# ANÁLISE DA DIFUSÃO ANÔMALA DE ÁGUA EM MATERIAIS COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRA VEGETAL VIA MODELO DE LANGMUIR

R. Q. C. Melo<sup>1\*</sup>; S. K. B. M. da Silva<sup>2</sup>; W. R. G. Santos<sup>3</sup>; A. G.B.Lima<sup>4</sup>
<sup>1\*</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Centro de Ciência e Tecnologia Av. Aprígio Veloso, 882; Bodocongó-Campina-Grande-PB, 58429-000.

rafaelaquinto@live.com.

<sup>1,2,3,4</sup>Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

#### RESUMO

O maior desafio associado ao uso de materiais compósitos reforçados com fibras vegetais consiste na sua alta sensibilidade a influência de agentes ambientais, especialmente a umidade. O objetivo desse trabalho foi estudar o comportamento anômalo da difusão de água em materiais compósitos refoçados com fibras vegetais usando o modelo de Langmuir. Para a solução analítica foi utilizado a técnica da transformada de Laplace. Resultados da cinética de absorção de água e a distribuição de concentração de moléculas livres e aprisionadas ao longo do processo de umidificação de compósitos poliméricos reforçados com fibras de Caroá foram apresentados e comparados a dados experimentais do teor de umidade para estimativa do coeficiente de difusão de massa. O modelo foi considerado efetivo para descrição do fenômeno permitindo um melhor entendimento a respeito dos efeitos e mecanismos de migração de umidade no interior do material.

**Palavras-chave**: transformada de Laplace, modelo de Langmuir, absorção de água, fibras vegetais.

### INTRODUÇÃO

A utilização de fibras vegetais como reforço em materiais poliméricos em substituição as fibras sintéticas teve um acelerado crescimento permitindo a fabricação de materiais verdes, com alto valor agregado e importantes características como: baixo custo, baixa densidade, alta tenacidade, baixa abrasividade, biodegradabilidade, além da sua ampla disponibilidade que aumenta sua demanda em muitas aplicações, principalmente aquelas onde o custo é fator mais importante do que a resistência<sup>(1-3)</sup>.

No entanto, apesar da sua atratividade, as fibras vegetais são muito sensíveis a influência de agentes ambientais externos. Fatores como a umidade e temperatura são prejudiciais devido à natureza polar e hidrofílica das fibras. A fibra vegetal proporciona um elevado nível de absorção de umidade, que por sua vez atua como um plastificante e torna a impregnação do polímero mais difícil, causando fraca adesão fibra-matriz, levando a tensões internas, porosidade e falhas prematuras do sistema<sup>(1,3)</sup>.

Diversos resultados sobre a cinética de absorção de água e/ou umidade em sistemas compósitos apresentando soluções analíticas e numéricas podem ser encontrados na literatura<sup>(4-6)</sup>. Principalmente para fibras vegetais, é importante que se conheça o comportamento de migração de umidade no interior do material e se determine o seu teor de umidade em qualquer instante do processo, de forma que o uso destas seja viável para reforço de materiais compósitos. Contudo, em sua grande maioria o modelo de difusão de Fick é o mais utilizado, deixando uma oportunidade para que novos modelos possam ser estudados no intuito de explicar certos fenômenos que ocorrem durante o processo de absorção de água, como por exemplo, desvios entre os resultados experimentais e preditos pela lei de Fick, principalmente na etapa final do processo.

No modelo de Langmuir o comportamento não-Fickiano da absorção de umidade pode ser explicado quantitativamente assumindo que a absorção de umidade consiste em duas fases, uma fase livre e outra aprisionada. Portanto, o processo de difusão é descrito pela mesma equação de difusão de Fick, sendo modificada apenas pela adição desses dois parâmetros. Dessa forma, o modelo de Langmuir se apresenta como um modelo mais completo para a descrição do importante fenômeno de absorção de umidade por parte de compósitos reforçados por fibras vegetais que afeta diretamente a resistência mecânica desses materiais<sup>(5-8)</sup>.

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento anômalo da difusão de umidade em materiais compósitos reforçados por fibras vegetais usando o modelo de Langmuir em uma abordagem unidimensional, em regime transiente e considerando as propriedades termofísicas constantes. Esse estudo pode auxiliar no entendimento a respeito dos efeitos e mecanismos de migração de umidade, permitindo que engenheiros e pesquisadores tomem as decisões corretas na escolha dos materiais para aplicações específicas.

2665

#### **MODELAGEM MATEMÁTICA**

Para o modelo físico foi considerado uma placa de espessura conhecida 2a, imersa em um soluto fluído (água), contido em um recipiente de espessura (21+2a) (Figura 1). A absorção de umidade foi analisada considerando as seguintes hipóteses: O material é considerado homogêneo e isotrópico; o coeficiente de difusão de massa é considerado constante; o sólido é considerado simétrico em relação ao centro da placa; o processo é transiente; não há variação nas dimensões do material durante o processo de difusão; o transporte capilar através do sólido é considerado desprezível; o sólido é considerado completamente seco no início do processo e, finalmente, existe condição de equilíbrio com o meio exterior na superfície do sólido.



Figura 1 - Representação geométrica para o modelo físico em uma abordagem unidimensional.

Considerando as hipóteses relatadas acima, a equação de Langmuir escrita em coordenadas cartesianas, é descrita como segue:

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \mathbf{D} \frac{\partial^2 \mathbf{C}}{\partial x^2} - \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial t}$$
(A)

onde,

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \lambda C - \mu S \tag{B}$$

Na equação (A),  $\lambda$  é a probabilidade de uma molécula de água livre tornar-se aprisionada,  $\mu$  é a probabilidade de uma molécula aprisionada se tornar livre, D é o

coeficiente de difusão de moléculas livres, C é a concentração de moléculas livres e S representa a concentração das moléculas aprisionadas no interior do material. Para o problema proposto foram consideradas as seguintes condições inicial e de contorno:

• Condição inicial:

$$S = C = 0, -a < x < a, t = 0$$
 (C)

• Condições de contorno:

$$l\frac{\partial C}{\partial t} = \mp D\frac{\partial C}{\partial x}, \quad x \pm a, \quad t > 0$$
 (D)

onde *l* representa a distância entre a superfície do sólido e o topo ou a parte inferior do tanque. De acordo com a equação (D), assume-se que a taxa de soluto que sai da solução é igual ao fluxo difusivo na superfície da placa.

### SOLUÇÃO EXATA

Nessa pesquisa, as soluções analíticas para as equações (A) e (B) foram obtidas através do método da Transformada de Laplace, que consiste em converter uma equação diferencial parcial em uma equação diferencial que possa ser resolvida com maior facilidade. Em seguida calcula-se a inversa da transformada para obter a função original do problema<sup>(9,10)</sup>.

Dessa forma, aplicando esse método nas equações (A),(B) e considerando as condições de contorno propostas para o problema, obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{\partial^2 \overline{C}}{\partial x^2} + k^2 \overline{C} = 0 \tag{E}$$

onde,

$$k^{2} = -\frac{p}{D} \left( \frac{p + \mu + \lambda}{p + \mu} \right)$$
(F)

A solução da equação (E) é dada por:

$$\overline{C} = F(p)\cos(kx)$$
 (G)

A função F(p) é determinada pelas condições de contorno e é escrita da seguinte forma:

22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil

$$F(p) = \frac{lC_0}{pl\cos(ka) - kD\sin(ka)}$$
(H)

Então,

$$\overline{C} = \frac{lC_o \cos(kx)}{pl\cos(ka) - kDsen(ka)}$$
(I)

A transformada inversa da equação (I) não é trivial, desse modo, foi utilizada a técnica de frações parciais como proposto na literatura<sup>(8)</sup>. Finalmente, realizando todo o formalismo matemático proposto por Crank (1979) obtém-se a transformada inversa de  $\overline{C}$ . Considerando as condições de contorno, o domínio da função e fazendo as devidas simplificações obtêm-se a equação final de C que indica a concentração de soluto livre dentro do sólido durante o processo de absorção de água. A equação é escrita da seguinte forma:

$$C(x,t) = \frac{lC_{o}}{l + (R+1)a} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_{o} \cos(k_{n}x)e^{(p_{n}t)}}{\cos(k_{n}a) \left\{ 1 + \left[ 1 + \frac{\mu\lambda}{(p_{n}+\mu)^{2}} \right] \left[ \frac{lp_{n}^{2}a}{2D^{2}k_{n}^{2}} + \frac{p_{n}}{2k_{n}^{2}D} + \frac{a}{2l} \right] \right\}}$$
(J)

onde p<sub>n</sub> e K<sub>n</sub> são os autovalores e  $C_o$  representa a concentração inicial do soluto na solução. A expressão para  $\overline{S}$  foi obtida através da equação (B) e sua transformada inversa foi calculada de forma análoga a equação (E). A equação final de S indica a concentração de soluto aprisionado no sólido, escrita da seguinte forma:

$$S(\mathbf{x},t) = \left(\frac{\lambda}{\mu}\right) \frac{lC_0}{l + (R+1)\mathbf{a}} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\lambda}{p_n + \mu}\right) \frac{C_o \cos(k_n \mathbf{x}) e^{(p_n t)}}{\cos(k_n \mathbf{a}) \left\{1 + \left[1 + \frac{\mu\lambda}{(p_{n+\mu})^2}\right] \left[\frac{lp_n^2 \mathbf{a}}{2D^2 k_n^2} + \frac{p_n}{2k_n^2 D} + \frac{\mathbf{a}}{2l}\right]\right\}}$$
(K)

A umidade total no material em uma posição específica x num instante t é encontrada a partir da soma da quantidade de soluto livre e a quantidade de soluto aprisionado, de acordo com a seguinte relação:

$$M = S + C \tag{L}$$

Assim, o teor de umidade médio do sólido é dado por:

$$\overline{M} = \frac{1}{V} \int M dV = \frac{1}{2a} \int_{-a}^{a} M dx$$
(M)

onde, V corresponde ao volume do sólido.

Dessa forma, após a realização da integração da equação (M), a equação final para o teor de umidade difundido através do material é dado como segue:

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1+\alpha)e^{p_{n}t}}{1 + \left[1 + \frac{\mu\lambda}{(p_{n}+\mu)^{2}}\right] \left[\frac{lp_{n}^{2}a}{2D^{2}k_{n}^{2}} + \frac{p_{n}}{2k_{n}^{2}D} + \frac{a}{2l}\right]}$$
(N)

onde:

$$\alpha = \frac{l}{(\mathsf{R}+1)\mathsf{a}} \tag{O}$$

$$\mathsf{M}_{\infty} = \frac{l\mathsf{C}_{\mathsf{o}}}{(\mathsf{1} + \alpha)\mathsf{a}} \tag{P}$$

Na equação (N), M<sub>t</sub> corresponde à quantidade total de soluto, ambos livres para a difusão ou imobilizados para um dado tempo t, M<sub>∞</sub> corresponde à quantidade no equilíbrio final obtido após um tempo infinito e  $R = \frac{\lambda}{\mu}$ . Os termos p<sub>n</sub> e k<sub>n</sub> juntos formas pares de autovalores e tem como finalidade refinar o cálculo e aproximar os resultados, logo, quanto maior a quantidade de autovalores mais preciso se torna o resultado analítico. Eles correspondem às raízes do sistema e são obtidas através da equação descrita a seguir:

$$\frac{lp_n}{D} = k_n \tan(k_n a)$$
 (Q)

onde, os valores de kn são dados pela equação (F).

Para essa pesquisa foram desenvolvidos dois códigos computacionais na plataforma *Wolfram Mathematica*<sup>®</sup>, sendo um para obter os autovalores  $p_n$  e  $k_n$ , e outro para a obtenção dos valores de *C*, *S* e  $M_1$ .

## APLICAÇÃO À UMIDIFICAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CAROÁ

Nesta pesquisa o processo de difusão de água em compósitos poliméricos reforçados com fibras de caroá foi analisado unidimensionalmente na direção da espessura. O compósito estudado, com largura e comprimento muito grande comparados com a espessura, está totalmente imerso em um meio puramente aquoso de tal forma que a água penetra apenas na direção da espessura.

Para validação do modelo, os resultados calculados para o teor de umidade médio foram comparados com dados experimentais relatados na literatura<sup>(11)</sup> onde a mesma analisou a absorção de água em compósitos na forma de um paralelepípedo (20,0mm x 20,0mm x 3,0mm), na temperatura ambiente. Desta comparação, estimou-se o coeficiente de difusão de massa e as probabilidades  $\mu \, e \, \lambda$ , do modelo, usando a técnica do erro quadrático mínimo, dado pela equação:

$$ERQM = \sum_{i=1}^{n} \left[ \overline{M}_{t} - \overline{M}_{experimental} \right]^{2}$$
(R)

onde n é o número de pontos experimentais.

Os resultados foram plotados em função de um parâmetro adimensional  $F_o = \frac{Dt}{(R+1)a^2}$ , denominado número de Fourier modificado para transferência de massa. A Tabela 1 apresenta os parâmetros geométricos usados na simulação.

Parâmetro	Valor
<i>l</i> (m)	0,3
a (m)	0,003

Tabela 1. Parâmetros geométricos u	usados na	simulação.
------------------------------------	-----------	------------

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

A previsão do teor de umidade em materiais compósitos ao longo do tempo é particularmente importante, pois a partir dos resultados obtidos é possível prever quais áreas são mais suscetíveis a tensões causando fissuras e deformações, diminuindo consequentemente a qualidade do produto<sup>(3)</sup>, assim como a redução das propriedades mecânicas dos mesmo.

A Figura 2 ilustra a comparação entre os dados previstos e experimentais para o teor de umidade médio obtido durante a absorção de água em compósitos poliméricos reforçados com fibras de Caroá. A partir da análise do gráfico pode-se observar uma boa concordância entre os resultados, com um erro quadrático médio

de 0,047467  $\begin{pmatrix} kg_{água} \\ kg_{sólidoseco} \end{pmatrix}^2$ . A partir desta comparação, foram estimados o

coeficiente de difusão mássica e as probabilidades relatadas na Tabela 2.

Parâmetro	Valor
D(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	7,02x10 <sup>-12</sup>
μ (s⁻¹)	1,697x10 <sup>-6</sup>
λ <b>(s</b> ⁻1)	0,836x10 <sup>-6</sup>

Tabela 2. Parâmetros físicos estimados.

A partir desses valores foram encontrados 30 pares de autovalores mais um par de raiz imaginária para a solução do problema.

Figura 2. Comparação entre os dados preditos e experimentais do teor médio de umidade dos compósitos poliméricos reforçados com fibra de Caroá durante o processo de absorção de água.



Na Figura 3 encontra-se ilustrado o gráfico referente à variação da concentração de soluto livre ao longo da espessura do sólido, dada por meio da relação C/Co, onde Co representa a concentração inicial do soluto no meio fluido. A partir da análise do gráfico, verifica-se que para tempos curtos a variação de concentração é grande próximo a superfície do material, isto é, há elevado gradiente de concentração da água livre nessa região. Com o aumento do tempo, essa relação tende a se aproximar de 1, atingindo o equilíbrio higroscópico (saturação), devido a maior absorção de água. Assim, em qualquer ponto no interior do sólido, o teor de umidade aumenta com tempo até atingir o estado de equilíbrio, ou seja, seu ponto de saturação.

2671

A Figura 4 mostra o gráfico para a variação das moléculas aprisionadas ao longo da espessura do material. Baseado na análise do gráfico é possível observar que o aumento no teor de moléculas presas depende do aumento da concentração de moléculas livres no material. Contudo, os maiores gradientes de concentração de água aprisionada também são encontrados nas proximidades da superfície do sólido. Para tempos maiores, ou seja, quando existe uma maior a quantidade de moléculas livres no interior do material maior será o número de moléculas aprisionadas e isto ocorre até atingir o equilíbrio. Essa condição ocorre em  $\frac{\partial S}{\partial t} = 0$ ,

ou ainda,  $\lambda C = \mu S$ , que implica em:  $\frac{S}{C_o} = \left(\frac{\lambda}{\mu}\right) \frac{C}{C_o} = \frac{\lambda}{\mu}$ , para  $t \to \infty$ .

O comportamento observado no início do processo de absorção é principalmente Fickiano, ou seja, as moléculas de água estão no seu estado "livre", no entanto, quanto mais a umidade é absorvida, a taxa de difusão diminui. Esse fato pode ser explicado por dois fenômenos: a) Quanto mais água absorvida mais moléculas são ligadas as cadeias do polímero, diminuindo a quantidade de água que pode ser absorvida e b) a taxa de relaxamento torna-se maior do que a velocidade de difusão, controlando o restante do processo<sup>(7)</sup>.

Figura 3. Distribuição da concentração de moléculas livres ao longo do material para diversos instantes do processo (em termos do número de Fourier modificado para transferência de massa).





Figura 4. Distribuição da concentração de moléculas aprisionadas ao longo do material para diversos instantes do processo (em termos do número de Fourier modificado para transferência de massa).

Do ponto de vista físico é importante analisar quantitativamente o que acontece com a solução geral para valores extremos da probabilidade  $\mu$  que corresponde a reações muito rápidas ou muito lentas. Quando  $\mu$  é muito grande comparado a  $\lambda$ , a reação é muito rápida quando comparada com a difusão. Ou seja, o conteúdo imobilizado está em condição de equilíbrio com o conteúdo livre para difundir dentro da placa, assim, o processo é controlado apenas por difusão. Por outro lado, se  $\mu \rightarrow 0$ , a reação é infinitamente lenta, o sólido acomoda, por difusão simples, apenas a fração de soluto que pode se difundir livremente e nenhuma no estado imobilizado. Além disso, para o caso onde D é muito grande, a difusão é tão rápida que a concentração das moléculas livres e presas torna-se uniforme através do sólido durante o processo de absorção de água<sup>(12)</sup>.

#### CONCLUSÕES

O modelo matemático utilizado descreve adequadamente o processo de difusão de água no interior dos materiais compósitos apresentando uma boa concordância com os dados experimentais de umidificação de compósitos poliméricos reforçados com fibra de Caroá. Todos os resultados obtidos foram apresentados na forma adimensional visando uma análise matemática mais geral. A partir da análise dos resultados, concluiu-se que a absorção de água é rápida nos estágios iniciais e tende a decair por longos tempos de exposição até atingir o ponto

de equilíbrio. Os gradientes de concentração são maiores na superfície do material e quanto maior a concentração do soluto livre maior é a concentração de soluto imobilizado encontrado no interior do compósito polimérico.

## AGRADECIMENTOS

Sinceros agradecimentos a todos os autores cujas pesquisas foram utilizadas como base para a escrita do trabalho e ao CNPq pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

(1)JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. Polímeros. v. 9, n. 4, p. 136-141, 1999. (2)CÉLINO, A.; FRÉOUR, S.; JACQUEMIN, F.; CASARI, P. The hygroscopic behavior of plant fibers: A review. Frontiers in Chemistry, v. 1, n.43, p. 1-19, 2013.

(3)CARVALHO, L. H.;CANEDO, E.L.; NETO, S.F.;LIMA, A.G.B. Moisture Transport Process in Vegetable Fiber Composites: Theory and Analysis for Technological Applications. In: Industrial and Technological Applications of Transport in Porous Materials. Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 37-62.

(4)DHAKAL, H.N.; ZHANG, Z.Y.;RICHARDSON, M.O.W. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturared polyester composites. Composites Science technology, v. 67, n. 7, p. 1674-1683, 2007.

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

(6)GRACE, L. R.; ALTAN, M. C. Characterization of anisotropic moisture absorption in polymeric composites using hindered diffusion model. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 43, n. 8, p. 1187-1196, 2012.

(7)PLACETTE, M.D.; FAN, X.; ZHAO, J.H; EDWARDS, D. A dual stage model of anomalous moisture diffusion and desorption in epoxy mold compounds. In: Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE). 12th International Conference on IEEE, p. 1-8, 2011.

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

(9)ZHU, S; SATRAVAHA, P; LU, X. Solving linear diffusion equations with the dual reciprocity method in Laplace space. Engineering Analysis with Boundary Elements, v. 13, n. 1, p. 1-10, 1994.

(10)FU, Z.; CHEN, W.; YANG, H. Boundary particle method for Laplace transformed time fractional diffusion equations. Journal of Computational Physics, v. 235, p. 52-66, 2013.

(11)SILVA, C.J. Absorção de água em materiais compósitos de fibra vegetal: modelagem e simulação via CFX. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2014.

(12) CRANK, John. The mathematics of diffusion. Oxford university press, 1979.

# ANALYSIS OF NON-FICKIAN WATER DIFFUSION IN VEGETABLE FIBER-REINFORCED POLYMER COMPOSITES USING LANGMUIR-TYPE MODEL

R. Q. C. Melo<sup>1\*</sup>; S. K. B. M. da Silva<sup>2</sup>; W. R. G. Santos<sup>3</sup>; A. G.B.Lima<sup>4</sup> <sup>1\*</sup>Department of Materials Engineering, Center of Science and Technology Av. Aprígio Veloso, 882; Bodocongó-Campina-Grande-PB, 58429-000. <u>rafaelaquinto@live.com</u>.

<sup>1,2,3,4</sup> Federal University of Campina Grande – UFCG

#### ABSTRACT

The main advantage associated with the use of composite materials reinforced by vegetable fiber is the high sensitivity to the influence of environmental agents, especially moisture. The aim of this work was study the anomalous behavior of water diffusion in vegetable fiber reinforced composites materials using the Langmuir-type model. For analytical solution was used the Laplace transform technique. Results of the absorption kinetics and concentration distribution of water free and trapped within the material along the process of water uptake of Caroá fiber-reinforced polymer composite are presented and analyzed. The model was considered effective to describe the phenomenon allowing a better understanding of the effects and moisture migration mechanisms within the material.

**Key-words:** Laplace transform, Langmuir-type model, water absorption, vegetable fiber.