

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Carlos Eduardo Fernandes Vieira

# Ecocompósitos multiescala para componentes de automóveis

Outubro de 2023

**Universidade do Minho**
Escola de Engenharia

Carlos Eduardo Fernandes Vieira

# Ecocompósitos multiescala para componentes de automóveis

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Engenharia Mecânica, AE em Conceção e Construção Mecânica

Trabalho efetuado sob a orientação do:
**Professor Doutor Raúl Manuel Esteves Sousa Fangueiro**

Outubro de 2023

**DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS**

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



**Atribuição-NãoComercial**
**CC BY-NC**
https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/

# AGRADECIMENTOS

Desde cedo sabia que Engenharia Mecânica era onde queria chegar, mas o percurso até aqui não foi fácil e podia ter sido alterado por mínimas ações. Se estou a escrever isto é fundamentalmente aos meus pais e à minha irmã. Não há página de agradecimentos que chegue para eles. Cada vez mais valorizo o que eles fizeram por mim em todos os níveis. Se nunca me faltou ferramentas para me desenvolver e caminhar nesta jornada foi por eles sempre acreditarem em mim. Por isso, meus queridos pais, este primeiro paragrafo de agradecimentos é para vocês.

Os amigos também são uma peça fundamental neste percurso. A Mariana Anjos, a Maria, a Inês Costa, a Mariana Abreu, o Pedro Graça, o Pedro Mota e o Renato Pinheiro, que me acompanham desde que me lembro, fizeram com que a minha caminhada se tornasse mais fácil e mais prazerosa. Separados pelas diferentes escolhas no ensino superior, mas unidos pela força da amizade.

Um enorme agradecimento ao professor Raul Fangueiro por me ter inserido no Instituto Fibrenamics onde fui tão bem acolhido e por me terem proporcionado todas as ferramentas para que o desenvolvimento da dissertação corresse da melhor forma. Foi um enorme gosto trabalhar com eles onde senti-me num ambiente familiar, mas ao mesmo tempo motivador.

Por fim, um agradecimento especial ao meu colega e amigo Alberto Costa, pelo enorme coração em querer sempre ajudar o próximo e por me ter proporcionado em qualquer condição e momento ajuda quando o estudo para as provas de avaliação das diversas Unidades Curriculares não corriam pelo melhor. Desde apontamentos até a explicações pessoais, sempre foi de sorriso na cara que me ajudou e permitiu concluir o curso de uma forma mais harmoniosa.

A todos os meus outros amigos, familiares, conhecidos e até mesmo desconhecidos, que de certa forma contribuíram para o meu sucesso, um muito obrigado.

## DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

# RESUMO

Este documento aborda os "Multiscale Ecocomposites for Automotive Components", que é um setor em crescimento na indústria automóvel.

Neste projeto desenvolveu-se um compósito sustentável feito de fibra natural de linho variando como matriz dois biopolímeros, Ácido Polilático (PLA) e Polihidroxibutirato (PHB) reforçados com um aditivo natural designando por nanocelulose.

A dissertação inicia-se com uma introdução que estabelece o cenário para o estudo, dando uma visão geral da estrutura do documento.

Aqui salienta-se a importância dos Ecocompósitos multiescala no contexto atual da procura por alternativas sustentáveis na indústria automóvel. Ao explorar a integração de materiais biodegradáveis e fibras naturais em componentes automóveis, nomeadamente os interiores. A pesquisa demonstra não apenas a viabilidade técnica, mas também os benefícios ambientais e económicos dessas inovações. À medida que a procura por soluções mais verdes continua a crescer, este estudo pretende também impulsionar a mobilidade sustentável do futuro.

Assim, no "Estado de Arte", o foco recai sobre a sustentabilidade e o papel dos materiais no futuro da indústria automobilística. Aí é explorado o uso de compósitos e biocompósitos, destacando polímeros biodegradáveis, fibras naturais, adesão fibra-matriz, técnicas de funcionalização e aditivos como nanotubos de carbono e nanocelulose. Este capítulo também examina o processamento de materiais compósitos, caracterização, aplicações e tendências.

O terceiro capítulo, "Caracterização do Biocompósito," explora em detalhes a seleção de materiais, o tratamento superficial da fibra, a impregnação da nanocelulose, análise por microscopia eletrónica de varredura, processamento de PLA e Polihidroxibutirato, além de caracterização mecânica. Também é discutida a aplicação prática desses biocompósitos em componentes automóveis.

O quarto capítulo, "Análise Numérica," concentra-se em análises estruturais e modais para avaliar o desempenho do componente selecionado para estudo, um apoio de braço.

Por fim, as "Considerações Finais" apresentam conclusões do estudo e delineiam perspetivas futuras e áreas de pesquisa.

**PALAVRAS-CHAVE**

MATERIAIS; ECOCOMPÓSITOS; NANOCELULOSE; SUSTENTABILIDADE; AUTOMÓVEL

# ABSTRACT

This paper addresses "Multiscale Ecocomposites for Automotive Components," a growing area in the automotive industry. The title begins with an introduction that outlines the setting of the study and introduces the structure of the paper.

Here, the importance of multidimensional environmental management is highlighted in the current context of the demand for sustainable alternatives in the automotive industry. By investigating the inclusion of biodegradable materials and natural fibers in automotive components, especially in the interior spaces. Research shows not only the technological benefits, but also the environmental and economic benefits of these innovations. As the demand for green solutions increases, this research also aims to enhance future sustainable transportation.

Therefore, the focus is on "state of the art" sustainability and the role of materials in the future of the automotive industry. It focuses on biodegradable polymers, natural fibers, fiber-matrix synthesis, functionalization methods, carbon nanotubes, nanocellulose and other additives This chapter also examines composite material processing, characterization, applications and trends.

Chapter 3, "Biocomposite Characterization," examines in detail material selection, fiber surface treatment, nanocellulose impregnation, scanning electron microscopy analysis, PLA and PHB applications, and mechanical properties Successful automotive applications of these biocomposites are discussed in the field of materials as well.

Chapter 4 "Numerical Analysis" focuses on structural and modal analyzes to examine the role of factor, arm choice, selection for study.

Finally, as "Final Thoughts" brought conclusions to the research and suggested future perspectives and areas for research.



**KEYWORDS**

MATERIALS; ECOCOMPOSITES; NANOCELLULOSE; SUSTAINABILITY; AUTOMOTIVE

# ÍNDICE

Agradecimentos ..... ii

Resumo ..... iv

Abstract ..... v

Índice ..... vi

Índice de Figuras ..... viii

Índice de Tabelas ..... xi

1. Introdução ..... 1
   1.1. Preâmbulo ..... 1
   1.2. Objetivos e Metodologia ..... 1
2. Estado de Arte ..... 2
   2.1. Introdução ..... 2
   2.2. Sustentabilidade e o futuro dos Materiais ..... 2
   2.3. Materiais na área automóvel ..... 4
   2.4. Compósitos e BioCompóstios ..... 7
   2.5. Os biocompósitos ..... 9
      2.5.1. Polímeros biodegradáveis ..... 10
      2.5.2. Fibras Naturais ..... 16
      2.5.3. Adesão fibra-matriz e Técnicas de Funcionalização ..... 24
      2.5.4. Aditivação ..... 27
         2.5.4.1. Nanotubos de carbono ..... 29
         2.5.4.2. Nanocelulose ..... 30
      2.5.5. Nanocelulose e a sua adesão ..... 35
   2.6. Processamento de Materiais Compósitos ..... 36
   2.7. Caracterização dos Compósitos ..... 40
   2.8. Aplicações e Tendências ..... 42

2.9. Síntese do Capítulo ..... 46
3. Materiais e Métodos ..... 48
3.1. Introdução ..... 48
3.2. Planeamentos das experiências - compósitos a produzir ..... 48
3.3. Materiais ..... 50
4. Fabrico dos Compósitos ..... 53
4.1. Tratamento Superficial da Fibra ..... 53
4.2. Impregnação da Nanocelulose ..... 57
4.3. Análise Microscopia Eletrónica de Varredura (SEM) da Fibra ..... 59
4.4. Processamento do PLA e PHB ..... 61
4.5. Processamento do Compósito ..... 63
5. Caracterização Dos Ecocompósitos ..... 64
6. Análise Numérica ..... 74
6.1. Aplicação a um componente Automóvel ..... 74
6.2. Introdução ..... 75
6.3. Análise Estrutural ..... 75
6.4. Análise Modal ..... 84
7. Considerações finais ..... 88
7.1. Conclusões ..... 88
7.2. Perspetivas e Trabalhos Futuros ..... 89
Bibliografia ..... 90

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes de diversos tipos de materiais utilizados no fabrico de peças automóveis. Adaptado de [4]. ..... 4

Figura 2 – Utilização de Materiais e evolução na redução de pesos na indústria automóvel [7]. ..... 6

Figura 3 - Processo de Composição de um compósito na sua forma mais simples. ..... 7

Figura 4 - Classificações dos diferentes polímeros biodegradáveis. Adaptado de [11]. 11

Figura 5 - Polimerização do Ácido Polilático (PLA). Adaptado de [10]. ..... 14

Figura 6 - Ciclo de Vida do Biopolímero PLA. Adaptado de [10]. ..... 15

Figura 7 - Classificação de Fibras Naturais e Sintéticas Adaptado de [11]. ..... 17

Figura 8 - Constituição das fibras lignocelulósicas: celulose, hemicelulose e lenhina [14]. ..... 18

Figura 9 - Estrutura química da celulose. ..... 19

Figura 10 - estruturas dos CNTs [25]. ..... 29

Figura 11 - Tipos de Nanocelulose; CNC,CNF,BC [27]. ..... 30

Figura 12 - Pprodução da nanocelulose; top-down ou bottom-up. Adaptado de [28].. 32

Figura 13 - Bcomp - Porsche Cayman 718 GT4 CS MR com carroceria totalmente em fibra natural; Bcomp - banco de corrida da Mclaren em compósito de fibra natural na Formula 1; Bcomp - Difusor Traseiro de um BMW M4 GT4 em fibra natural; Polestar Precept utiliza os compósitos de fibras naturais em painéis interiores. ..... 43

Figura 14 - A *FlexForm* pode ser encontrada em mais de 2 milhões de carros, camiões, veículos comerciais e interiores de aeronaves. A chapeleira encontrada no Buick LaCrosse é um exemplo conhecido. ..... 45

Figura 15 – Projeto Faurecia em componentes automóveis através do material compósito totalmente reciclável baseado em fibras naturais (como cânhamo) conhecido por NAFILean. ..... 46

Figura 16 - Projeto Faurecia em componentes automóveis através do material compósito composto por fibras naturais e polipropileno com fibra de carbono reciclada conhecido por rCF NFPP. ..... 46

Figura 17 - Fibra de Linho Sarga 2/2 da *Biotex*. ..... 51

Figura 18 - Hidróxido de sódio (NaOH) da marca sigmaaldrich em formato de Pellets. 51

Figura 19 - Nanocristais de celulose (CNC) da fornecedora CelluForce. ..... 52
Figura 20 - Preparação da Solução de NaOH. ..... 55
Figura 21 - Funcionalização da fibra de linho a partir de uma máquina de tingimento de laboratório: AHIBA. ..... 56
Figura 22 - Neutralização das fibras de linho. ..... 56
Figura 23 – Processo de foulardagem para impregnação de nanocelulose na fibra de linho tratada superficialmente [32]. ..... 57
Figura 24 - Preparação da solução de nanocelulose. ..... 58
Figura 25 - Solução de nanocelulose a impregnar na fibra de linho. ..... 58
Figura 26 - Análise por Microscopia Eletrónica de Varredura (SEM) das amostras de fibra de linho tratadas. Fibra de linho crua (padrão); Fibra de linho tratada com NaOH (0%); Fibra de linho tratada com 0.5% de nanocelulose; Fibra de linho tratada com 1% de nanocelulose; Fibra de linho tratada com 3% de nanocelulose. ..... 60
Figura 27 - Amostra de PLA com os parâmetros otimizados. ..... 62
Figura 28 - Amostra de PHB com os parâmetros otimizados. ..... 63
Figura 29 – Compósito de PLA antes de ser processado. ..... 63
Figura 30 - Compósito de PHB antes e depois de ser processado. ..... 64
Figura 31 - Formato dos Provetes conforme Norma Plastics (BS EN ISO 527-4:1997) .. 65
Figura 32 - Máquina de Ensaio de Tração e Provete no Início do Teste. ..... 66
Figura 33 – Resultados gráficos obtidos da tensão máxima para todas as amostras. ... 68
Figura 34 - Resultados gráficos obtidos da deformação relativa à tensão máxima para todas as amostras. ..... 69
Figura 35 - Resultados gráficos obtidos no Módulo de *Young* para as amostras que têm como matriz PLA. ..... 70
Figura 36 - Análise por Microscopia Eletrónica de Varredura (SEM) da amostra do compósito de PLA com fibra de linho tratado. ..... 70
Figura 37 - Análise por Microscopia Eletrónica de Varredura (SEM) das amostra do compósito de PLA com fibra de linho tratada com 3% de nanocelulose. ..... 71
Figura 38 - Resultados gráficos obtidos no Módulo de *Young* para as amostras que têm como matriz PHB. ..... 72
Figura 39 - Modelo 3D do apoio de braço. ..... 74

Figura 40 - Importação do modelo CAD 3D para o *software* de simulação numérica ANSYS. ..... 76
Figura 41 - Propriedades mecânicas do Linho/PLA adaptado. ..... 77
Figura 42 - Apoio de Braço com malha composta por elementos tetraédricos na definição da malha. ..... 78
Figura 43 - Definição da Zona de Fixação. ..... 79
Figura 44 – Condição da força aplicada no apoio de braço. ..... 80
Figura 45 - Resultados em função da tensão de *Von Mises* (*Equivalent Stress*). ..... 81
Figura 46 - Resultados em função da deformação (*Total Deformation*). ..... 81
Figura 47 - Propriedades mecânicas do ABS. ..... 82
Figura 48 - Resultados em função da tensão de Von Mises (*Equivalent Stress*). ..... 83
Figura 49 - Resultados em função da deformação (*Total Deformation*). ..... 83
Figura 50 - Número de frequências naturais a determinar. ..... 85
Figura 51 - Primeiro modo de vibração. ..... 86
Figura 52 - Resultados obtidos na simulação harmónica para o varão, com aumento do domínio das frequências, de forma a englobar as respostas aos primeiros 10 modos de vibração. ..... 87

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de propriedades mecânicas de polímeros biodegradáveis. ..... 15
Tabela 2 - Composição química das fibras naturais [18]. ..... 21
Tabela 3 - Propriedades Físicas e Mecânicas das Fibras Naturais [19]. ..... 22
Tabela 4 - Propriedades gerais da nanocelulose [15]. ..... 32
Tabela 5 – Características físicas dos vários tipos de nanocelulose. ..... 33
Tabela 6 – Tipos de Nanocelulose. ..... 34
Tabela 7 - Referência do compósito de PLA. ..... 49
Tabela 8 - Compósito de PLA impregnado com nanocelulose. ..... 49
Tabela 9 - Referência do compósito do PHB. ..... 49
Tabela 10 - Compósito de PLA impregnado com nanocelulose. ..... 50
Tabela 11 – Propriedades Mecânicas obtidas a partir dos ensaios de tração das Amostras de PLA e PHB com Nanocelulose. ..... 67
Tabela 12 – Resultados numéricos da tensão e de formação do compósito Linho/PLA e do ABS. ..... 84
Tabela 13 - Resultados obtidos para os 10 primeiros modos de vibração. ..... 85

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. PREÂMBULO

A Sustentabilidade ambiental continua a ser uma das principais prioridades de muitas empresas levando a estimular a procura de materiais não poluentes e não derivados do petróleo.

A presença da indústria automóvel exerce um papel de grande relevância no dia a dia da sociedade, visto que a quantidade de veículos em circulação globalmente atinge proporções tão substanciais que acaba por repercutir notavelmente na dinâmica da gestão de resíduos plásticos. A cada ano, uma quantidade considerável de automóveis, alcança o término de sua vida útil, gerando um impacto significativo no ciclo de reciclagem desses materiais.

Tendo em conta que se procuram novas soluções e alternativas para estes materiais, este projeto tem como foco o estudo, desenvolvimento e validação de compósitos biodegradáveis de alto desempenho e leveza, baseados em fibras naturais e matrizes de bases polimérica. Para além disso, estes biocompósitos poderão ser aditivados com nano/micro materiais sustentáveis e naturais com base em celulose.

## 1.2. OBJETIVOS E METODOLOGIA

Para este projeto pretende-se criar um compósito biodegradável composto por fibras naturais, uma matriz polimérica biodegradável e um aditivo natural, neste caso a nanocelulose, para aumentar as propriedades mecânicas do compósito. Assim sendo, será feito um estudo da influência da nanocelulose na fibra através do processo de moldação por compressão onde serão unidas as placas de fibra reforçada com nanocelulose juntamente com a placa da matriz utilizando pressão e temperatura.

Após o processamento dos compósitos é necessário verificar o seu comportamento através de ensaios experimentais (mecânicos) assim como ensaios numéricos (MEF). Por fim, seleciona-se a melhor combinação do compósito e faz-se a sua aplicação para um componente automóvel.

# 2. ESTADO DE ARTE

## 2.1. INTRODUÇÃO

A sustentabilidade é um dos principais desafios enfrentados pela sociedade atualmente e a procura por soluções sustentáveis tem se tornado uma prioridade em diversos setores. No campo dos materiais, os biocompósitos multiescala surgem como uma alternativa promissora para atender à procura por produtos mais ecológicos e de baixo impacto ambiental.

Este capítulo prende abordar o tópico dos biocompósitos multiescala construídos de forma hierárquica. Estes materiais compósitos são compostos por uma matriz polimérica combinada com diferentes tipos de reforço provenientes de fontes renováveis, como fibras naturais e celulose. Essa combinação de diferentes escalas de reforço confere aos biocompósitos características únicas de resistência, rigidez e durabilidade.

A aplicação dos biocompósitos multiescala abrange uma ampla gama de setores industriais, incluindo a indústria automóvel, aeroespacial, construção civil, embalagens e muitos outros. Esses materiais oferecem benefícios significativos, como a redução da dependência de recursos não renováveis, a diminuição das emissões de carbono e a possibilidade de reciclagem e decomposição no fim da vida útil.

Neste estado da arte explora-se os avanços mais recentes no campo dos biocompósitos multiescala, destacando os materiais utilizados, os processos de fabrico, as propriedades mecânicas e as aplicações em diferentes setores industriais.

Ao compreender o estado atual da pesquisa e desenvolvimento de biocompósitos multiescala é possível identificar oportunidades e desafios para a adoção generalizada desses materiais sustentáveis, impulsionando a inovação e contribuindo para a construção de um futuro mais sustentável.

## 2.2. SUSTENTABILIDADE E O FUTURO DOS MATERIAIS

Já foi referido que o cuidado pela preservação do futuro do planeta tem vindo a ser uma constante preocupação. O tema da sustentabilidade tem-se tornado cada vez mais imperativo sendo prioridade atingir o equilíbrio ambiental. Este equilíbrio garante que as necessidades das gerações atuais sejam atendidas sem prejudicar as gerações futuras e isso inclui o uso de materiais eficientes e renováveis. [1]

Para isso, uma das várias soluções que têm sido consideradas, é explorar uma das áreas mais importantes na conceção e um produto: indústria dos materiais.

Esta indústria vem evoluindo rapidamente nos últimos anos, com o desenvolvimento de novos materiais de baixo impacto ambiental, como fibras naturais, biopolímeros, nanomateriais, entre outros. Esses materiais são uma alternativa aos materiais convencionais, como o plástico derivado do petróleo e têm uma pegada ecológica menor.

Além disso, a reciclagem e a reutilização de materiais também tem ganho importância na indústria. A reciclagem de materiais permite a redução dos resíduos e a preservação de recursos naturais, além de ser uma alternativa económica. A reutilização de materiais também é uma boa opção, pois permite o prolongamento da vida útil dos materiais, evitando o desperdício e a emissão de gases de efeito estufa durante o processo de fabrico de novos materiais.

O futuro dos materiais está diretamente ligado ao futuro da sustentabilidade. É esperado que a indústria continue a evoluir em direção de materiais mais eficientes e de baixo impacto ambiental, além de promover a reciclagem e a reutilização de materiais. É importante que a sociedade se integre da importância da sustentabilidade e da necessidade de mudanças significativas para um futuro mais promissor.

As empresas ligadas à indústria automóvel estão cada vez mais conscientes da importância da sustentabilidade e estão a começar a adotar práticas que garantam um desenvolvimento sustentável. Isso inclui um fabrico mais sustentável, reduzindo o consumo de energia e material, além de utilizar materiais amigos do ambiente, como os biodegradáveis. Nessa indústria, adquirir uma mentalidade sustentável é quase como que obrigatória e muito importante uma vez que esta indústria é responsável por uma parte significativa de emissões de gases de estufa durante o processo e reciclagem, assim como também por grande parte de emissões de $CO_2$.

Estas preocupações levaram à implementação de regulamentações e a uma consciencialização ambiental do lado da indústria e da competitividade global [2].

Posto isto, a avaliação do ciclo de vida de um automóvel, permite afirmar que a indústria automóvel causa um impacto ambiental significativo antes e durante do processo de fabrico. Antes de um carro chegar à estrada, materiais como aço, borracha, vidro, plásticos, tintas e muitos outros necessitam de ser criados. Já no fim de vida, os ácidos das baterias e

principalmente os plásticos podem permanecer no meio ambiente. Atualmente, praticamente todo o aço e alumínio utilizado passa pelo processo de reciclagem [3]

## 2.3. MATERIAIS NA ÁREA AUTOMÓVEL

Como referido, a área automóvel é uma das mais importantes indústrias do mundo, com um impacto significativo na economia e na vida das pessoas. Com o crescente foco na sustentabilidade e na proteção ambiental, a indústria automóvel tem enfrentado uma crescente pressão para desenvolver novos materiais, mais eficientes e amigos do ambiente. Para levar esse objetivo em frente, a indústria tem-se movido no sentido de encontrar soluções que permitam reduzir a pegada ecológica, desde o processo de fabrico, até ao fim de vida do veículo. A utilização de novos materiais de baixo impacto ambiental, assim como a reciclagem e reutilização de materiais, têm sido algumas das medidas adotadas para tornar a indústria mais sustentável.

Atualmente, os automóveis são produzidos com uma grande variedade de materiais, onde mais da metade do volume total na produção de um carro moderno consiste em peças de ferro fundido e aço (55%), plásticos (11%), ligas de alumínio (9%), borrachas (7%), vidro (3%) e ligas não ferrosas como o magnésio, titânio, cobre e zinco (1%). Outros materiais (vernizes, tintas, fios elétricos, materiais de revestimento, etc.) representam 13,5% como demonstra na Figura 1.

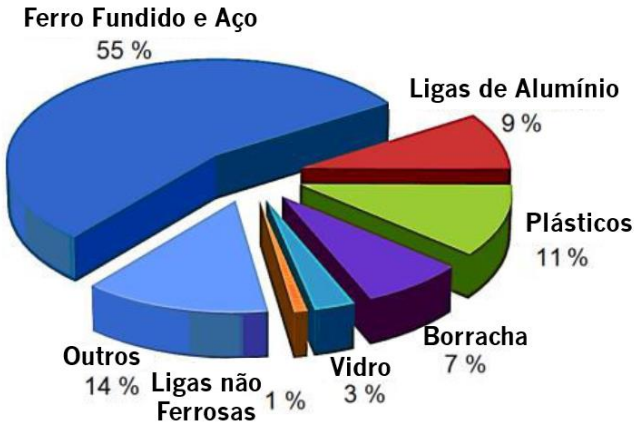



Figura 1 - Componentes de diversos tipos de materiais utilizados no fabrico de peças automóveis. Adaptado de [4].

O aço é amplamente utilizado devido a sua força, resistência e baixo custo, mas o seu processo de produção e eliminação são altamente poluentes. O Alumínio é uma alternativa

mais leve e mais resistente, mas a sua produção também é intensiva em energia. O plástico é versátil e barato, mas o seu fim de vida é problemático devido ao longo tempo de decomposição.

Os plásticos mais comuns utilizados na indústria automóvel incluem: poliuretano (PU), policarbonato (PC), policarbonato termoplástico (PCT), policarbonato termoendurecido (PC/ABS), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policarbonato alveolar (PVC), policarbonato duro (PCD) e policarbonato elastomérico (TPE). Estes plásticos são encontrados em várias partes dos veículos, incluindo painéis exteriores, interiores, revestimentos de portas, assentos, painéis de instrumentos, revestimentos de bancos, painéis de carga, para-choques, capôs e outros. Alguns plásticos são escolhidos pelas respetivas propriedades mecânicas, enquanto outros são escolhidos pela sua resistência ao impacto, flexibilidade, durabilidade ou outras características [5].

A indústria automóvel utiliza cerca de 15 000 componentes otimizados em termos de segurança e impacto ambiental, com um menor custo por quilograma em relação a outros bens de consumo de elevado nível tecnológico. Os materiais poliméricos desempenham um papel importante neste campo, sendo que o mercado de materiais poliméricos no setor automóvel tem crescido rapidamente nos últimos anos. Estima-se que em 2025 o mesmo possa já estar avaliado em 68,5 mil milhões de dólares [6]. Além disso, a utilização de materiais recicláveis ou reutilizáveis, como os polímeros termoplásticos, tem sido incentivada pelas legislações mais apertadas. A utilização de materiais poliméricos na construção de veículos tem sido uma das principais tendências do setor, contribuindo para processos mais sustentáveis e de custos mais reduzidos.

Para perceber a evolução da utilização dos diversos materiais que constituem um automóvel e a evolução na redução de peso no intervalo de anos de 1970 a 2020 apresenta-se de seguida a Figura 2.

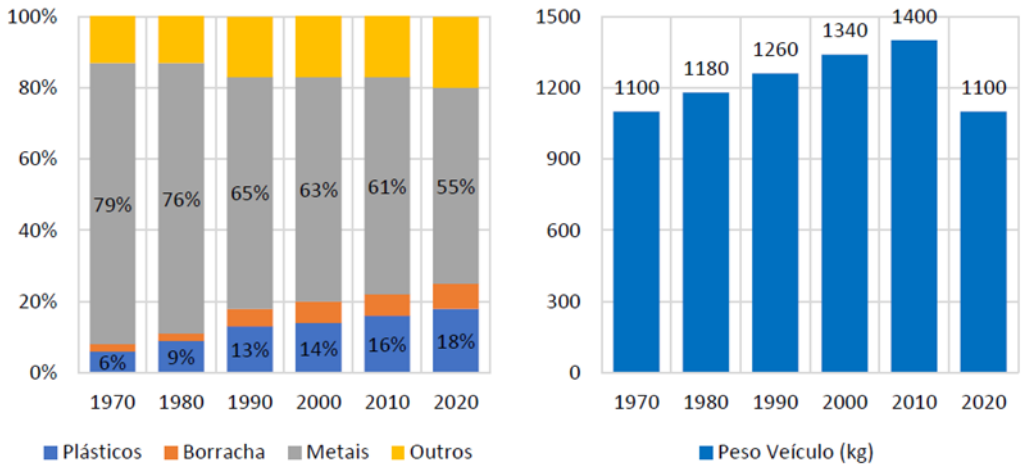



Figura 2 – Utilização de Materiais e evolução na redução de pesos na indústria automóvel [7].

A redução de peso dos veículos é uma das principais vantagens da utilização de materiais poliméricos, permitindo a produção de veículos mais leves e eficientes em termos de consumo de combustível. A cada redução de 10% alcançada no peso do veículo resulta numa poupança de combustível na ordem dos 5-7%. Além disso, a redução de peso equivalente a 45 kg torna possível uma redução de consumo de combustível na ordem dos 0,6-2,3% [6]. A utilização de materiais poliméricos também tem um impacto direto na redução de emissões de carbono para a atmosfera. A principal prioridade do setor tem sido o desenvolvimento de carros mais eficientes em termos de consumo de combustível, mas outras vantagens, como o elevado desempenho dos materiais poliméricos, também são relevantes.

Além das tendências já mencionadas na utilização de materiais poliméricos na indústria automóvel, outras evoluções têm ocorrido em resposta às preocupações ambientais. A utilização de materiais biodegradáveis, como fibras naturais e polímeros biodegradáveis, tem sido cada vez mais explorada. Além disso, há uma crescente tendência na utilização de materiais reciclados, como plásticos e aço reciclados, visando reduzir o impacto ambiental da produção de novos materiais. A eletrificação dos automóveis também está a aumentar, o que implica a redução do uso de materiais pesados, como o aço, na produção de veículos. Por fim, as empresas automotivas estão à procura de soluções inovadoras, como a produção de carroçarias mais leves e resistentes, para reduzir o impacto ambiental da produção de automóveis. Todas essas tendências estão em linha com a necessidade de se criar processos mais sustentáveis e reduzir os custos, sem comprometer a segurança e o desempenho dos veículos.

## 2.4. Compósitos e BioCompóstios

Os materiais assim como a junção dos mesmos para obter algo otimizado e funcional datam de 1500 a.C. quando os primeiros colonos egípcios e mesopotâmicos usavam uma mistura de lama e palha para criar edifícios resistentes e duráveis. Nesta altura já se aplicava o fundamento de um material compósito sem a perceção das vantagens que viriam a trazer.

Assim, a era dos compósitos começou em meados do século 20 e, após isso, nunca mais parou. Esta descoberta surgiu numa natural evolução dos materiais tornando-se assim mais vantajosos comparativamente aos convencionais. Os compósitos sobressaem então pela facilidade de processamento, elevada rigidez e resistência mecânica e o baixo peso específico dos compósitos de matriz polimérica.

Um material compósito é o resultado de uma combinação de um ou mais materiais distintos - Figura 3. Nos compósitos fibrosos há a dispersão de fibras num aglomerante designado por matriz. As fibras funcionam como incremento das propriedades mecânicas globais do compósito. Isto acontece pelo facto de as fibras terem propriedades mecânicas muito superiores aos materiais idênticos. A matriz tem a função de dar uma forma estável ao compósito, assegurar a distribuição eficiente de carga pelas fibras e de proteger as superfícies [8].

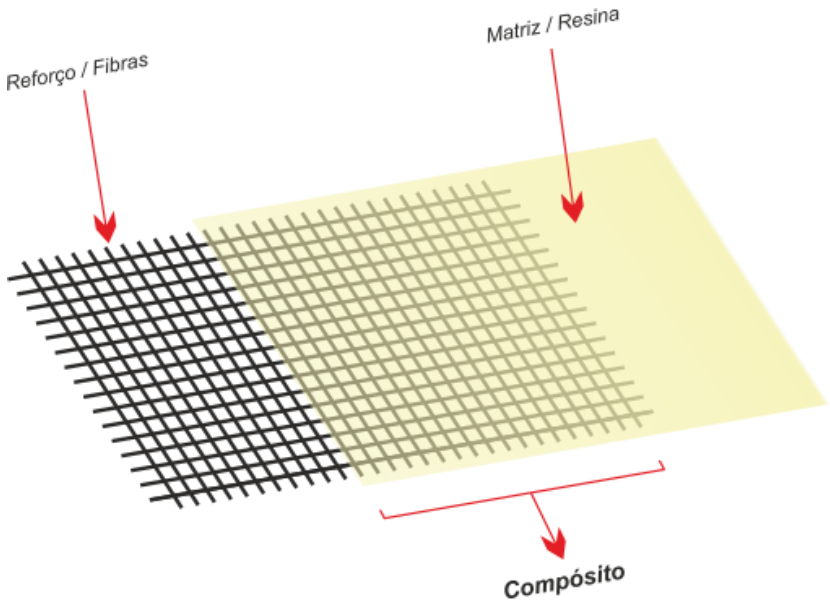



Figura 3 - Processo de Composição de um compósito na sua forma mais simples.

Os compósitos podem ser classificados pelo tipo de matriz. Existem compósitos de matriz polimérica, metálica, cerâmica e comentícia. A facilidade de processo e a baixa massa

volúmica dos polímeros levam a que os compósitos poliméricos sejam os mais procurados e os mais utilizados.

As fibras utilizadas nos compósitos convencionais são de origem sintética e são bastante diversificadas consoante a sua aplicação. Fibra de vidro, fibra de carbono, de vidro, aramida e boro são as de maior aplicabilidade.

Estes reforços podem apresentar diversas formas. A forma de *roving* é um cordão de filamentos contínuos enrolado helicoidal em bobines. Esta pode-se destinar à produção de fibras curtas, tecidos, mantas, malhas ou híbridos. A forma de mantas são fibras distribuídas aleatoriamente e agregadas. Os tecidos 2D são caracterizados pela interligação de feixes de fibras longas feitas de carbono, aramida, vidro ou uma combinação destes materiais. Esses tecidos consistem numa disposição de camadas de fibras alinhadas. Em contraste, os tecidos 3D representam uma forma especial, pois unem diversas camadas de fibras com orientações variadas. Por fim, as pré-formas são criadas a partir de formas 2D ou 3D distintas.

As matrizes poliméricas podem ser divididas em termoplásticas e termoendurecíveis. As matrizes termoplásticas consistem em plásticos técnicos que são compostos por moléculas individuais dispostas linearmente, sem ligações cruzadas entre elas, mantendo as suas posições por meio de ligações secundárias. Quando aquecidas, essas ligações secundárias são rompidas e, ao arrefecer, as ligações são reestabelecidas nas posições originais. Essas propriedades tornam as matrizes termoplásticas vantajosas do ponto de vista da sustentabilidade, uma vez que podem ser recicladas. Além disso, essas matrizes exibem alta resistência ao impacto, tenacidade significativa e uma baixa absorção de humidade. Elas podem ser facilmente processadas por meio de métodos como injeção ou termoformação. No entanto, elas também apresentam desafios, como uma viscosidade elevada que pode dificultar a impregnação eficaz dos compósitos.

A nível não estrutural / semi-estrutural as matrizes termoplásticas mais conhecidas são o polipropileno (PP) a poliamida (PA) e o policarbonato (PC). Na área da alta resistência as matrizes mais conhecidas são o Poli-éter-éter-cetona (PEEK), as poliimidas termoplásticas e o polisulfureto de fenileno (PPS).

As matrizes termoendurecíveis são constituídas por polímeros em que as moléculas formam estruturas tridimensionais bastante rígidas sendo por esse motivo não reprocessáveis perdendo a grande componente sustentável. As grandes vantagens comparativamente às matrizes termoplásticas passam pela sua maior facilidade de impregnação.

A nível não estrutural / semi-estrutural as matrizes termoendurecíveis mais conhecidas são os poliésteres insaturados, as resinas de vinilester e as resinas fenólicas. Na área da alta resistência as matrizes mais conhecidas são as resinas de epóxido, as bismaleimidas e as poliimidas termoendurecíveis [8].

## 2.5. OS BIOCOMPÓSITOS

Sabendo que a preocupação ecológica tem vindo a aumentar, os plásticos têm vindo a ser substituídos por novas alternativas. As fibras naturais, os polímeros sintetizados a partir de recursos naturais e os compósitos constituídos por ambos, conhecidos como biocompósitos, têm sido o foco de intensa investigação e desenvolvimento dos últimos anos.

Os biocompósitos são formados pela combinação de dois ou mais materiais, um polímero natural ou sintético e uma fibra natural, que pode ser de origem vegetal ou animal. As fibras naturais, tais como o sisal, o bambu, a juta, o linho, o algodão, têm propriedades mecânicas interessantes, como a resistência à tração, a rigidez e a tenacidade e quando combinadas com um polímero, formam um material com propriedades mecânicas ainda mais aprimoradas [9].

Assim, a grande vantagem destes biocompósitos rege no facto de estes serem biodegradáveis, ou seja, poderem ser facilmente decompostos no final da sua vida útil sem prejudicar o meio ambiente, algo que não é possível com compósitos poliméricos à base de fibras sintéticas, como o carbono e o vidro.

Atualmente a aplicação do biocompósitos é vasta, tendo maior aplicabilidade na área dos automóveis, aeroespacial, embalagens e indústrias de construção, onde não é necessária uma alta capacidade de carga.

A utilização de biocompósitos na indústria automóvel, é uma alternativa viável e sustentável para a produção de peças plásticas, como o painel de instrumentos, o volante e o para-choque. Esses materiais possuem uma resistência mecânica elevada e uma boa estabilidade dimensional, tornando-se uma alternativa atrativa para a substituição de plásticos convencionais.

Além disso, a indústria aeroespacial também está a utilizar biocompósitos para a produção de componentes estruturais de aeronaves, como asas e fuselagem, com o objetivo de reduzir o peso e melhorar a eficiência energética.

Na indústria de embalagens, os biocompósitos também têm vindo a ser utilizados como alternativa aos plásticos convencionais, permitindo uma redução no uso de plásticos não-biodegradáveis.

Por fim, na indústria da construção, os biocompósitos estão a ser utilizados na produção de painéis isolantes, telhas e outros elementos estruturais. Esses materiais podem também ser utilizados em projetos de construção sustentável, permitindo uma redução no uso de materiais de construção não-renováveis.

### 2.5.1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis surgiram na perspetiva de combater a excessiva acumulação de lixo provocada pelos polímeros não biodegradáveis, reduzindo a dependência de recursos fósseis e, portanto, reduzindo a pegada de carbono associada à produção desses materiais.

Assim, a descoberta destes polímeros biodegradáveis veio fomentar a atenção e consequentemente a sua procura para substituir os plásticos convencionais, uma vez que se degradam pela ação de organismos vivos. Os biopolímeros são produzidos a partir de recursos de biomassa como milho, amido, celulose, proteínas sendo a sua classificação de acordo com a origem e produção.

Entre os biopolímeros, os principais produtos são PLA e o plástico à base de amido [10].

Os materiais poliméricos ambientalmente degradáveis podem ser de recursos renováveis ou sintéticos - Figura 4.

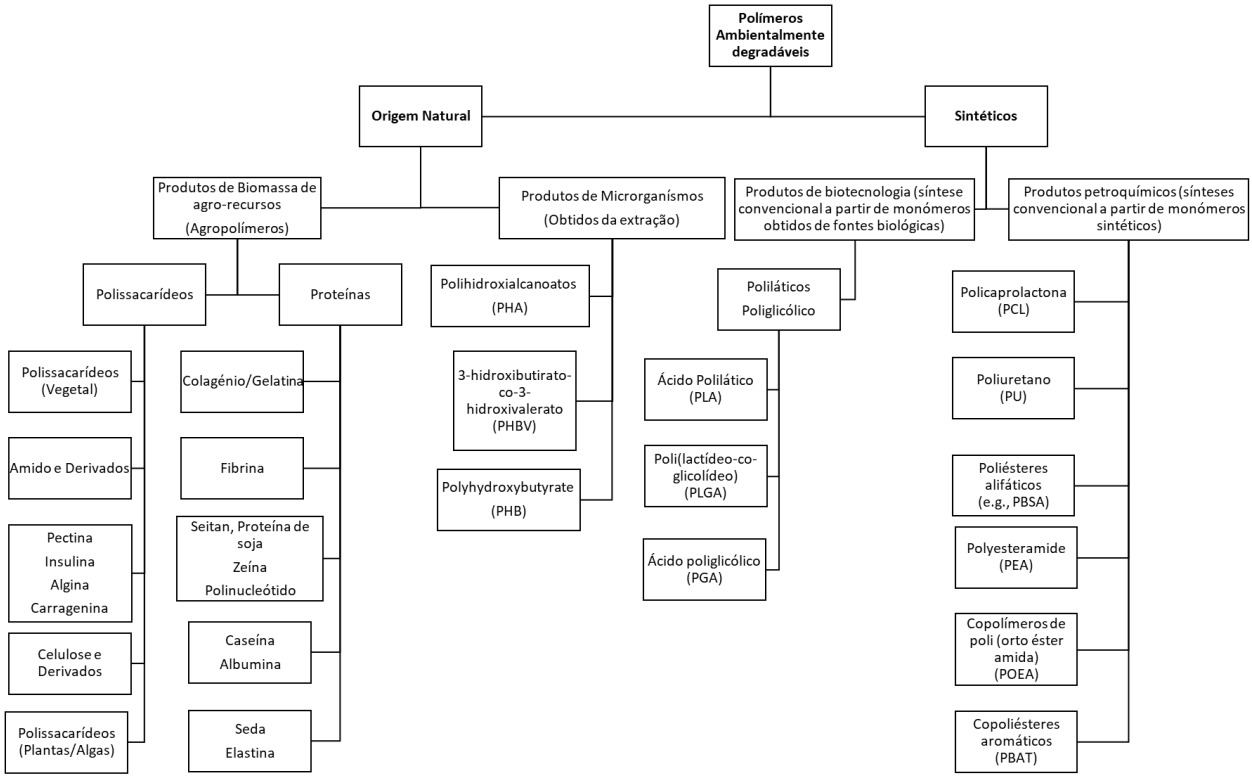



Figura 4 - Classificações dos diferentes polímeros biodegradáveis. Adaptado de [11].

Os materiais poliméricos de recursos renováveis podem ser classificados tendo em conta as suas propriedades, origem e ainda método de sintetização.

Relativamente ao seu método de sintetização, os polímeros biodegradáveis podem ser agropolímeros (polissacarídeos, proteínas), PHA microbiano, sintetizado quimicamente usando monómeros de base biológica, como PLA e monómeros sintetizados quimicamente.

Analisando a Figura 4, a classe dos polímeros degradáveis pode-se dividir em dois grandes grupos: os materiais poliméricos ambientalmente degradáveis de recursos renováveis (origem natural) e os polímeros sintéticos biodegradáveis (de origem sintética).

Quanto aos de origem natural existem os polissacarídeos, as proteínas e os materiais naturais.

Os polissacarídeos são dos polímeros mais abundantes na natureza desempenhando papéis essenciais para sustentar os organismos vivos. Os polissacarídeos são materiais de base natural que possuem uma combinação única de propriedades funcionais e características ecológicas, sendo materiais não tóxicos, biodegradáveis e renováveis. Estes podem ainda ser conhecidos como amido, proteínas, celulose, quitina, goma xantana, dextrina e carragenina.

As proteínas são uma das três macromoléculas essenciais nos sistemas biológicos e podem ser facilmente isoladas de recursos naturais. As proteínas podem ser classificadas em proteínas de origem vegetal (trigo, milho, soja, ervilha e batata) e proteínas de origem animal (caseína, soro de leite, queratina, colágeno e gelatina). As proteínas vegetais são macromoléculas complexas que incluem vários monómeros de aminoácidos quimicamente ligados, que coletivamente formam cadeias polipeptídicas. A temperatura de decomposição é consideravelmente menor do que a de outros polímeros naturais e, portanto, encontra uso limitado em misturas.

Os materiais naturais são microrganismos obtidos através da extração como o PHA e o PHB. Os poli(hidroxialcanoato) (PHA) também são capazes de serem fornecidos a partir de uma ampla variedade de substratos, como fontes renováveis (sacarose, amido, celulose, triacilgliceróis), recursos fósseis (metano, óleo mineral, carvão), produtos químicos (ácido propiónico, ácido 4-hidroxibutírico), subprodutos (mel, soro de leite, glicerol) e dióxido de carbono. Os PHA têm recebido muita atenção devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade inerentes. Microrganismos na natureza são capazes de degradar PHA por hidrólise não enzimática e enzimática em tecido animal.

O polihidroxibutirato (PHB), um biopoliéster de origem bacteriana da família dos polihidroxialcanoatos (PHAs), tem também atraído bastante atenção. Os campos de aplicabilidade onde os resultados dos materiais à base de PHB são mais interessantes são aqueles em que a biodegradabilidade é desejada porque a decomposição pode ser uma opção viável para a gestão de resíduos ou por poderem acabar no meio ambiente.

Os principais pontos fortes do PHB e que o tornam adequado para diversos tipos de aplicação são a sua origem natural, biodegradabilidade, ausência de toxicidade e alta temperatura de serviço. Com efeito, o PHB apresenta propriedades mecânicas em termos de rigidez e resistência semelhantes ao PP, boas propriedades na resistência à absorção de luz, humidade e oxigénio, comparáveis ou mesmo superiores ao PET. O PHB é biodegradável em diferentes ambientes, como solo e marinho e é decomposto em escala de laboratório, industrial e condições de decomposição doméstica.

No entanto, o PHB apresenta algumas limitações na sua aplicabilidade industrial. O PHB é um polímero semicristalino que é capaz de um alto grau de cristalinidade, mas tem uma taxa de cristalização relativamente baixa. Assim, o PHB sofre uma fragilidade apreciável com o tempo devido à cristalização secundária e ao envelhecimento físico sendo ainda que as suas

propriedades mecânicas a longo prazo são caracterizadas por baixa ductilidade e tenacidade. Apesar do seu alto preço atual o desenvolvimento de compósitos à base de PHB utilizando fibras lignocelulósicas pode contribuir em grande medida para superar o inconveniente de custo mantendo a biodegradabilidade e até melhorando o desempenho mecânico do PHB, permitindo a valorização de resíduos vegetais contribuindo para a economia circular [12].

Relativamente ao fim de vida do PHA e PHB, a degradação desses polímeros ocorre através de dois mecanismos: biodegradação e compostagem.

Na biodegradação, as enzimas produzidas por microrganismos no ambiente transformam o PHA ou PHB em produtos mais simples, como água, dióxido de carbono e biomassa. Esse processo é semelhante ao que ocorre com a decomposição de materiais orgânicos.

Na compostagem, os polímeros são decompostos em condições controladas em instalações de compostagem industrial. A compostagem acelera o processo de degradação, permitindo que o material se desintegre em semanas ou meses.

Em ambos os processos, o PHA e o PHB são quebrados em componentes menores que podem ser usados como fonte de nutrientes para outros organismos ou incorporados ao solo como matéria orgânica. Esse ciclo de vida completo é considerado uma vantagem dos polímeros biodegradáveis em relação aos plásticos não biodegradáveis, que podem persistir no meio ambiente por centenas ou até milhares de anos [13].

Abordando agora os polímeros sintéticos biodegradáveis, existem os poliésteres como por exemplo o PLA.

O PLA é dos biopolímeros mais utilizados tendo sido descoberto em 1845, mas só comercializado a partir dos anos 90. Este biopolímero caracteriza-se pela sua boa compatibilidade e propriedades mecânicas. É um biopolímero amplamente utilizado com aplicações em embalagens, têxtil, biomédica, estrutural e automotiva. Pode ser sintetizado a partir da polimerização do ácido lático (LA) ou do lactídeo por abertura do anel (ROP).

Inúmeras características distintivas, como boa transparência, alta rigidez, aparência brilhante do PLA o tornaram comercial e ambientalmente atraente. O PLA possui maior resistência à tração e módulo de elasticidade quando comparado ao Polipropileno (PP), Poliestireno (PS) e Polietileno (PE). Existem também algumas limitações, como fragilidade inerente e baixa tenacidade e taxa de degradação lenta que dificultam sua aplicação

generalizada. Os biopolímeros são compatíveis com diversas técnicas de processamento como moldagem por injeção, extrusão, moldagem por compressão, entre outras.

A polimerização do PLA – Figura 5, é o processo de união de várias moléculas de ácido lático para formar uma cadeia longa, conhecida como polímero de ácido polilático (PLA). Essa reação ocorre quando as moléculas de ácido lático são aquecidas e submetidas a um catalisador, que facilita a reação de polimerização.

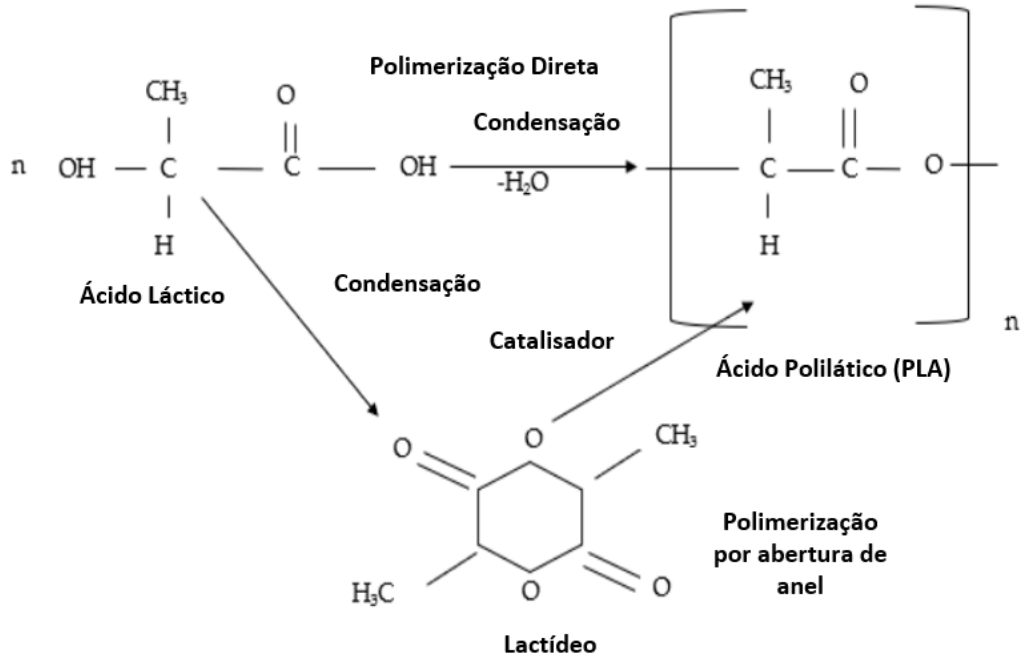



Figura 5 - Polimerização do Ácido Polilático (PLA). Adaptado de [10].

Embora seja biodegradável em condições específicas de temperatura e humidade, quando deixado ao ar livre, pode levar vários anos para se decompor. Novos métodos de síntese foram desenvolvidos, como a biossíntese por ação enzimática e a incorporação de catalisadores não tóxicos. A degradação do PLA ocorre inicialmente pela clivagem hidrolítica das ligações éster em monómeros de ácido lático, seguida da decomposição em produtos metabólicos finais, como água e CO2, através da atividade metabólica de microrganismos. A taxa de degradação depende de fatores como o peso molecular, temperatura, tempo, impurezas e concentração residual de catalisador.

Na Figura 6, encontra-se demonstrado de forma simplificada o ciclo de vida do PLA.

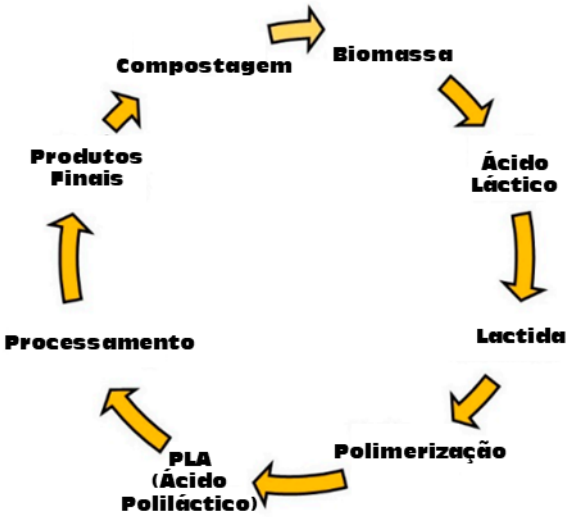



Figura 6 - Ciclo de Vida do Biopolímero PLA. Adaptado de [10].

Na tabela 1, várias propriedades do PLA estão representadas. A seleção de materiais é um processo crítico em projetos de engenharia e o conhecimento das propriedades dos materiais é fundamental para tomar decisões informadas. Assim, a Tabela apresentada fornece informações úteis sobre vários tipos de polímeros, incluindo PLA, PGA, PCL, P(3HB), P(4HB), Amido, PP e PS, entre outros. Esses polímeros são frequentemente usados em aplicações médicas, embalagens, tecidos e outros produtos. A Tabela destaca propriedades importantes, como a temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura de fusão (Tm), massa volúmica, resistência à tração, módulo de *Young* e alongamento na rutura [10].

Tabela 1 - Comparação de propriedades mecânicas de polímeros biodegradáveis.

| **Tipo de Polímero** | **Transição vítrea (C)** | **Temperatura de *melting* (C)** | **Massa volúmica** | **Tensão de Rotura (MPa)** | **Módulo de Elasticidade (GPa)** | **Extensão** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **PLA** | 45-60 | 150-162 | 1.21-1.25 | 21-60 | 0.35-3.5 | 2.5-6 |
| **L-PLA** | 55 | 170 | 1.24 | 15.5 | 2.7 | 3 |
| **DL-PLA** | 50 | - | 1.25 | 27.6 | 1 | 2 |
| **PGA** | 35-40 | 220-233 | 1.5 | 60-99.7 | 6-7 | 1.5-20 |
| **PCL** | -60 to -65 | 58-65 | 1.11-1.146 | 20.7-42 | 0.21-0.44 | 300-1000 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **P(3HB)** | 5-15 | 168-182 | 1.18-1.262 | 25-40 | 3.5 | 5-8 |
| **P(4HB)** | -48 | 53 | - | 140 | 149 | 1000 |
| **Amido** | - | 110-115 | 1-1.39 | 35-80 | 0.125 | 31 |
| **DL-PLA/PGA50/50** | 40-50 | - | 1.30-1.40 | 41.4-55.2 | 1-4.34 | 2-10 |
| **DL-PLA/PGA75/25** | 50-55 | - | 1.3 | 41.4-55.2 | 0.21-0.44 | 2.5-10 |
| **P(3HB-co-20%3HV)** | -1 | 145 | 1.25 | 20 | 1.2 | 50 |
| **P(3HB-co-16%4HB)** | -7 | 150 | - | 26 | - | 444 |
| **P(3HB-co-10%4HHX)** | -1 | 127 | 1.07-1.25 | 21 | - | 400 |
| **PP** | -10 to -23 | 160-176 | 0.899-0.920 | 26-41-4 | 0.95-1.776 | 15-700 |
| **PS** | 100 | 110-135 | 1.04-1.09 | 30-60 | 4-5 | 1-2.5 |

Analisando a Tabela, é possível concluir que diferentes polímeros têm propriedades mecânicas distintas, sendo que algumas propriedades como a tensão de rotura, módulo de elasticidade e a Extensão à rotura variam significativamente entre os polímeros. O PLA e o P(3HB-co-20%3HV) são os dois polímeros com as melhores propriedades mecânicas gerais Na tabela, mas cada polímero tem propriedades específicas que podem ser mais adequadas para aplicações particulares. Por exemplo, o PGA tem uma tensão à rotura muito alta, mas uma Extensão muito baixa, o que o torna adequado para aplicações que exigem alta resistência, mas não muita flexibilidade. Por outro lado, o PCL tem uma extensão muito alta, tornando-o adequado para aplicações que exigem flexibilidade. Em resumo, a escolha do polímero dependerá das propriedades específicas desejadas para uma aplicação particular.

### 2.5.2. Fibras Naturais

As fibras naturais têm sido cada vez mais utilizadas e apresentam uma boa aposta quando se pretende adotar uma postura sustentável. Comparativamente às fibras sintéticas

elas são ecológicas, renováveis, biodegradáveis, têm baixo custo e são bastante abundantes [10].

Apesar de ter vantagens bastante interessantes, as fibras naturais também possuem algumas limitações. Elas possuem baixas propriedades mecânicas, especialmente resistência ao impacto, são sensíveis à humidade, têm baixa estabilidade térmica, baixa durabilidade, baixa resistência ao fogo e má adesão entre fibra e matriz.

As fibras naturais são obtidas de fontes vegetais ou animais, enquanto as fibras sintéticas são produzidas a partir de materiais químicos. Essa classificação é importante, pois cada tipo de fibra tem características diferentes em relação às suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, o que pode afetar diretamente a qualidade e desempenho dos tecidos produzidos. Além disso, a escolha adequada das fibras pode ser fundamental para garantir a sustentabilidade e o impacto ambiental.

A Figura 7 mostra o esquema da classificação de fibras sintéticas e naturais.

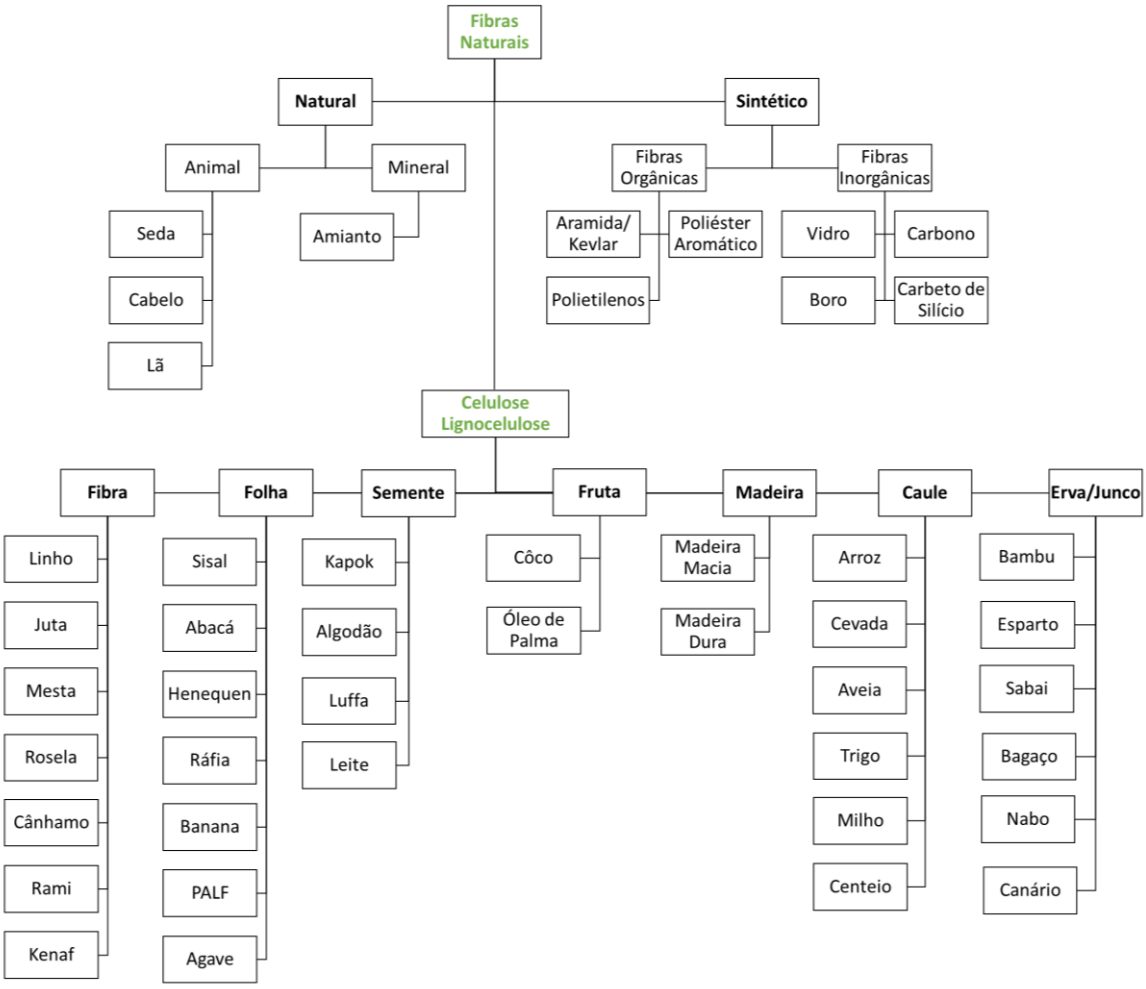



Figura 7 - Classificação de Fibras Naturais e Sintéticas Adaptado de [11].

As fibras naturais são todas as fibras extraídas de elementos origem natural, como por exemplo animal, vegetal ou mineral. Todas as fibras vegetais são constituídas por celulose, já as fibras animais são constituídas por proteínas. As fibras vegetais são estruturas alongadas, de secção transversal arredondada, que podem ser classificadas, de acordo com a sua origem, em: fibras da semente, fibras do caule, fibras das folhas e fibras dos frutos.

As fibras de origem animal podem derivar da secreção glandular de alguns insetos, como é o caso da seda, ou, então, de bolbos pilosos de alguns animais, como é o caso da lã.

Já as fibras de origem mineral têm a sua origem em rochas com estrutura fibrosa e são constituídas, essencialmente, por silicatos. Um exemplo de uma fibra de origem mineral é o amianto.

**Fibra natural lignocelulósica**

As fibras naturais lignocelulósicas são constituídas por três partes: a **celulose**, **hemicelulose** e a **lenhina**.

O esquema representado na Figura 8 representa a constituição das fibras de lignocelulose, uma mistura complexa de celulose, hemicelulose e lenhina. Estas fibras são a base para a produção de uma vasta gama de materiais e produtos.

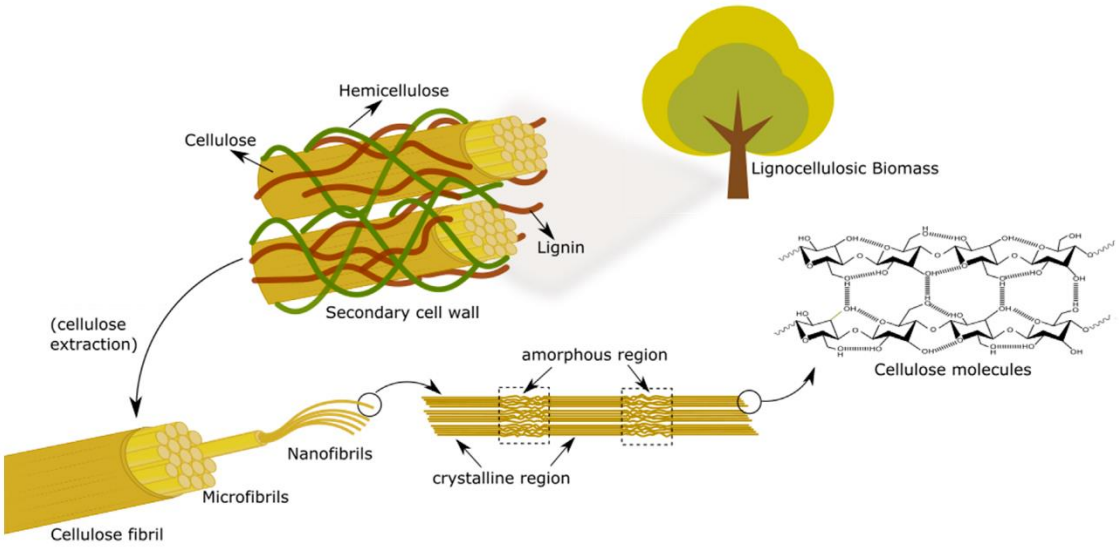



Figura 8 - Constituição das fibras lignocelulósicas: celulose, hemicelulose e lenhina [14].

Analisando a Figura 8 e considerando a nomenclatura definida em 2018 na publicação de um livro por Blanco et al. é possível definir que, partindo da macroescala uma fibra de **celulose** é composta por Microfibras de Celulose (MFC, do inglês Microfibrillated Cellulose), lenhina e hemicelulose. Por sua vez, cada MFC é composta por Nanofibrilas de Celulose (NFC,

do inglês Nanofibrillated Cellulose) lenhina e hemicelulose. Cada NFC é ainda composta por Fibrilas Elementares que são constituídas por cadeias de glucose [15].

Assim, a celulose é um polímero de cadeia longa sendo uma macromolécula linear onde a sua unidade de repetição, designada por celobiose, é constituída por dois anéis de anidroglucose unidos pela ligação β-1,4-glicosídicas.

A sua fórmula química é $(C_6H_{10}O_5)_n$ - Figura 9, onde o $n$ representa o grau de polimerização.

Cada unidade de repetição contém seis grupos hidroxila ($OH^-$), que formam ligações de hidrogénio intermoleculares e intramoleculares com a própria macromolécula e também com outras macromoléculas de celulose ou moléculas polares.

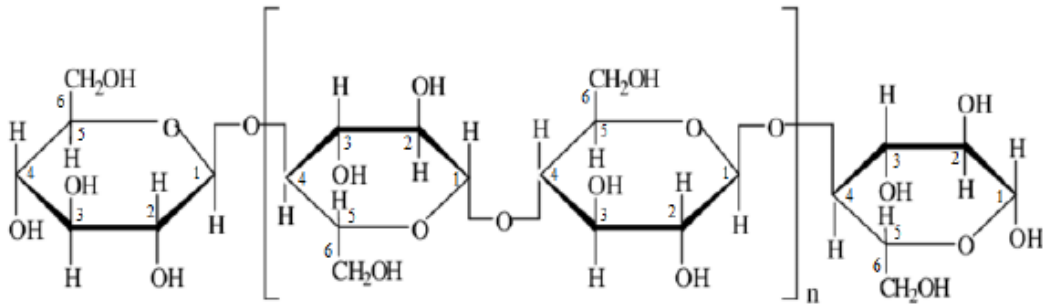


Figura 9 - Estrutura química da celulose.

Na região cristalina, essas redes de ($OH^-$), são fortes e compactadas, o que confere características interessantes como tenacidade, resistência, fibrosa, insolúvel em água e altamente resistente a solventes orgânicos.

Por esse motivo, todas as fibras lignocelulósicas são de natureza hidrofílica.

As propriedades mais importantes identificadas são: a estrutura que forma as microfibrilas e a organização hierárquica (incluindo regiões cristalinas e amorfas) [16].

Assim, a **celulose** é uma das partes mais fundamentais de todas as fibras lignocelulósicas. É considerada um dos materiais do futuro e ainda é o polímero mais abundante na biosfera. Nas plantas, a celulose é um dos elementos estruturais mais importantes, servindo para manter a estrutura celular. É um polímero estrutural que confere as suas propriedades mecânicas às células vegetais superiores [17].

A celulose é comumente utilizada na produção de papel, papelão, tecidos, têxteis, produtos alimentares, cosméticos, entre outros.

A partir da celulose pode-se ainda obter a nanocelulose sendo esta composta por fibrilas de celulose altamente cristalinas e com diâmetro na faixa nanométrica. A nanocelulose é igualmente um material promissor devido às suas propriedades mecânicas, como a alta resistência e rigidez e as suas propriedades de superfície, como alta área superficial e reatividade química tendo a capacidade de formar filmes finos.

Além disso, a nanocelulose é biodegradável e renovável, o que a torna uma opção atraente para substituir materiais não sustentáveis, como plásticos derivados de petróleo.

Mais à frente, no capítulo 2.5.4.2., será abordado com maior detalhe a nanocelulose como um aditivo natural para incremento de propriedades mecânicas.

Relativamente à **hemicelulose**, este é o segundo material orgânico mais abundante na terra depois da celulose. É estruturalmente mais complexa do que a celulose estando ligado a esta e à lenhina por ligações covalentes e não covalentes na parede celular onde as interações entre esses componentes aumentam a rigidez e a flexibilidade da parede celular da fibra.

As suas funções são então a de ajudar a manter a estrutura da parede celular das plantas, juntamente com a celulose e a lenhina, ajudando também a reter água na parede celular e pode desempenhar um papel na resistência da planta a doenças e pragas. Além disso, a hemicelulose tem sido amplamente estudada como uma fonte de açúcares para a produção de biocombustíveis e produtos químicos renováveis [9].

Já a **lenhina** é um polímero tridimensional (altamente ramificado) composto por unidades aromáticas com forte ligação intramolecular tendo as características de ser insolúvel em água, amorfo, capacidade de ligação hidrofóbica e não pode ser decomposto em unidades monoméricas.

A lenhina desempenha funções importantes na estrutura e rigidez das plantas. A sua principal função é agir como um aglutinante natural que liga as fibras de celulose e hemicelulose, proporcionando rigidez, resistência mecânica e impermeabilidade à água. Além disso, a lenhina também é responsável por proteger as plantas contra agentes patogénicos e radiações UV prejudiciais, evitando assim danos nos tecidos.

Em termos industriais, a lenhina é um subproduto do processo de produção de celulose e pode ser utilizada como biopolímero em várias aplicações, como adesivos, materiais compósitos e biocombustíveis.

A Tabela 2 apresenta a composição química das fibras naturais onde é listada as suas composições em termos de celulose, hemicelulose, lenhina, pectina, cinzas, ceras, teor de água e ângulo de flexão. Esses dados são importantes para entender as propriedades dessas fibras e como elas podem ser usadas em diversas aplicações.

Tabela 2 - Composição química das fibras naturais [18].

| Fibras | Celulose (wt%) | Hemicelulose (wt%) | Lenhina (wt%) | Pectina (wt%) | Cinzas (Gpa) | Cêras (%) | MC (%) | MFA (°) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Abacá** | 56-63 | 20-25 | 7-9 | - | 3 | 3 | 5-10 | - |
| **Bagaço de cana** | 55.2 | 16.8 | 25.3 | - | 1.5-5 | - | 8.8 | - |
| **Bambu** | 73.83 | 12.49 | 10.15 | 0.37 | 9.6 | - | 3.16 | - |
| **Banana** | 60-65 | 6-8 | 5-10 | - | 2.7-10.2 | - | 10-15 | 11 |
| **Fibra de coco** | 32-43 | 0.15-0.25 | 40-45 | - | - | - | 10-12 | 30-39 |
| **Algodão** | 82.7 | 5.7 | - | - | - | - | 1 | 20-30 |
| **Curauá** | 73.6 | 9.9 | 7.5 | - | 3.9-9.6 | - | - | - |
| **Tamareira** | 30.3-33.5 | 59.5 | 27-31.2 | - | 5 | - | - | - |
| **Pennisetum purpureum** | 45.6 | - | 17.7 | - | - | - | - | - |
| **Erva** | | | | | | | | |
| **Linho** | 71 | 18.6-20.6 | 2.2 | 2.3 | - | 1.7 | 8-12 | 5-10 |
| **Cânhamo** | 68 | 15 | 10 | 1 | 0.8 | 0.8 | 6.2-12 | 2-6.2 |
| **Henequén** | 77.6 | 4 8 | 13.1 | | - | - | - | - |
| **Juta** | 61-71 | 14-20 | 12-13 | | 0.8 | 0.5 | 12.5-13.7 | 8 |
| **Kenaf** | 45-57 | 21.5 | 8-13 | 3-5 | 2-5 | - | - | - |
| **Azeite de dendê** | 65 | - | 29 | - | 2.4 | - | - | 46 |
| **Ananás** | 70-80 | 18.8 | 12.7 | 1.1-1.2 | 0.9-1.2 | 3.2-4.2 | 11.8 | 8-15 |
| **Rami** | 68.6-76.2 | 13-16 | 0.6-0.7 | 1.9 | - | 0.3 | 7.5-1.7 | 7.5 |
| **cascas de arroz** | 35-45 | 19-25 | 20 | - | - | 14-17 | - | - |
| **Palha de arroz** | 41-57 | 33 | 8-19 | - | 14-20 | 8-35 | 6.5 | - |
| **Sisal** | 65 | 12 | 9.9 | 10 | 0.6-1 | 2 | 10-12 | 7-22 |
| **Palmeira de açúcar** | 53.41 | 745 | 24.92 | - | 4.27 | - | 8.7 | - |
| **Palha de Trigo** | 38-45 | 15-31 | 12-20 | - | 6.8 | - | 10 | - |

Analisando os dados da tabela, é possível afirmar que algumas fibras, como o sisal e a juta possuem altos teores de lenhina, o que pode torná-las mais resistentes e duráveis. Por

outro lado, fibras como a curauá e o bambu apresentam baixos teores de lenhina, o que as torna mais flexíveis e leves.

Acrescentando, as fibras de curauá, abacá e sisal apresentam altos teores de água, o que pode ser uma desvantagem em algumas aplicações, pois pode haver um comprometimento das suas propriedades mecânicas.

Algumas fibras como a do linho apresentam um bom equilíbrio entre diferentes componentes, com uma alta percentagem de celulose, baixo teor de cinzas e um ângulo de flexão adequado, tornando-as ideais para aplicações em compósitos para a indústria automóvel, como em interiores de carros.

No que diz respeito a propriedades mecânicas e físicas o Tabela 3 apresenta fibras naturais e artificiais que são frequentemente utilizadas na produção de materiais compósitos. As propriedades incluem a massa volúmica, resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento e absorção de água.

Tabela 3 - Propriedades Físicas e Mecânicas das Fibras Naturais [19].

| Fibras | Massa volúmica | Tensão de Ruptura | Módulo de Elasticidade | Extensão | Absorção de Humidade |
|---|---|---|---|---|---|
| | ($g/cm^3$) | (MPa) | (GPa) | (%) | (GPa) |
| **Abacá** | 15 | 410-810 | 41 | 1.6 | - |
| **Banana** | 1.35 | 721.5-910 | 29 | 2 | - |
| **Penas de Galinha** | 0.89 | 100-200 | 3-10 | - | - |
| **Côco** | 1.15 | 131-175 | 4-6 | 15 | - |
| **Fibra de Côco** | 1.2 | 175-220 | 4-6 | 15-30 | 10 |
| **Algodão** | 1.5-1.6 | 287-597 | 5.5-12.6 | 3-10 | 8-25 |
| **Folha de Curauá** | - | 1250-3000 | 30-80 | - | - |
| **Linho** | 1.4-1.5 | 345-1500 | 27.6-80 | 1.2-3.2 | 7 |
| **Linho da Nova-Zelândia** | - | 140-990 | 14-33 | - | - |
| **Cânhamo** | 1.48 | 550-900 | 70 | 1.6 | 8 |
| **Henequén** | 1.4 | 500 | 13.2 | 4.8 | - |
| **Juta** | 1.3-1.46 | 393-800 | 10-30 | 1.5-1.8 | 12 |
| **Urtiga** | 1.51 | 650 | 38 | 1.7 | - |
| **Folha de Ananás** | 1.07-1.50 | 413-1627 | 34.5-82.5 | - | 11.8 |
| **Rami** | 1.5 | 220-938 | 44-128 | 2.0-3.8 | 12-17 |
| **Sisal** | 1.33-1.5 | 400-700 | 9-38 | 2-14 | 11 |
| **Esparto** | 1.55 | 986.46 | 17.86 | - | - |
| **Cortiça** | 1.5 | 1000 | 40.0 | - | - |
| **Vidro-E** | 2.5 | 2000-3500 | 70.0 | 2.5-3 | - |
| **Vidro-S** | 2.5 | 4570 | 86.0 | 2.8 | - |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Aramida (normal)** | 1.4 | 3000-3150 | 63-67 | 3.3-3.7 | - |
| **Carbono (standard)** | 1.4 | 4000 | 230-400 | 1.4-1.8 | - |

Ao analisar a Tabela, pode-se concluir que as fibras naturais têm uma ampla variedade de propriedades e podem ser usadas em diversas aplicações, desde a produção de têxteis até o fabrico de materiais estruturais. As fibras de algodão e juta, por exemplo, têm alta absorção de água e podem ser usadas em aplicações onde essa capacidade é importante, como tecidos de toalha. As fibras de curauá e linho, por outro lado, têm alta resistência à tração e são adequadas para aplicações em que a resistência é importante, como em peças estruturais leves [20].

Relativamente às propriedades especificas, as fibras naturais geralmente têm massa volúmica menor em comparação com as fibras inorgânicas, tornando-as mais leves.

O curauá e a folha de ananás, têm tensões de rutura muito elevadas, comparáveis às fibras inorgânicas, como a fibra de vidro, algumas fibras naturais, como o rami e o curauá, apresentam módulos de elasticidade significativos e próximos dos valores de fibras inorgânicas, como a fibra de vidro (Vidro-E).

As fibras naturais podem ser flexíveis, permitindo uma extensão considerável antes de romperem. Por exemplo, o algodão, o sisal e a juta exibem extensões variadas.

O que torna as fibras naturais particularmente interessantes é a sua combinação de propriedades, que muitas vezes são adequadas para aplicações específicas. Por exemplo, o algodão é valorizado por ser macio e pela capacidade de absorção de humidade em roupas, enquanto fibras como o curauá ou o rami são usadas em aplicações de alta resistência devido às suas notáveis tensões de rutura e rigidez.

Em forma de conclusão, as fibras naturais, para serem utilizadas como reforços de fibras em matrizes poliméricas devem ter um alto teor de celulose e baixo ângulo de microfibrilas.

A partir da informação obtida na composição química e das propriedades físicas e mecânicas das fibras naturais pode-se afirmar que as fibras naturais como linho, cânhamo, juta, abacaxi e rami possuem alto teor de celulose e baixo ângulo de microfibrila, sendo por isso as mais indicadas para uma utilização estrutural.

As respetivas fibras apresentam bons valores de resistência à tração. Enquanto o algodão tem alto teor de celulose (82,7%), sua resistência à tração não é tão boa quanto outras fibras devido ao seu alto ângulo de microfibrila (20-30◦).

O linho e a juta possuem a combinação de alto valor de celulose e baixo ângulo de microfibrila que chama a atenção para o estudo dessas fibras como reforços.

### 2.5.3. Adesão fibra-matriz e Técnicas de Funcionalização

Para a formação de um compósito é necessário criar uma conexão entre as fibras e matriz. No caso das fibras naturais, a sua adesão com a matriz polimérica é um fator crítico para determinar as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras. As fibras naturais, como a celulose, possuem uma superfície hidrofílica e, portanto, dificultam a sua adesão à matriz hidrofóbica. Isso pode resultar em baixa resistência à tração, baixa tenacidade e baixa resistência ao impacto dos compósitos.

Os tratamentos de superfície de fibras naturais (químicos, físicos, enzimáticos...) são comumente utilizados para conferir-lhes propriedades específicas de acordo com as aplicações pretendidas. Por exemplo, em aplicações têxteis, os tratamentos de superfície dizem respeito principalmente ao tingimento e ao acabamento, enquanto na indústria de papel, os tratamentos de superfície visam propriedades funcionais, como capacidade de impressão, branqueamento, hidrofobicidade, barreira a gases, maciez e fortes propriedades mecânicas. No campo mais recentemente desenvolvido de biocompósitos, a maioria dos tratamentos de superfície de fibras naturais são desenvolvidos para melhorar a molhabilidade e compatibilidade com matrizes poliméricas. Em todas essas aplicações, as preocupações ambientais levam à busca e ao desenvolvimento de procedimentos de tratamentos de superfície ambientalmente amigáveis a fim de diminuir o uso de produtos químicos poluentes.

Assim, a preparação de compósitos poliméricos de fibra natural com boa resistência depende em grande parte de alguns fatores relacionados principalmente com as propriedades da fibra, da matriz polimérica e das propriedades da interface fibra-matriz. A resistência e rigidez de qualquer compósito polimérico é uma função direta das propriedades da fibra de reforço. Por outro lado, a matriz ajuda a manter as fibras em posição e também auxilia na transferência de carga de fibras para fibras.

Todas as fibras celulósicas sendo de natureza hidrofílica absorvem a humidade do ambiente até que o equilíbrio seja estabelecido. A absorção dessa humidade provoca variações dimensionais na fibra e no material compósito, afetando a interface e as propriedades mecânicas do material compósito. Durante a constituição do compósito, essa

humidade pode levar a uma má interface entre a fibra e a matriz e consequentemente uma transferência de carga prejudicada.

As fibras naturais sendo hidrofílicas são incompatíveis com a matriz polimérica hidrofóbica. A interface da fibra é afetada pela natureza hidrofílica das fibras celulósicas sendo ainda que substâncias cerosas e pectinas cobrem os grupos funcionais reativos da fibra e atuam como um obstáculo para a ligação com a matriz. Posto isso, a superfície da fibra precisa ser modificada com diferentes tratamentos químicos para aumentar a eficácia da ligação interfacial.

O pré-tratamento das fibras naturais ajuda a modificar ou limpar quimicamente a superfície da fibra. As fibras naturais possuem um grupo hidroxila devido à celulose e lenhina tornando-se passíveis de modificação. Este grupo hidroxila está envolvido em ligações de hidrogénio dentro da celulose, reduzindo assim a atividade em direção à matriz. Portanto, vários tratamentos são realizados para melhorar a resistência natural do compósito de fibra, envelhecimento e adesão à matriz da fibra. Uma interface bem projetada não apenas melhora significativamente a resistência dos compósitos, mas também confere estabilidade estrutural.

Estes tratamentos superficiais levam ao desenvolvimento de uma topografia de superfície rugosa, que resulta em melhor adesão à interface da matriz de fibra e aumento das propriedades mecânicas.

Algumas técnicas de modificação química da superfície incluem tratamento com técnicas físicas, químicas e biológicas [21]

**Técnicas Físicas:**

Plasma: técnica física que modifica a superfície da fibra natural, tornando-a mais reativa melhorando a adesão da fibra na matriz polimérica.

Ozono: é utilizado o gás ozono para tratar a superfície da fibra natural, promovendo a quebra das ligações químicas e a formação de grupos reativos na superfície da fibra aumentando a afinidade da fibra com a matriz polimérica.

Corona: consiste em submeter a superfície a um campo elétrico de alta voltagem, gerando um plasma de descarga elétrica que promove a ativação da superfície por meio de oxidação, aumentando a energia superficial do material.

**Técnicas Químicas**

Mercerização: tratamento da fibra com hidróxido de sódio para aumentar sua reatividade química e melhorar as respetivas propriedades físicas. A mercerização leva à expansão das fibras de celulose e ao aumento da cristalinidade.

Cloreto de sódio: consiste na imersão das fibras em soluções salinas para remover a lenhina e hemicelulose e expor a celulose, melhorando a adesão com a matriz.

Metacrilato de metila (PMMA): técnica química que permite a formação de uma camada fina e homogénea na superfície da fibra natural, melhorando a adesão da fibra na matriz polimérica.

Isocianato: técnica química que permite a formação de uma camada de uretano na superfície da fibra natural, melhorando a adesão da fibra na matriz polimérica.

Silano: técnica química que permite a formação de uma camada orgânica na superfície da fibra natural, melhorando a adesão da fibra na matriz polimérica.

Acetilação: consiste na introdução de grupos acetila (-COCH3) nas fibras naturais acetilação. Esse tratamento é realizado com o uso de um reagente, como o anidrido acético ou acetato de acetila, em presença de catalisadores, como o ácido sulfúrico ou ácido clorídrico.

Eterificação: técnica química que permite a formação de uma camada de éter na superfície da fibra natural, melhorando a adesão da fibra na matriz polimérica.

Benzilação: Consiste na introdução de grupos benzila na superfície da fibra através de reações químicas, tornando-a mais compatível com a matriz polimérica

Peróxido de dicumilo: técnica química que permite a formação de radicais livres na superfície da fibra natural, melhorando a adesão da fibra na matriz polimérica.

*Grafting*: técnica química e biológica que permite a introdução de moléculas reativas na superfície da fibra natural, melhorando a adesão da fibra na matriz polimérica.

**Técnicas Biológicas**

Enzimático: utilização de enzimas que podem alterar a superfície das fibras de celulose, tornando-as mais reativas e, portanto, melhorando a adesão com a matriz polimérica. As enzimas podem ser aplicadas em diferentes condições, como temperatura, pH e tempo de reação, para obter o efeito desejado na adesão das fibras.

### 2.5.4. ADITIVAÇÃO

Como já foi referido, hoje em dia, os compósitos naturais são facilmente recicláveis tornando-se preferência devido a preocupações ambientais. A principal desvantagem de utilizar materiais compósitos de fibra natural é que estes possuem uma resistência inferior. De forma a enfrentar essa desvantagem, várias técnicas como tratamentos químicos da fibra, pós-cura dos compósitos, processamento do compósito, adição de aditivos/cargas, com base na aplicação de compósitos. Dentre essas técnicas, a adição de aditivos é uma das formas simples e eficazes de melhorar as propriedades do compósito [22].

A modificação de compósitos de fibras vegetais utilizando nanomateriais é uma das tecnologias emergentes nesta área. As superfícies de fibras/tecidos vegetais foram modificadas usando vários nanomateriais para ajustar as suas características químicas e morfológicas, tornando-os adequados para uso em materiais compósitos.

A incorporação de nanomateriais na superfície da fibra vegetal ou nos materiais da matriz resultou no desenvolvimento de compósitos hierárquicos e multiescala [23].

Esses aditivos podem ser categorizados de diversas formas podendo ser do tipo cerâmico, metálico, orgânico e também como nanotubos de carbono.

A sua utilização pode ir de encontro com as propriedades e aplicações desejadas sendo que se for pretendido um reforço mecânico, ou seja, melhorar a rigidez, a tenacidade e a resistência ao desgaste dos materiais são os seguintes [24]:

Carboneto de titânio - É um composto cerâmico que apresenta alta dureza e resistência à corrosão. Ele pode ser utilizado como aditivo em materiais compósitos para melhorar as suas propriedades mecânicas.

Pó de alumínio - É um pó fino de óxido de alumínio que pode ser utilizado como aditivo em materiais cerâmicos e compósitos para melhorar as suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas.

Carbeto de silício - É um composto cerâmico que apresenta alta dureza, resistência à corrosão e alta condutividade térmica. Ele pode ser utilizado como aditivo em materiais compósitos para melhorar as suas propriedades mecânicas e térmicas.

MWCNT (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas) - É uma forma cristalina do carbono que apresenta alta condutividade elétrica e térmica, além de ser extremamente

resistente e leve. Pode ser utilizado como aditivo em materiais compósitos para melhorar as suas propriedades mecânicas e elétricas.

Nanocelulose - É um material composto de fibras de celulose com diâmetro na escala nanométrica, que apresenta alta resistência mecânica e biocompatibilidade.

Nanodiamante - São partículas de diamante com diâmetro na escala nanométrica, que apresentam alta dureza e condutividade térmica. Podem ser utilizadas como aditivos em materiais compósitos para melhorar as suas propriedades mecânicas e térmicas.

Os aditivos são utilizados para conferir condutividade elétrica a materiais não condutores, como polímeros e cerâmicos. O grafeno e os nanotubos de carbono são a referência neste âmbito de aplicação.

Grafeno - É uma forma cristalina do carbono que apresenta alta condutividade elétrica e térmica, além de ser extremamente resistente e leve. Pode ser utilizado como aditivo em materiais compósitos para melhorar as propriedades mecânicas e elétricas.

Grafite - É uma forma cristalina do carbono que apresenta alta condutividade elétrica e baixa massa volúmica. Pode ser utilizado como aditivo em materiais compósitos para melhorar as suas propriedades mecânicas e elétricas.

CNT (Nanotubos de Carbono de Paredes Simples) – são nanotubos de carbono, que apresentam alta resistência e condutividade elétrica. Podem ser utilizados como aditivos em materiais compósitos para melhorar as suas propriedades mecânicas e elétricas.

Existem ainda aditivos que são utilizados para adsorver poluentes e contaminantes em soluções líquidas e gasosas. Estes apresentam alta superfície específica e porosidade, o que aumenta a capacidade de adsorção.

Partículas de casca de côco - São partículas obtidas a partir da casca de côco. Pode ser utilizado na produção de substratos para plantas ou mesmo como componente em produtos sustentáveis, devido às propriedades naturais e à resistência da casca de coco.

Pó de casca de amendoim - É um pó fino obtido a partir da casca de amendoim. Pode ser utilizado composição de materiais de isolamento, contribuindo para práticas mais sustentáveis.

Pó de casca de ovo - É um pó fino obtido a partir da casca de ovo. Tem sido utilizado aditivo em formulações de produtos de cuidado pessoal, aproveitando suas propriedades benéficas para a pele.

Serrim de madeira - É um pó fino obtido a partir do processamento da madeira. possui diversas aplicações, podendo ser utilizado como matéria-prima para o fabrico de aglomerados.

A utilização de aditivos e cargas em materiais deve ser feita com um planeamento prévio, pois a incorporação de quantidades excessivas ou inadequadas pode comprometer as propriedades do material.

De entre todos os aditivos mencionado os mais utilizados em materiais multiescala são os nanotubos de carbono (CNTs) e a nanocelulose.

#### 2.5.4.1. NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de carbono são estruturas tubulares formadas por uma única folha de grafeno cilíndrica (nanotubos de carbono de parede única, referidos como SWCNTs ou SWNTs) ou várias folhas de grafeno dispostas concentricamente (nanotubos de carbono de paredes múltiplas, referidos como MWCNTs ou MWNTs), que também incluem CNTs de parede dupla (DWCNTs) e CNTs de poucas paredes (FWCNTs) - Figura 10 [20].

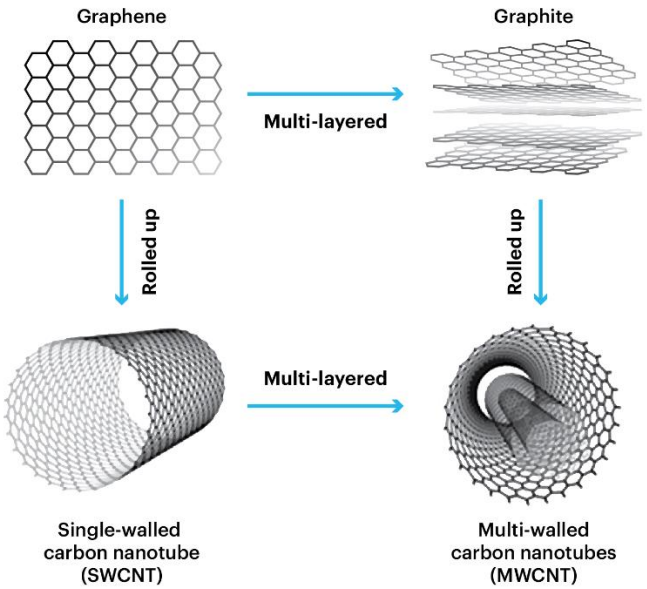



Figura 10 - estruturas dos CNTs [25].

O diâmetro dos CNTs está na escala nanométrica (por exemplo, de 0,4 nm a 2–3 nm em nanotubos de parede simples), mas o seu comprimento pode atingir vários micrómetros ou até centímetros. Os CNTs possuem excelentes propriedades mecânicas e a resistência à tração dos SWCNTs foi descrita como quase 100 vezes maior que a do aço, enquanto o seu peso

específico é cerca de seis vezes menor. Os CNTs podem, portanto, ser usados para reforçar vários polímeros sintéticos e naturais para aplicações industriais e biomédicas.

Quando adicionados a uma matriz polimérica, os CNTs podem se assemelhar a nanopartículas minerais inorgânicas no tecido ósseo e podem formar irregularidades em nanoescala na superfície de materiais 2D e nos poros de materiais 3D, que melhoram a adesão e o crescimento celular [26]

#### 2.5.4.2. NANOCELULOSE

A nanocelulose é um termo que se refere à celulose nanoestruturada passando por diminuir o tamanho das partículas naturais da micro para a nanoescala. Conceitualmente, nanopartículas referem-se a partículas com pelo menos uma dimensão menor que 100 nm [17].

É possível diminuir da escala macro para a escala micro e formar Microfibras de Celulose que, por meio de ataques químicos ou por ação mecânica, são convertidas em Nanofibrilas de Celulose. Este tipo de nanocelulose pode ainda ser convertido em Celulose Nanocristalina, por meio de tratamentos químicos. Por sua vez, cada Nanofibrila de Celulose ou Cristal de Nanocelulose é constituído por um agregado de Fibrilas Elementares de celulose.

Há dois grandes grupos de celulose, a **celulose vegetal** e a **celulose bacteriana -** Figura 11, separados não por diferenças na sua estrutura, mas sim por diferenças na sua origem, grau de pureza e cristalinidade.

**Celulose vegetal:**

- Nanocristais de celulose (CNC ou NCC)
- Nanofibras de celulose (CNF ou NFC)

**Celulose bacteriana:**

- Nanocelulose bacteriana (BNC)

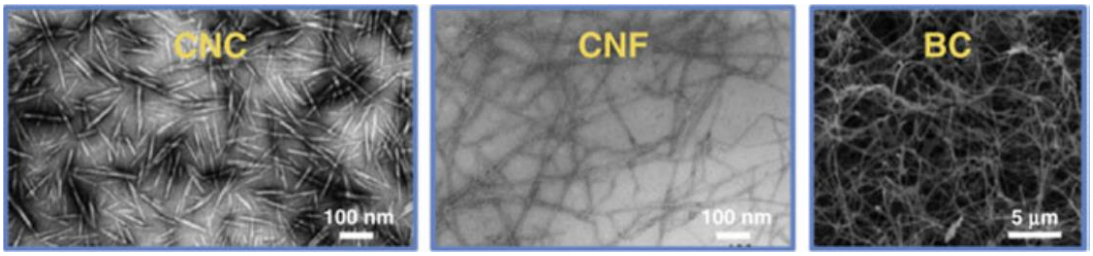



Figura 11 - Tipos de Nanocelulose; CNC,CNF,BC [27].

A **nanocelulose vegetal** existe em abundância na biosfera, podendo ser extraída a partir de uma vasta gama de plantas e frutos como é o caso das árvores, fibras naturais e cascas de frutos. Este tipo de celulose é, ainda hoje, preferencial devido aos baixos custos de extração e abundância. Não existindo na sua forma pura, há a necessidade de aplicação de pré-tratamentos, além de tratamentos mecânicos e químicos do tipo *top-down* que encarecem todo o processo além de danificar a estrutura.

A **nanocelulose obtida a partir de algas**, é aqui diferenciada devido ao seu elevado grau de cristalinidade e está presente nas paredes celulares e podendo ser extraída de algas verdes, vermelhas e amarelas.

Para efeitos de clara separação entre a celulose vegetal e celulose originária de bactérias, algas ou tunicados, tendo em conta o tipo de celulose pode ser formado dois grupos segundo a abordagem de produção, isto é, ***top-down*** ou ***bottom-up***, sendo que, a celulose originária de plantas, algas e tunicados é incluída no primeiro grupo de abordagem *top-down* e a celulose originária de bactérias com uma abordagem *bottom-up* [15].

O tipo de processamento mais utilizado é o *top-down* que compreende o processo químico ou mecânico para isolar a nanocelulose dos seus recursos.

Ao reduzir as fibras em microfibrilas, a sua estrutura hierárquica é explorada e um ocorre um aumento da área específica das partículas, de valores de aproximadamente de alguns metros quadrados por grama para algumas centenas de metros quadrados por grama, resultando num aumento da área interfacial com a matriz polimérica. Há também uma diminuição na distância média entre as partículas na matriz à medida que o tamanho das partículas diminui.

As fibras de celulose nativas são formadas por entidades menores e mecanicamente mais fortes, as fibrilas de celulose. As fibrilas contêm nanopartículas cristalinas e domínios não cristalinos; este último localizado na superfície e ao longo do eixo principal. Domínios não cristalinos formam pontos fracos ao longo das fibrilas [17].

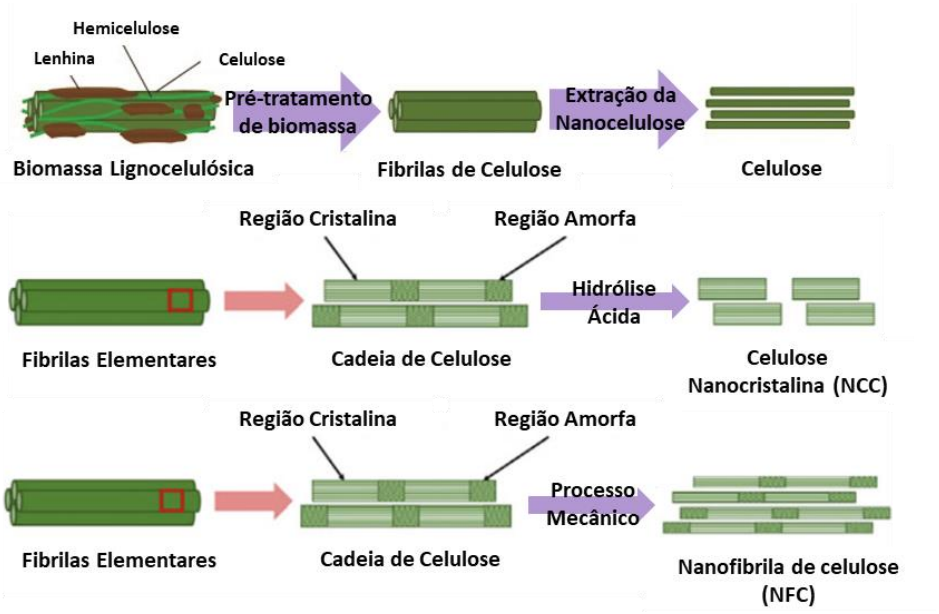



Figura 12 - Pprodução da nanocelulose; top-down ou bottom-up. Adaptado de [28].

Para melhorar ainda mais as propriedades das fibras e dos compósitos uma das soluções passa por eliminar as falhas macroscópicas desintegrando as fibras naturalmente crescidas e separando as fibrilas altamente cristalinas quase sem defeitos obtendo assim a nanocelulose.

Na tabela 4 estão sumarizadas as propriedades gerais da nanocelulose.

Tabela 4 - Propriedades gerais da nanocelulose [15].

| **Propriedades** | | | |
|---|---|---|---|
| **Hidrofilicidade** | Elevada | **Coeficiente de expansão térmica (ppm/K)** | 6 |
| **Área de superfície (m2/g)** | 50-70 | **Condutividade térmica (W/mK)** | 2.5 |
| **Massa Volúmica (g/cm3)** | 1.5 | **Condutividade Elétrica** | Isolante |
| **Módulo de Elasticidade (GPa)** | 100-200 | **Toxicidade** | Inixistente |

Analisando a informação da tabela torna-se evidente que a nanocelulose tem elevada capacidade de retenção de água e a estabilidade em suspensões aquosas. A nanocelulose possui também elevada área de superfície, módulo de elasticidade variável entre 100 -200

GPa. O coeficiente de expansão térmica é 6 ppm/K e a condutividade térmica de 2,5 W/mK (Alumínio – 218 W/mK) sendo, por isso, considerado material isolante. No que respeita a condutividade elétrica a nanocelulose é um material isolador existindo a possibilidade de ser utilizada como material isolante para aplicações elétricas. Além disso, a ausência relativa de toxicidade e elevada capacidade de sorção tornou este material atrativo e possível de aplicar em diversas indústrias, incluindo a indústria da biomedicina.

Tabela 5 – Características físicas dos vários tipos de nanocelulose.

| **Tipo de nanocelulose** | **Terminologia utilizada** | **Comprimento (nm)** | **Diâmetro (nm)** | **Razão C/D** |
|---|---|---|---|---|
| **Fibrilas Elementares** | Fibrilas Elementares | - | 6 – 7 | - |
| | Microfibrilas | > 10000 | 2 – 10 | > 1000 |
| | Cristalites Elementares | 100 | 1,5 – 3,5 | 29 - 67 |
| | Fibrilas Elementares | - | 3,5 | - |
| **Nanofibrila de celulose (NFC)** | Celulose Microfibrilada | > 1000 | 5 – 60 | 17 - 200 |
| | Nanofibrilas | > 1000 | 5 – 50 | 20 - 200 |
| | Microfibrilas | > 1000 | 5 – 50 | 20 - 200 |
| | Celulose Nanofibrilada | 500 – 2000 | 4 – 20 | 100 - 125 |
| | Microfibrilas | - | 10 – 50 | - |
| | Celulose Microfibrilada | > 1000 | 10 – 40 | 100 – 150 |
| | Microfibrilas | > 1000 | out/30 | 33 - 100 |
| | Celulose Microcristalina | 100 – 250 | 5 – 70 | 43922 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Celulose Nanocristalina (NCC)** | Nanocristais de Celulose | 200 - 500 | 3 – 35 | 14 - 67 |
| | Whisker de Celulose | 100 – 600 | 2 – 20 | 10 - 100 |
| | Celulose Nanocristalina | 50 – 500 | 3 – 5 | 17 - 100 |
| | Nanocristais de Celulose | 100 – 300 | 3 – 10 | 30 - 33 |
| **Celulose Bacteriana (BC)** | Celulose Bacteriana | > 1000 | 30 – 50 | 20 - 33 |

Analisando agora o Tabela 5, é possível identificar diferentes variedades de nanocelulose, com notáveis variações nas dimensões. Alguns tipos, como a nanocelulose bacteriana (BC), apresentam potencial em aplicações biomédicas devido às suas características dimensionais. Enquanto outros, como a celulose nanocristalina (NCC), possuem razões comprimento/diâmetro excepcionalmente elevadas, tornando-os valiosos em contextos nanotecnológicos. A diversidade de tipos e fontes de nanocelulose confere a essa classe de materiais uma versatilidade que a torna atrativa para uma ampla gama de usos em materiais avançados e tecnologia.

Tabela 6 – Tipos de Nanocelulose.

| **Tipos de Nanocelulose** | **Módulo de Elasticidade (GPa)** | **Origem** | **Método de Purificação** |
|---|---|---|---|
| NFC | 81 ± 12 | Vegetal | - |
| | 84 | Vegetal | - |
| NCC | 160 | Vegetal | - |
| | 110 - 220 | Vegetal | Hidrólise Ácida |
| | 120- 143 | Vegetal | Hidrólise Ácida |
| BC | 78- 114 | Bacteriana | - |

O Tabela 6 contém detalhes sobre diferentes tipos de nanocelulose, incluindo o módulo de elasticidade, a origem e o método de purificação. A NFC (Nanofibrilas de Celulose) possui módulos de elasticidade entre 81 e 84 GPa, originando-se de fontes vegetais. A NCC (Celulose

Nanocristalina) tem um módulo de elasticidade de 160 GPa, também de origem vegetal. A BC (Celulose Bacteriana) apresenta módulos de elasticidade entre 78 e 114 GPa, com origem em fontes bacterianas.

### 2.5.5. NANOCELULOSE E A SUA ADESÃO

A impregnação da nanocelulose em fibras naturais, como o linho, pode ser um desafio devido a algumas características intrínsecas desses materiais.

A nanocelulose possui uma dimensão extremamente reduzida, o que pode dificultar sua penetração nas fibras naturais, que possuem uma estrutura porosa em escala microscópica. A diferença de tamanho entre as partículas de nanocelulose e as fibras naturais pode resultar numa penetração limitada ou em aglomeração das partículas na superfície das fibras. Além disso, as fibras naturais, incluindo o linho, tendem a ser hidrofílicas, ou seja, têm afinidade com água. Por outro lado, a nanocelulose pode ser hidrofóbica ou hidrofílica, dependendo de sua natureza e tratamentos. A diferença na afinidade com a água pode dificultar a dispersão uniforme da nanocelulose nas fibras naturais durante o processo de impregnação.

Relativamente a barreiras físicas e químicas estas dificultam a impregnação da nanocelulose. Essas barreiras podem incluir a presença de ceras, lenhina e outros componentes naturais que revestem as fibras, formando uma camada protetora que impede a penetração eficiente da nanocelulose.

Outra consideração a ter são as interações entre a nanocelulose e as fibras naturais pois se essas interações forem fracas, as partículas podem não aderir ou penetrar adequadamente nas fibras, levando à baixa eficiência de impregnação.

Para superar esses desafios, são realizadas técnicas e tratamentos específicos, como modificações químicas na nanocelulose para melhorar a sua compatibilidade com as fibras naturais, uso de agentes dispersantes e modificação das condições de processamento. Relativamente às modificações químicas da fibra, como os tratamentos superficiais, estas já foram anteriormente explicadas.

**Técnicas de Impregnação:**

As técnicas utilizadas para a impregnação uniforme de nanocelulose em fibras naturais incluem a **foulardagem** que é uma técnica amplamente utilizada na indústria têxtil para a aplicação uniforme de substâncias em solução em tecidos. Essa técnica também pode ser

utilizada para impregnar nanocelulose de forma uniforme nas fibras naturais. O processo envolve a passagem do tecido por rolos de foulard mergulhados numa solução que contém nanocelulose, permitindo que o tecido absorva a solução e a nanocelulose seja depositada na sua superfície. A velocidade de aplicação, a pressão dos rolos e a concentração da solução podem ser ajustadas para obter uma impregnação uniforme.

Outras técnicas de alguma relevância são:

**Pulverização:** A nanocelulose é atomizada em forma de spray e aplicada nas fibras naturais. Isso pode ser feito manualmente ou com equipamentos de pulverização, assegurando uma distribuição uniforme da nanocelulose nas fibras.

**Eletrofiação:** Uma solução que contém nanocelulose é eletrofiada por meio de um campo elétrico para formar fibras finas. Essas fibras finas podem ser depositadas diretamente nas fibras naturais, permitindo uma impregnação uniforme.

**Processo de Revestimento:** Métodos como revestimento por imersão e revestimento por extrusão podem ser utilizados para aplicar uma camada uniforme de nanocelulose nas fibras naturais. Essas técnicas garantem uma cobertura uniforme em toda a superfície das fibras.

**Técnicas de Laminação:** A nanocelulose pode ser laminada nas fibras naturais usando pressão e calor. Esse processo promove a adesão da nanocelulose às fibras, assegurando uma impregnação uniforme.

## 2.6. Processamento de Materiais Compósitos

De forma a obter ou modificar materiais compósitos de matriz polimérica técnicas de processamento são aplicadas e para classificar essas técnicas dois grupos podem ser diferenciados: os processos em molde aberto e os processos em molde fechado [8].

Em molde aberto, os materiais compósitos obtidos apenas têm numa das suas faces um bom acabamento, no entanto, é possível realizar esse método em componentes de grandes dimensões e de geometria complexa pelo facto de a pressão exercida ser reduzida ou até mesmo inexistente.

Em molde fechado, os materiais compósitos obtidos têm excelente acabamento nas suas superfícies e uma ótima reprodutibilidade assim como a emissão de produtos voláteis se torna reduzida.

**Moldação por Contacto**

Este tipo de moldação é conhecido por ser um dos mais económicos e comuns principalmente na utilização de fibra de vidro. Este processo tem duas vertentes consoante o grau de automatização. Em processos não automatizados o método é classificado como moldação manual, para processos automatizados o método designa-se como moldação por projeção.

**Moldação por Vácuo**

Na moldação por vácuo não são necessários grandes investimentos em moldes e equipamentos. O processo é conhecido pela aplicação de vácuo no interior do molde. A resina é injetada a baixa pressão no interior do molde sendo também possível colocar previamente lá a resina e o reforço.

**Moldação por Compressão**

A moldação por compressão tem a característica de poder feia a frio ou a quente dependendo da necessidade. Este método permite obter componentes estruturais para indústria automóvel, equipamentos elétricos e eletrónicos, materiais sanitários e mobiliário urbano.

Na moldação por compressão a frio as pressões exercidas são baixas, normalmente a baixo dos 4 bar e as temperaturas rondam entre os 30 e 45°C.

Na moldação por compressão a frio as pressões exercidas já são mais elevadas, normalmente a entre os 5 e 150 bar sendo que no pré-aquecimento dos moldes as temperaturas variam entre os 80 e 170°C.

**Moldação por Injeção**

A moldação por injeção é um processo amplamente utilizado na produção em larga escala podendo ser aplicado em compósitos termoendurecíveis e termoplásticos. Os termoendurecíveis podem ser moldados a partir de granulados reforçados prontos para moldar ou compósitos de moldação líquida. A matéria-prima é alimentada para a cavidade de moldação por meio de um êmbolo ou parafuso helicoidal. O molde é mantido sob pressão até que a resina cure. Existe um ciclo de injeção inclui o fecho do molde, injeção do material, pressurização, plasticização e arrefecimento da peça. Este processo permite a produção de peças complexas numa única operação, resultando em redução de peças menores. As peças são leves, dimensionalmente estáveis e possuem propriedades mecânicas como rigidez e

resistência. No entanto, podem ocorrer anisotropia material e os investimentos iniciais são elevados.

**Moldação por injeção e baixa pressão e por transferência**

Na moldação por injeção a baixa pressão e por transferência há uma tendência crescente na sua utilização quanto à produção de componentes compósitos de matriz termoendurecível. A utilização de formulações de baixa viscosidade permite a injeção a pressões entre 1 e 5 bar, possibilitando o uso de equipamentos mais simples e menos dispendiosos do que as máquinas de injeção de fuso.

Como vantagem, este processo permite o reforço por fibras contínuas, resultando em propriedades mecânicas superiores e no fabrico de peças de grandes dimensões. No entanto, a complexidade das formas alcançadas não chega ao nível da moldação por injeção e as cadências de produção são menores, o que é compensado pelo uso de resinas altamente reativas.

Em relação aos processos de moldação manual ou projeção, os processos de injeção a baixa pressão e por transferência apresentam vantagens em termos de qualidade (superfícies lisas) e reprodutibilidade (pouca influência da mão-de-obra).

Há ainda algumas variantes deste processo conhecidas como RTM (Reaction Trasnfer Moulding), SRIM (Structural Reaction Moulding) e RRIM (Reinforced Reaction Injection Moulding.

**Moldação em Autoclave**

Este processo é conhecido por consolidar um componente pré-formado através da aplicação simultânea de temperatura, pressão e vácuo. Este processo de moldação é bastante utilizado em produção de laminados e permite a produção de componentes de grandes dimensões e geometria complexa com elevada qualidade e excelentes propriedades mecânicas devido à elevada fração volúmica de reforço. No enanto é um processo moroso, adequado para pequenas sérias e requer um grande investimento inicial.

**Enrolamento Filamentar**

O enrolamento filamentar é um processo caracterizado pela deposição de fibra em forma de *roving* previamente impregnada num mandril em rotação. Durante o enrolamento, as fibras são orientadas em função das solicitações a que a peça estará sujeita em serviço.

Através deste processo pode se obter componentes esféricas, cilíndricas e tubulares.

Tendo em conta a limitação de forma, a sua simplicidade, automatização, volume de fibras elevado e a produção de peças em grande dimensão tomam este método atrativo.

**Pultrusão**

A pultrusão é um processo contínuo através do qual se produzem perfis de secção constante, ocos ou maciços de diferentes formas. Os reforços são dispostos de modo a proporcionarem um reforço longitudinal sendo utilizadas fibras na forma de *roving*, manta ou tecido. O molde utilizado é uma fieira de aço pré-aquecida de forma a conferir a forma do perfil.

As grandes vantagens de processo são a produção continua e a completa automatização do processo e a inda as excelentes propriedades mecânicas obtidas na direção longitudinal devido à elevada percentagem de fibra.

As desvantagens concernem na limitação do fabrico de componentes de secção constante e a falta de rigor dimensional.

**Moldação por Centrifugação**

Neste processamento é utilizado um molde metálico com forma cilíndrica mantido em rotação. No seu interior e graças á força centrifuga a resina impregna o reforço formando, depois da polimerização, uma estrutura cilíndrica. Tubos e depósitos de armazenamento são os componentes mais adequados para este processo.

As vantagens são a obtenção de duas faces lisas, boa reprodutibilidade e controlo do compósito durante o fabrico.

As desvantagens são conhecidas pelo elevado investimento nas instalações e limitação nas formas das peças e uma precisão no balanceamento do molde.

**Moldação em Contínuo**

Este processo também conhecido como laminagem contínua consiste na impregnação continua de *rovings* cortados ou de *mats* de filamentos, cortados ou contínuos, com resina onde a camada de resina é introduzida entre duas películas de celulose que servem de molde. A utilização deste processo pode ser solicitada quando há necessidade de produzir chapas em configurações lisas ou perfiladas.

Como vantagens, este processo ao processo pode contínua e completamente automática.

Já as desvantagens regem no elevado investimento inicial e a necessidade de uma área de trabalho com grandes dimensões.

Na indústria automóvel, os processos de fabrico mais utilizados são a moldação por Injeção para o fabrico de peças estruturais, como painéis de carroceria, para-choques, suportes e outras peças internas, a moldação por compressão frequentemente usado para o fabrico de componentes de interior, como painéis de portas e consolas centrais, moldação por Vácuo para painéis interiores, enrolamento filamentar para suspensões e eixos de transmissão e a pultrusão para o fabrico de perfis estruturais, como barras e vigas usadas em chassis e carrocerias, moldação em autoclave para a produção de peças de alta qualidade e de alto desempenho, como componentes de Fórmula 1 e carros desportivos de luxo.

## 2.7. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos são criados para uma determinada aplicação e para isso é necessário compreender as suas características e comportamento em condições de carga e ambiente.

Essa caracterização envolve uma série de técnicas e métodos utilizados para avaliar as propriedades físicas, mecânicas, térmicas e químicas desses materiais. Isso inclui a análise da resistência à tração, flexão, compressão, fratura, resistência ao impacto, além da determinação de propriedades como massa volúmica, condutividade térmica, estabilidade dimensional, entre outras.

Através dessa caracterização é possível avaliar a qualidade do processo de fabrico, identificar defeitos ou descontinuidades internas, determinar a distribuição e orientação das fibras reforçadoras, bem como obter informações sobre a vida útil e durabilidade dos compósitos. Outro ponto importante na sua caracterização é a continuidade do desenvolvimento e a melhoria de novos materiais compósitos.

Existem vários ensaios utilizados para obter informações sobre as propriedades de um material compósito. Alguns dos ensaios mais comuns incluem:

**Ensaio de Tração**: O ensaio de tração é amplamente utilizado para determinar a resistência à tração, a tensão de rutura e o módulo de elasticidade. O material é submetido a uma força de tração gradual até a rutura, enquanto a tensão e a deformação são medidas.

**Ensaio de Flexão**: O ensaio de flexão avalia a resistência à flexão e a rigidez de um compósito. O material é submetido a uma carga em três ou quatro pontos e a deformação e a carga aplicada são registadas. Esse ensaio é útil para avaliar a resistência do compósito a forças de flexão.

**Ensaio de Impacto**: O ensaio de impacto é utilizado quando se pretende avaliar a resistência de um material a cargas de impacto. Um pêndulo é utilizado para aplicar uma força de impacto numa amostra do compósito e a energia absorvida durante o impacto é registada. Esse ensaio fornece informações sobre a tenacidade e a resistência ao impacto do compósito.

**Ensaio de Compressão**: O ensaio de compressão é utilizado para determinar a resistência à compressão e a rigidez de um compósito. A amostra é submetida a uma carga de compressão gradual até a deformação ou a falha. A força e a deformação são registadas.

**Ensaio de Dureza**: O ensaio de dureza mede a resistência de um material à penetração ou risco. Existem vários métodos de ensaio de dureza, como o ensaio de dureza Brinell, Vickers e Rockwell. Esse ensaio é útil para avaliar a resistência superficial do material.

**Ensaio de Corte**: O ensaio de corte é utilizado para determinar a resistência ao corte de um material. Este é submetido a uma carga de corte gradual até a falha, enquanto a carga e a deformação são registadas.

Além dos ensaios mecânicos mencionados anteriormente, existem várias técnicas de análise instrumental que são amplamente utilizadas para caracterizar compósitos. As mais comuns são [29]:

**Microscopia Eletrónica de Varredura (SEM)**: A microscopia eletrónica de varredura é uma técnica que permite observar detalhadamente a superfície do compósito em alta resolução. É possível obter imagens em escala microscópica, revelando a morfologia, a estrutura e as características superficiais do material.

**Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR):** A espectroscopia FTIR é uma técnica utilizada para identificar as diferentes ligações químicas presentes no compósito. Esta técnica fornece informações sobre os grupos funcionais e a estrutura molecular do material. Por meio da obtenção de um espectro de absorção de infravermelho, é possível identificar os componentes do compósito e analisar as interações químicas presentes.

**Análise Térmica (DSC, TGA):** A análise térmica é realizada para investigar as propriedades térmicas do compósito. A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mede as mudanças de calor durante o aquecimento ou arrefecimento do material, fornecendo informações sobre transições de fase, cristalinidade e estabilidade térmica. A análise termogravimétrica (TGA) é usada para avaliar a estabilidade térmica e a degradação do compósito sob diferentes condições de temperatura.

**Espectroscopia Raman:** A espectroscopia Raman é uma técnica que analisa a dispersão inelástica da luz, fornecendo informações sobre a estrutura molecular e a identificação de grupos funcionais no compósito. É útil para caracterizar a estrutura química e a composição do material, bem como detetar possíveis alterações na estrutura molecular causadas pela incorporação de nanocargas.

**Análise de Propriedades Elétricas**: Para compósitos com aplicações elétricas, podem ser realizadas análises para avaliar propriedades elétricas, como resistividade, condutividade e capacitância.

A escolha das técnicas dependerá das propriedades específicas do compósito e das requisitos desejados na sua estrutura, composição e desempenho.

## 2.8. Aplicações e Tendências

Os materiais compósitos de fibra natural têm ganho crescente interesse e aceitação nos últimos anos devido às suas propriedades únicas e ao seu ramo sustentável. Esses materiais

combinam uma matriz polimérica com fibras naturais, como juta, sisal, bambu, linho, resultando numa combinação de leveza, resistência mecânica e impacto ambiental reduzido.

A empresa *Bcomp* é uma atual referência e líder de soluções para reforços de fibra natural em aplicações de alto desempenho na área desporto motorizado.

Esta empresa suíça concentra-se na substituição de fibras de carbono sintéticas pelos tecidos de fibra de linho renováveis com a tecnologia de tecidos de reforço para alto desempenho ampliTex™ e powerRibs™. Isso possibilita reduções significativas das emissões de gases de efeito estufa, chegando a 85%, enquanto proporciona benefícios no desempenho, como uma melhor amortização de vibrações. AmpliTex™ é um tecido de fibra de linho de alto desempenho e powerRibs™ envolve a integração de nervuras de reforço em materiais compósitos. Ambas as tecnologias visam substituir fibras de carbono sintéticas por materiais renováveis como o linho, resultando em reduções nas emissões e melhorias no desempenho. À medida que as peças chegam ao fim da vida útil, os componentes de fibra natural fornecem opções viáveis e prontamente disponíveis. Eles podem ser processados e ainda transformados em energia. Isso apresenta um cenário viável de fim de vida útil, em vez de seguir o caminho tradicional para o aterro que as peças de fibra de carbono seguem em grande parte.

Na Figura 13 podem ser vistos alguns projetos da empresa *Bcomp.*

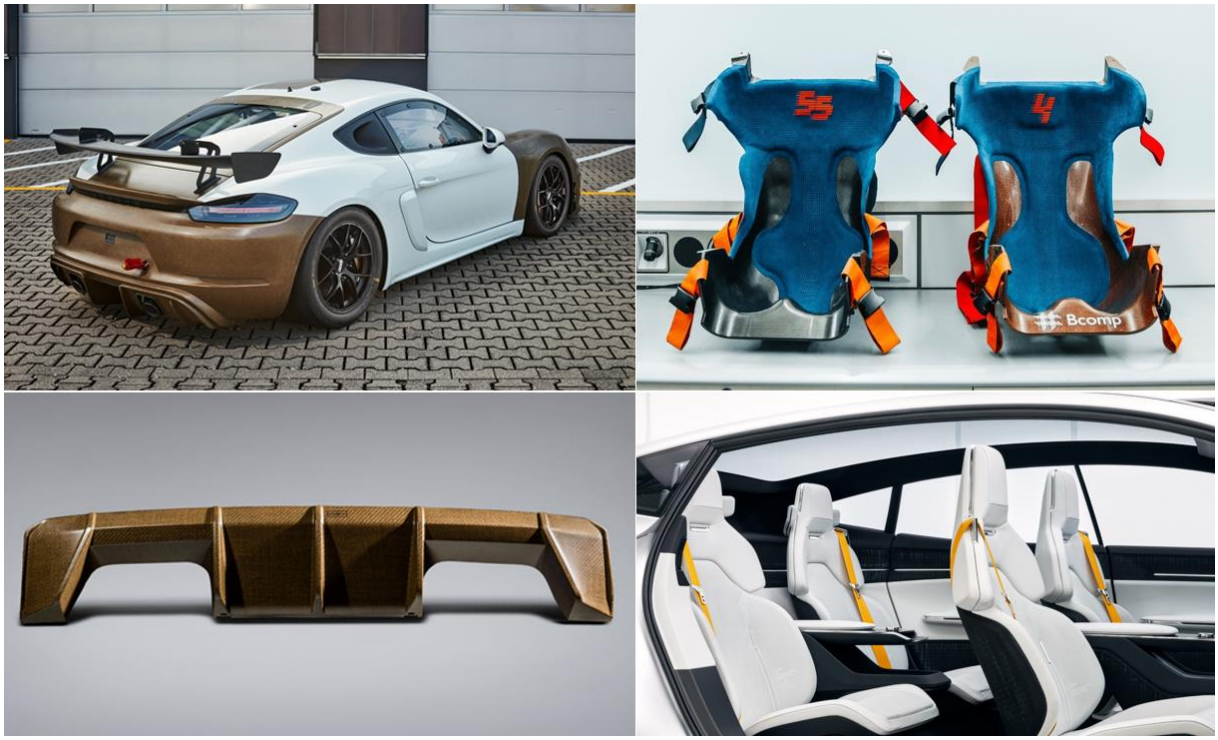



Figura 13 - Bcomp - Porsche Cayman 718 GT4 CS MR com carroceria totalmente em fibra natural; Bcomp - banco de corrida da Mclaren em compósito de fibra natural na Formula 1; Bcomp - Difusor Traseiro de um BMW M4 GT4 em fibra natural; Polestar Precept utiliza os compósitos de fibras naturais em painéis interiores.

A imagem é referente a projetos recentes na área do desporto motorizado como o do BMW M4 GT4 e do 718 GT4 CS MR que usam extensivamente as suas tecnologias com a fibra de linho para diversos componentes do veículo. Isto mostra o interesse de grandes empresas e fabricantes no uso de soluções sustentáveis para o próximo nível.

Ainda no alto nível do desporto motorizado, a McLaren colaborou com a Bcomp para desenvolver o primeiro banco de corrida em compósito de fibra natural na competição de Fórmula 1.

Nos carros citadinos, o Polestar Precept utiliza os compósitos de fibras naturais powerRibs™ e ampliTex™ da Bcomp para uma ampla gama de painéis interiores, incluindo o encosto do assento perspetivando a redução de peso, uso de novos materiais sustentáveis e impacto ambiental.

Isto mostra que em todas as vertentes da área automóvel as aplicações são infindáveis e bastante promissoras. O trabalho tem sido continuo e valorizado por grandes referências da área automóvel.

A *FlexForm Technologies* é uma empresa dos Estados Unidos especializada no desenvolvimento e fabrico de compósitos de fibra natural para diversas aplicações.

Em 2008, a *FlexForm* Technologies expandiu sua operação para acomodar a linha de fabrico de painéis de escritório de última geração. Este produto não tecido feito principalmente de materiais sustentáveis e reciclados atende aos mais altos padrões da indústria de sistemas de escritório

A *FlexForm* utiliza uma combinação de fibras naturais liberiana e polímeros termoplásticos em diversos componentes como se pode verificar pela Figura 14.



Figura 14 - A *FlexForm* pode ser encontrada em mais de 2 milhões de carros, camiões, veículos comerciais e interiores de aeronaves. A chapeleira encontrada no Buick LaCrosse é um exemplo conhecido.

A *Faurecia* é uma empresa global e líder mundial em tecnologia automóvel que projeta soluções para uma mobilidade segura, personalizada, conectada e sustentável.

Como líder de mercado em interiores de veículos sustentáveis, esta entidade tem como objetivo reduzir em 87% a pegada de CO2 dos seus materiais até 2030. O portfólio de materiais biocompósitos NAFILean e NFPP, que são utilizados em painéis de instrumentos, consolas centrais e acabamentos de portas, por exemplo, contribui de forma decisiva para esse objetivo. O NAFILean-R é um material compósito totalmente reciclável baseado em fibras naturais (como cânhamo). Ele é composto por cerca de 20% de conteúdo orgânico em combinação com uma matriz de polipropileno que é até 100% reciclada, resultando em uma redução de peso de até 25%.



Figura 15 – Projeto Faurecia em componentes automóveis através do material compósito totalmente reciclável baseado em fibras naturais (como cânhamo) conhecido por NAFILean.

O rCF NFPP (fibras naturais e polipropileno com fibra de carbono reciclada) é um novo material compósito composto por 40% de fibras naturais, 50% de polipropileno e 10% de fibras de carbono recicladas. A combinação de fibras naturais e fibras de carbono recicladas proporciona uma redução de peso que reduz o potencial de gases de efeito estufa em até 50%.

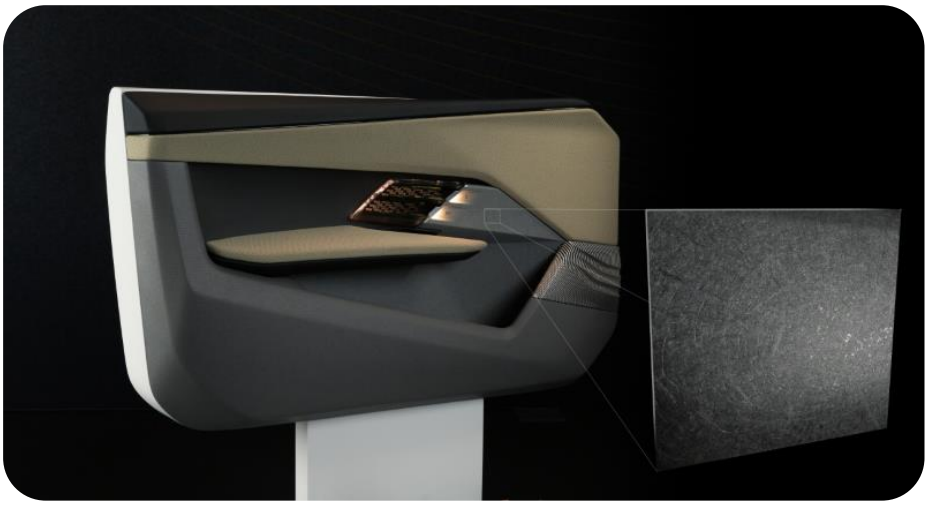


Figura 16 - Projeto Faurecia em componentes automóveis através do material compósito composto por fibras naturais e polipropileno com fibra de carbono reciclada conhecido por rCF NFPP.

## 2.9. SÍNTESE DO CAPÍTULO

O capítulo aborda diversos tópicos relacionados aos materiais sustentáveis e a sua aplicação na indústria automóvel. Começa-se por abordar a importância da sustentabilidade e como os materiais desempenham um papel crucial no futuro das indústrias. Em seguida, é

discutido o uso de compósitos e biocompósitos como alternativas sustentáveis aos materiais tradicionais.

Os biocompósitos são mencionados como uma classe de materiais que combinam uma matriz polimérica com fibras naturais, oferecendo vantagens como leveza, resistência mecânica e menor impacto ambiental. Os polímeros biodegradáveis, conhecidos como biopolímeros, também são abordados como uma opção sustentável para substituir os plásticos convencionais.

As fibras naturais são exploradas como um componente chave nos compósitos, oferecendo propriedades mecânicas e ambientais favoráveis. A adesão entre a fibra e a matriz polimérica e as técnicas de funcionalização e aditivação são discutidas como estratégias para melhorar a interação entre esses materiais.

O capítulo também explora o uso de nanotubos de carbono e nanocelulose como reforços em compósitos, destacando as suas propriedades únicas e aplicações. A adesão da nanocelulose também é mencionada como um tópico relevante.

O processamento de materiais compósitos é abordado, destacando diferentes técnicas de fabrico, como a moldação por compressão, por injeção e a laminação, que são utilizadas na produção desses materiais.

A caracterização dos compósitos é discutida como uma etapa fundamental também para compreender as suas propriedades e desempenho.

Por fim, são apresentadas algumas aplicações e tendências no uso de materiais compósitos na indústria automóvel, destacando a sua crescente relevância e adoção por grandes fabricantes.

# 3. MATERIAIS E MÉTODOS

## 3.1. INTRODUÇÃO

Para dar vida a uma nova solução, um compósito sustentável e biodegradável foi idealizado.

O compósito que será alvo de estudo é constituído por uma fibra, uma matriz e posteriormente será terá adicionado nanocelulose como aditivo. Nesta abordagem, a nanocelulose será impregnada na fibra fazendo com que se perceba qual a influência na sua adição.

Para esta caracterização justifica-se a razão de se escolher o linho como fibra e o PHB e o PLA como matrizes para diferentes compósitos. O tratamento superficial alcalino é aplicado e referenciado como forma de resolver problemas de adesão entre a matriz e a fibra e o processo da impregnação da nanocelulose é também explicada.

Posto estas considerações elabora-se o processamento dos compósitos.

## 3.2. PLANEAMENTOS DAS EXPERIÊNCIAS - COMPÓSITOS A PRODUZIR

Para este estudo há dois grandes grupos de compósitos. Os que têm como matriz o PLA, designados por **Compósito 1** e os que têm como matriz o PHB, designados por **Compósito 2**. Para cada um destes grupos há os compósitos de referência onde o único constituinte é a matriz e a fibra e ainda o compósito com a matriz e a fibra com o tratamento superficial. Estes compósitos designam-se, respetivamente, **Compósito 1_a** e **Compósito 1_b** para os que têm como matriz o PLA.

Depois consoante o nível de percentagem de nanocelulose, 0.5%, 1% e 3% os compósitos designam-se, respetivamente, por **Compósito 1_c0.5**, **Compósito 1_c1** e **Compósito 1_c3,** como é exemplificado Na tabela 6 e 7.

Tabela 7 - Referência do compósito de PLA.

| **Referência do compósito de PLA** | |
|---|---|
| **Compósito 1_a** | **Compósito 1_b** |
| **Fibra: Linho**<br>**Matriz: PLA** | **Fibra: Linho**<br>- (NaOH)<br>- Nanocelulose (0%)<br>**Matriz: PLA** |

Tabela 8 - Compósito de PLA impregnado com nanocelulose.

| **Compósito de PLA com nanocelulose** | | |
|---|---|---|
| **Compósito 1_c0.5** | **Compósito 1_c1** | **Compósito 1_c3** |
| **Fibra: Linho**<br>- (NaOH)<br>- Nanocelulose (0.5%)<br>**Matriz: PLA** | **Fibra: Linho**<br>- (NaOH)<br>- Nanocelulose (1%)<br>**Matriz: PLA** | **Fibra: Linho**<br>- (NaOH)<br>- Nanocelulose (3%)<br>**Matriz: PLA** |

Para o grupo do **Compósito 2,** o método de identificação é exatamente o mesmo havendo então identificados os compósitos **Compósito 2_a** e **Compósito 2_b, Compósito 2_c0.5, Compósito 2_c1 e Compósito 2_c3,** como é exemplificado Na tabela7 e 8.

Tabela 9 - Referência do compósito do PHB.

| **Referência do compósito do PHB** | |
|---|---|
| **Compósito 2_a** | **Compósito 2_b** |
| **Fibra: Linho**<br>**Matriz: PHB** | **Fibra: Linho**<br>- (NaOH)<br>- Nanocelulose (0%)<br>**Matriz: PHB** |

Tabela 10 - Compósito de PLA impregnado com nanocelulose.

| **Compósito de PHB com nanocelulose** | | |
|---|---|---|
| **Compósito 2_c0.5** | **Compósito 2_c1** | **Compósito 2_c3** |
| **Fibra: Linho**<br>- (NaOH)<br>- Nanocelulose (0.5%)<br>**Matriz: PHB** | **Fibra: Linho**<br>- (NaOH)<br>- Nanocelulose (1%)<br>**Matriz: PHB** | **Fibra: Linho**<br>- (NaOH)<br>- Nanocelulose (3%)<br>**Matriz: PHB** |

Este estudo permite então compreender a influência do tratamento superficial e da nanocelulose na fibra.

Como já foi referido o Compósito é constituído pela fibra funcionalizada com NaOH e com a aditivação de nanocelulose em diferentes concentrações. Depois disso é junto à matriz de PLA e PHB através de moldação por compressão. Assim sendo os passos para o processamento são da seguinte ordem:

1. Tratamento superficial da Fibra com NaOH
2. Impregnação da Nanocelulose
3. Processamento da Matriz
4. Processamento do compósito unindo, através de moldação por compressão, a fibra funcionalizada e a matriz.

## 3.3. MATERIAIS

**Fibra**

A fibra da fornecedora *Biotex* é utilizada num padrão de tecelagem de sarja 2/2 com gramagem 300 g/m2 que oferece a vantagem de distribuir mais resistência em duas direções ao longo de seu comprimento. A escolha da fibra recaiu no linho pois possui a combinação de um valor alto de celulose e baixo ângulo de microfibrila que chama a atenção para o estudo dessas fibras como reforços [9].



Figura 17 - Fibra de Linho Sarga 2/2 da *Biotex*.

**Tratamento Superficial da Fibra**

O tratamento superficial da fibra escolhido foi o alcalino através do uso de Hidróxido de sódio (NaOH) da fornecedora *Sigmaaldrich* em formato de *Pellets* - Figura 18.

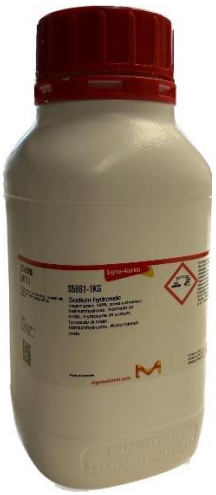


Figura 18 - Hidróxido de sódio (NaOH) da marca sigmaaldrich em formato de Pellets.

**Matriz**

Os materiais utilizados como matriz são o PLA e o PHB.

O PLA em forma de grânulos, fabricada pela Resinex, tem uma temperatura de transição vítrea de 55-65 ºC e uma temperatura de fusão de 160-170 Cº.

O PHB escolhido foi o Biomer P226 feita de pellets sendo que este material se despolimeriza em altas temperaturas, portanto não se deve exceder os 185°C. A temperatura de degradação do PHB é 195°C.

**Aditivo**

O aditivo escolhido é a nanocelulose no formato de nanocristais de celulose (CNC) da fornecedora *CelluForce* - Figura 19.




Figura 19 - Nanocristais de celulose (CNC) da fornecedora CelluForce.

O produto apresenta propriedades distintas. As suas partículas têm uma forma um tamanho nanométrico, medindo 7,5 nm x 150 nm e possuem uma área de superfície de 550 m2/g. Além disso, tem um teor de absorção de água na faixa de 4-6%, uma cristalinidade de 0,88 e um pH entre 6 e 7. A massa volúmica deste material é de 0,7 g/cm3 e as partículas têm um tamanho que varia de 10 a 30 µm.

# 4. FABRICO DOS COMPÓSITOS

## 4.1. TRATAMENTO SUPERFICIAL DA FIBRA

Como foi visto anteriormente há diversas formas de modificar as fibras naturais para aumentar a sua performance na aplicação do compósito.

O tratamento escolhido foi o alcalino, também conhecido como mercerização e este é um processo no qual as fibras naturais são tratadas com uma solução alcalina, geralmente hidróxido de sódio (NaOH), o que resulta na quebra de feixes de fibras em fibras menores por meio da fibrilação, à remoção das ligações de hidrogénio e também a remoção de uma certa taxa de lenhina, hemicelulose, cera e óleos que cobrem a superfície externa das fibras naturais.

As ligações de hidrogénio são responsáveis pela coesão entre as moléculas de celulose na fibra, conferindo-lhe uma certa rigidez e organização.

Quando a fibra é imersa na solução alcalina como NaOH, este reage com as ligações de hidrogénio, promovendo a quebra dessas ligações. Essa reação química envolve a substituição do hidrogénio nas ligações de hidrogénio pela base alcalina, formando-se ligações de sódio (Na) com oxigénio (O).

A quebra das ligações de hidrogénio resulta na separação das fibrilas de celulose na fibra, levando à fibrilação. As fibrilas são estruturas fibrilares menores que compõem a fibra de celulose. A fibrilação ocorre devido à ação mecânica do tratamento alcalino, onde as fibrilas são separadas umas das outras.

Essa separação das fibrilas e a formação de uma topografia de superfície rugosa aumentam a área superficial da fibra, o que melhora a adesão entre a fibra e a matriz polimérica em um compósito. Além disso, a fibrilação também pode resultar num aumento da porosidade da fibra, melhorando a permeabilidade e permitindo uma melhor impregnação da matriz polimérica durante o processo de fabrico do compósito.

A reação que ocorre durante este tratamento é mostrada através da equação 1.

$$Fiber - OH + NaOH \rightarrow Fiber - O - Na + H_2O \quad (1)$$

Nessa reação, "Fiber-OH" representa um grupo funcional na fibra que contém um átomo de oxigénio ligado a um átomo de hidrogénio, conhecido como grupo hidroxila (OH). O hidróxido de sódio (NaOH) é uma base forte que fornece iões hidróxido (OH-) em solução.

Durante a reação, o hidróxido de sódio (NaOH) reage com o grupo hidroxila (OH) na fibra, resultando na substituição do hidrogénio (H) pelo sódio (Na). Assim, o grupo hidroxila da fibra de celulose é convertido em Fiber-O-Na e ao mesmo tempo uma molécula de água ($H_2O$) é libertada como subproduto da reação.

No estudo conduzido por M. S. Sreekala, M. G. Kumaran, S. Joseph e M. Jacob, foram realizados testes para avaliar o efeito de diferentes concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) no processo de mercerização da fibra de linho. Foram testadas soluções de NaOH com concentrações de 2,5%, 5%, 10%, 15%, 18%, 20%, 25% e 30%. Os investigadores observaram que diferentes concentrações de NaOH tiveram efeitos variados na mercerização da fibra de linho. Com base nos seus resultados, eles concluíram que as concentrações de 5%, 10% e 18% de NaOH proporcionaram os melhores resultados para o tratamento alcalino.

L. Yan, N. Chouw, e X. Yuan melhoraram as propriedades mecânicas de compósitos de fibra natural usando o tratamento alcalino da fibra de linho. Eles utilizaram NaOH na concentração de 5% por 30 min e processaram posteriormente um compósito epóxi e linho. Eles notaram uma melhoria significativa na resistência à tração (21,9%) e resistência à flexão (16%), juntamente com alguma melhoria na resistência transversal. Da mesma C. Anita e G. Tavares usaram a mesma técnica de tratamento alcalino para o compósito de linho/epóxi, mas usaram 4% em peso de NaOH, tempo de tratamento de 45 s e notaram também uma melhoria favorável nas propriedades mecânicas.

Este tipo de tratamento converte a forma cristalina da celulose I em celulose II pois uma nova reorganização leva à formação da celulose II, que possui uma estrutura cristalina mais organizada e compacta do que a celulose I.

Tendo em conta essas considerações e as investigações realizadas, a percentagem de NaOH utilizada, foi de 5% [21], [30].

**Cálculos**

A partir do cálculo da equação 2 percebeu-se a quatidade de solução necessária para as amostras ficaram tratadas superficialmente.

$$quantidade\ de\ solução = \frac{massa\ de\ linho \times quantidade\ de\ solução\ experimental}{massa\ de\ linho\ experimental} \quad (2)$$

$$quantidade\ de\ solução = \frac{30\ g\ de\ linho \times 100\ ml\ de\ solução\ experimental}{4\ g\ de\ linho\ experimental}$$

$$quantidade\ de\ solução = 750\ ml$$

Utilizando 5% de NaOH:

$$quantidade\ de\ NaOH = \frac{massa\ de\ NaOH \times quantidade\ de\ solução}{100\ ml} \quad (3)$$

$$quantidade\ de\ NaOH = \frac{5\ g \times 750\ ml}{100\ ml}$$

$$quantidade\ de\ NaOH = 37.5\ g$$

Concluindo, para cada amostra de 30g de linho são necessários 750ml de solução onde 37.5g são de NaOH.

Na Figura 20 encontra-se o processo de diluição do NaOH para posterior funcionalização da fibra.



Figura 20 - Preparação da Solução de NaOH.

A máquina utilizada para tratar superficialmente a fibra foi uma máquina de tingimento de laboratório: AHIBA, projetada para tinturarias com vários substratos. A AHIBA - Figura 21, maximiza a eficiência com aquecimento preciso e controlo de temperatura.




Figura 21 - Funcionalização da fibra de linho a partir de uma máquina de tingimento de laboratório: AHIBA.

Os parâmetros definidos para este processo foram a temperatura inicial de 35ºC, incrementando 3ºC por minuto num tempo total de 60 minutos a velocidade de 50 rotações por minuto.

Finalmente, após o ciclo estar concluído procedeu-se à lavagem das fibras com água destilada, neutralizando as fibras para interromper definitivamente a reação removendo a hidróxila residual [30].

Foi comprovada a neutralidade com um medidor de pH como mostra a Figura 22.




Figura 22 - Neutralização das fibras de linho.

Depois de concluído um dos passos mais importantes do tratamento superficial da fibra fica necessário perceber qual a melhor maneira de aditivar a fibra e em que percentagens. Como referido anteriormente o aditivo selecionado foi os nanocristais de celulose (CNC)

## 4.2. IMPREGNAÇÃO DA NANOCELULOSE

A Aplicação de nanocelulose foi conseguida através do método *Pad-dry-cure* ou foulardagem.

Neste método de impregnação a matriz é imersa num reservatório onde se encontra o elemento a impregnar, neste caso a nanocelulose.

Assim que o material é impregnado no banho, é espremido por rolos/foulards que aplicam uma força uniforme, garantindo que se tem a mesma quantidade de solução em toda a largura do tecido [31].

Este equipamento é chamado Foulard. A Figura 23 esquematiza o processo.

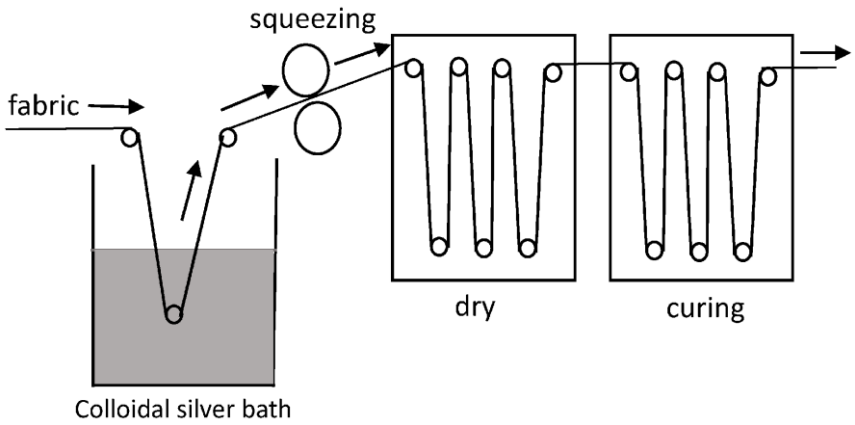



Figura 23 – Processo de foulardagem para impregnação de nanocelulose na fibra de linho tratada superficialmente [32].

Após a passagem do material têxtil pelo Foulard, que caracteriza um processo contínuo, a finalização do processo de impregnação é realizada, normalmente, por secagem ao ar seguida de período de estufa ou diretamente de secagem em estufa, também, contínua. Este tipo de impregnação caracteriza-se por atribuir ao têxtil uma incorporação mais homogénea.

Neste processo é possível diferenciar-se pelo menos três etapas. A **adsorção**, que consiste na passagem da fibra pelo banho e a compressão da matriz pelos rolos paralelos do Foulard e é depende da velocidade de passagem da matriz pela pelos rolos e da pressão que os rolos exercem. A **difusão** e a **fixação**, que compreendem todos os procedimentos após a

adsorção (período de maturação da impregnação, secagem e termofixação). Estes procedimentos são realizados também de forma contínua a temperatura e tempo definidos [33].

Amostras de tecido de linho foram, então, impregnadas, com concentrações variadas de suspensão de nanopartículas de nanocelulose de 0.5 %, 1% e 3% ou seja, para uma solução de 0.5%, 0,5 g de nanopartículas foram adicionadas em 100 ml de água. A mistura foi então agitada usando agitador magnético a até estar completamente dissolvido. Da mesma forma, toda a solução de concentração foi preparada.




Figura 24 - Preparação da solução de nanocelulose.

Amostras de tecido de linho (tamanho: 25cm × 25cm) foram imersas na solução à temperatura ambiente por 10 minutos como se verifica pela Figura 25.

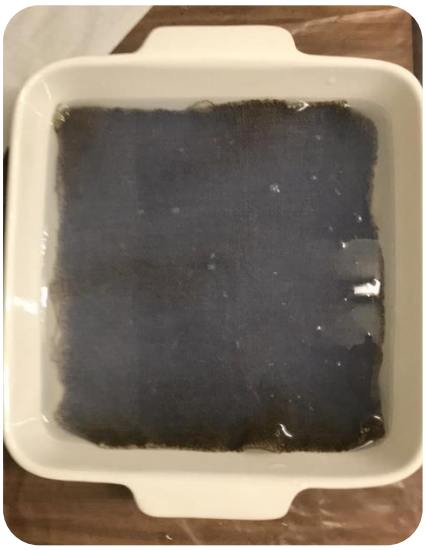


Figura 25 - Solução de nanocelulose a impregnar na fibra de linho.

Depois disso as amostras passaram pelo Foulard, que funcionava a uma taxa de expressão de cerca de 80%. A taxa de expressão representa a quantidade de nanocelulose que se pretende impregnar, ou seja, quanto maior a taxa, maior é a massa final do têxtil.

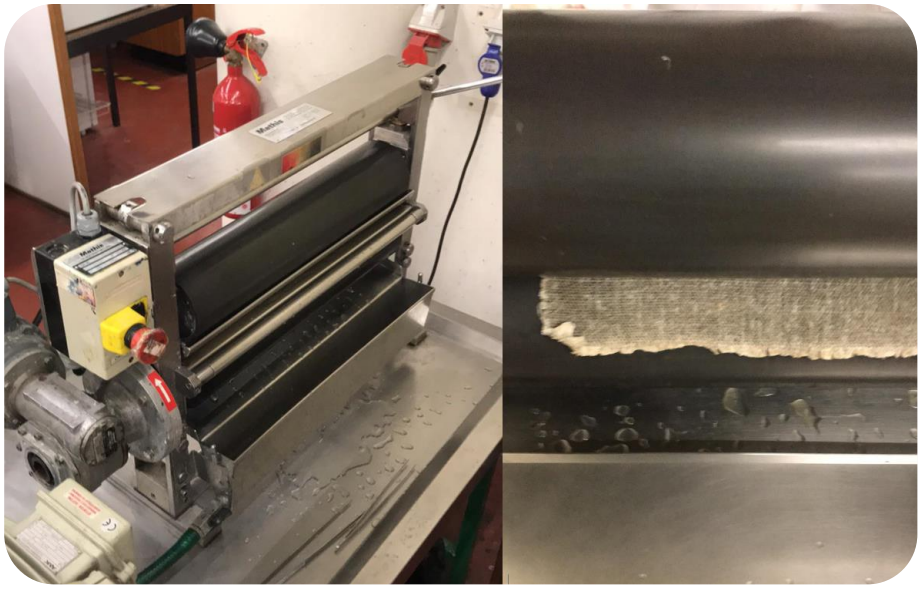


Figura 26 – Amostras passam pelo Foulard a uma taxa de expressão de cerca de 80%.

As amostras secas foram curadas em estufa a 80°C por 4 ciclos de 3 minutos [34].

## 4.3. Análise Microscopia Eletrónica de Varredura (SEM) da Fibra

Como já referido, a Análise de Microscopia Eletrónica de Varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy* em inglês) é uma técnica utilizada para examinar e obter imagens de alta resolução da superfície de amostras, incluindo as fibras naturais.

No caso específico da análise SEM da fibra, a amostra é preparada e fixada num suporte adequado, como uma lâmina de vidro, e depois é submetida a um processo de metalização, geralmente usando uma fina camada de ouro ou outro metal condutor. Isso é necessário para tornar a superfície da fibra condutora e evitar a acumulação de carga elétrica durante a análise.

Depois de preparada, a amostra é colocada no microscópio eletrónico de varredura, onde um feixe de eletrões de alta energia é direcionado para a superfície da fibra. Ao interagir com a amostra, os eletrões produzem sinais secundários, como eletrões retroespalhados ou eletrões secundários, que são captados e convertidos em informações de imagem.

A imagem resultante da análise SEM revela detalhes da morfologia e estrutura da fibra em escala microscópica. Permite observar características como a forma, o diâmetro, a textura,

a orientação das fibras, a presença de contaminantes ou impurezas, entre outros aspetos. Essas informações são valiosas para compreender a composição, a qualidade e as propriedades das fibras naturais, auxiliando no estudo e desenvolvimento de materiais compósitos e em outras aplicações.

Todos os tipos de fibra de linho em estudo foram submetidas à análise SEM, Figura 27, incluindo então a fibra de linho crua, isto é, tal como veio do fornecedor designada por "padrão", a fibra de linho tratada com NaOH, designada por "0%", a fibra de linho tratada com 0.5% de nanocelulose designada por "0.5%", a fibra de linho tratada com 1% de nanocelulose designada por "1%" e a fibra de linho tratada com 3% de nanocelulose designada por "3%".

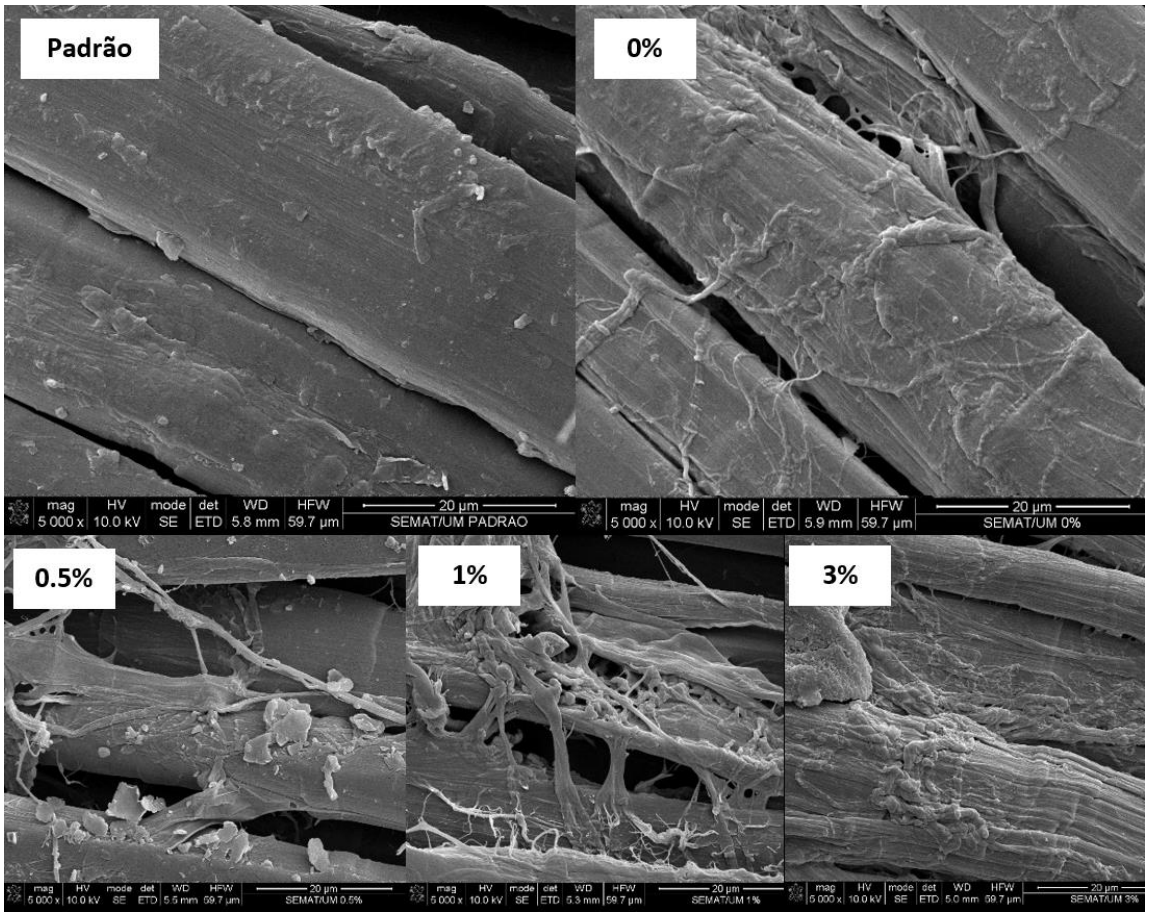



Figura 27 - Análise por Microscopia Eletrónica de Varredura (SEM) das amostras de fibra de linho tratadas. Fibra de linho crua (padrão); Fibra de linho tratada com NaOH (0%); Fibra de linho tratada com 0.5% de nanocelulose; Fibra de linho tratada com 1% de nanocelulose; Fibra de linho tratada com 3% de nanocelulose.

A análise das imagens obtidas por SEM das diferentes amostras de fibra de linho fornece informações importantes sobre as características morfológicas e estruturais dessas fibras.

Ao comparar as imagens da fibra de linho crua (padrão) com as fibras tratadas com NaOH e nanocelulose, é possível observar possíveis alterações na superfície e na estrutura das

fibras. A fibra de linho crua, geralmente, apresentará uma superfície lisa e estrutura organizada característica da celulose tipo I.

No entanto, ao ser submetida ao tratamento com NaOH, nota-se que há uma fibrilação das fibras, levando a uma maior rugosidade e possível separação em fibras menores. Essa fibrilação pode ser observada nas imagens SEM, onde as fibras tratadas com NaOH podem apresentar uma superfície mais áspera e fibras individualizadas em comparação com o padrão.

Já nas fibras tratadas com nanocelulose é possível observar a presença de aglomerados ou agregados. Esses aglomerados podem ser resultado da interação entre as fibras de linho e as partículas de nanocelulose durante o processo de tratamento.

A adição de nanocelulose consolida numa superfície mais homogénea e uniforme, possivelmente devido ao preenchimento de espaços vazios e formação de camadas nas fibras.

Por um lado, a formação de aglomerados pode indicar uma boa interação entre as fibras de linho e as partículas de nanocelulose, o que pode resultar numa melhoria das propriedades mecânicas, como resistência e rigidez. Além disso, os aglomerados podem atuar como reforços, aumentando a capacidade de carga e a estabilidade dimensional das fibras.

Por outro lado, aglomerados muito grandes ou uma distribuição desigual podem prejudicar a dispersão uniforme das partículas de nanocelulose nas fibras, levando a uma variação nas propriedades do material compósito. Isso pode afetar negativamente a qualidade e a consistência das fibras tratadas.

### 4.4. PROCESSAMENTO DO PLA E PHB

Para a matriz polimérica termoplástica, dois biopolímeros foram escolhidos para comparação: o PLA e o PHB.

O processamento consiste processar o material em fórmula de granulo através da compressão de uma prensa e obter um filme de polímero que é posteriormente processada juntamente com a fibra.

O processo de moldação por compressão é uma das técnicas mais utilizadas para o processamento e combinação de materiais de base polimérica. Neste processo, realizado numa prensa de pratos aquecidos, os materiais são colocados num molde e submetidos a condições de temperatura, pressão e tempo, capazes de fundir os respetivos materiais e

compactá-los, de forma a serem obtidas amostras únicas. Tipicamente, esta técnica de processamento envolve dois ciclos, um de aquecimento, no qual o material é fundido e processado e outro de arrefecimento, com auxílio de um sistema de circulação de água fria na prensa, para estabilização e consolidação da amostra obtida.

Neste caso, o objetivo é transformar o polímero de forma de grânulos em forma de filme. Uma vez que o compósito terá uma relação de 70% fibra e 30% matriz foi necessário fazer vários testes para otimizar os parâmetros de quantidade de polímero e de temperatura, pressão e tempo de processamento na prensa para obter uma massa de cerca de 13 gramas.

Através de várias experiências e uma vez que o PLA tem uma temperatura de fusão de 160-170ºC concluiu-se que os melhores parâmetros para obter a massa desejada são uma temperatura de 170ºC, uma pressão de 35 kN, uma massa inicial de 50g de polímero e um pré-aquecimento sem aplicar pressão de 7 minutos e após isso 5 minutos ou até se visível verificar o PLA a sair dos pratos com a pressão definida.

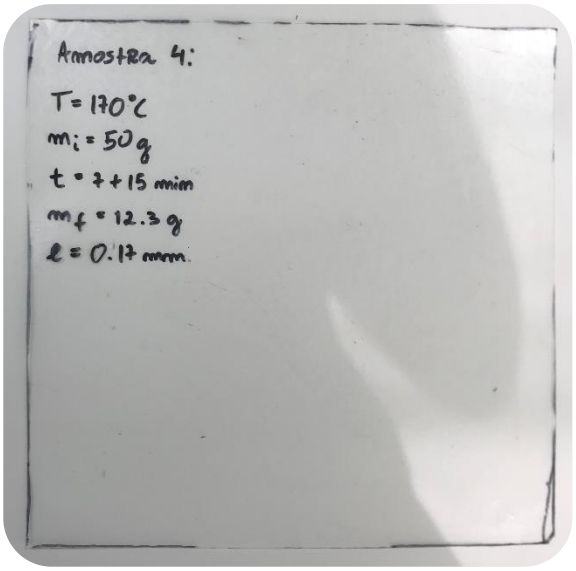



Figura 28 - Amostra de PLA com os parâmetros otimizados.

Quato ao PHB, este material despolimeriza-se a altas temperaturas, portanto não se deve exceder os 185°C sabendo ainda que a temperatura de degradação é 195°C.

Os parâmetros para obter a massa desejada são uma temperatura de 180ºC, uma pressão de 35 kN e uma massa inicial de 12.5g de polímero pois este é mais rígido e menos viscoso (1.4GPa de Módulo de Elasticidade) e um pré-aquecimento sem aplicar pressão de 5 minutos e após isso 20 minutos com a pressão definida.



Figura 29 - Amostra de PHB com os parâmetros otimizados.

## 4.5. Processamento do Compósito

O Ecocompósito, constituído pela fibra funcionalizada com NaOH e com a aditivação de nanocelulose em diferentes concentrações encontra-se agora em condições de ser processado novamente através da moldação por compressão.

Os parâmetros para o seu processamento são iguais aos definidos na matriz. Assim sendo, para o processamento do compósito de PLA foi definido uma temperatura de 170ºC com um pré-aquecimento, sem aplicar pressão, de 7 minutos e após isso 5 minutos ou até se visível ver o PLA a sair dos pratos com a pressão de 35kN.

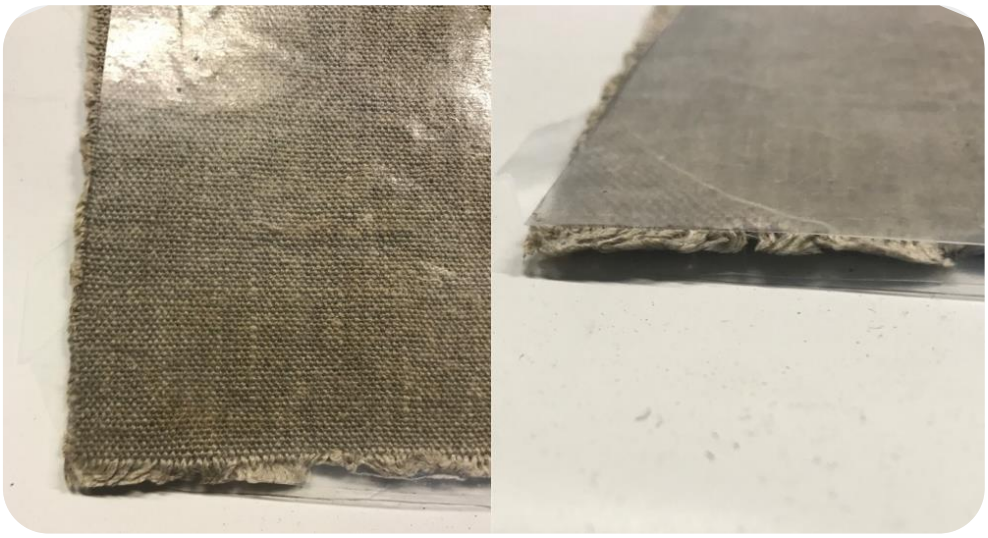


Figura 30 – Compósito de PLA antes de ser processado.

Os parâmetros para o processamento do compósito de PHB são também iguais aos definidos na matriz. Isso significa que para o processamento desse compósito foi definido uma temperatura de 180ºC com um pré-aquecimento sem aplicar pressão de 7 minutos e após isso 5 minutos ou até se visível ver o PHB a sair dos pratos com a pressão de 35kN.

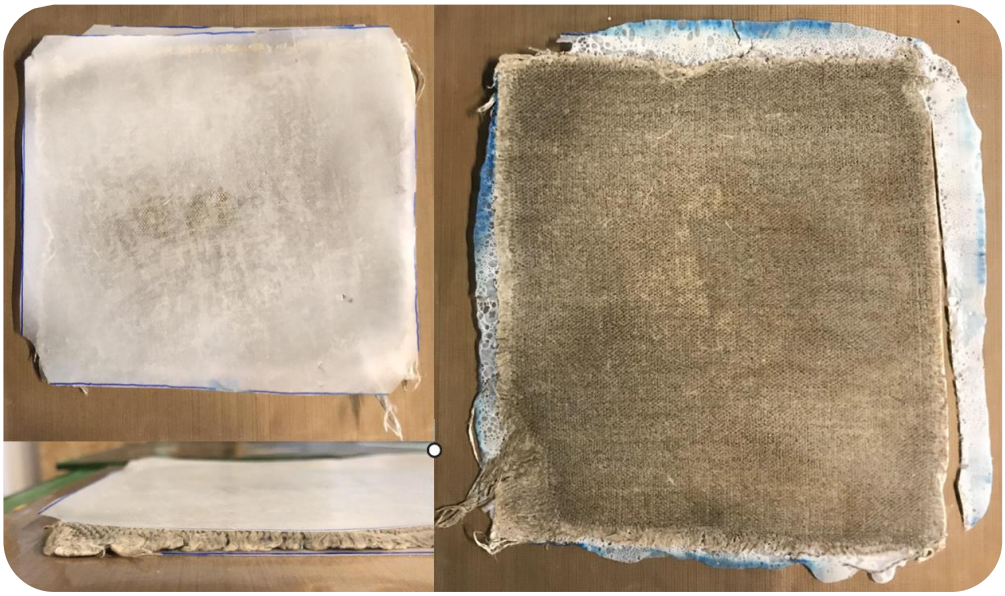


Figura 31 - Compósito de PHB antes e depois de ser processado.

Concluindo, durante a moldação por compressão, a pressão aplicada compactou as fibras de linho e permitiu a fusão da matriz polimérica, resultando na formação do compósito final.

# 5. Caracterização Dos Ecocompósitos

Neste capítulo de caracterização mecânica, é apresentada uma análise dos resultados obtidos nos ensaios de tração realizados nas diferentes amostras do compósito. Esses ensaios têm como objetivo avaliar as propriedades mecânicas do material, fornecendo informações importantes sobre a sua resistência, deformação e rigidez.

Serão destacados três parâmetros principais. A resistência máxima que um material pode suportar antes de se romper é conhecida como tensão máxima. A quantidade de deformação que o material sofre antes de se romper sob tensão máxima é chamada de deformação na tensão máxima. O módulo de *Young*, por outro lado, mede a rigidez do material, ou seja, sua resistência à deformação elástica.

É importante avaliar todas essas medidas para obter uma compreensão completa das propriedades mecânicas de um material e determinar se houve um aumento nas propriedades mecânicas.

O teste de tração foi realizado seguindo a norma BS EN ISO 527-4:1997. Como ilustrado na figura 26, um total de 5 provestes para cada formulação foi usado apenas uma camada de fibra e a respetiva matriz de forma a conceber um compósito com o rácio fibra/matriz de 70%/30%.

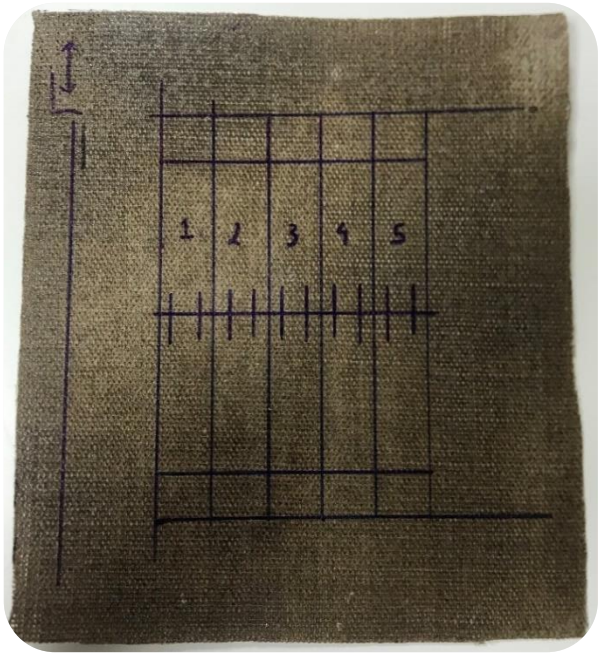



Figura 32 - Formato dos Provetes conforme Norma Plastics (BS EN ISO 527-4:1997)

A Figura 32 ilustra o formato dos provetes utilizados para realizar o ensaio de tração de acordo com a Norma Plastics, mais especificamente a parte 4 da norma intitulada "Determination of tensile properties — Part 4: Test conditions for isotropic and orthotropic fibre-reinforced plastic composites" (BS EN ISO 527-4:1997).

O tipo de provete utilizado, designado como *Type 1B*, é especialmente destinado ao teste de compósitos plásticos reforçados com fibras termoplásticas. Esse tipo de provete é projetado para avaliar as propriedades mecânicas desses materiais quando submetidos à tração.

O teste foi realizado com um deslocamento transversal de 5 mm/min numa máquina de teste universal (Hounsfield Tinius Olsen, modelo H100 KPS) equipada com uma célula de carga de 100 kN.

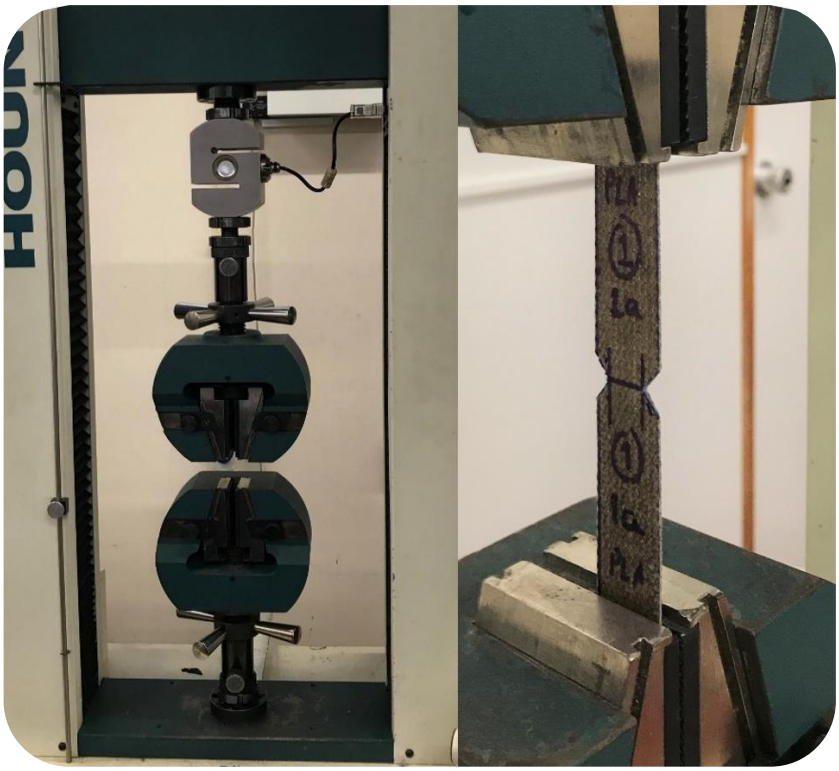


Figura 33 - Máquina de Ensaio de Tração e Provete no Início do Teste.

A Figura 33 ilustra a máquina de ensaio de tração utilizada para realizar o ensaio mecânico de tração nas amostras. A máquina é composta por componentes como o sistema de fixação, o dispositivo de aplicação de carga e os sensores de medição.

O provete, de acordo com as especificações da norma aplicável, está posicionado entre as garras de fixação da máquina, pronto para ser submetido à aplicação de carga.

Os resultados tratados serão dispostos em médias de resistência à tração, alongamento à rutura e módulo de *Young* sendo que para cada formulação são apresentadas com o correspondente coeficiente de variação.

O Tabela 11 representa os valores de resistência à tração e alongamento no limite de resistência.

Tabela 11 – Propriedades Mecânicas obtidas a partir dos ensaios de tração das Amostras de PLA e PHB com Nanocelulose.

| | **Propriedades Mecânicas** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **Amostra** | **Tensão Máxima (MPa)** | **Deformação Tensão Máxima (%)** | **Módulo *Young* (GPa)** |
| **PLA_1a** | **PLA/Linho** | 37.4 ± 0.0764 | 4.80% ± 0.822% | 2.62 ± 0.103 |
| **PLA_1b** | **PLA/Linho(NaOH)** | 22.1 ± 1.75 | 6.22% ± 3.25% | 4.61 ± 0.488 |
| **PLA_1c_0.5** | **PLA/Linho(NaOH)/0.5% CNC** | 30.2 ± 0.467 | 27.2% ± 2.55% | 0.0693 ± 0.00631 |
| **PLA_1c_1** | **PLA/Linho(NaOH)/1% CNC** | 30.0 ± 1.01 | 25.8% ± 3.60% | 2.59 ± 0.741 |
| **PLA_1c_3** | **PLA/Linho(NaOH)/3% CNC** | 34.7 ± 0.751 | 37.0% ± 0.955% | 0.497 ± 0.280 |
| **PHB_1a** | **PHB/Linho** | 44.0 ± 1.31 | 8.42% ± 0.0807% | 0.344 ± 0.0117 |
| **PHB_1b** | **PHB/Linho(NaOH)** | 37.5 ± 2.16 | 34.8% ± 0.945% | 0.0285 ± 0.00145 |
| **PHB_1c_0.5** | **PHB/Linho(NaOH)/0.5% CNC** | 33.2 ± 0.422 | 36.7% ± 1.10% | 0.0257 ± 0.00249 |
| **PHB_1c_1** | **PHB/Linho(NaOH)/1% CNC** | 30.9 ± 0.0500 | 34.7% ± 0.533% | 0.0314 ± 0.00407 |
| **PHB_1c_3** | **PHB/Linho(NaOH)/3% CNC** | 34.2 ± 1.03 | 30.6% ± 0.685% | 0.0415 ± 0.00251 |

A partir de uma primeira análise podemos retirar que nos valores da tensão máxima as amostras PLA/Linho, PLA/Linho(NaOH), PHB/Linho, PHB/Linho(NaOH), apresentam valores relativamente altos de tensão máxima, indicando que esses materiais possuem uma boa resistência para suportar cargas antes de ocorrer a fratura.

Quanto à Deformação Tensão Máxima as amostras com adição de nanocelulose, como PLA_1c_0.5, PLA_1c_1, PLA_1c_3, PHB_1c_0.5, PHB_1c_1 e PHB_1c_3, apresentam valores significativamente maiores de deformação tensão máxima em comparação com as amostras sem nanocelulose. Isso indica que a adição de nanocelulose aumentou a capacidade dos materiais de se deformarem antes de atingirem o limite de tensão.

Por fim, a rigidez das amostras avaliada a partir do Módulo *Young* revela uma ampla variação nos valores entre as amostras. Amostras como PLA_1a, PLA_1b e PHB_1a apresentam valores relativamente altos de módulo *Young*, indicando uma rigidez maior. Por outro lado, as amostras com adição de nanocelulose, como PLA_1c_0.5, PLA_1c_1, PLA_1c_3,

PHB_1c_0.5, PHB_1c_1 e PHB_1c_3, apresentam valores mais baixos indicando a sua flexibilidade e menor rigidez.

De seguida será feita uma interpretação de resultados mais detalhada recorrendo a gráficos de barras para cada fator de análise: Tensão Máxima, Deformação Tensão Máxima e Módulo de *Young*.

O gráfico ilustrado na Figura 34 é referente aos resultados obtidos da tensão máxima para todas as amostras.

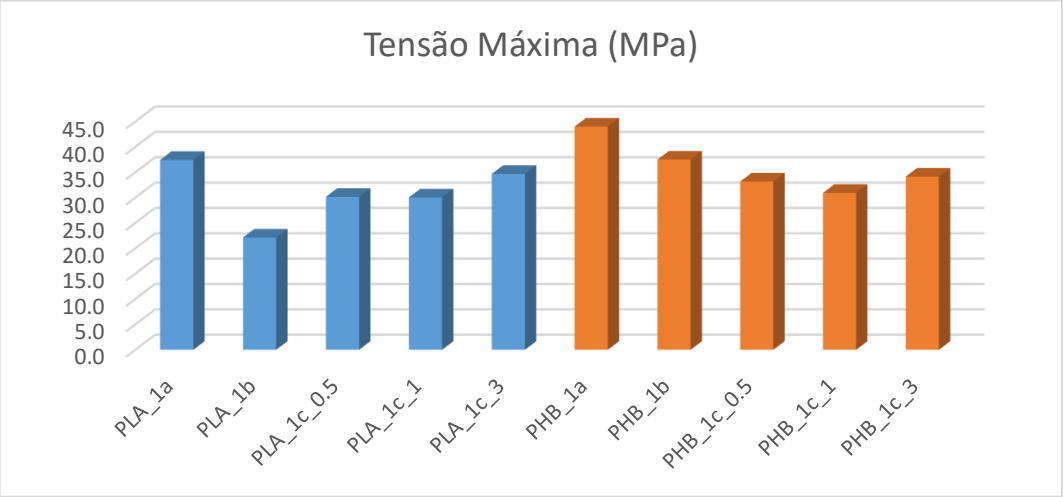



Figura 34 – Resultados gráficos obtidos da tensão máxima para todas as amostras.

A partir dos dados obtidos, podemos observar que as amostras de PLA apresentam uma faixa de tensão máxima entre 22.1 MPa e 37.4 MPa, enquanto as amostras de PHB têm uma faixa de tensão máxima entre 30.9 MPa e 44.0 MPa. Portanto, as amostras de PHB tendem a ter uma maior resistência à tração em comparação com as de PLA.

De um modo global as amostras de PLA e PHB com adição de nanocelulose apresentaram valores de tensão máxima próximos ou comparáveis às amostras sem adição de nanocelulose. Isso indica que a presença da nanocelulose não influenciou significativamente a capacidade dos materiais de suportar cargas antes de atingir a rutura.

Essa conservação da tensão máxima pode ser considerada positiva, pois significa que a adição de nanocelulose não comprometeu a resistência do material. Isso é particularmente importante no contexto do estudo de componentes do interior automóvel, onde a resistência do componente é crucial para suportar as cargas e garantir a segurança e a durabilidade do produto.

O gráfico ilustrado na Figura 35 é referente aos resultados obtidos na deformação relativa à tensão máxima para todas as amostras.

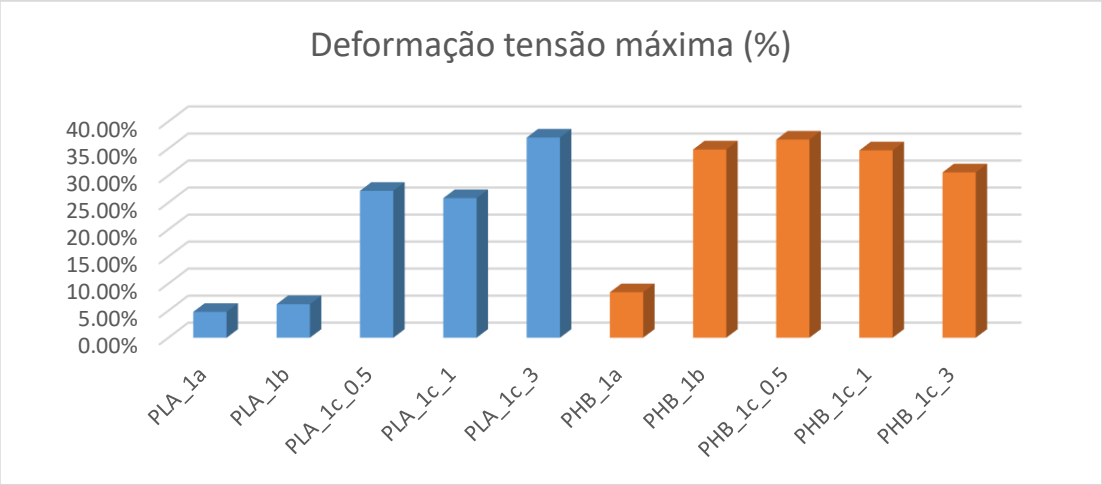



Figura 35 - Resultados gráficos obtidos da deformação relativa à tensão máxima para todas as amostras.

Ao analisar os dados de deformação das amostras, as amostras de PLA apresentam uma deformação na tensão máxima variando de 4.80% a 37.0%, enquanto as amostras de PHB têm uma faixa de deformação na tensão máxima entre 8.42% e 36.7%. Observa-se que as amostras de PHB tendem a ter uma maior capacidade de deformação em comparação com as de PLA.

De modo global, com a adição de nanocelulose, podemos observar um aumento significativo em relação às amostras sem adição.

Para as amostras de PLA, a diferença da adição de nanocelulose é notória. O aumento de deformação escalou de 4.80% para 37.0%. A nanocelulose neste cenário pode ter atuado como um agente de reforço do PLA, melhorando a capacidade de deformação do material. A adição de nanocelulose pode promover uma maior interação entre as fibras do linho e a matriz polimérica, levando a um melhor alinhamento e distribuição das fibras, bem como uma maior dispersão da carga aplicada.

A presença de nanocelulose pode aumentar a mobilidade molecular da matriz polimérica, permitindo uma maior extensão e rearranjo das cadeias poliméricas sob carga.

Assim, com base nos resultados de deformação, podemos concluir que a adição de nanocelulose promoveu um aumento significativo na capacidade de deformação das amostras, provavelmente devido a fenómenos físicos e químicos como a melhor dispersão da carga, maior mobilidade molecular e possíveis interações com a matriz polimérica. Isso é vantajoso para o estudo de componente interiores de automóveis, pois a flexibilidade e capacidade de deformação do material são importantes para proporcionar conforto e absorver vibrações.

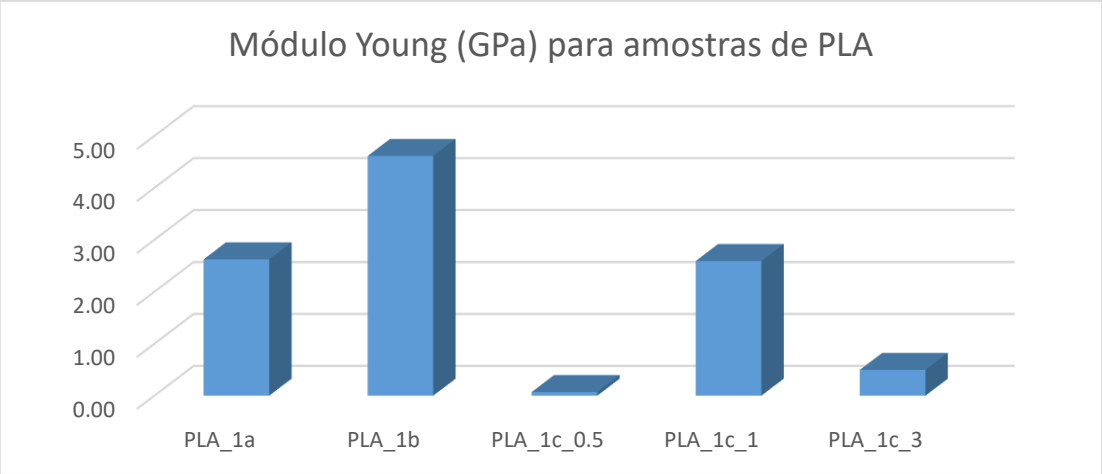



Figura 36 - Resultados gráficos obtidos no Módulo de *Young* para as amostras que têm como matriz PLA.

Relativamente ao Módulo de *Young* para as amostras de PLA podemos concluir que há uma certa variação. Neste caso o tratamento alcalino promoveu um aumento na rigidez, mas a justificação pode recair no facto de a adesão da amostra PLA_1a não ter sido tão eficiente e a capacidade de carga ser menor. Após a adição de nanoceulose a amostra PLA_1c_1 foi a mais interessante. É também importante referir que um acréscimo excessivo de nanocelulose pode levar a uma aglomeração das nanopartículas, o que pode comprometer a uniformidade da dispersão e, consequentemente, a rigidez do material.

Para se perceber microscopicamente o que aconteceu recorreu-se à tecnologia SEM e fez-se uma análise para as amostras PLA_1b e PLA_1c_3.

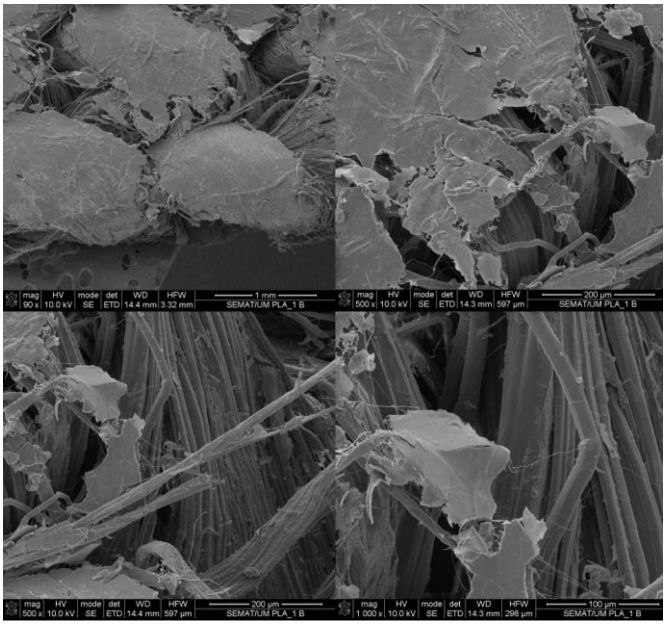


Figura 37 - Análise por Microscopia Eletrónica de Varredura (SEM) da amostra do compósito de PLA com fibra de linho tratado.

A partir da análise da Figura 37, é possível verificar uma boa impregnação da fibra de linho pela resina ocorrendo uma interação eficiente entre ambos os componentes. Isso significa que a fibra e a resina trabalharam em conjunto para suportar as cargas aplicadas ao material o que revela o elevado módulo de *Young*.

Além disso, a boa impregnação da fibra pela resina também impede a formação de vazios ou bolhas de ar dentro do material compósito. Vazios ou bolhas de ar podem enfraquecer o material, reduzindo sua rigidez e resistência.

Para medida de contraste torna-se interessante verificar microscopicamente o que aconteceu com a amostra PLA_1c_3 que é constituída por 3% de nanocelulose e teve um menor módulo de *Young*.

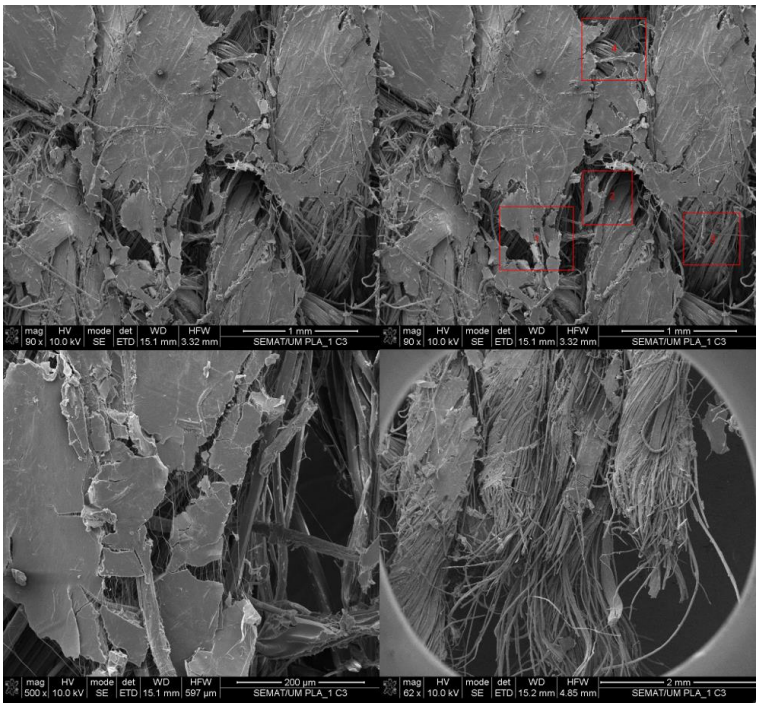


Figura 38 - Análise por Microscopia Eletrónica de Varredura (SEM) das amostra do compósito de PLA com fibra de linho tratada com 3% de nanocelulose.

A diferença observada no módulo de *Young* entre as amostras pode ser justificada por diversos fatores.

Pela Figura 38, é possível verificar a presença de resina na zona de rutura o que pode indicar que houve uma adesão entre a matriz polimérica e as fibras de linho. No entanto na mesma análise verifica-se que a impregnação da resina é mais superficial e até em comparação com a figura 31 verifica-se uma pior adesão. Ou seja, a matriz polimérica não foi capaz de reforçar completamente a fibra de linho resultado numa pior adesão entre a matriz

e as fibras internas. Isso pode emergir num módulo de *Young* mais baixo, uma vez que a carga não é transferida eficientemente entre as fibras, levando a uma menor rigidez estrutural.

De seguida analisa-se através do gráfico da figura 33 as variações do Módulo de *Young* para os compósitos com matriz de PHB.

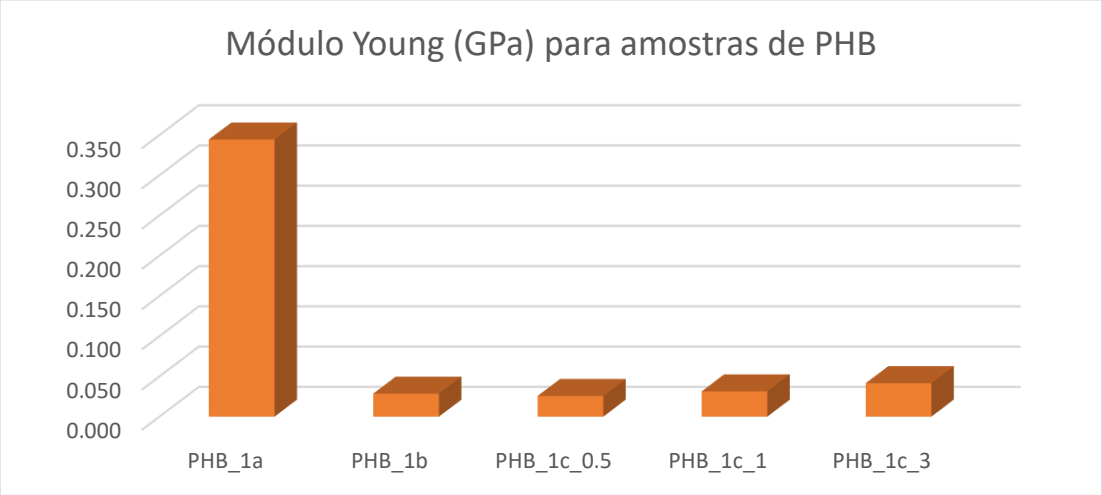



Figura 39 - Resultados gráficos obtidos no Módulo de *Young* para as amostras que têm como matriz PHB.

Analisando o gráfico da Figura 39, verifica-se que o tratamento com NaOH implicou uma diminuição de 0.344 GPa na amostra PHB_1a para 0.0285 GPa na amostra PHB_1b. essa diminuição de rigidez é conhecida devido à reação química do hidróxido de sódio com componentes não celulósicos presentes na fibra resultar na remoção desses componentes e na alteração da estrutura da fibra. Como resultado, a fibra de linho tratada com NaOH apresenta uma maior flexibilidade e uma diminuição na rigidez.

Além disso, quando se adiciona nanocelulose ao compósito de linho tratado com NaOH, observa-se um aumento na rigidez gradualmente, à medida que se aumenta a percentagem de nanocelulose adicionada. Ao incorporar a nanocelulose na matriz de linho tratado com NaOH, ocorrem interações entre as fibras de linho e as nanopartículas de celulose, promovendo uma melhor rigidez do compósito resultante.

Comparativamente, o módulo de *Young*, varia de 0.0257 GPa a 4.61 GPa para as amostras de PLA e de 0.0285 GPa a 0.344 GPa para as amostras de PHB. As amostras de PLA apresentam módulos de *Young* geralmente mais altos em comparação com as de PHB, indicando uma maior rigidez.

**Considerações finais**

Como seleção da melhor amostra, a que apresenta uma deformação maior é a PLA_1c_3 com 37.0% de deformação, a qual é significativamente maior em comparação com as outras amostras.

A flexibilidade de um componente pode ser importante em diferentes situações, dependendo do seu uso final e das condições em que será exposto. Quando a peça precisar absorver choques como impactos ou vibrações. Quando a peça precisar ser moldada onde o componente pode precisar ser moldado em diferentes formas para se encaixar num determinado espaço ou para se adaptar a uma superfície curva ou também a nível de conforto onde o componente pode estar em contato com o corpo humano e, portanto, precisa ser confortável. Um componente mais flexível pode se adaptar melhor às formas do corpo e pode ser menos propenso a causar desconforto.

É importante ressaltar que, embora a amostra PLA_1c_3 tenha a melhor deformação, é necessário considerar outras propriedades e requisitos específicos para componentes automóveis, como resistência mecânica, durabilidade, resistência à temperatura e outros requisitos regulatórios. Portanto, uma avaliação completa de todas essas características é fundamental para determinar a adequação da amostra PLA_1c_3 como a melhor opção para os componentes interiores de automóveis.

# 6. ANÁLISE NUMÉRICA

## 6.1. APLICAÇÃO A UM COMPONENTE AUTOMÓVEL

Uma vez que o estudo é baseado em aplicação automóvel, chegou-se à conclusão de que um elemento interessante para se estudar é o apoio de braço. Este elemento é conhecido por ser um dos que mais desgaste proporciona por ser usado em praticamente todas as utilizações.

O desenho idealizado para aplicar o compósito de linho está ilustrado na Figura 40.



Figura 40 - Modelo 3D do apoio de braço.

Para este modelo será feita uma análise numérica tanto estrutural como modal.

## 6.2. INTRODUÇÃO

As simulações numéricas são uma grande ferramenta a nível computacional que permitem prever fenómenos físicos com grande precisão, de diferentes composições de materiais, geometrias, estruturas, *designs*, etc. Estas simulações, em relação aos testes experimentais, têm como grande vantagem a redução do custo na produção de amostras e gastos nos testes de caracterização.

Através das simulações numéricas não é necessário produzir amostras físicas resultando numa poupança de tempo e recursos financeiros significativos. As simulações numéricas permitem explorar uma ampla gama de configurações e condições, variando propriedades do material, geometrias, carregamentos e outros parâmetros relevantes. É possível testar virtualmente diferentes cenários e otimizar o *design* antes mesmo de iniciar a produção física.

Através destas análises, é possível repetir as simulações várias vezes, ajustando os parâmetros para analisar diferentes cenários e comparar os resultados. Isso permite uma análise mais detalhada e uma compreensão abrangente do comportamento do material.

Outro fator importante é que atualmente com as capacidades gráficas computacionais, o tempo de resposta é rápido acelerando assim o processo de tomada de decisão, permitindo que a obtenção rápida das informações sobre o desempenho mecânico do material.

Ainda assim é importante ressalvar que as simulações numéricas são baseadas em modelos matemáticos e pressuposições e os resultados são tão bons quanto as informações e as propriedades dos materiais fornecidos. Portanto, é fundamental obter dados confiáveis e precisos sobre as propriedades mecânicas do linho e do PLA, a fim de garantir a validade e a precisão das simulações [35].

Uma vez que seria necessário bastantes ensaios experimentais para obter todas as variáveis para definir o material, recorre-se a uma base de dados do *software* para proceder à simulação e ficar visível as vantagens na utilização desta ferramenta. É feita uma comparação de entre o ABS e o ecocompósito constituído por Linho e PLA.

As análises a proceder serão a análise estrutural estática e a modal.

## 6.3. ANÁLISE ESTRUTURAL

A análise estrutural estática é realizada para avaliar o comportamento do material sob condições de carga estática, ou seja, quando não há movimento ou variação significativa nas

condições de carregamento. Nessa análise, são aplicadas cargas externas, como forças, pressões ou momentos, ao modelo do material e são calculadas as tensões e deformações resultantes. A análise estrutural estática permite determinar a capacidade do material de suportar essas cargas sem falhas ou deformações excessivas.

Recorrendo ao software de simulação numérica *ANSYS* define-se a geometria, o material, a malha e condições fronteiras como carregamentos e restrições.

**Geometria**

A geometria é a idealização de um produto definido como apoio de braço que tem como característica suportar e aguentar o peso do braço de um condutor e/ou passageiro. A partir da Figura 41 é possível ver a sua representação 3D.

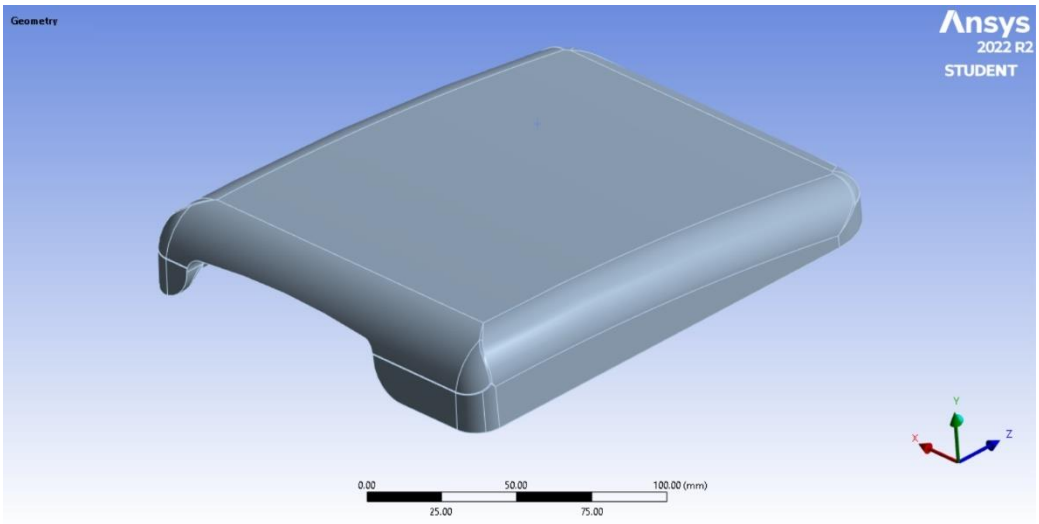



Figura 41 - Importação do modelo CAD 3D para o *software* de simulação numérica ANSYS.

**Material**

Na realização da simulação numérica do apoio de braço, é importante definir adequadamente as propriedades do material utilizado. Coeficiente de *Poisson*, massa volúmica, coeficiente de dilatação térmica, resistência à tração, resistência ao corte e dureza são apenas alguns exemplos de parâmetros que podem ser relevantes na definição do material.

No entanto, devido à extensão dos parâmetros necessários e à impossibilidade de realizar uma caracterização completa do material em questão, torna-se necessário recorrer a materiais disponíveis na biblioteca do *software*, que possuam propriedades semelhantes ao material real.

Portanto, apesar não ser possível obter os parâmetros específicos do material do apoio de braço, o objetivo passa por selecionar um material da biblioteca que apresente características semelhantes.

O material para análise é um Linho/PLA adaptado que contem apenas os dados da massa volúmica, Módulo de *Young*, Coeficiente de *Poisson*.

As Propriedades utilizadas foram definidas através da Biblioteca de Materiais do *ANSYS* e estão descritas na Figura 42.

FLAX/PLA

Acrylonitrile Butadiene Styrene (High-impact, Injection Molding)

Data compiled by the Granta Design team at ANSYS, incorporating various sources including JAHM and MagWeb.
ANSYS Inc. provides no warranty for this data.

| | |
|---|---|
| Density | 1.25e-06 kg/mm³ |

| Structural | |
|---|---|
| Isotropic Elasticity | |
| Derive from | Young's Modulus and Poisson's Ratio |
| Young's Modulus | 2.9 MPa |
| Poisson's Ratio | 0.24 |
| Bulk Modulus | 1.859 MPa |
| Shear Modulus | 1.1694 MPa |
| Tensile Ultimate Strength | 55.4 MPa |
| Tensile Yield Strength | 37.4 MPa |

Figura 42 - Propriedades mecânicas do Linho/PLA adaptado. .

**Malha**

A malha é dos passos mais importantes numa análise por elementos finitos pois esta representa a divisão dos elementos no objeto de estudo, por meio das equações, que garante o levantamento de vários pontos. Com isso, a precisão da qualidade da malha irá depender da sua geração e de outros recursos adotados na simulação. Deste modo, a malha representa a união das subdivisões dos elementos, logo a eficiência da malha dependerá da adaptação do refinamento feito. O refinamento é uma ferramenta importante, pois ela define como será a subdivisão dos elementos, por isso a escolha do refinamento adequado irá influenciar na qualidade da malha.

A malha é gerada conforme a necessidade e complexidade do objeto de estudo, sendo definidas as áreas de maior importância na análise. O método de qualidade e o método de subdivisão serão importantes na forma de prosseguir e analisar os resultados.

A malha pode ser dívida em vários formatos, entre eles usualmente se destaca o formato triangular, tetraédrico, quadrilátero e hexaédrico. Cada formato tem as suas especificações, métodos e peculiaridades. Pode-se agrupar em dois grupos, um grupo contendo os formatos triangular e tetraédrico e outro grupo com os formatos quadrilátero e hexaédrico.

Assim, relativamente ao caso de estudo, foi adotado método *Tetrahedrons*. Esse método gera uma malha composta por elementos tetraédricos sendo adequado para modelar geometrias complexas e irregulares, como componentes com superfícies curvas. Os tetraedros oferecem flexibilidade e adaptabilidade, permitindo uma boa captura de detalhes geométricos. O tipo de elemento definido foi o quadrático pois essa opção define a ordem do elemento tetraédrico como quadrático. Os elementos quadráticos possuem nós adicionais no meio das arestas do tetraedro, permitindo uma representação mais precisa da geometria sendo uma boa opção quando é necessária uma malha precisa e detalhada, especialmente se a geometria do apoio de braço possuir curvas suaves.

Para terminar foi ainda feito um refinamento geral para obter uma malha com a configuração acima definida, mas com mais nós e elementos. Foi obtido um total de 40557 nós e 20012 elementos.

Após o processamento destes parâmetros a malha fica completamente definida, como se pode ver pela Figura 43.

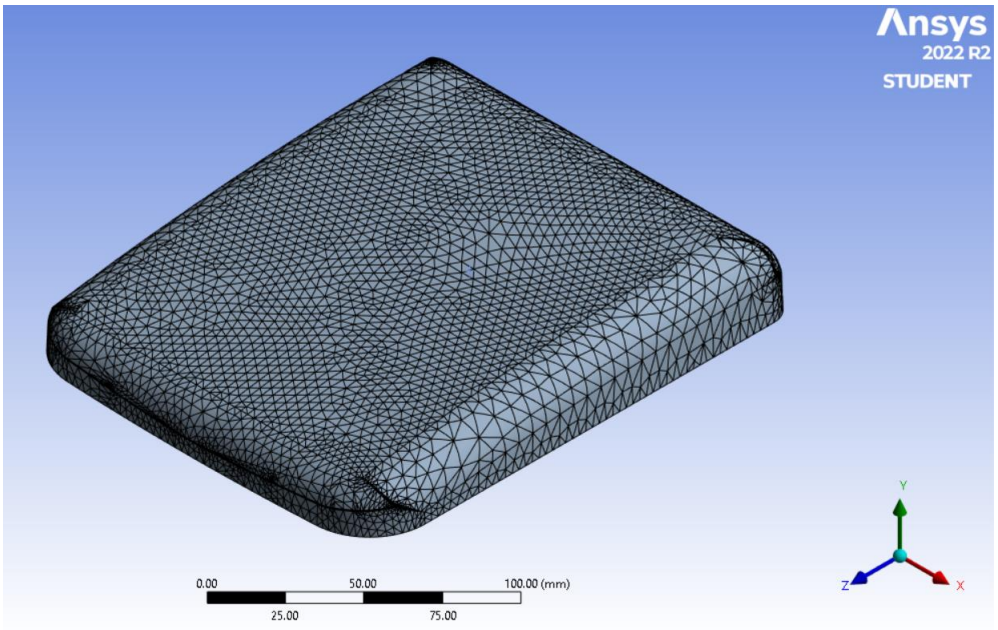



Figura 43 - Apoio de Braço com malha composta por elementos tetraédricos na definição da malha.

Após esta etapa, já é possível definir as condições fronteiras, como os carregamentos e as restrições de movimento [36].

**Condições Fronteira**

**- Restrições**

Relativamente às condições de fronteira do apoio de braço sabe-se que este está assente na restante estrutura do apoio de braço. Assim, a interface entre o apoio de braço e a estrutura é definida como um suporte rígido, o que significa que não há movimento relativo significativo entre eles. A Figura 44, mostra a atribuição dessa condição.

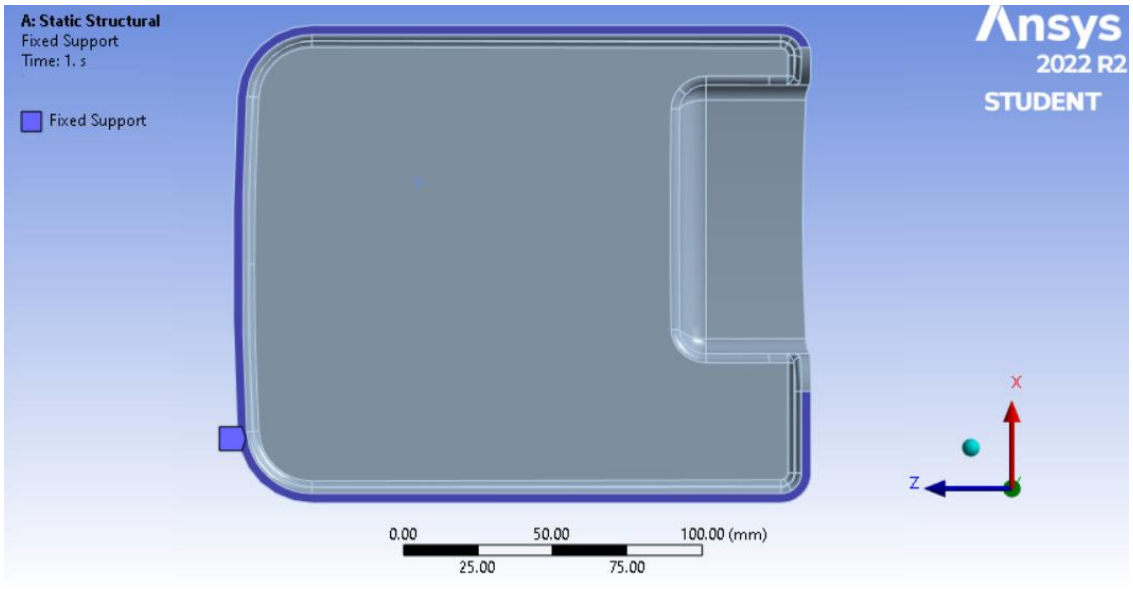



Figura 44 - Definição da Zona de Fixação.

Estando as restrições definidas, pode-se pensar agora num caso de carregamento.

**- Carregamentos**

A condição de carregamento selecionada para a simulação do apoio de braço foi a condição extrema, levando em consideração um cenário em que o peso do braço é cerca de 25 kg, o que equivale a uma força de 250 N. No entanto, reconhecendo a possibilidade de situações em que uma pessoa possa exercer mais força sobre o apoio de braço, foi adotada uma margem de segurança e considerada uma carga de 400 N como ilustra a Figura 45.

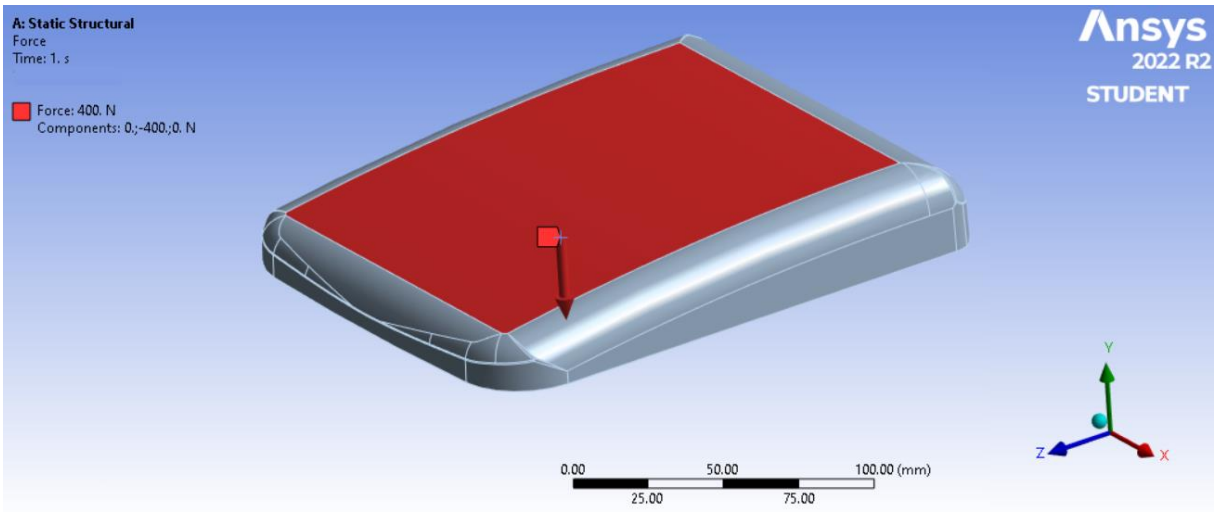



Figura 45 – Condição da força aplicada no apoio de braço.

A escolha dessa condição extrema de carregamento visa garantir que o projeto do apoio de braço seja capaz de suportar uma carga adicional significativa, caso ocorram situações em que os utilizadores exerçam forças superiores ao peso médio do braço. Essa abordagem leva em consideração a segurança e a durabilidade do componente, evitando possíveis falhas ou deformações excessivas que possam comprometer sua funcionalidade e integridade estrutural.

**- Resultados**

Este capítulo de resultados da análise estrutural estática, os outputs mais relevantes são a tensão de *Von Mises* (*Equivalent Stress*) e a deformação (*Total Deformation*). A tensão de Von Mises é um parâmetro importante utilizado na análise de tensões em materiais pois é uma medida de tensão equivalente que combina os efeitos das tensões normais e de corte de um material. O critério de escoamento de *Von Mises* estabelece que se a tensão de *Von Mises* de um material submetido a uma carga for igual ou maior que o seu limite de escoamento sob tração simples, então o material está propenso a ceder.

A deformação é também uma das análises mais importantes pois é possível ver todas as mudanças de forma relacionados com o modelo, nas três coordenadas (X, Y e Z).

Os resultados para a tensão de *Von Mises* (*Equivalent Stress*) estão visíveis na Figura 46.

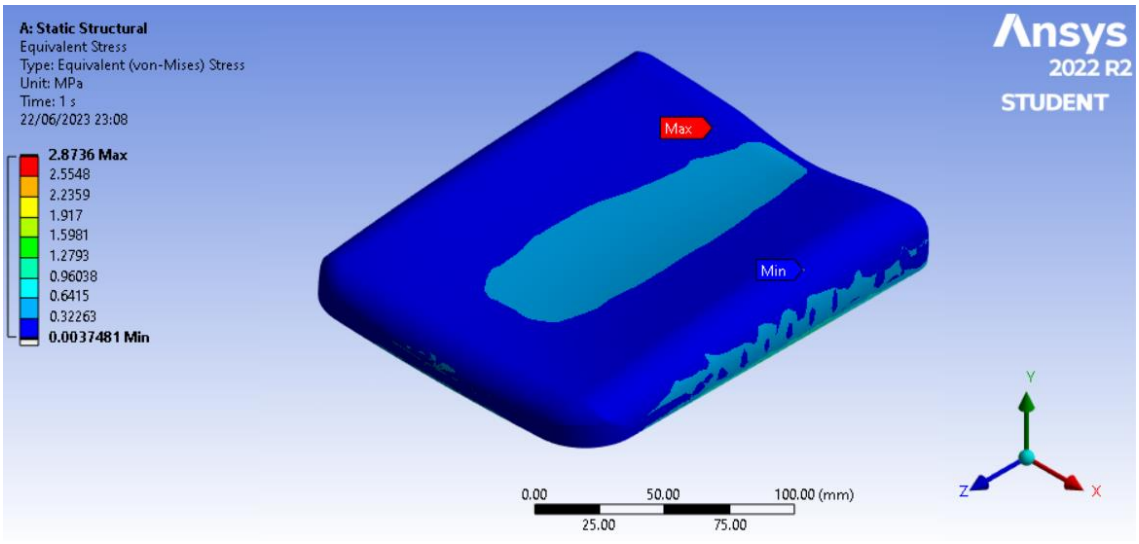



Figura 46 - Resultados em função da tensão de *Von Mises* (*Equivalent Stress*).

Os resultados da análise de tensão de Von Mises indicaram um valor de 2.87 MPa. Essa tensão representa a distribuição máxima de tensões no material, considerando as diferentes direções de deformação.

Ao comparar esse resultado com a tensão de cedência do material, que é de 37.4 MPa, fica evidente que o valor obtido está bem abaixo do limite de escoamento. Isso indica que o material ainda possui uma ampla margem de segurança em relação à sua resistência mecânica.

O resultado da deformação total está visível na Figura 47.

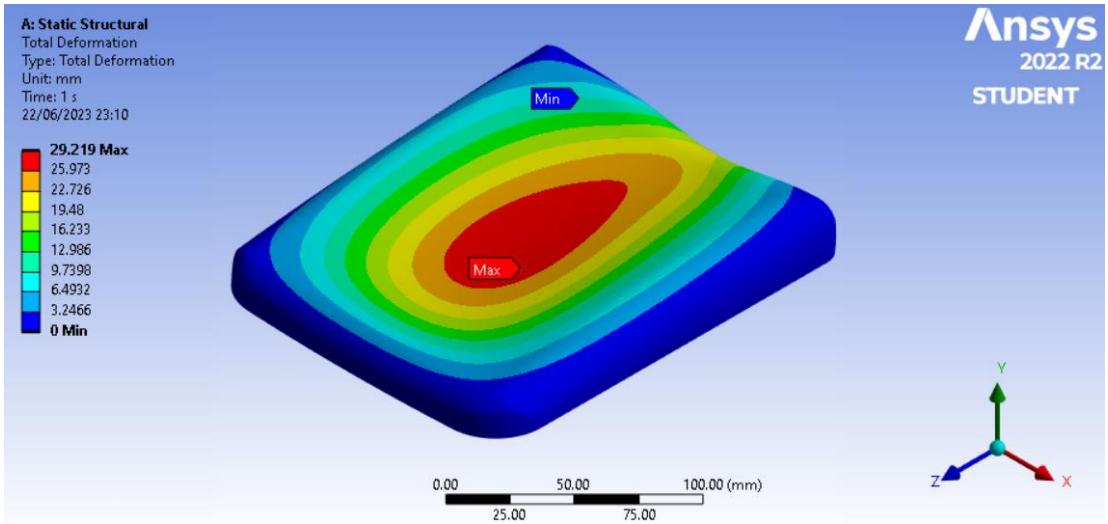



Figura 47 - Resultados em função da deformação (*Total Deformation*).

O resultado da deformação total, obtido a partir da análise realizada, foi de 29.22 mm.

Esta deformação indica a magnitude da alteração observada no componente devido à carga aplicada. Ao avaliar o resultado em relação aos requisitos do projeto, é necessário considerar os critérios de aceitação e as tolerâncias estabelecidas. Dependendo da aplicação e dos requisitos de desempenho do componente. No entanto a deformação obtida apresenta um valor consideravelmente elevado.

**Resultados para o ABS**

**Material**

O segundo material para análise é um ABS, pois é um material bastante comum na utilização de componente automóveis.

As Propriedades utilizadas foram definidas através da Biblioteca de Materiais do *ANSYS* e estão descritas na Figura 48.

Plastic, ABS (high-impact)

Acrylonitrile Butadiene Styrene (High-impact, Injection Molding)

Data compiled by the Granta Design team at ANSYS, incorporating various sources including JAHM and MagWeb.

ANSYS Inc. provides no warranty for this data.

| | |
|---|---|
| Density | 1.03e-06 kg/mm³ |

| Structural | |
|---|---|
| Isotropic Elasticity | |
| Derive from | Young's Modulus and Poisson's Ratio |
| Young's Modulus | 1628 MPa |
| Poisson's Ratio | 0.4089 |
| Bulk Modulus | 2978.4 MPa |
| Shear Modulus | 577.76 MPa |
| Isotropic Secant Coefficient of Thermal Expansion | 0.000184 1/°C |
| Tensile Ultimate Strength | 36.26 MPa |
| Tensile Yield Strength | 27.44 MPa |

Figura 48 - Propriedades mecânicas do ABS.

**- Resultados**

Os resultados para a tensão de *Von Mises (Equivalent Stress*) estão visíveis na Figura 49.

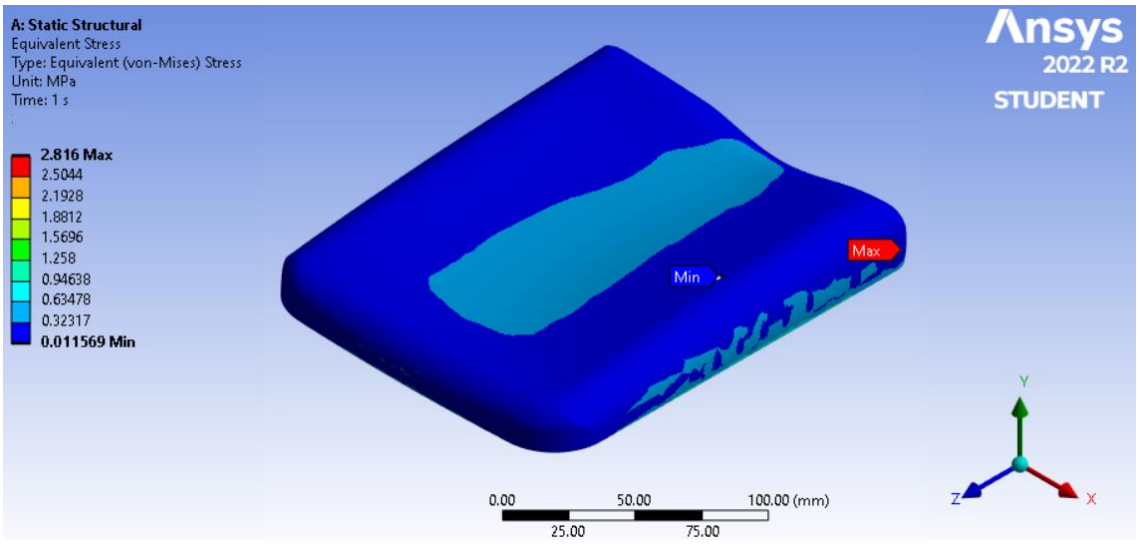



Figura 49 - Resultados em função da tensão de Von Mises (*Equivalent Stress*).

Os resultados da análise de tensão de *Von Mises* indicaram um valor de 2.82 MPa. Novamente, essa tensão representa a distribuição máxima de tensões no material, considerando as diferentes direções de deformação.

Ao comparar esse resultado com a tensão de cedência do material, que é de 27.44 MPa, verifica-se que o valor obtido está abaixo do limite de escoamento. Isso indica que o material ainda possui uma margem de segurança em relação à sua resistência mecânica.

Relativamente aos resultados da deformação total eles estão visíveis na Figura 50.

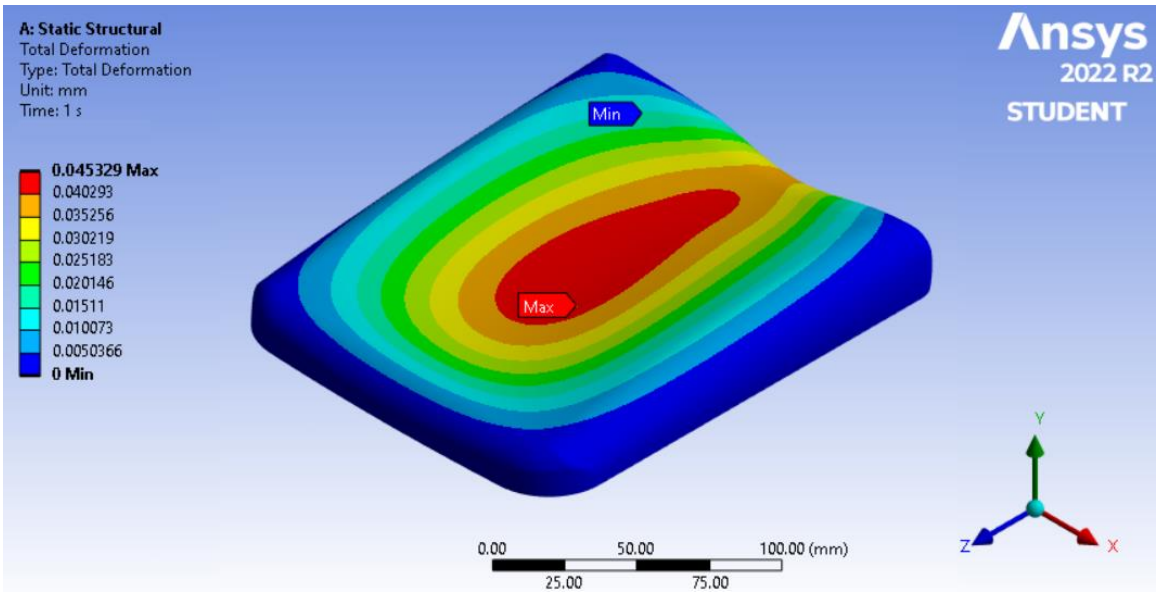



Figura 50 - Resultados em função da deformação (*Total Deformation*).

O resultado da deformação total, obtido a partir da análise realizada, foi de 0.045 mm.

Ao avaliar a deformação verifica-se uma deformação bastante pequena e praticamente desprezável.

Tabela 12 – Resultados numéricos da tensão e de formação do compósito Linho/PLA e do ABS.

| | **Tensão (MPa)** | **Deformação (mm)** |
|---|---|---|
| **Linho/PLA** | 2.87 | 29.22 |
| **ABS** | 2.82 | 0.045 |

Com base nos dados da tabela, podemos dizer que o material compósito Linho/PLA apresenta uma tensão ligeiramente maior (2.87 MPa) em comparação com o ABS (2.82 MPa). Isso indica que o material compósito tem uma capacidade um pouco maior de suportar cargas sem sofrer falhas. Já na deformação, o material compósito Linho/PLA também exibe uma deformação muito maior (29.22 mm) em comparação com o ABS (0.045 mm). Isso sugere que o material compósito é mais suscetível a deformações significativas quando submetido a cargas. Ao olhar para resultados qualitativos, de facto, o material compósito apresenta uma maior deformação que é o desejado.

## 6.4. Análise Modal

Nesta análise modal, pretende-se prever o comportamento dinâmico do componente automóvel.

Para a resolução de um problema dinâmico de forma numérica, primeiro deve proceder-se a uma análise modal, sendo o objetivo da mesma a determinação das características de vibração, tal como frequências e modos naturais, de uma determinada estrutura. Segue-se depois a análise harmónica, na qual se determina a resposta da estrutura a cargas harmónicas, dentro de um intervalo de frequências.

**Considerações gerais sobre a definição detalhada do modelo físico em FEM**

É possível então simular o caso em estudo novamente no *ANSYS*, através da realização de uma análise modal e harmónica. O software indica uma ordem de operações para que se efetue cada uma destas análises, algo que já foi realizado na análise estrutural estática.

1. Definição do Material;
2. Definição do Modelo Geométrico;
3. Definição da malha e tipo de elemento;

4. Incorporação das condições fronteira: encastramento;

5. Obtenção dos resultados da análise modal e harmónica e sua avaliação.

Posto isto, tendo sido definidas todas as condições necessárias para se obterem os resultados mais corretos e próximos da realidade, segue-se para determinação desses mesmos valores, relativos à análise modal e, posteriormente, à análise harmónica do sistema. Assim sendo, torna-se necessário indicar ainda o número de iterações a realizar, isto é, o número de frequências naturais do apoio de braço a determinar, tendo sido definidas como 10, ou seja, as 10 primeiras frequências naturais do apoio de braço - Figura 51.

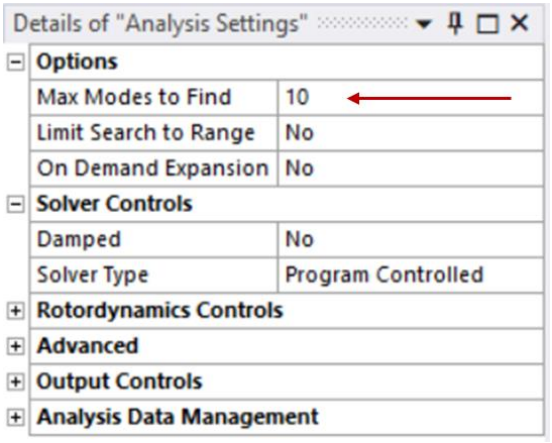



Figura 51 - Número de frequências naturais a determinar.

Deste modo, tendo todos parâmetros definidos, podem-se obter os resultados pretendidos, com recurso ao *solver*. De referir ainda que, apesar de analiticamente se ter apenas determinado a primeira frequência natural, serão apresentadas as 10 primeiras frequências naturais do apoio de braço - Tabela 13, assim como os 10 primeiros modos de vibração correspondentes.

Tabela 13 - Resultados obtidos para os 10 primeiros modos de vibração.

| Modo de Vibração | Frequência (Hz) |
|---|---|
| 1 | 2122.1 |
| 2 | 2760 |
| 3 | 3069.1 |
| 4 | 3504.6 |
| 5 | 4109.6 |
| 6 | 5007.7 |
| 7 | 5398. |

| | |
|---|---|
| 8 | 5720.6 |
| 9 | 6111.8 |
| 10 | 6621.7 |

Apresenta-se, na Figura 52, o 1º. modo de vibração correspondente à excitação por meio da 1ª. frequência natural.

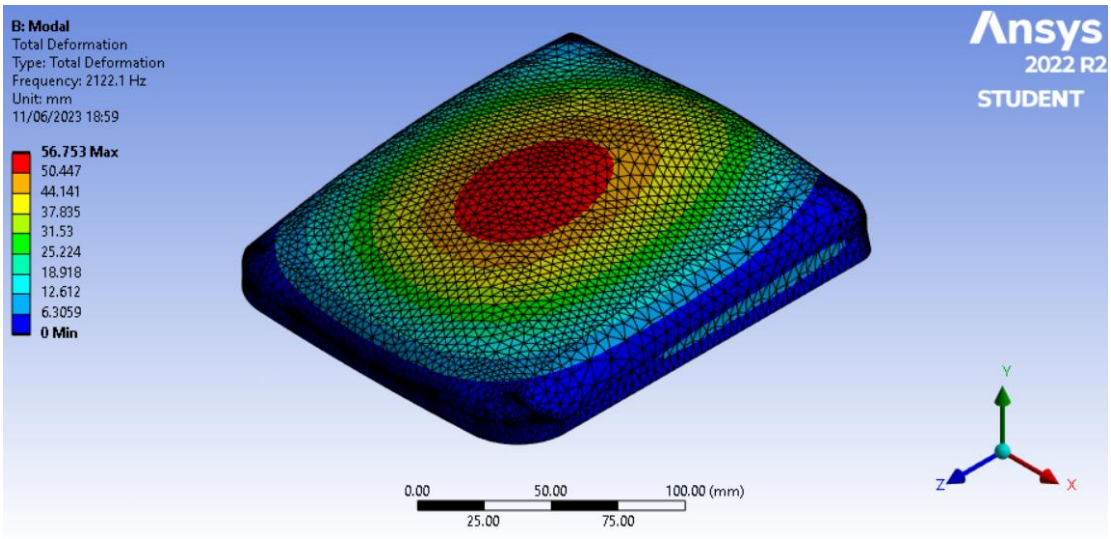



Figura 52 - Primeiro modo de vibração.

Por fim, definidas as 10 primeiras frequências naturais do sistema, assim como os modos de vibração respetivos, torna-se possível efetuar a sua análise harmónica. Para isso, é necessário definir-se uma carga atuante no apoio de braço, com o valor definido na análise estrutural estática de 400 N.

Assim, segue-se a definição do intervalo de frequências desejado, assim como a indicação dos intervalos de leitura, de forma a representarem-se no gráfico de resposta em frequência, todas as frequências naturais determinadas.

Os resultados obtidos na realização desta análise, encontram-se ilustrados seguidamente, na Figura 53.

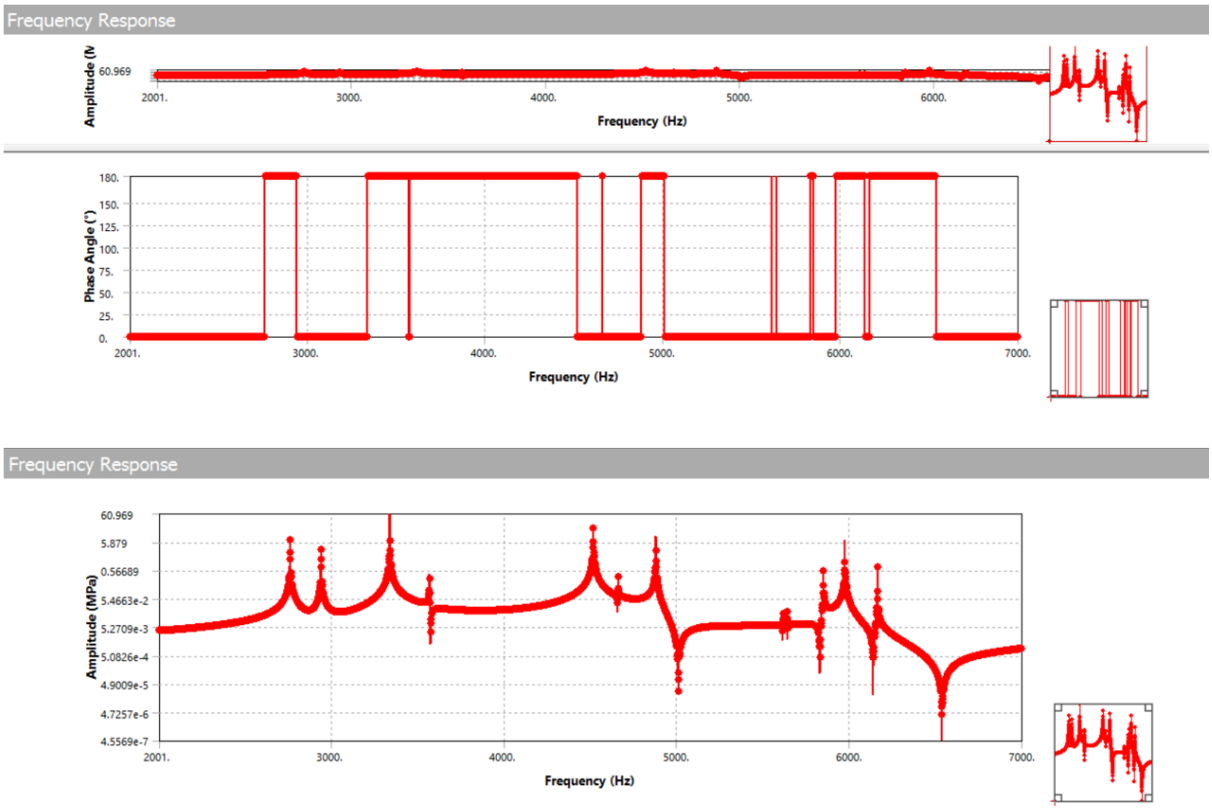



Figura 53 - Resultados obtidos na simulação harmónica para o varão, com aumento do domínio das frequências, de forma a englobar as respostas aos primeiros 10 modos de vibração.

No gráfico de amplitude, o eixo vertical representa a amplitude da resposta do sistema enquanto o eixo horizontal representa a frequência de excitação. A amplitude indica a magnitude da resposta do sistema em relação à frequência. Ele mostra como a resposta varia à medida que a frequência de excitação é alterada. O gráfico de amplitude pode revelar a presença de picos de ressonância, onde a estrutura responde com grandes amplitudes em frequências específicas. Esses picos são importantes para identificar as frequências críticas que podem causar vibrações indesejadas ou danos à estrutura.

O gráfico de ângulo de fase (*phase angle*) mostra a diferença de fase entre a excitação e a resposta do apoio de braço em relação à frequência. A fase representa a defasagem temporal entre a força aplicada à estrutura e a resposta resultante. A análise do ângulo de fase é importante para entender a relação temporal entre as forças externas e a resposta do apoio de braço. Pode ser usado para determinar se a resposta está adiantada ou atrasada em relação à excitação e para identificar a presença de ressonâncias ou fenómenos de interferência.

# 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

## 7.1. CONCLUSÕES

Este estudo teve como foco a produção de ecocompósitos com linho, onde se utilizava uma variação de matriz, o PLA e o PHB. Nestes ecocompósitos aplicou-se um tratamento de superfície utilizando NaOH e funcionalizou-se a fibra com a adição de nanocelulose.

Foi observado que a amostra PLA_1c_3 (PLA/Linho(NaOH)/3% CNC) demonstrou a maior deformação, atingindo 37.0%. Esta alta deformação torna a amostra mais flexível, o que é vantajoso em aplicações automóveis, especialmente quando a absorção de impacto, capacidade de se moldar a várias formas o e conforto são fatores críticos.

Além disso, uma análise numérica foi realizada comparando o compósito Linho/PLA com o ABS. Os resultados indicam que o compósito Linho/PLA possui uma tensão ligeiramente superior, o que sugere uma capacidade de suportar uma carga maior. No entanto, também exibe uma deformação consideravelmente maior, o que pode ser desejável em algumas aplicações, mas deve ser avaliada de acordo com as necessidades específicas.

No que diz respeito à análise das frequências de vibração, os modos de vibração variam consideravelmente, com frequências até 6621.7 Hz. Essas informações são essenciais para avaliar o comportamento vibratório do componente, o que pode ser crítico em aplicações automóveis, especialmente para garantir o conforto dos ocupantes.

A aplicação prática destes resultados em relação a um apoio de braço em componentes automóveis deve considerar todos estes fatores, avaliando cuidadosamente as propriedades específicas necessárias para garantir a adequação do material escolhido.

## 7.2. PERSPETIVAS E TRABALHOS FUTUROS

No que diz respeito a trabalhos futuros, há várias áreas que podem ser exploradas para aprofundar a pesquisa sobre ecocompósitos em aplicações automóveis. Algumas abordagens a incluir e aprofundar passariam por continuar a realizar ensaios em materiais para avaliar diferentes combinações de biocompósitos, tratamentos de superfície e aditivos. Isso ajudará a identificar as formulações ideais que atendam aos requisitos de desempenho específicos para componentes automóveis. Realizar outros tipos de ensaios para compreender melhor o comportamento estrutural dos componentes de ecocompósitos sob diferentes condições de carga. Isso permitirá otimizar a conceção dos componentes para maximizar a resistência e durabilidade. Considerar as regulamentações e normas específicas para interiores de automóveis. É fundamental garantir que os componentes atendam aos padrões de segurança e desempenho estabelecidos pela indústria. Realizar análises avançadas de Elementos Finitos e com dados reais e obtidos através dos diferentes ensaios. Além disso, essas análises podem incluir estudos de cargas cíclicas e fadiga para prever o comportamento dos componentes ao longo do tempo e em condições de uso real. Investigar métodos de reciclagem e sustentabilidade para ecocompósitos usados em interiores de automóveis, para garantir a conformidade com os princípios de economia circular e minimizar o impacto ambiental. Investigar a integração de tecnologias inteligentes e sensores nos ecocompósitos. Realizar estudos de mercado e análises de viabilidade económica para determinar o custo-benefício de adotar ecocompósitos em larga escala.

Ao abordar esses trabalhos futuros, é possível continuar a impulsionar a inovação e a sustentabilidade no fabrico de novos componentes automóveis, contribuindo para um setor mais ecoeficiente e aliado com as crescentes procuras por soluções ambientalmente amigáveis.

# BIBLIOGRAFIA


[1] A. Wilkinson, M. Hill, and P. Gollan, "The sustainability debate," # MCB University Press, 2001. [Online]. Available: http://www.emerald-library.com/ft

[2] E. ÖRÜCÜ and B. ATILGAN TÜRKMEN, "Evaluating the sustainability of car mat manufacturing," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 32, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.susmat.2022.e00402.

[3] NATIONAL GEOGRAPHIC STAFF, "The environmental impacts of cars, explained," The environmental impacts of cars, explained.

[4] T. P. Hovorun, K. V. Berladir, V. I. Pererva, S. G. Rudenko, and A. I. Martynov, "Modern materials for automotive industry," *Journal of Engineering Sciences*, vol. 4, no. 2, pp. f8–f18, 2017, doi: 10.21272/jes.2017.4(2).f8.

[5] H. Vieyra, J. M. Molina-Romero, J. de D. Calderón-Nájera, and A. Santana-Díaz, "Engineering, Recyclable, and Biodegradable Plastics in the Automotive Industry: A Review," *Polymers*, vol. 14, no. 16. MDPI, Aug. 01, 2022. doi: 10.3390/polym14163412.

[6] G. V. Research, "Automotive Plastics Market Worth $68.5 Billion By 2025 | CAGR: 11.8%."

[7] M. Tuninetti, "The application of RENOLIT NATGOR at New Alfa Romeo Stelvio," 2017.

[8] Alfredo Balacó de Morais, António Gonçalves de Magalhães, and Marcelo Francisco de Sousa Ferreira de Moura, *Materiais Compósitos - Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico*, 2nd ed. PUBLINDUSTRIA, 2009.

[9] T. Gurunathan, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 77. Elsevier Ltd, pp. 1–25, Jun. 29, 2015. doi: 10.1016/j.compositesa.2015.06.007.

[10] U. K. Sanivada, G. Mármol, F. P. Brito, and R. Fangueiro, "Pla composites reinforced with flax and jute fibers—a review of recent trends, processing parameters and mechanical properties," *Polymers*, vol. 12, no. 10. MDPI AG, pp. 1–29, Oct. 01, 2020. doi: 10.3390/polym12102373.

[11] L. Zhang, J. Zhong, and X. Ren, "Natural fiber-based biocomposites," *Green Energy and Technology*, vol. 0, no. 9783319466095, pp. 31–70, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-46610-1_3.

[12] E. L. Sánchez-Safont, A. Aldureid, J. M. Lagarón, L. Cabedo, and J. Gámez-Pérez, "Study of the compatibilization effect of different reactive agents in phb/natural fiber-based composites," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 9, pp. 1–20, Sep. 2020, doi: 10.3390/polym12091967.

[13] M. Suzuki, Y. Tachibana, and K. ichi Kasuya, "Biodegradability of poly(3-hydroxyalkanoate) and poly(ε-caprolactone) via biological carbon cycles in marine environments," *Polymer Journal*, vol. 53, no. 1. Springer Nature, pp. 47–66, Jan. 01, 2021. doi: 10.1038/s41428-020-00396-5.

[14] T. E. Motaung and L. Z. Linganiso, "Critical review on agrowaste cellulose applications for biopolymers," *International Journal of Plastics Technology*, vol. 22, no. 2, pp. 185–216, Dec. 2018, doi: 10.1007/s12588-018-9219-6.

[15] "Fibrenamics 4.0 Nanocelulose."

[16] M. Michelin, D. G. Gomes, A. Romaní, M. de L. T. M. Polizeli, and J. A. Teixeira, "Nanocellulose production: Exploring the enzymatic route and residues of pulp and paper industry," *Molecules*, vol. 25, no. 15. MDPI AG, Aug. 01, 2020. doi: 10.3390/molecules25153411.

[17] K. Spence, Y. Habibi, and A. Dufresne, "Nanocellulose-Based Composites," in *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, Springer Berlin Heidelberg, 2011, pp. 179–213. doi: 10.1007/978-3-642-17370-7_7.

[18] G. Koronis, A. Silva, and M. Fontul, "Green composites: A review of adequate materials for automotive applications," *Compos B Eng*, vol. 44, no. 1, pp. 120–127, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.07.004.

[19] S. R. Djafari Petroudy, "Physical and mechanical properties of natural fibers," in *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, Elsevier, 2017, pp. 59–83. doi: 10.1016/B978-0-08-100411-1.00003-0.

[20] E. Biomatériaux, N. Le Moigne, and M. Assistant, "THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES D'ALÈS (IMT MINES ALÈS)."

[21] A. Ali *et al.*, "Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review," *Journal of Industrial Textiles*, vol. 47, no. 8. SAGE Publications Ltd, pp. 2153–2183, May 01, 2018. doi: 10.1177/1528083716654468.

[22] D. K. Selvaraj, F. J. G. Silva, R. D. S. G. Campilho, A. Baptista, and G. F. L. Pinto, "Influence of the natural additive on natural fiber reinforced thermoplastic composite," in

*Procedia Manufacturing*, Elsevier B.V., 2019, pp. 1121–1129. doi: 10.1016/j.promfg.2020.01.200.

[23] S. Pichandi, S. Rana, S. Parveen, and R. Fangueiro, "A green approach of improving interface and performance of plant fibre composites using microcrystalline cellulose," *Carbohydr Polym*, vol. 197, pp. 137–146, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.05.074.

[24] M. Ramesh, L. N. Rajeshkumar, N. Srinivasan, D. V. Kumar, and D. Balaji, "Influence of filler material on properties of fiber-reinforced polymer composites: A review," *E-Polymers*, vol. 22, no. 1. Walter de Gruyter GmbH, pp. 898–916, Jan. 01, 2022. doi: 10.1515/epoly-2022-0080.

[25] Marina Filchakova and Vladimir Saik, "Single-walled carbon nanotubes: structure, properties, applications, and health & safety."

[26] L. Bacakova *et al.*, "Applications of nanocellulose/nanocarbon composites: Focus on biotechnology and medicine," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 2. MDPI AG, Feb. 01, 2020. doi: 10.3390/nano10020196.

[27] T. Abitbol *et al.*, "Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications," *Curr Opin Biotechnol*, vol. 39, pp. 76–88, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.copbio.2016.01.002.

[28] P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Xu, A. Abudula, and G. Guan, "Nanocellulose: Extraction and application," *Carbon Resources Conversion*, vol. 1, no. 1, pp. 32–43, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.crcon.2018.05.004.

[29] Z. Zakaria *et al.*, "Mechanical properties and morphological characterization of PLA/chitosan/epoxidized natural rubber composites," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/629092.

[30] "Natural fibers and their composites," in *Tribology of Natural Fiber Polymer Composites*, Elsevier, 2008, pp. 1–58. doi: 10.1533/9781845695057.1.

[31] C. Anita and G. Tavares, "MAXIMIZAÇÃO DO RENDIMENTO COLORÍSTICO NO PROCESSO DE BRANQUEIO POR PAD-STEAM," 2017.

[32] W. Wang, P. Hui, and C.-W. Kan, "Functionalized Textile Based Therapy for the Treatment of Atopic Dermatitis," *Coatings*, vol. 7, no. 6, p. 82, Jun. 2017, doi: 10.3390/coatings7060082.

[33] F. Dal, P. Morisso, E. Daniel, and W. Da Silva, "Incorporação de ativos funcionais em tecido pelo método de impregnação: abordagem laboratorial," 2017.

[34] C. DP and P. BH, “Synthesis, Characterization and Application of Nano Cellulose for Enhanced Performance of Textiles,” *J Text Sci Eng*, vol. 06, no. 02, 2016, doi: 10.4172/2165-8064.1000248.

[35] Campilho R, *Método de Elementos Finitos - Ferramentas para Análise Estrutural*. PUBLINDUSTRIA, 2012.

[36] I. G. Oliveira, “Modelagem Numérica de Vibração de Placas com Reforços Intermitentes Utilizando o Método dos Elementos Finitos,” Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Paraná, 2015.