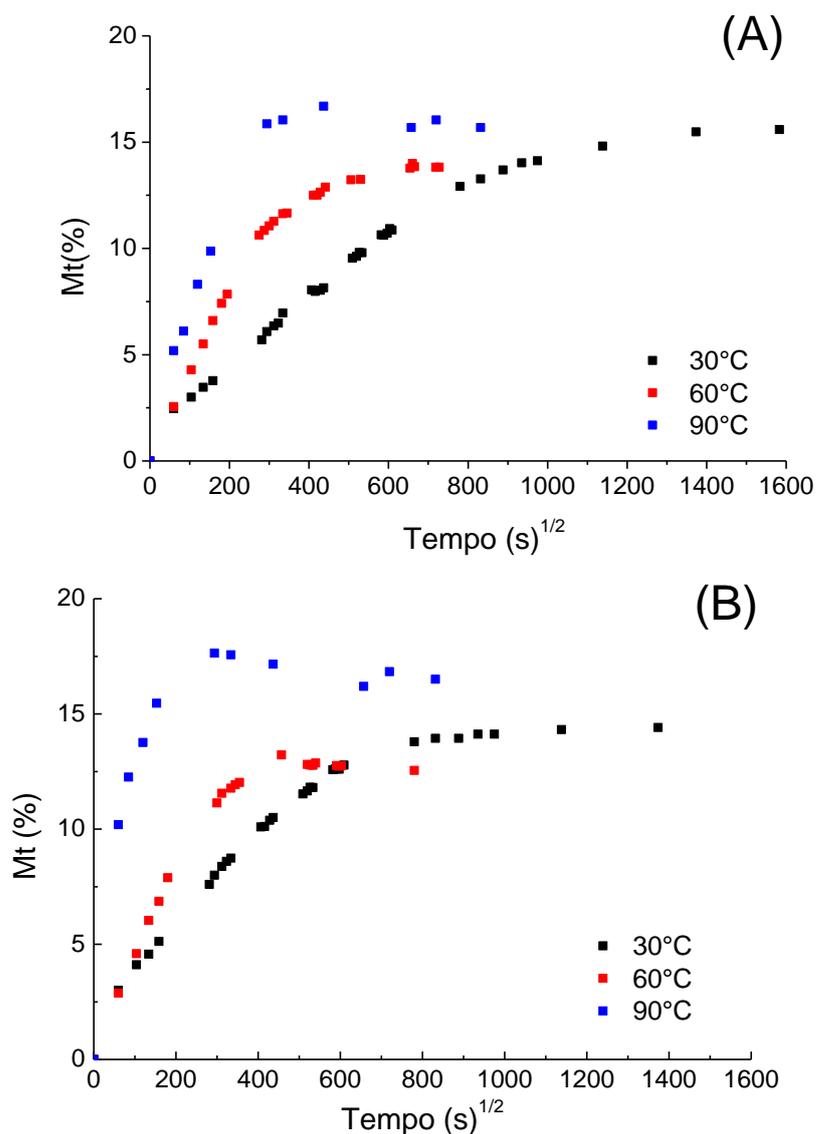


Figura 36. (a) Sorção de água do CT. (b) Sorção de água do CM.

Através dos gráficos é possível notar que ambos os compósitos CM e CT sorveram entre 12% a quase 17% de água em relação à massa seca inicial.

Os valores obtidos tem consistência com trabalhos envolvendo compósitos de sisal-poliéster para diferentes frações mássicas (30 a 40%) em que a sorção de água variava entre 10 a 14% (MISHRA *et al.*, 2003; SREEKUMAR *et al.*, 2009).

No entanto, uma série de fatores corroboram para que haja uma maior ou menor sorção de água nesses materiais, como a fração de fibras, orientação do reforço, natureza das fibras, área de exposição, temperatura de tratamento, difusividade, proteção das fibras, entre outros aspectos (COSTA *et al.*, 2005).

Altas taxas de sorção de água dos compósitos CT e CM são explicados principalmente pelo aspecto hidrofílico das fibras de sisal através da presença de OH⁻ livres da hemicelulose e outros componentes hidrofílicos, além de poros tubulares (lúmens) que viabilizam a adsorção capilar, conforme pode ser visto na imagem obtida por meio do MEV da seção transversal da fibra de sisal (Figura 37).

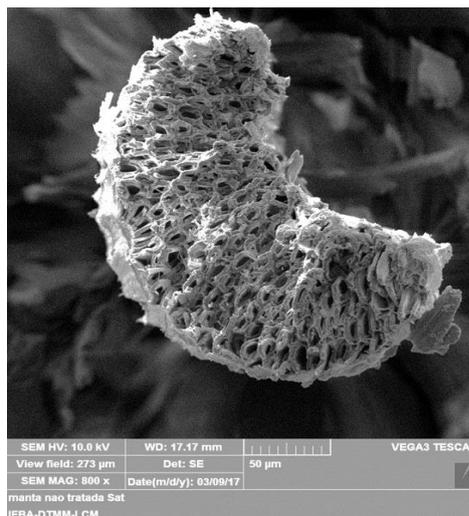


Figura 37. Imagem da seção transversal da fibra de sisal.

Fonte: Próprio autor.

Outro aspecto envolve a alteração dimensional das fibras que induzem microfissuras na matriz, aumentando o número de sítios ativos para novos mecanismos de transporte de massa, como a capilaridade (GIL-CASTELL *et al.*, 2014). No banho finito à 90 °C é possível observar maior inclinação da curva nos estágios iniciais e uma leve tendência à perda de massa de ambos os compósitos CM e CT ao longo do tempo de imersão. Essa perda de massa foi constatada pela modificação da coloração da água ao fim do ensaio, conforme pode ser visto na Figura 38.

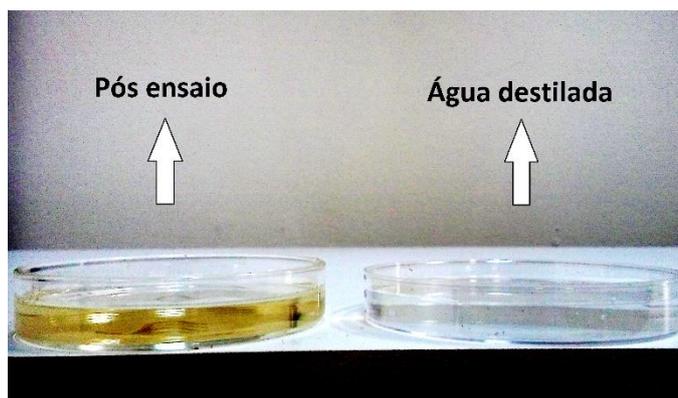


Figura 38. Alteração da coloração da água pós ensaio à 90 °C.

Fonte: Próprio autor.

Mesmo comportamento tem sido suportado em outros trabalhos para compósitos com fibras naturais imersos em banho finito à 80 °C e 90 °C e explicados através de reações físico-químicas e alterações dimensionais da matriz e das fibras em presença da água, acarretando em dissolução de componentes lignocelulósicos, além do despreendimento de fragmentos da matriz (PANTHAPULAKKAL e SAIN, 2007, CHOW *et al.*, 2007).

A Tabela 14 apresenta os resultados dos compósitos imersos em banho finito à 30 °C, 60 °C e 90 °C em termos de coeficiente de difusão e sorção de água.

Tabela 14. Resultados do ensaio de sorção de água do CM e CT imersos em banho infinito à 30 °C, 60 °C e 90 °C.

Material Compósito	Temperatura (°C)	Sorção de equilíbrio (%)	Coeficiente de difusividade (mm ² .s ⁻¹)
CT	30 ± 2	14,44 ± 0,48	2,91 x 10 ⁻⁶ ± 2,84 x 10 ⁻⁷
	60 ± 2	13,67 ± 0,08	1,39 x 10 ⁻⁵ ± 4,17 x 10 ⁻⁷
	90 ± 2	16,15 ± 0,30	3,11 x 10 ⁻⁵ ± 3,11 x 10 ⁻⁶
CM	30 ± 2	13,83 ± 0,29	6,01 x 10 ⁻⁶ ± 5,19 x 10 ⁻⁷
	60 ± 2	12,85 ± 0,08	1,91 x 10 ⁻⁵ ± 7,16 x 10 ⁻⁷
	90 ± 2	16,79 ± 0,28	1,27 x 10 ⁻⁴ ± 1,47 x 10 ⁻⁵

Como esperado, os coeficientes de difusão aumentaram com a elevação da temperatura de condicionamento. Sreekumar *et al.* (2009) afirmam que o

coeficiente de difusividade é proporcional à temperatura de condicionamento, o que corrobora com a teoria de que o mecanismo da difusão é um processo termicamente ativado.

O tempo para atingir a sorção máxima ou de saturação dos compósitos de manta CM na temperatura de condicionamento de 30 °C foi aproximadamente 524 horas de imersão, enquanto que na temperatura de 60 °C foi de 81 horas, representando uma redução de 443 horas. Na temperatura de 90 °C houve uma redução ainda mais acentuada, de apenas 24 horas para completa saturação. Uma hipótese que explicaria esse comportamento é o processo de relaxamento e rearranjo das cadeias poliméricas devido à exposição em ambientes higrotérmicos que permitem espaços adicionais para penetração das moléculas de água (JIANG *et al.*, 2012).

Os compósitos de tecido (CT) apresentaram para tempos de saturação maiores do que os CM em ambas as temperaturas avaliadas. Na condição à 30 °C foi preciso 696 horas para saturação das amostras, enquanto que à 60 °C foi de 147 horas de imersão, reduzindo o tempo em 549 horas. Na condição à 90 °C o tempo para saturar os compósitos foi de 53 horas de imersão. Panthapulakkal e Sain (2007) também obtiveram redução de 170 horas na sorção máxima aumentando-se a temperatura de condicionamento de 40 °C para 60 °C nos compósitos de polipropileno reforçados com fibras de cânhamo.

4.2.1 Efeito do tratamento com LI e selagem das bordas

As Figuras 39 e 40 a sorção de água e o coeficiente de difusão para os compósitos CM e CT após tratamento com LI em diferentes temperaturas de condicionamento.

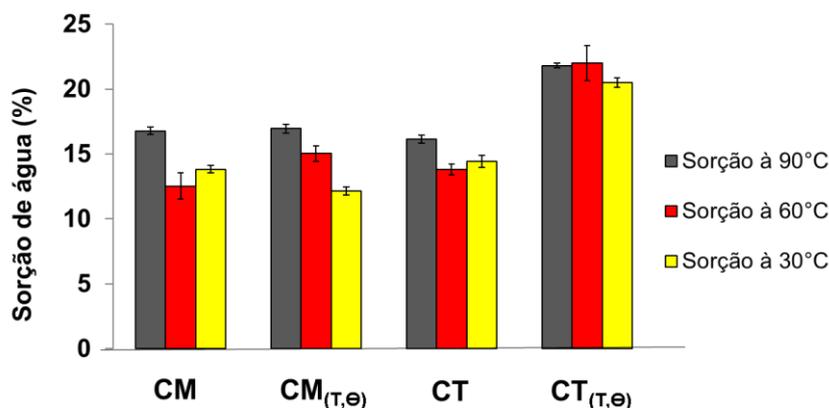


Figura 39. Sorção máxima para os compósitos CM, CT, CM_(T,Θ) e CT_(T,Θ).

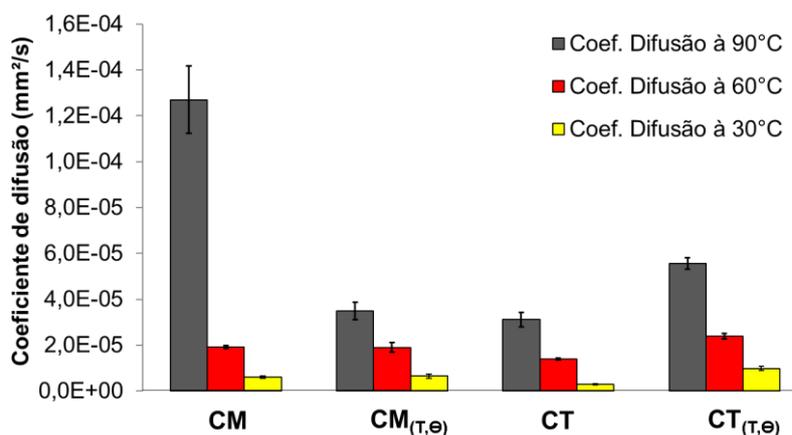


Figura 40. Coeficiente de difusão para os compósitos CM, CT, CM_(T,Θ) e CT_(T,Θ).

Com exceção da temperatura de 90 °C, observou-se oscilações na sorção máxima (%) dos compósitos nas temperaturas de 30 °C e 60 °C. Isso se deve ao fato de existir uma certa variabilidade, associada principalmente a disposição aleatória dos fios de manta e diferenças nas seções dos fios torcidos de sisal. Esse aspecto pode modificar a fração volumétrica das placas de manta e tecido, o que conduz a um menor ou maior perfil de hidrofiliçidade desses materiais. Um maior destaque para a variabilidade dos resultados dos compósitos de manta devido à distribuição e arranjo aleatório das fibras nos compósitos.

O aumento da sorção máxima e coeficiente de difusão à 90 °C é sustentado pelos danos interfaciais nos compósitos e o surgimento microfissuras

em menor tempo de imersão, causando perdas de massa e/ou novos sítios para penetração de água via capilaridade.

Comparando-se os compósitos de CT com $CT_{(T,\Theta)}$, observa-se uma discrepância nos resultados do coeficiente de difusão e sorção máxima (Tabela 14). Altas taxas de sorção para $CT_{(T,\Theta)}$ é explicado pela modificação da estrutura dos fios pós tratamento, como pode ser visto na Figura 41.



Figura 41. Compósitos de tecido tratado e não tratado.

Fonte: Próprio autor.

A distorção dos fios de sisal nos compósitos foi permanente pós lavagem, secagem e tratamento, e, influenciou na maior acessibilidade da água via capilaridade entre os fios adjacentes, assim como também entre os feixes parcialmente torcidos. MA *et al.* (2014) reforçam ainda que maiores níveis de torção dos fios de sisal configuram em menor permeabilidade dentro dos compósitos.

O efeito da selagem das bordas é apresentado graficamente nas Figuras 42 e 43, comparando-se também a sorção máxima e o coeficiente de difusão.

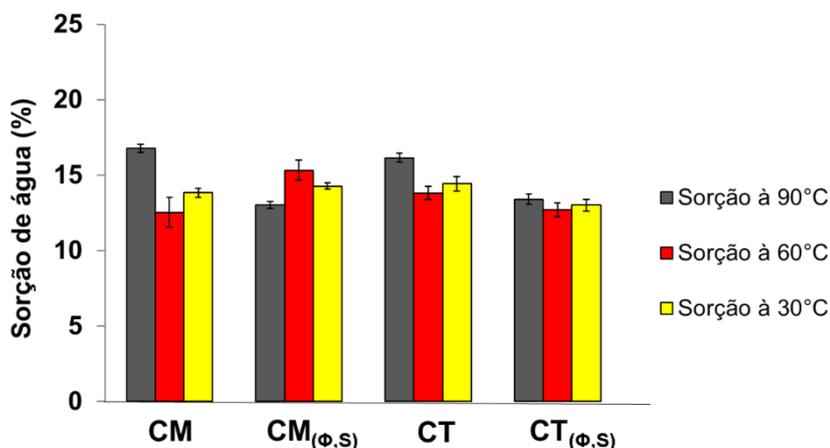


Figura 42. Sorção máxima para os compósitos CM, CT, $CM_{(\phi,S)}$ e $CT_{(\phi,S)}$.

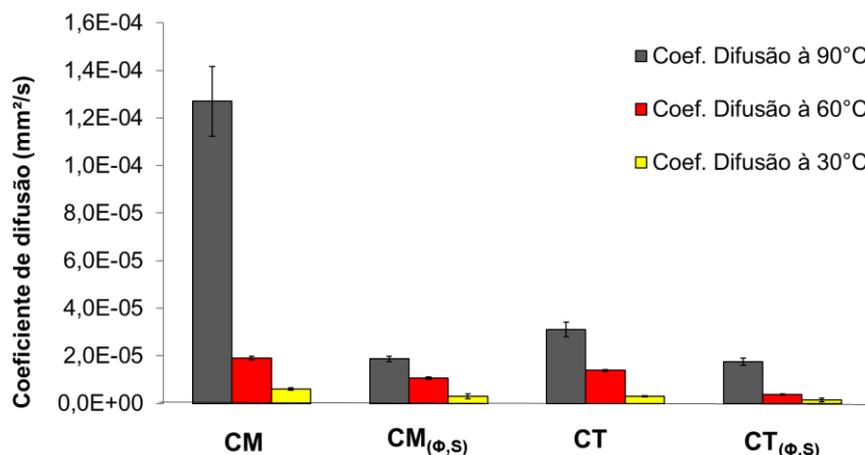


Figura 43. Coeficiente de difusão para os compósitos CM, CT, CM_(φ,S) e CT_(φ,S).

O efeito da selagem na sorção máxima nos compósitos de manta, exceto para a temperatura de 90 °C não demonstrou grandes variações, mesmo aspecto suportado anteriormente pela variabilidade das fibras. Neste caso, pode-se considerar a sorção máxima como uma variável independente da temperatura de condicionamento. Tal premissa também é suportada em outro trabalho com fibras de sisal e cânhamo. (CHOW *et al.*, 2007; PANTHAPULAKKAL e SAIN, 2007).

Nos compósitos de tecido, no entanto, o tempo necessário para saturação e a sorção máxima reduziram para todas as temperaturas avaliadas. Os compósitos de tecido apresentaram redução significativa no coeficiente de difusão, o que comprova a eficiência das selagens com epóxi na diminuição da afinidade do compósito com a água. Por exemplo, os CM_(φ,S) e CT_(φ,S) reduziram até 56% o coeficiente de difusão. Os tecidos, devido a orientação preferencial no fluxo de água na direção paralela às fibras, tiveram melhor resultado na selagem das bordas em relação a manta.

A Tabela 15 apresenta a síntese dos resultados de sorção máxima e coeficiente de difusão obtidos pela selagem e o tratamento dos compósitos.

Tabela 15. Sorção máxima e coeficiente de difusão dos compósitos (CM, CT, CM_(φ,S), CT_(φ,S), CM_(T,θ) e CT_(T,θ)).

Material/ Condição	Sorção Máxima (%)			Coeficiente de Difusão (mm ² .s ⁻¹)		
	30°C	60°C	90°C	30°C	60°C	90°C
CM	13,83 ± 0,29	12,54 ± 1	16,79 ± 0,28	6,01 x 10 ⁻⁶ ± 5,18 x 10 ⁻⁷	1,91 x 10 ⁻⁵ ± 7,16 x 10 ⁻⁷	1,27 x 10 ⁻⁴ ± 1,47 x 10 ⁻⁵
CM _(T,θ)	12,14 ± 0,32	15,03 ± 0,61	16,96 ± 0,35	6,45 x 10 ⁻⁶ ± 8,92 x 10 ⁻⁷	1,9 x 10 ⁻⁵ ± 2,02 x 10 ⁻⁶	3,49 x 10 ⁻⁵ ± 3,76 x 10 ⁻⁶
CM _(φ,S)	14,28 ± 0,2	15,33 ± 0,66	13,04 ± 0,23	2,93 x 10 ⁻⁶ ± 9,58 x 10 ⁻⁷	1,07 x 10 ⁻⁵ ± 5,57 x 10 ⁻⁷	1,87 x 10 ⁻⁵ ± 1,23 x 10 ⁻⁶
CT	14,44 ± 0,48	13,81 ± 0,44	16,15 ± 0,3	2,9 x 10 ⁻⁶ ± 2,8 x 10 ⁻⁷	1,39 x 10 ⁻⁵ ± 4,17 x 10 ⁻⁷	3,11 x 10 ⁻⁵ ± 3,11 x 10 ⁻⁶
CT _(T,θ)	20,48 ± 0,36	22 ± 1,37	21,82 ± 0,19	9,82 x 10 ⁻⁶ ± 9,04 x 10 ⁻⁷	2,39 x 10 ⁻⁵ ± 1,1 x 10 ⁻⁶	5,56 x 10 ⁻⁵ ± 2,58 x 10 ⁻⁶
CT _(φ,S)	13 ± 0,40	12,71 ± 0,45	13,40 ± 0,34	1,40 x 10 ⁻⁶ ± 8,53 x 10 ⁻⁷	3,74 x 10 ⁻⁶ ± 2,10 x 10 ⁻⁷	1,75 x 10 ⁻⁵ ± 1,53 x 10 ⁻⁶

4.2.2 Casos da difusão

A Figura 44 apresenta o modelo teórico proposto por Springer e Shen (1976) para investigação do tipo de caso da difusão para os compósitos CT e CM. O eixo da abscissa indica o logarítmico da raiz do tempo em segundos, e, a ordenada representa o logarítmico da razão entre o teor de água sorvida no tempo (M_t) e o teor máximo de água em equilíbrio (M_m).

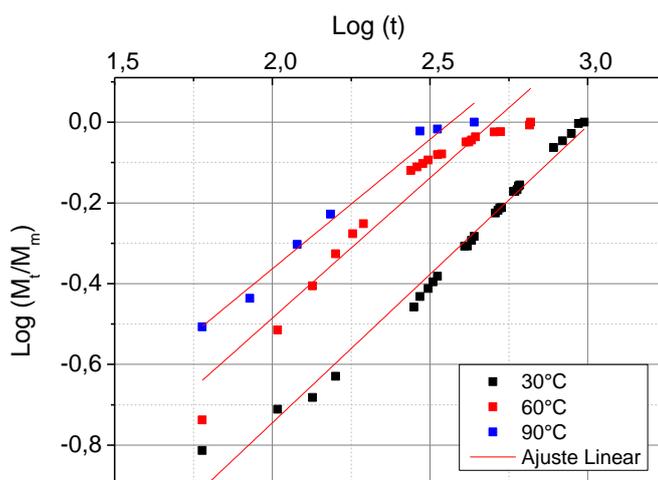


Figura 44 . Modelo de regressão linear aplicado aos dados experimentais de sorção para CT à 30 °C, 60 °C e 90 °C.

Ao aplicar a linearização da equação de potência (Equação 29) com os dados experimentais é possível notar comportamentos distintos entre as diferentes temperaturas (30 °C, 60 °C e 90 °C). A reta da condição higrótérmica à 90 °C apresenta um deslocamento superior em relação à abscissa comparado à temperatura de 30 °C e 60 °C, o que indica maior tendência em sorver mais rapidamente água. O deslocamento da reta é representado pelo coeficiente linear ou $\log(k)$.

Os valores de k obtidos apresentam-se na Tabela 16, e, para temperatura de 90°C o valor foi maior do que 60 °C, este por sua vez, maior do que 30 °C. Desta forma, pode-se corroborar com a literatura a dependência da variável com a temperatura de condicionamento (PANTHAPULAKKAL e SAIN, 2007). A variável k faz referência à interação da água com o material.

Tabela 16. Resultados da regressão linear aplicado à sorção à 30 °C, 60 °C e 90 °C dos compósitos CT.

Equação	log (Mt/Mm) = log (k) + n log (t)		
	30 °C	60 °C	90 °C
TEMPERATURA			
R² ajustado	0,98	0,93	0,97
n	0,69	0,69	0,64
k	0,008	0,0134	0,022

Em compósitos de sisal e poliéster, Sreekumar *et al.* (2009) também obtiveram valores de k divergentes de Fick. Com aumento da temperatura houve uma maior interação da água com o polímero, devido ao aumento da movimentação molecular.

Os valores de n, relacionados ao coeficiente angular de declividade da reta, são aplicados na definição do modelo cinético de sorção dos materiais compósitos. Para CT, em ambas as temperaturas avaliadas, os valores de n se apresentaram distantes de 0,5, ou seja, há uma divergência ao modelo analítico de Fick. Os valores de n obtidos de 0,64 (90 °C), 0,69 (60 °C) e 0,69 (30 °C) indicam um comportamento não-fickiano, cujo principal processo se dá pelo relaxamento das macromoléculas poliméricas, sendo comparável com a mobilidade do penetrante (água).

A Figura 45 apresenta o modelo de cinética de sorção aplicado para os compósitos CM nas temperaturas de 30 °C, 60 °C e 90 °C.

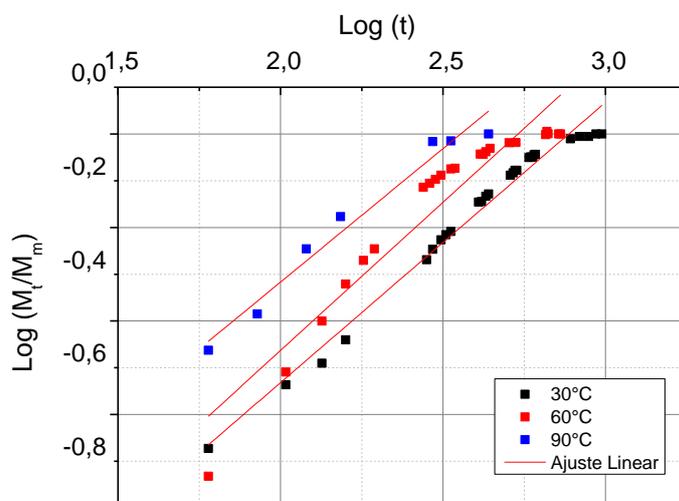


Figura 45. Modelo de regressão linear aplicado aos dados experimentais de sorção para CM à 30 °C, 60 °C e 90 °C.

Assim como observado para o CT, os CM apresentaram maior deslocamento superior da reta, principalmente à 90 °C. Os valores n representado na Tabela 17 confirma uma divergência ao modelo de Fick em ambas temperaturas avaliadas, tendendo também a um comportamento não-fickiano.

Tabela 17. Resultados da regressão linear aplicado à sorção à 30° C, 60 °C e 90 °C dos compósitos CM.

Equação	$\log (M_t/M_m) = \log (k) + n \log (t)$		
TEMPERATURA	30 °C	60 °C	90 °C
R^2 ajustado	0,96	0,90	0,97
n	0,59	0,63	0,57
k	0,018	0,018	0,035

Os valores para o k dos compósitos CM foram superior ao do CT, o que sugere maior interação com a água para os compósitos de manta. Outros autores encontraram resultados semelhantes para compósitos de fibras naturais e matriz poliéster submetidos às diferentes temperaturas.

Dhakal *et al.* (2007) obtiveram um comportamento não-fickiano para os compósitos de poliéster reforçados com fibra de cânhamo em temperaturas de 100 °C, explicados através do desenvolvimento de microfissuras internas e na superfície dos materiais e a dissolução de partículas de resina, induzindo a perdas de massa.

A Tabela 18 apresenta os resultados das variáveis (n) e (k) do modelo de fator de potência aplicados aos diferentes materiais (CM e CT) nas condições pós tratamento com LI e na selagem dos compósitos.

Tabela 18. Valores de n e k para compósitos CM, CT e para condições pós tratamento e selagem das bordas.

Material/Condição	Temperatura de Condicionamento					
	30 °C		60 °C		90 °C	
	n	k	N	k	n	k
CM	0,59	0,018	0,63	0,018	0,57	0,035
CM _(φ,S)	1,04	0,00122	0,88	0,00457	0,81	0,00941
CM _(T,Θ)	0,68	0,011	0,56	0,0029	0,58	0,032
CT	0,69	0,008	0,69	0,0134	0,64	0,022
CT _(φ,S)	1,4	0,000125	1,29	0,000309	1,02	0,00275
CT _(T,Θ)	0,71	0,01	0,57	0,03	0,52	0,05

Os resultados da variável “n” mostram divergência ao modelo de Fick, considerando que todas as condições avaliadas apresentaram n acima de 0.5, ou seja, comportamentos não fickianos. Observa-se também que com o aumento da temperatura de condicionamento há uma tendência dos valores de “k” aumentarem, indicando novamente uma relação direta desta variável com a temperatura.

Os efeitos da selagem das bordas em ambos os compósitos de manta quanto para tecido (CM_(φ,S) e CT_(φ,S)) evidenciaram redução na afinidade com a água em relação aos compósitos CM e CT.

Em termos percentuais, houve uma diminuição no valor de (k) de 93,22% (30°C), 74,61% (60°C) e 73,11% (90°C) para $CM_{(\phi,s)}$, principalmente para os $CT_{(\phi,s)}$ com 98,43% (30°C), 97,69% (60°C) e 87,5% (90°C), cuja orientação longitudinal às fibras é um fator condicionante e preferencial na difusão de água.

Em relação aos tratamentos, o uso de LI indicou dois comportamentos distintos. Para $CM_{(T,\theta)}$, o tratamento com o LI apresentou apenas redução na interação com a água quando imersos em banho infinito à 90 °C em comparação ao CM, enquanto nas outras temperaturas permaneceram praticamente inalteradas.

Para $CT_{(T,\theta)}$, o efeito do tratamento mostrou um comportamento inverso, com um aumento da variável k . Outros autores, como Kushwaha e Kumar (2010) obtiveram também maiores valores de k para compósitos de poliéster reforçados com bamboo-merceirizado quando tratados com agente silano.

4.2.3 *Modelo de Boltzmann*

A partir do tratamento dos resultados sobre o comportamento cinético dos materiais compósitos, admite-se que, com base na equação proposta por Shen e Springer (1976), existe uma divergência dos resultados ao modelo de Fick. Partindo dessa premissa, foi adotado outro modelo que melhor ajustasse aos dados experimentais.

O modelo de Boltzmann apresenta compatibilidade com a segunda lei de Fick, no momento em que a transforma em equações diferenciais ordinárias para explicar certos problemas envolvendo a interdifusão de partículas. Aplicando-se as equações de Boltzmann pôde-se observar um melhor ajuste aos dados experimentais do compósitos CM e CT em ambas as temperaturas avaliadas (30 °C, 60 °C e 90 °C), como pode ser visto nas Figuras 46 e 47 e as Tabelas 19 e 20 abaixo:

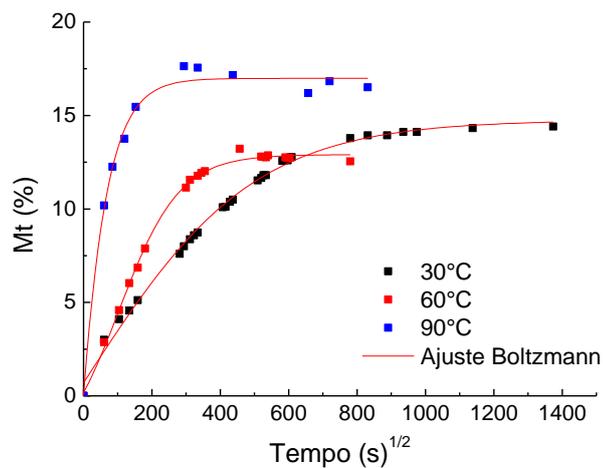


Figura 46. Sorção de água dos CM em diferentes condicionamentos térmico.

Tabela 19. Equação sigmoide de boltzmann para a sorção de água à 30 °C, 60 °C e 90 °C para CM.

Equação	$y = A2 + (A1-A2)/(1 + \exp((x-x_0)/dx))$		
TEMPERATURA	30 °C	60 °C	90 °C
R ² ajustado	0,99	0,99	0,98
A1	-12,97	-3,78	-105,13
A2	14,75	12,90	16,98
x ₀	6,63	103,49	-111,94
dx	246,38	88,48	61,36

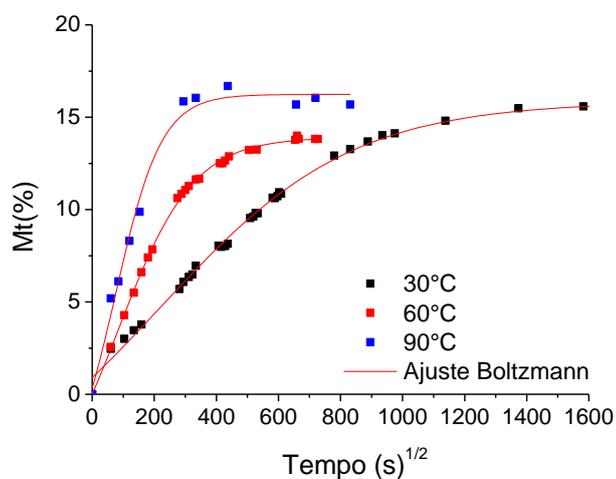


Figura 47. Sorção de água dos CT em diferentes condicionamentos térmico.

Tabela 20. Equação sigmoidal de boltzmann para sorção de água à 30 °C, 60 °C e 90 °C para CT.

Equação	$y = A2 + (A1-A2)/(1 + \exp((x-x0)/dx))$		
TEMPERATURA	30 °C	60 °C	90 °C
R ² ajustado	0,99	0,99	0,98
A1	-6,39	-6,80	-5,28
A2	15,84	13,91	16,23
xo	220,69	85,69	76,26
dx	308,43	119,96	73,77

Os ajustes da curva apresentaram um R² bastante significativo, variando entre 0,98 e 0,99, ou seja, o modelo consegue explicar com grande eficácia a cinética de sorção dos materiais compósitos avaliados, o mesmo obtido por Vilaseca *et al.* (2007). Os autores aplicaram o modelo de Boltzmann para ajustar dados experimentais dos compósitos de amido e reforço de fibras de juta obtendo uma confiabilidade de 94 a 96%.

O parâmetro A2 do modelo de Boltzmann como resposta das interações e ajuste da curva com os dados experimentais, sugere uma similaridade ou proximidade com a variável (M_m) do modelo de Fick, no momento em que estabelece um patamar de saturação ou equilíbrio.

4.3 Ensaio mecânicos

Os ensaios de sorção de água permitiram identificar nos compósitos reforçados com tecido (CT) danos irreversíveis na geometria das amostras após longo tempo de imersão em água, conforme pode ser visto na Figura 48.



Figura 48. Alteração dimensional dos compósitos CT após imersão em água.

Essas alterações geométricas dos materiais compósitos de tecido unidirecionais são reflexo da configuração torcional dos fios de sisal. Com a sorção de água houve um inchamento e uma tendência natural dos fios a distorcer, causando tensões ao longo da matriz, impondo a peça a conformar no sentido oposto à torção dos fios.

As propriedades mecânicas no que tange a resistência à tração e o fator de amortecimento tem como condição essencial de ensaio a regularidade da geometria dos corpos de prova. Para ensaios de tração, a geometria irregular pode resultar em esforços indesejáveis ou múltiplas tensões nos compósitos. Nos ensaios não-destrutivos pode causar mudanças na frequência fundamental de oscilação dos materiais compósitos, o que invalida as equações e modelos utilizados para cálculo do amortecimento pelo sistema de aquisição Sonelastic.

Desta forma, os experimentos envolvendo tração uniaxial e amortecimento após saturação e tratamento foram conduzidos apenas aos compósitos de manta (CM).

4.3.1 Ensaio de tração dos compósitos

O ensaio de tração dos compósitos de manta (CM) e tecido (CT) na condição ambiente foram realizados para compreender a máxima resistência dos materiais no estado original de produção. O gráfico da Figura 49 apresenta o eixo das ordenadas como a tensão de ruptura (MPa) e as abscissas como a deformação máxima (mm/mm).

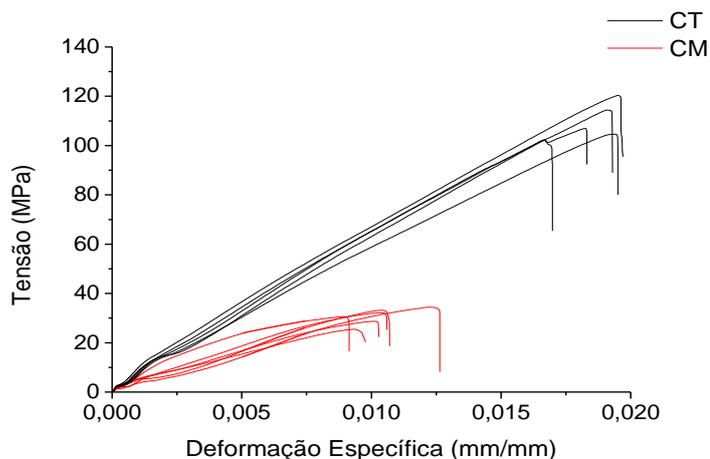


Figura 49. Ensaio de tração para CM e CT.

É possível visualizar uma grande diferença entre os resultados de resistência e módulo de elasticidade dos compósitos CM em relação ao CT. Acontece que, devido à orientação preferencial dos tecidos na direção longitudinal da aplicação da carga, o material compósito passa a deter uma propriedade superior e anisotrópica de resistência, enquanto que as mantas devido às fibras dispersas aleatoriamente e característica quasi-isotrópicas suportam tensões similares em qualquer direção de carregamento.

Além disso, a disposição randômica das fibras de manta nos compósitos pode acarretar em um emaranhamento das fibras, contribuindo para a formação de vazios e porosidades (ATHIJAYAMANI *et al.*, 2009). A Tabela 21 agrupa os valores de força máxima, tensão de ruptura e módulo de elasticidade obtidos a partir do tratamento dos dados do ensaio de tração.

Tabela 21. Resultados do ensaio de tração para os compósitos CM e CT.

Compósito		Força Máxima (kN)	Resistência (MPa)	E (GPa)
CT	Média	7,18 ± 0,8	109,27 ± 7,76	6,43 ± 0,25
	Coef. Var. (%)	11,14	7,10	3,8
CM	Média	3,86 ± 0,11	30,76 ± 2,5	3,35 ± 0,33
	Coef. Var. (%)	2,8	8,12	9,8

O incremento da resistência mecânica após alinhamento das fibras no sentido longitudinal da carga (CT) é notório e proporcionou um aumento de 355% para a resistência à tração e 91,94% para o módulo de elasticidade em relação aos compósitos CM. Outros autores como Gupta e Srivastava (2014) obtiveram também aumento de 89% e 23% para resistência e módulo na tração em compósitos unidirecionais de sisal e matriz epóxi quando comparados aos compósitos na configuração em manta.

Os corpos de prova CT e CM foram também avaliados em função do modo de ruptura, conforme pode ser observado na Figura 50.

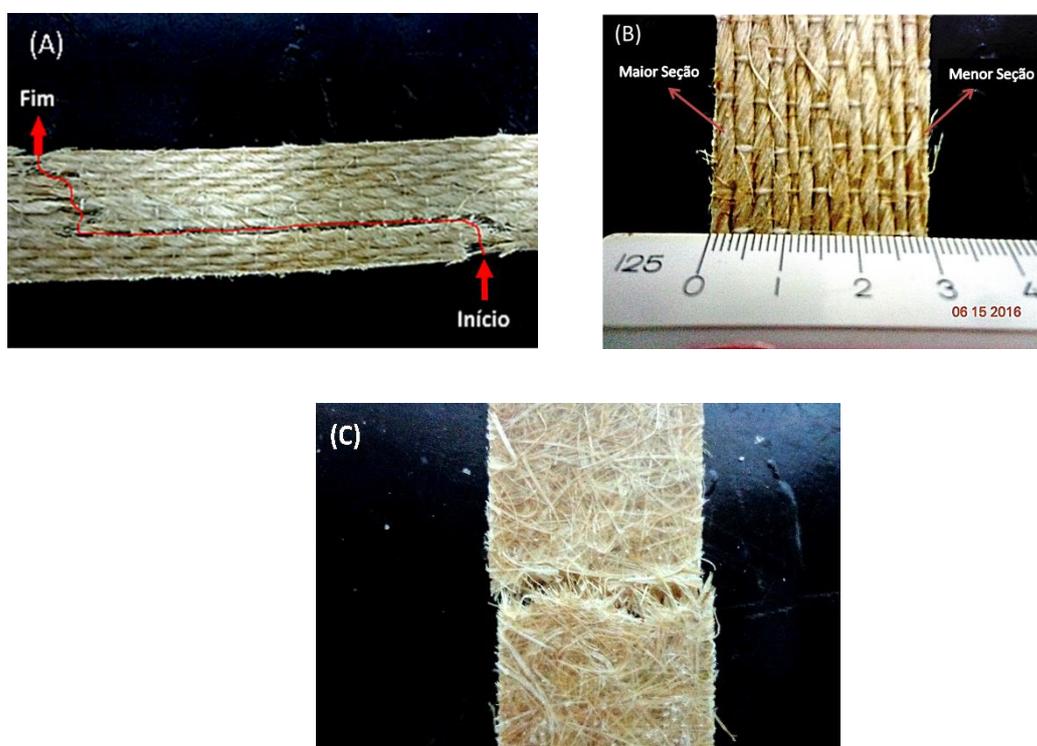


Figura 50. (A) Modo de ruptura dos CT. (B) Origem da ruptura dos CT. (C) Modo de ruptura dos CM.

A existência de variabilidade das propriedades mecânicas e geométricas dos fios de sisal, combinados ao ângulo de corte efetuado das placas podem ter influenciado no tipo de ruptura dos compósitos CT. A norma ASTM D3039 enquadra o tipo de ruptura obtido como (*long. Splitting – Multiple areas – Middle*), ou seja, partição longa em múltiplas áreas na região central. A não uniformidade do tecido de sisal com variações da seção dos fios tem relação com o modo de ruptura observado. Percebeu-se que o início da propagação das

trincas deu-se nas regiões com menores seções dos fios de sisal (Figura 55b). Posteriormente, com o aumento da intensidade da carga, a ruptura propagou-se nas regiões de maior espaçamento entre fibra e matriz até encontrar outro ponto frágil de menor seção dos fios de sisal.

Os compósitos CM com característica quasi-isotrópico apresentaram o início da ruptura na matriz e o posterior arrancamento das fibras, obtendo resistência à tração significativamente inferior à CT. Esse tipo de ruptura enquadra-se como (*Lateral Gage Middle*) pela norma supracitada, ou seja, no corpo central e lateralmente.

4.3.1.1 Efeito da saturação e tratamento na resistência mecânica

A Figura 51 apresenta o gráfico de (tensão x deformação) para os compósitos CM antes e após a saturação à 60 °C. O gráfico foi elaborado a partir da média do maior e menor valor de resistência mecânica dos compósitos.

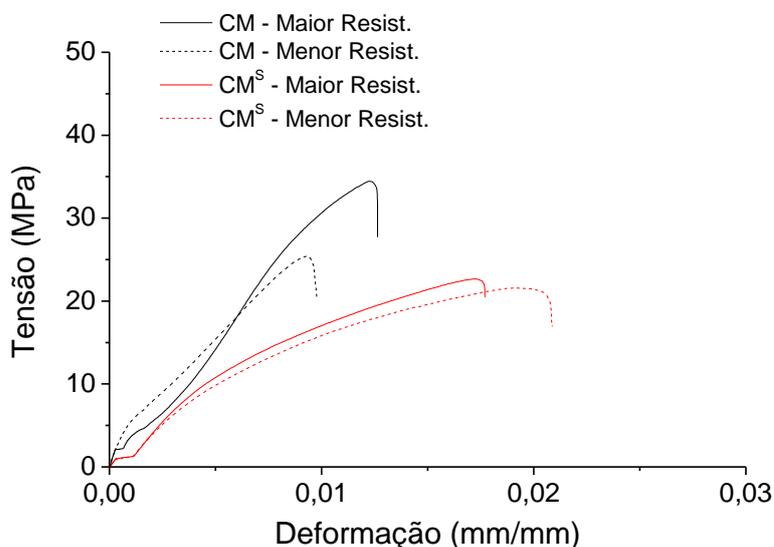


Figura 51. Ensaio tração do CM e CM^S.

É possível observar um comportamento mais dúctil e a redução na resistência máxima dos CM^S. O aumento da deformação na ruptura é característico do efeito plastificante da resina polimérica. O módulo de elasticidade pós saturação foi de 0,99 GPa (redução de 70,44%), enquanto a resistência com 22,23 MPa decaiu quase 28%.

A queda substancial da resistência mecânica nos compósitos é causada pelo rompimento de ligações interfaciais, devido as tensões provocadas pelo inchamento das fibras naturais (ATHIJAYAMANI *et al.*, 2009). A imagem de MEV da interface dos compósitos sustentam a explicação acima com o descolamento fibra-matriz (Figura 52).

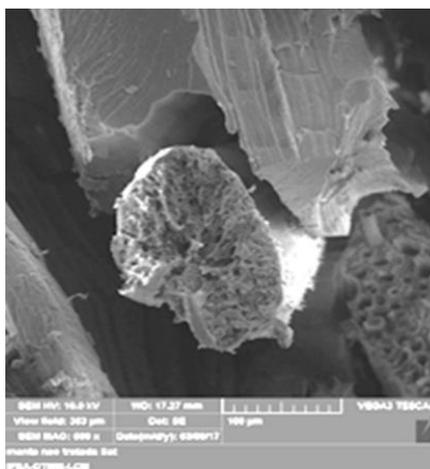


Figura 52. Imagem de MEV da interface do CM^S.

Fonte: Próprio autor.

O aumento da deformação máxima dos materiais foi notório após a saturação. Em termos percentuais houve um aumento de 64,87%. O valor obtido foi próximo ao de Assarar *et al.* (2011) que obtiveram um acréscimo de 63% da deformação máxima para compósitos de linho em matriz epóxi na saturação. Esse aspecto tem sido suportado na literatura como o efeito da plastificação das fibras, como também dos polímeros (MUÑOZ e GARCÍA-MANRIQUE, 2015). Nas fibras naturais, as moléculas de água formam ligações de hidrogênio que substituem as ligações nas cadeias macromoleculares da hemicelulose, tornando a fibra mais flexível (CÉLINO *et al.*, 2013).

A análise estatística através do teste “t” foi realizado comparando-se os resultados mecânicos obtidos dos compósitos CM e CM^S, com intuito de avaliar a significância nos valores obtidos de tensão de ruptura e módulo de elasticidade, conforme pode ser observado na Tabela 22.

Tabela 22. Teste t para resistência e módulo de elasticidade comparando-se os valores de CM e CM^S.

Variáveis	Teste "t"	Prob. (bi-caudal)
Resistência (MPa)	5,04	0,00*
Mód. Elasticidade (GPa)	9,94	0,00*

$p \geq 0,05$ – Não significativo*

A partir dos resultados estatísticos, percebe-se que para todas as condições avaliadas de resistência e módulo de elasticidade, existe significância, ou seja, o valor de p é menor que 0.05 (rejeita-se H_0), o que sugere que os valores são diferentes entre si. De fato, o efeito da água afetou significativamente o comportamento mecânico dos compósitos de manta.

A Figura 53 apresenta o efeito do tratamento nos compósitos (CM_(T,θ)) na resistência mecânica. Os gráficos foram também estruturados em função da média dos maiores e menores valores da tensão de ruptura.

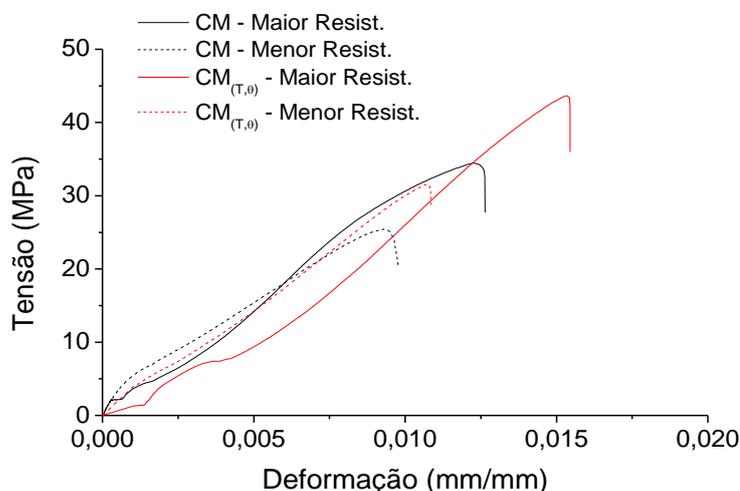


Figura 53. Ensaio de tração do CM e CM_(T,θ)

O efeito do tratamento com líquidos iônicos na condição (5% e 30 °C) demonstrou diferenças no comportamento mecânico em relação aos compósitos CM. Nota-se um aumento tanto na tensão de ruptura quanto na deformação máxima pós tratamento. Além disso, é possível observar uma tendência a um comportamento mais frágil no modo de ruptura do CM_(T,θ).

Os valores obtidos pós tratamento com LI demonstraram resultados positivos para a resistência com incremento de 21,55% na resistência à tração com 37,39 MPa, enquanto o módulo de elasticidade com 3,20 GPa, devido o valor do desvio padrão, não se pode afirmar alterações significativas.

A Tabela 23 mostra o estudo estatístico, utilizando o teste t para avaliar a significância do efeito do tratamento nas propriedades mecânicas dos compósitos de manta.

Tabela 23. Teste t para resistência e módulo de elasticidade comparando-se os compósitos CM e $CM_{(\tau,\theta)}$.

Variáveis	Teste "t"	Prob. (bi-caudal)
Resistência (MPa)	-2,96	0,01*
Mód. Elasticidade (GPa)	0,63	0,54*

$p \geq 0,05$ – Não significativo*

Observa-se que o valor de p é menor que 0.05, ou seja, os resultados são considerados diferentes, portanto aumento da resistência após tratamento. No entanto, para o módulo de elasticidade não houve significância, expresso pelo valor de p maior que 0.05 (aceita-se H_0), o que indica que os resultados são estatisticamente iguais. A Figura 54 mostra o gráfico da tensão (MPa) x deformação (mm/mm) para os compósitos de $CM_{(\tau,\theta)}$ e após saturação à 60 °C ($CM^S_{(\tau,\theta)}$).

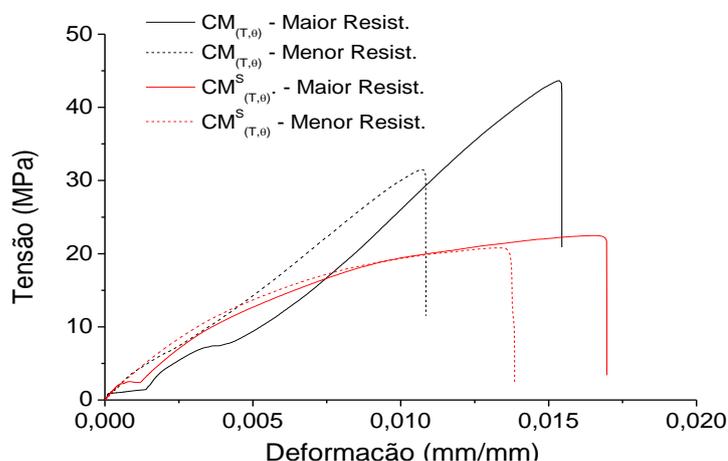


Figura 54. Ensaio tração $CM_{(\tau,\theta)}$ e $CM^S_{(\tau,\theta)}$.

O mesmo comportamento é evidenciado nos compósitos nos $CM_{(T,\theta)}^S$, com 21,71 MPa (redução de 41,93%) para resistência à tração e 1,53 GPa (redução de 52,18%) para o módulo de elasticidade.

A redução nas propriedades mecânicas pós imersão em água é consistente com outros trabalhos (AKIL *et al.*, 2014; ASSARAR *et al.*, 2011; DHAKAL *et al.*, 2007) no momento em que a difusão de água nas fibras promove o rompimento das ligações secundárias entre as macromoléculas celulose e a formação de ligações de hidrogênio com os componentes hidrofílicos das fibras. Esse aspecto reduz a interação fibra/matriz e afeta a resistência mecânica dos compósitos (CÉLINO *et al.*, 2013).

O resultado estatístico utilizando o teste t foi também aplicado nos compósitos $CM_{(T,\theta)}$ e $CM_{(T,\theta)}^S$, conforme Tabela 24.

Tabela 24. Teste t para resistência e módulo de elasticidade comparando-se os compósitos $CM_{(T,\theta)}$ e $CM_{(T,\theta)}^S$.

Variáveis	Teste "t"	Prob. (bi-caudal)
Resistência (MPa)	8,63	0,00*
Mód. Elasticidade (GPa)	11,18	0,00*

$p \geq 0,05$ – Não significativo*

Assim como observado para os CM e CM^S , o efeito da saturação apresentou alta significância nas propriedades mecânicas dos compósitos $CM_{(T,\theta)}^S$ em relação a $CM_{(T,\theta)}$. A resistência mecânica reduziu 58,06% enquanto o módulo de elasticidade 47,81%, além disso o valor de p foi menor que 0.05, indicando, de fato, uma diferença estatística entre os resultados.

4.3.2 Ensaio de amortecimento nos compósitos

A Figura 55 apresenta a resposta acústica do CM e os ajustes dos sinais em termos de amplitude (V_{pp}) em função do tempo de aquisição em segundos após excitação mecânica manual. Embora o tempo de aquisição inicial padrão tenha sido 0,683 s, a resposta do sistema necessitou um encurtamento do intervalo de tempo para maior detalhamento do comportamento do material.

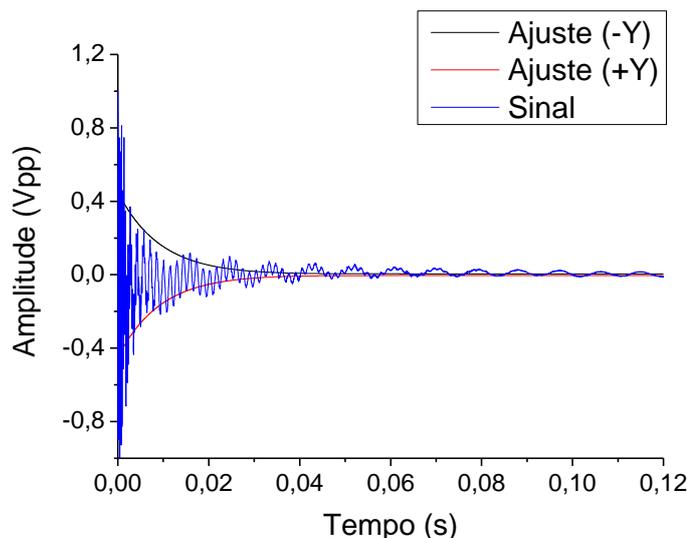


Figura 55. Representação da resposta acústica do CM após excitação.

Nota-se um decaimento e atenuação mais acentuada nos estágios iniciais, indicando um amortecimento elevado do CM após excitação. A queda do sinal é comum a todos os materiais que apresentam defeitos ou imperfeições na microestrutura. O ensaio pode indicar a presença de fricções internas, neste caso intensificado pela região de interface que tem papel importante na dissipação em parte da energia, amortecendo o sistema.

A manta de sisal, por apresentar uma baixa compatibilidade química com a matriz polimérica, detém uma fraca interação entre os mesmos. Quanto maior a presença de fibras de sisal dispersas na matriz, uma maior área superficial de contato ocorre, o que pode cadenciar em novos espaços ou sítios para o atrito e dissipação de energia, aumetando assim o amortecimento por fricção (fibra/matriz).

4.3.2.1 Efeito da água no amortecimento

A Figura 56 (A, B e C) apresentam os resultados do ensaio de amortecimento para intervalos de imersão de 0, 3, 5, 7 e 24 horas em ambientes higrotérmicos à 30 °C, 60 °C e 90 °C.

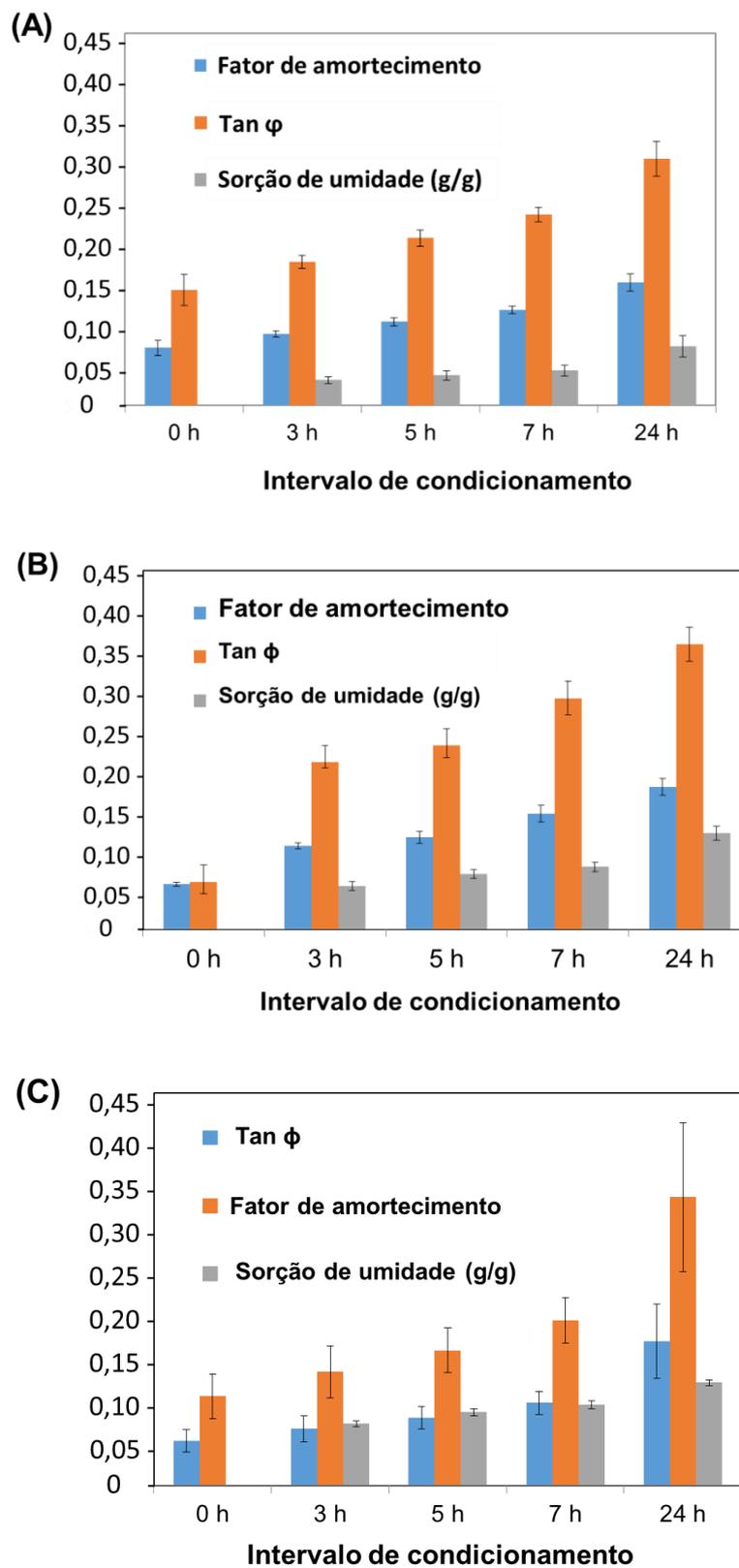


Figura 56. Sorção de água e amortecimento dos compósitos CM nos intervalos de 0, 3, 5, 7 e 24 horas de imersão. (A) 30 °C, (B) 60 °C, (C) 90 °C.

Observa-se a partir dos gráficos pouca influência da temperatura de condicionamento, no entanto, com aumento gradual da sorção de água nos compósitos de manta, houve um crescimento exponencial no fator de amortecimento e do fator de perda ou $\tan(\phi)$.

Nota-se uma alta sensibilidade nos estágios iniciais de imersão no comportamento vibracional dos materiais. A evolução no amortecimento dos compósitos se demonstrou diretamente proporcional à sorção de água. Em termos percentuais houve aumento de 85,71% no fator de amortecimento e no fator de perda após 3 h de imersão à 60 °C. Após esse intervalo de imersão, os compósitos apresentaram uma menor tendência na variação do amortecimento, com aumento entre 10 e 25%.

Cheour *et al.* (2016) obtiveram um aumento de quase 160% no fator de perda com a exposição à água para compósitos quasi-unidirecionais de fibras de linho e epóxi. Os autores consideram que o principal motivo são as fricções ocorridas entre as fibras e a matriz, e, em parte a energia de deformação das fibras.

A Figura 57 apresenta o modelo de regressão linear aplicado sobre os dados experimentais nos intervalos de 3, 5, 7 e 24 horas, de modo a verificar a existência de uma proporcionalidade entre as variáveis sorção de água (g/g) e fator de amortecimento nos ambientes higrotérmicos de 30 °C, 60 °C e 90 °C.

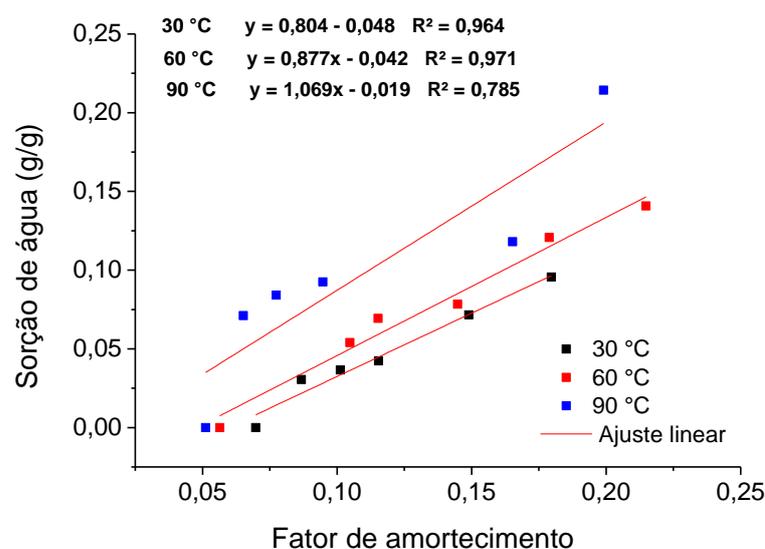


Figura 57. Método de regressão e ajuste linear para sorção de água x fator de amortecimento nos ambientes higrotérmicos de 30 °C, 60 °C e 90 °C.

A partir dos valores do coeficiente de determinação (R^2), percebe-se um bom ajuste nas temperaturas de 30 °C e 60 °C com nível de confiança acima de 95%, o que explica uma possível proporcionalidade entre as variáveis de estudo. No entanto, observou-se uma redução considerável do R^2 na temperatura de 90 °C. Em temperaturas mais altas ocorrem desvios de comportamentos e os danos aos compósitos tornam-se mais intensos, causando dissolução de particulado, além de fissuras na superfície e na microestrutura dos materiais (PANTHAPULAKKAL e SAIN, 2007).

4.3.2.2 Efeito da saturação e tratamento no amortecimento

A Figura 58 (A,B) apresenta os ajustes dos sinais captados pelos CM e pelos compósitos pós tratamento e na saturação à 60°C por meio da aplicação do método de decremento logarítmico.

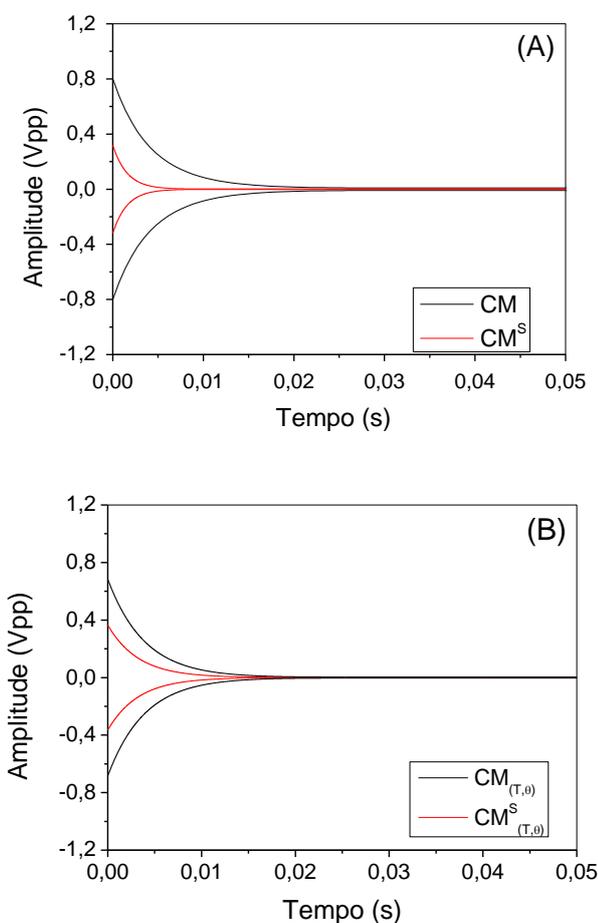


Figura 58. Ensaio amortecimento. (A) CM e CM^S, (B) CM_(T,θ) e CM^S_(T,θ).

A magnitude do efeito da saturação em ambos os compósitos CM e $CM_{(\tau,\theta)}$ é observada pela atenuação significativa do sinal. A amplitude e a duração do sinal foram alterados e reduzidos quando comparado as condições iniciais. A água pode preencher os vazios nos compósitos, modificando a frequência de oscilação dos materiais, conseqüentemente a propagação das ondas. A partir dos valores de erro padrão do fator de amortecimento do CM^S e $oCM^S_{(\tau,\theta)}$, não ocorre alterações significativas.

Os valores dos resultados obtidos através do ensaio de amortecimento são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Resultado do ensaio dinâmico dos compósitos CM, CM^S , $CM_{(\tau,\theta)}$ e $CM^S_{(\tau,\theta)}$.

Compósito	Tempo (h)	Fator de Amortecimento (ζ)	Tan (φ)
CM	0	0,030 ± 0,010	0,060 ± 0,020
CM^S	120	0,126 ± 0,019	0,253 ± 0,039
$CM_{(\tau,\theta)}$	0	0,012 ± 0,001	0,025 ± 0,003
$CM^S_{(\tau,\theta)}$	120	0,149 ± 0,020	0,299 ± 0,040

A partir da Tabela 25, é possível perceber também que há uma redução no amortecimento dos $CM_{(\tau,\theta)}$ em relação ao CM, o que pode sugerir uma melhor qualidade na adesão e menor fricção na interface. Os resultados obtidos complementam e reforçam os resultados mecânicos de tração obtidos anteriormente para $CM_{(\tau,\theta)}$.

Em ambas as condições (tratadas e não tratadas) pós saturação ocorreu um aumento proporcional e significativo do amortecimento e do fator de perda. O aumento da fricção ou dissipação de energia interna na região fibra/matriz é representada pelo alto valor da tan (φ). ZAI *et al.* (2010) explicam que a água influencia o amortecimento no momento em que causa uma plastificação e alteração dimensional do polímero, afetando principalmente a região de interface.

Quando as fibras sorvem umidade aumentam em volume e passam a ter maior interação com a matriz (tensões internas), ocorrendo um aumento do

amortecimento devido ao maior atrito entre os constituintes. No entanto, observou-se que os compósitos CM^S (120 horas de imersão) ocorreu uma diminuição do amortecimento em quase 30% quando comparado aos estágios iniciais de imersão (24 horas). A intensificação na degradação da interface devido à água acarretou em despreendimento de resina, diminuindo em parte o contato fibra-matriz e a fricção interna (Figura 59).

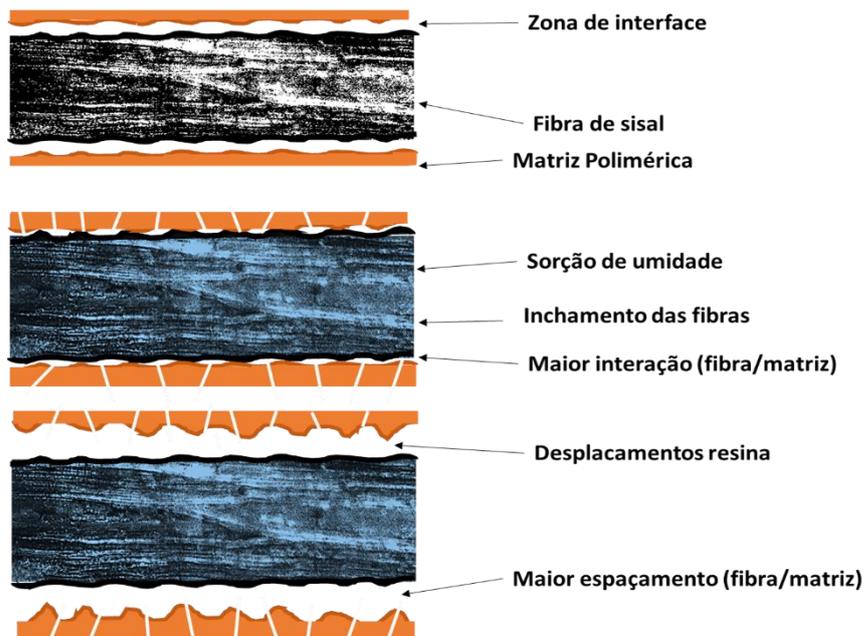
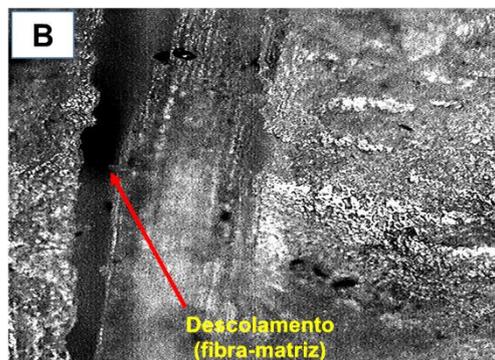
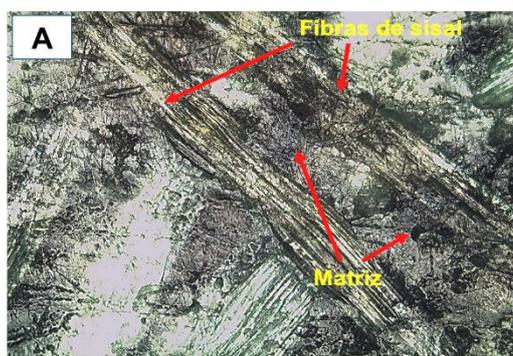


Figura 59. Desenho esquemático do efeito da água na interface dos compósitos. A Figura 60 (A, B e C) com as imagens da Microscopia Ótica reforça a hipótese acima.



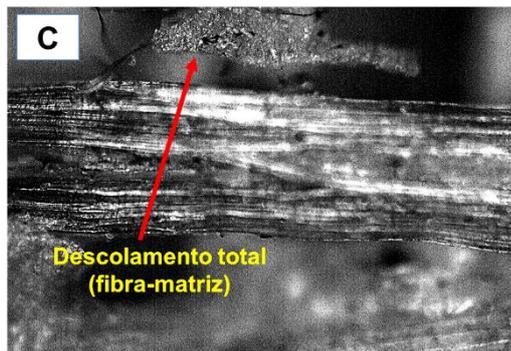


Figura 60. Microscopia Ótica 10X dos compósitos. (A) CM. (B) e (C) CM^S.

Comparando-se as condições iniciais na Figura 60 (A) com as condições pós saturação, observa-se um maior dano na estrutura interna dos compósitos, com destaque para o descolamento fibra-matriz nas Figuras 60 (B e C).

A Figura 60 (C) ilustra um maior impacto na interface do compósito, justificando a perda de contato e a menor fricção das fibras de sisal com a matriz poliéster após saturação, o que contribuiu em parte para a redução na capacidade de amortecimento.

5 CONCLUSÕES

O estudo da sorção de água nos compósitos de manta e tecido unidirecionais de sisal demonstram significativa influência no comportamento mecânico estático e dinâmico desses materiais. A viabilidade e a eficiência da selagem das bordas com epóxi e a utilização de líquidos iônicos (LI) como meio de tratamento das fibras demonstraram ser variáveis interessantes na melhoria do desempenho mecânico e/ou durabilidade dos compósitos. Ao longo do trabalho foram extraídas as seguintes conclusões:

CINÉTICA DE SORÇÃO DE ÁGUA

- A condição higrotérmica à 90 °C apresentou cerca de 25 h para saturação, porém causou uma maior degradação nos compósitos. As condições de 30 °C implicou em um tempo acima de 500 h.

- Para todas as condições avaliadas, o fator de potência apresentou resultados divergentes ao modelo de Fick com valores de “n” acima de 0.5, indicando comportamento não –fickiano.
- O modelo sigmoidal de Boltzmann demonstrou ser um bom ajuste de curvas para os compósitos avaliados, obtendo-se coeficientes de determinação (R^2) em sua maioria acima de 0,99.
- A variável (k) do modelo de potência representou bem a interação da umidade com o material, tendendo a um aumento com a elevação da temperatura de condicionamento e uma redução com a selagem dos compósitos.

TRATAMENTO COM LÍQUIDOS IÔNICOS

- A massa específica e o módulo de elasticidade dos fios de sisal pós tratamento na condição 5% e 30°C apresentou maior aumento em comparação com outras condições e a fibra *in natura*. Além disso, as imagens de MEV demonstrou esfoliações na superfície com maior exposição das células das fibras.
- O efeito do tratamento das mantas na condição 5 % e 30 °C demonstram eficiência no aumento de quase 22% na tensão de ruptura, melhorando a adesão fibra-matriz na transferência de esforços. O módulo de elasticidade permaneceu praticamente inalterado.

PROPRIEDADES MECÂNICAS

- Após saturação dos compósitos em banho infinito à 60 °C houve rompimentos de ligações interfaciais, o que resultou na diminuição da transferência de esforços fibra-matriz, conseqüentemente uma redução da resistência mecânica, com maior destaque para a rigidez com o aumento na deformação de ruptura (efeito da plastificação da resina).
- O amortecimento é uma propriedade muito sensível à umidade e aumentou significativamente nas primeiras horas de imersão.

- Na saturação dos compósitos à 60 °C, ocorre uma degradação mais intensa e a dissolução de particulado de resina, o que promove uma diminuição do contato interno entre a fibra e a matriz, reduzindo o atrito, conseqüentemente o fator de amortecimento e o fator de perda.
- A manta tratada apresentou melhor qualidade na adesão interfacial em relação à manta não tratada, constatada pela redução nos valores de amortecimento.

A partir das conclusões gerais apresentadas, podem ser extraídas as seguintes **considerações finais do trabalho**.

- O melhor intervalo para condicionamento dos compósitos está entre 30 °C e 60 °C, podendo-se obter um tempo razoável para saturação sem uma perda de massa considerável.
- A selagem das bordas demonstrou ser uma solução interessante para retardar a difusão da água nos materiais, principalmente nos compósitos de tecido.
- Na saturação, os compósitos podem ser utilizados como dispositivos dissipadores de energia e controladores de vibração, devido ao alto amortecimento obtido.
- Os líquidos iônicos demonstraram ser um tipo de tratamento eficiente aos fios de sisal, principalmente na condição mais branda de tratamento 5 % e 30 °C.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram o quão sensíveis são os compósitos reforçados com fibras naturais à água. Futuros trabalhos podem direcionar no estudo da qualidade da interface nos compósitos, quando submetidos a sorção e desorção de umidade por meio do ensaio de amortecimento vibracional.

A utilização dos líquidos iônicos como tratamento é uma solução viável, principalmente em condições brandas de tratamento e concentração, o que cabe novos estudos em outras fibras naturais.

O uso de tecidos unidirecionais de fio de sisal na orientação $(0^\circ, 0^\circ)$ no estado seco foi possível obter altos valores de resistência aos compósitos, porém quando saturados em água distorciam e perdiam a funcionalidade, não sendo, portanto, compatível em ambientes de completa imersão em água.

Convém-se aplicar e avaliar o modelo de Boltzmann como ajuste dos dados experimentais de sorção de água entre compósitos de diferentes fibras naturais.

Investigar a relação entre a a variável (k) do modelo fator de potência com diferentes tipos de tratamento com LI, como um indicador do aumento ou da redução da afinidade com água nos compósitos pós tratamento.

7 REFERÊNCIAS

- ABU-JDAYIL, B.; MOURAD, A.; HUSSAIN, A. Thermal and physical characteristics of polyester – scrap tire composites. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 472–479, 2016.
- ACERA FERNÁNDEZ, J. et al. Role of flax cell wall components on the microstructure and transverse mechanical behaviour of flax fabrics reinforced epoxy biocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 93–108, 2016.
- AKIL, H. M. et al. Environmental effects on the mechanical behaviour of pultruded jute/glass fibre-reinforced polyester hybrid composites. **Composites Science and Technology**, v. 94, p. 62–70, 2014.
- ALBINANTE, S. R. et al. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114–122, 2013.
- ALEXANDER, B.; MISHRA, S.; LAMPKE, T. Plant Fibers as Reinforcement Green Composites. In: **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. p. 896, 2005.
- ALMEIDA, S. F. DE. Análise dinâmica experimental da rigidez de elementos de concreto submetidos à danificação progressiva até a ruptura. 2005, 193p. Dissertação (Mestrado em Engenharia das Estruturas), Universidade de São Carlos, São Carlos, 2005.
- AL-OQLA, F. M. et al. Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: A review. **Synthetic Metals**, v. 206, p. 42–54, 2015.

AMICO, S. C. Vegetable fibers as multifunctional materials. **Revista Materia**, v. 15, n. 2, p. 386–395, 2010.

ANGRIZANI, C. A. et al. Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento químico nas propriedades de compósitos com poliéster. 17º CBCIMat - **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, n. September, p. 1–11, 2006.

ARAÚJO, S. S. et al. Propriedades mecânicas de compósitos PP/Sisal processados por extrusão. **10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 9, 2009.

ASSARAR, M. et al. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glass-fibres. **Materials and Design**, v. 32, n. 2, p. 788–795, 2011.

ATHIJAYAMANI, A. et al. Effect of moisture absorption on the mechanical properties of randomly oriented natural fibers/polyester hybrid composite. **Materials Science and Engineering A**, v. 517, n. 1–2, p. 344–353, 2009.

ROCHA, E. G. A. Síntese, caracterização, uso e reciclo de líquidos iônicos próticos no pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar visando a produção de etanol de segunda geração. 2016, 158p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2016.

BERGES, M. et al. Influence of moisture uptake on the static, cyclic and dynamic behaviour of unidirectional flax fibre-reinforced epoxy laminates. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 88, p. 165–177, 2016.

BONGARDE, U. S.; SHINDE, V. Review on natural fiber reinforcement polymer composites. **International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)**, v. 3, n. 2, p. 431–436, 2014.

BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C.; REZENDE, M. C. Hygrothermal effects on damping behavior of metal/glass fiber/epoxy hybrid composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 399, n. 1–2, p. 190–198, 2005.

BOURMAUD, A. et al. Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 343–351, 2013.

CALDAS, B. G. S. Estrutura Sanduíche de matriz poliéster reforçado com tecido de sisal conformado por infusão à vácuo. 2014, 193p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

CALLISTER Jr. W. D; RETHWISCH, D. G. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais - 8ª Edição, 2012.

CANEVAROLO Jr., S.V. *Ciência dos Polímeros – um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Editora: Artliber, São Paulo, 2002.

CARVALHO, L. H, CAVALCANTI, W. S. Propriedades Mecânicas de Tração de Compósitos Poliéster / Tecidos Híbridos Sisal / Vidro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 33–37, 2006.

CARVALHO, R. F. Compósitos de fibras de sisal para uso em reforço de estruturas de madeira. Brasil: Tese apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, 2005.

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

CÉLINO, A. et al. The hygroscopic behavior of plant fibers: a review. **Frontiers in chemistry**, v. 1, n. January, p. 43, 2013.

CERCHIARO, J. R. Comportamento mecânico de compósitos com poliéster e tecidos de sisal por moldagem manual. 2010, 87p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

CHEOUR, K. et al. Effect of water ageing on the mechanical and damping properties of flax-fibre reinforced composite materials. **Composite Structures**, v. 152, p. 259–266, 2016.

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

COOK, A. M. Characterization of Interlaminar Fracture in Composite Materials. 2001, 251p. Thesis (Master of Science in Mechanical Engineering), Montana State University-Bozeman, Bozeman, Montana, United States, 2001.

COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A.. Amortecimento: classificação e métodos de determinação. Informativo Técnico-Científico ITC04-Amortecimento/ATCP, 2010.

COSTA, D. S. Caracterização de materiais compósitos de matriz poliéster e fibras de bambu, sisal e vidro e híbridos bambu/sisal, bambu/vidro e sisal/vidro. 2012, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

COSTA, M. L.; ALMEIDA, S. F. M. DE; REZENDE, M. C. Hygrothermal effects on dynamic mechanical analysis and fracture behavior of polymeric composites. **Materials Research**, v. 8, n. 3, p. 335–340, 2005.

CRANDALL, S. H. The role of damping in vibration theory. **Journal of Sound and Vibration**, v. 11, n. 1, 1970.

CRANK, J. The Mathematics of Diffusion. 2nd. ed. New York: Oxford University, 1975.

CUNHA, J. A. P.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Influência de diferentes condições higrotérmicas na resistência à tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi modificada. **Polímeros**, v. 16, n. 3, p. 193–201, 2006.

DARROS, A. B.; PAIVA, J. M. F. Resistência à flexão de polipropileno reforçado com não-tecidos de fibras de sisal e coco, antes e após condicionamento. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 16, n. 5, p. 221–228, 2015.

DENG, H. et al. The water absorption behaviour of all-polypropylene composites and its effect on mechanical properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 41, n. 4, p. 268–275, 2010.

DEWITT, D.P.; INCROPERA, F.P. Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. 5ª Edição. Rio de Janeiro: Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, 698 p., 2003.

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, 2007.

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.

GIL-CASTELL, O. et al. Hydrothermal ageing of polylactide/sisal biocomposites. Studies of water absorption behaviour and Physico-Chemical performance. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 212–222, 2014.

GU, W. Interfacial Adhesion Evaluation of Uniaxial Fiber-Reinforced-Polymer Composites by Vibration Damping of Cantilever Beam. 1997, 114p. Thesis (Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Materials Engineering Science), Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia, 1997.

GUPTA, M. K.; SRIVASTAVA, R. K. Tensile and flexural properties of sisal fiber reinforced epoxy composite: A comparison between unidirectional and mat form of fibers. **Procedia Materials Science**, v. 5, p. 2434–2439, 2014.

GUPTA, M. K.; SRIVASTAVA, R. K. Effect of sisal fiber loading on dynamic mechanical analysis and water absorption behaviour of jute fiber epoxy composite. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 4–5, p. 2909–2917, 2015.

- HILL, C.; NORTON, A.; NEWMAN, G. The water vapor sorption behavior of natural fibers. **Journal of Applied Polymer**, v. 112, n. 3, p. 1524–1537, 2009.
- JAUHARI, N.; MISHRA, R.; THAKUR, H. Natural fiber reinforced composite laminates – A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 4–5, p. 2868–2877, 2015.
- JAWAID, M.; KHALIL, H. P. S. A. Cellulosic/synthetic fiber reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 1–18, 2011.
- JIANG, X.; KOLSTEIN, H.; BIJLAARD, F. S. K. Moisture diffusion and hygrothermal aging in pultruded fibre reinforced polymer composites of bridge decks. **Materials and Design**, v. 37, p. 304–312, 2012.
- JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, p 136-141, 1999.
- KEE, D. DE; LIU, Q.; HINESTROZA, J. Viscoelastic (Non-Fickian) diffusion. **The canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 83, p. 913-929, 2005.
- KUSHWAHA, P. K.; KUMAR, R. Studies on water absorption of bamboo-epoxy composites: Effect of silane treatment of mercerized bamboo. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 3, p. 1846–1852, 2010.
- LE GUEN, M. J. et al. Tailoring the vibration damping behaviour of flax fiber-reinforced epoxy composite laminates via polyol additions. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 67, p. 37–43, 2014.
- LI, Y.; MAI, Y.-W.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. **Composites Science and Technology**, v. 60, n. 11, p. 2037–2055, 2000.
- LILHOLT, H.; LAWTHOR, J. M. Natural organic fibres. In A. Kelly, & C. H. Zweben (Eds.), **Comprehensive Composite Materials**. New York: Elsevier Science, 2002.
- LIN, Q.; ZHOU, X.; DAI, G. Effect of hydrothermal environment on moisture absorption and mechanical properties of wood flour-filled polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, n. 14, p. 2824–2832, 2002.
- LOPES, F. F. M. et al. Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 83, p. 783–788, 2010.
- LUBIN, G. Handbook of composites. **New York: van Nostrand Reinhold**, 1982.

MA, B. et al. High tenacity regenerated chitosan fibers prepared by using the binary ionic liquid solvent (Gly·HCl)-[Bmim]Cl. **Carbohydrate polymers**, v. 97, n. 2, p. 300–5, 2013.

MA, H.; LI, Y.; WANG, D. Investigations of fiber twist on the mechanical properties of sisal fiber yarns and their composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 7, p. 687–696, 2014.

MAHENDRA, G. et al. Hygrothermal behaviour of sealed and unsealed Composite Specimens. **International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology**. v. 1, n. 4, p. 202–211, 2014.

MAHMOOD, H. et al. Pretreatment of oil palm biomass with ionic liquids: a new approach for fabrication of green composite board. **Journal of Cleaner Production**, v. 126, p. 1–9, 2016.

MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; NEGI, Y. S. Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, n. 10, p. 1169–1189, 2009.

MARINELLI, A. L. et al. 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.

MARTIN, A. R. et al. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 40-46, 2009.

MARTINS, M. A.; JOEKES, I. Tire rubber-sisal composites: Effect of mercerization and acetylation on reinforcement. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 9, p. 2507–2515, 2003.

MASOTTI, D. Comparação de métodos de determinação do amortecimento estrutural através de técnicas de ajuste de curvas de funções resposta em frequência. 2013, 185p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MASSETEAU, B. et al. An evaluation of the effects of moisture content on the modulus of elasticity of a unidirectional flax fiber composite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 60, p. 32–37, 2014.

MISHRA, S. et al. Studies on mechanical performance of biofiber / glass reinforced polyester hybrid composites. **Composite Science and Technology**. v. 63, p. 1377–1385, 2003.

MOHAN, T. P.; KANNY, K. Chemical treatment of sisal fiber using alkali and clay method. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 11, p. 1989–1998, 2012.

MUÑOZ, E.; GARCÍA-MANRIQUE, J. A. Water absorption behaviour and its effect on the mechanical properties of flax fiber reinforced bioepoxy composites. **International Journal of Polymer Science**, v. 2015, p. 16–18, 2015.

NAIR, K. C. M.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibers. v. 61, p. 2519–2529, 2001.

NASSEH, J. **Barcos: Métodos Avançados de Construção em Composites**. Rio de Janeiro: 2007.

OSMAN, E. et al. Water Absorption Behavior and Its Effect on the Mechanical Properties of Kenaf Natural Fiber Unsaturated Polyester Composites. **18th International Conference on Composite Materials**, p. 2–7, 2011.

OSMAN, E. A. et al. Kenaf/Recycled Jute Natural Fibers Unsaturated Polyester Composites: Water Absorption/Dimensional Stability and Mechanical Properties. **International Journal of Computational Materials Science and Engineering**, v. 1, n. 1, p. 1250010, 2012.

PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E. Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 4, p. 170–176, 1999.

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Studies on the Water Absorption Properties of Short Hemp--Glass Fiber Hybrid Polypropylene Composites. **Journal of Composite Materials**, v. 41, n. 15, p. 1871–1883, 2007.

PIGGOT, M. R. Load bearing fibre composites. Oxford: Pergamon Press, 1980.

PRABHAKARAN, S. et al. Sound and vibration damping properties of flax fiber reinforced composites. **Procedia Engineering**, v. 97, p. 573–581, 2014.

PRADO, V. J. S. Moldagem de compósitos pelo processo de infusão de resina: correlação de propriedades. 2009. 188f. Tese de Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

RAHMAN, M. M.; KHAN, M. A. Surface treatment of coir (*Cocos nucifera*) fibers and its influence on the fibers' physico-mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11–12, p. 2369–2376, 2007.

RASK, M.; MADSEN, B. Twisting of fibers in yarns for natural fiber composites. **18th International Conference on Composite Materials**, p. 1–5, 2011.

RAY, B. C.; RATHORE, D. Durability and integrity studies of environmentally conditioned interfaces in fibrous polymeric composites: Critical concepts and comments. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 68–83, 2014.

REZENDE, M. C. Fractografia de Compósitos Estruturais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. E4–E11, 2007.

ROBERT, M.; ROY, R.; BENMOKRANE, B. Environmental effects on glass fiber reinforced polypropylene thermoplastic composite laminate for structural applications. **Polymer Composites**, v. 31, n. 4, p. 604–611, 2010.

ROSA, I. M. et al. Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres as potential reinforcement in polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 1, p. 116–122, 2010.

SANJAY, M. R.; ARPITHA, G. R.; YOGESHA, B. Study on Mechanical Properties of Natural - Glass Fibre Reinforced Polymer Hybrid Composites: A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 4–5, p. 2959–2967, 2015.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.

SCHELLBACH, S. L.; MONTEIRO, S. N.; DRELICH, J. W. A novel method for contact angle measurements on natural fibers. **Materials Letters**, v. 164, p. 599–604, 2016.

SCIDA, D. et al. Influence of hygrothermal ageing on the damage mechanisms of flax-fibre reinforced epoxy composite. **Composites Part B**, v. 48, p. 51–58, 2013.

SCOPEL, F.; FARIA, L. I. L.; GREGOLIN, J. A. R. Tendências tecnológicas do uso do sisal em compósitos a partir da prospecção em documentos de patentes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, p. 514–520, 2013.

SHEN, C.-H.; SPRINGER, G. S. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. **Journal of Composite Materials**, v. 10, p. 2-20, 1976.

SILVA, C. C. Influência da umidade nas propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos híbridos (sisal/vidro). Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SILVA, C. D.; FREIRE JÚNIOR, R. C. S.; AQUINO, E. M. F. Análise de mecanismo de dano em compósitos híbridos, tipo sanduíche utilizando fibras naturais. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.**, p. 14, 2004.

SILVA, H. S. P. et al. Utilização de ensaios short beam em compósitos com fibras de sisal e curauá. **Anais :10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 1–10, 2009.

- SILVA, H. S. P. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro. 2010, 72p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- SILVA, R. V. et al. Thermal, Mechanical, and Hygroscopic Behavior of Sisal Fiber/Polyurethane Resin-based Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 9, p. 1399–1417, 2010.
- SREEKUMAR, P. A. et al. A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 3–4, p. 453–461, 2007.
- SREEKUMAR, P. A. et al. Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 11, p. 1777–1784, 2009.
- SRIDHAR, I.; VENKATESHA, C, S. Variation of damping property of polymer composite under saline water treatment. **International Journal of Innovations in Engineering and Technology (IJJET)**. v. 2, n. 1, p. 420–423, 2013.
- ŠTURM, R. et al. Destructive and nondestructive evaluations of the effect of moisture absorption on the mechanical properties of polyester-based composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 71, p. 10–16, 2015.
- TAVANAIE, M. A. Ionic Liquids as New Solvents for Textile Fiber Formation and Modification. **Chemical Engineering & Technology**, v. 36, n. 11, p. 1823–1837, 2013.
- THOMAS, N. I. R. Influência de tratamentos superficiais em fibras de licuri na aderência interfacial do compósito com matriz poliéster. 2011, 234p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.
- TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F. DE; FROLLINI, E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros**, v. 12, n. 4, p. 228–239, 2002.
- TOMCZAK, F. Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil. 2010, 150p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- TSENOGLOU, C. J.; PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. Evaluation of interfacial relaxation due to water absorption in fiber-polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 15, p. 2855–2864, 2006.

TSERKI, V. et al. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 8, p. 1110–1118, 2005.

UMER, R.; BICKERTON, S.; FERNYHOUGH, A. The effect of yarn length and diameter on permeability and compaction response of flax fibre mats. **Composites Part A**, v. 42, n. 7, p. 723–732, 2011.

VENKATESHWARAN, N. et al. Mechanical and water absorption behaviour of banana/sisal reinforced hybrid composites. **Materials and Design**, v. 32, n. 7, p. 4017–4021, 2011.

VIEIRA, C. A. B. et al. Interferência da Lavagem de Fibras Sobre o desempenho do sizing nas propriedades mecânicas em compósitos híbridos (vidro/sisal). **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 10, n. 4, p. 222–234, 2009.

VILASECA, F. et al. Composite materials derived from biodegradable starch polymer and jute strands. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 3, p. 329–334, 2007.

XIE, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806–819, 2010.

YUAN, J.; WANG, Q.; FAN, X. Dyeing behaviors of ionic liquid treated wool. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 4, p. 2278–2283, 15 ago. 2010.

ZAI, B. A. et al. Effect of moisture absorption on damping and dynamic stiffness of carbon fiber/epoxy composites. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 23, n. 11, p. 2998–3004, 2010.