



Dissertação

Mestrado em Product Design Engineering

Desenvolvimento e aplicação de compósitos de fibras naturais e bio polímeros no
design de aparelhos tecnológicos

Gleiciane dos Santos Silva

Leiria, *setembro* de 2018



Dissertação

Mestrado em Product Design Engineering

***Desenvolvimento e aplicação de compósitos de
fibras naturais e biopolímeros no design de
aparelhos tecnológicos.***

Gleiciane dos Santos Silva

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação do Doutor Carlos Alexandre Bento Capela, Diretor da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria e coorientação do Doutor Marcelo Rudolfo Calvete Gaspar, Professor da Escola Superior de Tecnologia Instituto Politécnico de Castelo Branco.

Leiria, *setembro* de 2018.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Dedicatória

Dedico esse trabalho a todos que caminham comigo.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Agradecimentos

Agradeço a minha família, suportaram toda a saudade do mundo para me ver realizada.

Aos meus amigos-irmãos.

Agradeço ao meu orientador Diretor Doutor Carlos Alexandre Bento Capela e ao meu coorientador Diretor Doutor Marcelo Rudolfo Calvete Gaspar pela extrema paciência e generosidade em partilhar conhecimento.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Resumo

Os compósitos representam um material alternativo que pode ser utilizado em ambiente marinho. Nesse sentido, existe uma busca por fibras que possam atuar como reforço mais sustentável que as fibras de vidro e as fibras de carbono. As fibras naturais como coco, juta e ramie tornam os compósitos mais leves e reduzem os custos de produção, mas são absorventes e necessitam de investimento relativos ao plantio, colheita e processamento. O cenário impulsiona a pesquisa por novas fibras.

Paralelamente, a extração de ágar em Portugal gera uma imensa quantidade de resíduos de fibras de algas vermelhas que poderiam ser aproveitados para fabricação de compósitos com reforço de fibras. O objetivo da pesquisa a seguir é processar as fibras de algas vermelhas em compósitos e investigar a utilização desse material em ambiente marinho.

O presente estudo analisa a viabilidade de fibras de algas vermelhas atuarem como reforço fibroso em um compósito epóxico. Algas da espécie *Gelidium corneum* são recolhidas na praia de São Martinho do Porto, na zona central de Portugal. Um método de obtenção da fibra de algas é desenvolvido e aplicado para extrair as fibras celulósicas das algas. A seguir o material é processado em moldação manual e caracterizado de acordo com o seu potencial mecânico e térmico. Para tanto, são examinadas as performances do compósito antes e após a análise de absorção de água do mar.

Em síntese, as propriedades mecânicas do compósito, determinadas por meio de ensaio de flexão, são menos promissoras que a performance térmica resultante da análise dinâmica mecânica. As fibras de algas não potencializam a resistência do material, uma vez que o compósito apresentou valores de tensão máxima de flexão e módulo de elasticidade decrescentes em relação a resina.

Como conclusão, a má adesão da resina ao reforço, a irregularidade de distribuição da fibra e o alto poder absorvente das algas reduziram as possibilidades de utilização do compósito em um produto para ambiente marinho. Por outro lado, a fibra de alga apresenta grande potencial como isolante térmico, pois quando submetido a oscilação de temperatura, o compósito demonstrou melhores propriedades que a resina. Ademais, um material com reforço de fibras de algas é uma alternativa mais sustentável, ainda mais se forem resíduos da extração de ágar.

Palavras-chave: biocompósitos; compósitos reforçados por fibras de algas vermelhas; surf adaptado.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Abstract

Composites represent an alternative material that can be used in the marine environment. In this sense, there is a search for fibers that can act as a more sustainable reinforcement than glass fibers and carbon fibers. Natural fibers such as coconut, jute and ramie make composites lighter and reduce production costs. But these fibers are absorbent and require investment in planting, harvesting and processing. The scenario pushes a search for new fibers.

In parallel, the extraction of agar in Portugal generates an immense amount of red algae fiber residues that could be used to make composites with fiber reinforcement. The purpose of the following research is to process the red algae fibers in composites and investigate the use of this material in marine environment.

The present study analyzes the feasibility of red algae fibers to act as a fibrous reinforcement in an epoxy composite. Algae of the species *Gelidium corneum* are harvested on the beach of São Martinho do Porto, in central region of Portugal. A method to obtain the algae fiber is developed and applied to extract the cellulosic fibers from the algae. Then the material is processed in manual molding and characterized according to its mechanical and thermal potential. To do so, the performance of the composite are examined, before and after the analysis of seawater absorption.

In summary, the mechanical properties of the composite, determined by bending test, are less promising than the thermal performance resulting from dynamic mechanical analysis. The algae fibers do not potentiate the strength of the material. The composite presented values of maximum tension and modulus of elasticity decreasing when compared to the resin.

In conclusion, the poor adhesion of the resin to the reinforcement, the irregular distribution of the fiber and the high absorptivity of the algae reduced the possibilities of using the composite in a marine environment product. On the other hand, the alga fiber presents great potential as thermal insulation, because when subjected to temperature oscillation, the composite showed better properties than the resin. In addition, a material with reinforcement of algae fibers is a more sustainable alternative, even more if they are residues of the extraction of agar.

Keywords: biocomposites; composites reinforced by red algae fibers; surfing adapted.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Lista de figuras

Figura 1- Comparação entre materiais monolíticos convencionais e materiais compósitos de acordo com Deutsch [10].....	6
Figura 2-Barco de patrulha Skjold desenvolvido para o exército norueguês [14].....	7
Figura 3- Representação dos materiais utilizados em compósitos na embarcação Skjold [13] [14] [16], adaptado.....	7
Figura 4- Comparação do Módulo de Young de materiais constituintes de PMC, MMC e CMC, sendo L sentido longitudinal e T sentido transversal. [14]	9
Figura 5- Classificação dos compósitos segundo Bunsell e Harris [18].....	10
Figura 6- Tipos de reforços em compósitos [22].	10
Figura 7- Estrutura química básica de um grupo epóxico, adaptado de [32].	13
Figura 8- Aplicações para uso de algas [5]	14
Figura 9- Esquema da parede celular de uma alga vermelha, elaborado por Volesky, 2003 apud [40].....	16
Figura 10- Desenho e descrição da espécie Gelidium corneum no livro British Seaweeds de 1872 [49].....	17
Figura 11- Curvas referentes a biodegradação da alga Gelidium Corneum em ambiente anaeróbico [52].....	18
Figura 12- Processo de obtenção da fibra em resumo.	19
Figura 13- Processo detalhado de obtenção da fibra elaborado pela autora.	23
Figura 14- Técnicas de fabrico em molde fechado a) Compressão, b) Transferência e c) Injeção. [64].....	27
Figura 15- Técnicas de fabrico de moldação por contacto a) Deposição Manual, b) Moldação por Projeção [65]	28
Figura 16- Esquema de moldação por compressão a frio (a) e moldação por compressão a quente (b). Adaptado de [63].	29
Figura 17 - Esquema em detalhe da técnica de moldação de resina por transferência. Adaptado de [64]	31
Figura 18- Esquema simplificado do processo de moldação por injeção. [31]	31
Figura 19- Esquema ilustrativo da técnica de moldação em autoclave. [70].....	32

Figura 20- Instalação de produção industrial de microalgas em fábrica de cimento Secil [73].	35
Figura 21- Fotobiorreatores que compõem a instalação na fábrica de cimento Secil, em Pataias [73].	36
Figura 22- Pesquisa, desenvolvimento e produção de biomassa do projeto Alga for future e Secil [73].	36
Figura 23- Sistema biológico de tratamento de água construído pela empresa Algaewheel adaptado de [77].	37
Figura 24- Esquema de funcionamento da tecnologia Algaewheel, adaptado [78].	38
Figura 25- Processamento do bioplástico de algas para impressão 3D elaborado por Algae Lab [81].	39
Figura 26- Impressão 3D com bioplástico de algas elaborado por Algae Lab [80].	39
Figura 27- Objetos elaborados pelo laboratório AlgaeLab por impressão 3D [80].	40
Figura 28- Produtos imprimidos com tecnologia 3D a partir de filamento de algas da empresa Algix 3D [84].	41
Figura 29- Sapato Ultra 3 Bloom desenvolvido a partir de espuma de algas [87].	42
Figura 30- Desenvolvimento de produto do sapato Ultra 3 Bloom [87].	42
Figura 31- Luminária e cadeira desenvolvidas com compósitos de algas por Jonas Edvard [89].	43
Figura 32- Seleção e secagem de algas marrons utilizadas na fabricação dos objetos Terroir [91].	43
Figura 33- Processo de moldação da cadeira Terroir: a) líquido oriundo da fervura de algas em pó, b) mistura do líquido ao papel reciclado e c) moldação por deposição manual em molde “casca” [91].	44
Figura 34- Alga vermelha do filo Gelidium Corneum recolhida na praia de São Martinho, Portugal.	46
Figura 35- Agentes químicos utilizados durante o branqueamento da fibra.	47
Figura 36- Equipamento estufa utilizado na secagem das algas.	48
Figura 37- Filamentos das algas após etapas de limpeza e fervura.	48
Figura 38- Filamentos de algas após o processo de secagem com ciclo de 24 horas à temperatura de 105°C.	49
Figura 39- Filamentos de algas após serem submetidos aos processos de limpeza e fervura.	50

Figura 40- Fibras de algas dentro da estufa antes de serem submetidas ao processo de secagem em estufa.	50
Figura 41- Filamentos de alga submetidos ao processo de obtenção da fibra.	51
Figura 42- Molde utilizado no processo de moldação por deposição manual e compressão a frio.	52
Figura 43- Câmara de vácuo utilizada durante o processo de moldação.	52
Figura 44- Placa de fibras bidirecionais – primeira placa, 10% de fibras com comprimentos de 150 mm e 100mm.	53
Figura 45- Processo de moldação da placa com 5% de fibras, orientação bidirecional.	53
Figura 46- Placa do compósito com 20% de fibra.	55
Figura 47- Máquina de corte assistido por água Labotom 3.	56
Figura 48- Dimensões dos provetes para os ensaios de flexão em três pontos e absorção da água do mar.	56
Figura 49- Dimensões dos provetes para o ensaio de DMA.	56
Figura 50- Ensaio de flexão em 3 pontos na máquina Zwick/ Z10.	59
Figura 51- Máquina de Ensaio DMA com provete do compósito.	60
Figura 52 – Balança hidrostática utilizado no ensaio de absorção de água do mar. ..	61
Figura 53- Curvas referente à tensão à flexão versus deslocamento do compósito e resina, dia zero de submersão em água do mar.	63
Figura 54- Curvas referente a tensão à flexão versus deslocamento em compósito e resina após 30 dias de submersão em água.	64
Figura 55- Curvas referente à carga aplicada versus deslocamento do compósito e resina, dia zero de imersão em água do mar.	64
Figura 56- Curvas referente á carga versus deslocamento aplicada para compósito e resina após 30 dias de imersão em água.	65
Figura 57- Variação do módulo de elasticidade em flexão da resina e do compósito.	65
Figura 58- Propriedades de tensão de flexão e módulo de elasticidade de compósitos com fibras e filler de algas em diferentes percentagens, adaptado [6].	67
Figura 59- - Variações nas tensões de flexão em compósito com fibras de algas, com fibra de vidro e com fibra de basalto de acordo com tempo de submersão em água do mar, adaptado [101].	68

Figura 60- - Gráfico de percentagem de absorção de água do mar versus dias de imersão para o material compósito e para a resina.....	70
Figura 61- Absorção de água do mar das amostras 1, 2, 3 e 4 (samples 1, 2, 3, 4) do compósito de fibras de coco, elaborado por Nair et al [104].	71
Figura 62- Curvas referente ao Módulo de armazenamento versus temperatura dos provetes do compósito e resina em ensaio de DMA.	72
Figura 63- Curvas referente ao Módulo de perda versus temperatura dos provetes do compósito e resina em ensaio de DMA.....	73
Figura 64- Módulo de armazenamento e módulo de perda em ensaio de DMA - resina, compósitos de fibras de vidro e ramie elaborado por [107].	74
Figura 65- Adaptações em prancha de surf adaptado (pegas e tapete antiderrapante, elaborado por [113].	77
Figura 66- Principais barreiras reportadas por pessoas com deficiência em Portugal, adaptado[113].....	77
Figura 67- Sketch do produto desenvolvido.	79

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Lista de tabelas

Tabela 1 - Composição química (aproximada) de algas pardas, vermelhas e verdes adaptado de Jensen [38], *peso fresco, **peso seco, ***alginato e fucose em principal, ****poligalactanas sulfatadas e xilanas e *****celulose e amido em principal.	15
Tabela 2- Métodos de extração de fibras de algas vermelhas [6], [44], [51]–[55]...	21
Tabela 3- Propriedades da Resina SR GreenPoxy 56 [92].	45
Tabela 4- Perfil das moldações realizadas durante o fabrico do compósito, volume de fibra versus comprimento.....	55
Tabela 5- Resultados do ensaio de flexão em provete de resina e compósito de fibra de algas com 0 e 30 dias de imersão em água do mar.	62
Tabela 6- Valores referentes a tensão de flexão e módulo de elasticidade de diversos autores [100], [6], [101] para 0 dias de submersão em água.....	66
Tabela 7- Porcentagem de absorção de água do mar versus tempo de imersão para material compósito e resina.....	69
Tabela 8- Propriedades termodinâmicas do compósito de ramie [107], do compósito de algas e da resina SR GreenPoxy 56.....	74
Tabela 9- Sete princípios básicos do Design Universal, adaptado [110].....	75

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Lista de siglas

MMC	Compósitos de matriz metálica
CMCs	Compósito de matriz cerâmica
PMC	Compósito de matriz polimérica
NaOH	Hidróxido de sódio
ClO ₂	Dióxido de cloro
ECF	Elemental chlorine free
TCF	Total chlorine free
NaBO ₃	Perborato de sódio
TAED	Tetracetileno diamina
SMC	Sheet moulding composite
BMC	Bulk moulding composite
RTM	Moldação por transferência de resina
CO ₂	Dióxido de carbono
PLA	Polímero poliácido láctico
FDM	Deposição de filamento contínuo
T _g	Temperatura de transição vítrea
DMA	Análise Dinâmica-Mecânica
<i>M_f</i>	Momento fletor
<i>I</i>	Momento de Inércia
<i>E</i>	Módulo de Elasticidade à flexão
$\sigma_{máx}$	Tensão máxima
BFRP	Reforço de fibra de basalto
GFRP	Reforço de fibra de vidro

E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
$\tan \delta$	Fator de perda mecânico dos materiais

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Índice

DEDICATÓRIA	III
AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	X
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS	XVIII
LISTA DE SIGLAS	XX
ÍNDICE	XXIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento e motivação	1
1.2. Objetivos do trabalho	3
1.3. Estrutura geral	3
2. COMPÓSITOS	5
2.1. Classificação dos materiais compósitos	8
2.2. Constituição dos compósitos	11
2.3. Compósitos de Matriz Polimérica	12
2.4. Algas	13
2.4.1. Algas vermelhas e celulose	15
2.4.2. Gelidium Corneum	16
2.5. Processo de obtenção da fibra de alga	19

2.5.1.	Limpeza	24
2.5.2.	Extração	24
2.5.3.	Clareamento e Secagem	25
2.6.	Técnicas de Fabrico de Compósitos	27
2.6.1.	Processamento de compósitos por moldação por contacto	28
2.6.2.	Processamento de compósitos por moldação por pressão	29
2.6.2.1.	Moldação por compressão	29
2.6.2.2.	Moldação por transferência	30
2.6.2.3.	Moldação por injeção	31
2.6.3.	Moldação em autoclave	32
3.	ALGAS, INDÚSTRIA E SUSTENTABILIDADE	34
3.1.	Introdução	34
3.2.	Aplicações	34
3.2.1.	Bioengenharia	34
3.2.2.	Biomateriais	38
4.	MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
4.1.	Materiais	45
4.1.1.	Resina SR GreenPoxy 56	45
4.1.2.	Fibras de Algas	46
4.1.3.	Clareador	46
4.2.	Procedimento experimental	47
4.2.1.	Processamento dos materiais	47
4.2.1.1.	Preparação das fibras curtas	48
4.2.1.2.	Preparação e moldação dos compósitos	51
4.2.1.3.	Preparação dos provetes	55
4.2.2.	Análises e ensaios	57
4.2.2.1.	Ensaio de flexão em três pontos	57
4.2.2.2.	Análise Dinâmica – Mecânica	59
4.2.2.3.	Análise de Absorção de água do mar	60
5.	DISCUSSÃO DE RESULTADOS	62
5.1.	Propriedades mecânicas em flexão versus tempo de imersão em água	62

5.2.	Propriedades físicas em absorção de água do mar	69
5.3.	Resultados da análise dinâmica - mecânica	71
6.	CASO DE ESTUDO	75
6.1.	Design Universal	75
6.2.	Surf adaptado	76
6.3.	Justificativa	77
6.4.	Desenvolvimento do produto	78
6.4.1.	Estudo do consumidor	78
6.4.2.	Características	78
6.4.3.	Sketch	79
7.	CONCLUSÕES	80
	BIBLIOGRAFIA	82
	ANEXOS	92
	Anexo A – Questionário dirigido ao usuário	92

1. Introdução

1.1. Enquadramento e motivação

Os materiais são os elementos que compõem e dão forma a objetos, ferramentas e produtos. Diversos de acordo com as suas origens e composições, podem ser potencializados através da intervenção humana, como é o caso dos compósitos. Para Kessler [1], um compósito é constituído por dois ou mais materiais diferentes e, por fim, apresenta propriedades próprias. A meta, ao integrar materiais diferentes formando o compósito é obter determinadas propriedades que podem ser inerentes ao desejado material final e que não seriam alçadas com um material monolítico.

Visto isso, a introdução de fibras naturais como reforço de compósitos alargou ainda mais as possíveis aplicações desses materiais, além de representar uma alternativa sustentável em comparação às fibras de carbono e vidro. Como componente de reforço a celulose presente nas fibras naturais destaca-se [2] e é caracterizada pela resistência mecânica e pela flexibilidade, sendo o custo reduzido e a vasta oferta vantagens que também se sobressaem.

Sisal, juta, rami e cânhamo são apenas alguns exemplos de fibras naturais amplamente utilizadas na indústria automobilística, aeroespacial e da construção civil. Embora de origem vegetal, essas fibras ainda apresentam o desafio relativo ao processo de plantio e colheita, especificamente fatores como sazonalidade, clima e espaço geográfico. Apesar de proeminente, a celulose oriunda das plantas não é a única alternativa para compósitos, considerando que [3] a hidrofília é uma inconveniência nas biofibras, que as torna menos adequadas para o fabrico dos compósitos, quando adicionadas a polímeros. Pode-se encontrar a celulose em fontes vegetais alternativas, como por exemplo nas algas.

As algas são abundantes em países com larga costa marinha e vêm sendo exploradas como matéria prima na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética, priorizando a extração da mucilagem. Mas esses vegetais são também uma fonte de celulose [4] e as algas com filamentos são um material chave para moldação de espumas e alguns plásticos, devido à presença de polissacarídeos (hidratos de carbono complexos encadeados).

Idealmente, um recurso natural pode ter aproveitamento integral de seus componentes e a extração de agar gera resíduos celulósicos que poderiam ser também economicamente rentáveis. O bolo de filtro, nome dado aos resíduos da produção de ágar, são 70% da matéria inicial utilizada para produção desse hidrocolóide e pode também ser explorado [5].

Os resíduos provêm, principalmente, das algas rodófitas, também conhecidas como vermelhas. Essas algas tem a parede celular enriquecidas com agar e por isso, são o filo mais procurado para obtenção dessa substância, pois sua coleta é acessível.

O foco central do uso de algas na indústria têm sido a extração da mucilagem, componente gelatinoso presente na parede celular exterior de algumas espécies de algas e aplicado em produtos cosméticos e farmacêuticos. Lee [6] defende que a mucilagem faz parte da composição das células em algas vermelhas: há agarose e carragena, passíveis de extração por água quente, tratamento ambientalmente amigável. A mucilagem extraída tem sido usada em alimentos e outras aplicações; no entanto, quase nenhuma atenção foi dada ao remanescente depois extração: fibras de algas.

As fibras extraídas a partir de algas têm como vantagens a disponibilidade da matéria-prima, o caráter biodegradável e a alta cristalinidade da celulose presente em sua parede celular. Em adição, as algas já são exploradas para diversos fins industriais, mas suas fibras são descartadas como resíduos sólidos ao invés de serem aproveitadas.

Em referência a biocompósitos com reforço de fibras de algas, algumas patentes industriais demonstram a eficácia desses materiais e defendem que [7] esses biocompósitos estão presentes em automóveis, casas, diminuem o descarte de resíduos, tem estruturas leves, ou seja, são promissores.

As algas presentes no litoral português têm potencial de aplicação como fibras de reforço em compósitos, ainda que a extração de fibras de algas seja um campo científico pouco explorado e com uma série de desafios.

1.2. Objetivos do trabalho

Com o presente trabalho pretende-se desenvolver e testar a aplicabilidade, em ambiente marinho, de um material compósito de resina termoendurecível com reforço de fibras de algas vermelhas. Como objetivos específicos, destaca-se:

- Realizar revisão bibliográfica;
- Recolher algas do litoral de Portugal e caracterizá-las de acordo com grupo e composição da parede celular;
- Desenvolver, de forma sustentável, um método para obtenção das fibras de algas que preserve sua composição celulósica;
- Fabricar provetes de teste com percentagens em 5%, 10%, 20% e 30% de fibras de algas em relação a resina termoendurecível;
- Realizar ensaios mecânicos, físicos, térmicos e de absorção de água do mar e analisar os resultados obtidos;
- Aplicar o compósito ao design de acessório para adaptação de prancha de surf ao usuário.

1.3. Estrutura geral

O estudo a seguir está estruturado em capítulos que dividem cada temática abordada. Ao princípio, capítulo 1, são expostos o tema, as motivações e os objetivos que impulsionaram o desenvolvimento do projeto.

Por seguinte, o capítulo 2 apresenta os materiais compósitos, matrizes e reforços, com destaque para as algas vermelhas e o processo de obtenção de fibras a partir de algas. As técnicas empregadas para o fabrico desses materiais também são abordadas nessa secção.

No capítulo 3, as algas são contextualizadas de acordo com a aplicabilidade que têm em diversas indústrias, sob a ótica da sustentabilidade. Ademais, são apresentados alguns dos avanços tecnológicos na exploração e produção de materiais a base de algas.

O capítulo 4 aborda os materiais e os procedimentos utilizados na fabricação do compósito. Além disso, expõe as análises e ensaios em laboratório necessários para caracterizar as propriedades térmicas e mecânicas do compósito desenvolvido. Em continuidade, o capítulo 5 discute a performance que o compósito obteve nas análises e ensaios realizados em laboratório.

No capítulo 6, apresenta-se um caso de estudo para aplicação do material como produto, uma breve análise do consumidor em potencial e o protótipo desenvolvido. O capítulo 7 expõe as conclusões a cerca do processo de concepção, desenvolvimento e fabrico do material. Inclusivamente, discute-se a viabilidade desse compósito para uso comercial baseada no comportamento do material durante as análises e ensaios aplicados.

Por fim, o capítulo 8 sintetiza as possíveis diretrizes a serem tomadas para otimizar a performance das fibras de algas como reforço compósito.

2. Compósitos

Os materiais disponíveis são classificados de acordo com sua origem e potencial de aplicação. O ramo da engenharia, muitas vezes, é direcionado a otimizar a performance de metais, cerâmicas e polímeros, entre outros, de forma a torna-los mais funcionais. Para tanto, materiais diferentes podem ser utilizados de forma integrada.

Os compósitos têm uma característica singular: são a mistura entre materiais que, em conjunto, ditam o comportamento desse material “misto”. Mas o que define um compósito é que as propriedades físicas e químicas dos materiais que o formam são diferentes. Em busca de uma definição mais precisa, P. K. Mallick [8] afirma que um compósito tem materiais que mantêm diferenças químicas e, apesar de integrarem um novo material, não têm suas identidades convertidas.

Para formar um compósito, precisa-se de duas categorias de materiais insolúveis entre si: a matriz e o reforço. A matriz geralmente é uma resina enquanto o reforço é composto por fibras ou partículas. Starr [9] reitera que o material de reforço tem mais força e dureza (fase descontínua) enquanto a matriz é chamada de fase contínua.

O objetivo, ao integrar materiais diferentes formando o compósito é obter determinadas propriedades que podem ser inerentes ao desejado material final e que não seriam alcançadas com um material monolítico. Por isso, o desenvolvimento dos compósitos fez-se necessário; foi preciso forjar materiais que suprissem a necessidade da indústria automobilística, aeroespacial e de construção civil. Para ilustrar essa demanda por novos materiais, Deustch [10] faz uma comparação entre aço, alumínio e compósito (figura 1).

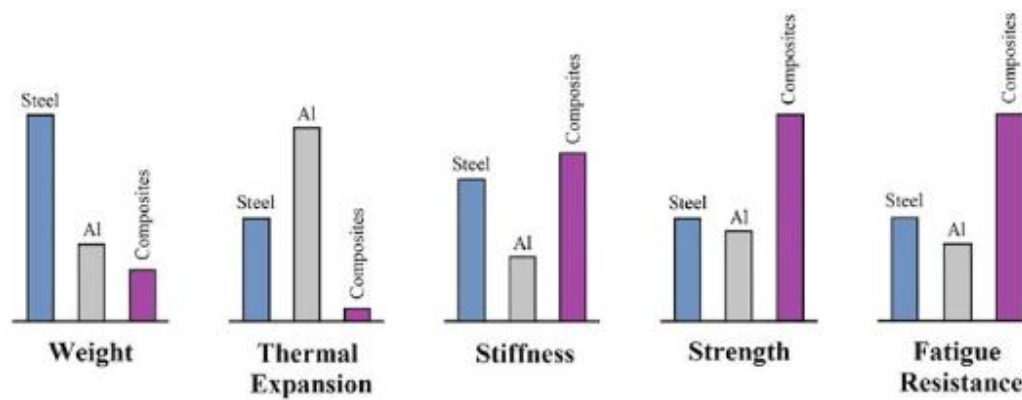


Figura 1- Comparação entre materiais monolíticos convencionais e materiais compósitos de acordo com Deutsch [10].

Visto que as especificações sobre como o autor obteve tal resultado permanecem nebulosas, a comparação entre o uso de compósitos, aço e alumínio pode ser melhor elucidada pela indústria naval.

Os materiais compósitos vêm substituindo peças e estruturas essenciais em barcos, submarinos e navios do exército com o objetivo de baixar os custos de produção e tornar essas embarcações mais leves, rápidas e resistentes à corrosão. Como defende Mouritz et al. [11] na atualidade, existem estruturas de navios que são formadas por compósitos a base de polímeros fibrosos. As razões que motivaram o uso desse material foram diminuir a manutenção e o consumo de combustível (devido à redução do peso do navio) e potencializar a performance da embarcação (alcance, estabilidade, carga útil).

A figura 2 ilustra um exemplo do avanço no uso de compósitos pela indústria marinha, o barco de patrulha Skjold, construído com material compósito sanduíche para o exército norueguês. Utilizando fibra de vidro e carbono, a companhia Umoe Mandal desenvolveu essa embarcação priorizando a leveza, uma vez que o Skjold foi projetado para alcançar altas velocidades e é considerado o mais rápido da sua categoria (110 km/h) [12]. O barco tem 47 metros de comprimento, 13.5 metros de largura e seu peso é cerca de 270 toneladas [13].



Figura 2-Barco de patrulha Skjold desenvolvido para o exército norueguês [14]

Ainda que faltem referências em relação a produção e performance dos compósitos, [11] os construtores do Skjold usaram um compósito sanduíche em vez de aço ou liga de alumínio, porque eles descobriram que simplificava a construção do casco e da superestrutura. O compósito também proporciona uma elevada relação resistência-peso, boas propriedades de impacto e baixa infravermelho, magnético e radar de assinaturas de corte transversal.

A embarcação Skjold distingue-se porque [15] a necessidade por leveza e força acarretou o uso de diversos perfis de espumas em vários lugares no navio já que os fabricantes. Existem também compósitos laminados na parte exterior com espessuras diferentes. Todos os componentes de reforço e todas as placas do casco são fabricados a partir de materiais compósitos.

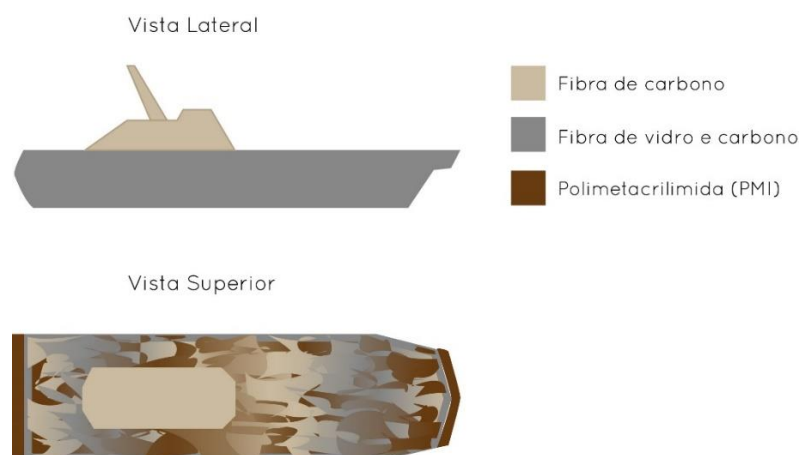


Figura 3- Representação dos materiais utilizados em compósitos na embarcação Skjold [13] [14] [16], adaptado.

Dentre os vários componentes da embarcação Skjold, pode-se ilustrar (figura 3) os principais materiais usados nos compósitos. O deck, partes da antepara e do casco são compostos por compósitos sanduíches de polimetacrilimida, sendo que o compósito presente no casco também tem fibras de carbono e vidro como reforço [16]. Mas o Naval Technology [14], destaca que as estruturas de suporte, os revestimentos do piso e as vigas têm como fibra de reforço compósita apenas a fibra de carbono, já conceituada na indústria naval pelas suas propriedades mecânicas.

O barco de patrulha Skjold é um exemplo de que os compósitos podem ser formados utilizando diversos tipos de materiais, de acordo com a função que irão desempenhar. Os compósitos também podem ser produzidos de formas diferentes, logo para melhor compreensão é necessário entender a composição e categorizar esses materiais.

2.1. Classificação dos materiais compósitos

A evolução da indústria segue o caminho construído pelos avanços tecnológicos e os materiais são amostras dessa parceria. Não há novidade em unir dois materiais com o objetivo de obter melhor performance, a convergência de materiais antagonistas para a criação de um novo só é inovadora quando é uma resposta à uma necessidade ainda não resolvida.

Como defende Pothan et al. [17], a pedra e a madeira podem ter dado início à história dos materiais. A seguir, os metais e materiais naturais, sintéticos, híbridos e outros. Com o surgimento de outras carências, outros materiais passaram a serem explorados: compostos têxteis como fibras, mas também compósitos.

Com tamanha variedade em tipos, formatos e origens, é providencial dividir os compósitos seguindo alguma lógica. Baseado na dualidade dos materiais, Thomas et al. [18] classificam esses compósitos de acordo com o tipo de matriz ou reforço que os compõem: quanto aos materiais da matriz, os compósitos podem ser divididos em compósitos de matriz metálica (MMCs), compósito de matriz cerâmica (CMCs) e compósito de matriz polimérica (PMCs). Ao classificar por tipo de reforço, têm-se os compósitos particulados (compostos de partículas), compósitos fibrosos (compostos de fibras), e compósitos laminados (compostos de lâminas).

Para comparar os materiais das matrizes de MMC, PMC e CMC, Aboudi et al. [19] selecionaram o módulo Young de alguns desses materiais (figura 4). Também chamado módulo de elasticidade [20], o módulo Young é a razão entre a tensão e a deformação, sendo que altos valores do módulo de elasticidade significam alta rigidez. O módulo Young é independente do tamanho ou forma do material.

Os gráficos expostos na figura 4 mostram a amplitude que materiais da mesma origem têm em relação a rigidez e como podem ser mais propícios a atuarem como matriz ou reforço. Observa-se por exemplo o PMC, onde o reduzido módulo de elasticidade da resina epóxi é compensado quando combinada com a fibra de carbono aplicada na direção longitudinal. A matriz de carboneto de silício tem um módulo de elasticidade superior, o que sugere que pode ser coordenada com fibras de módulo Young reduzido, como é o caso das fibras de carbono quando direcionadas transversalmente.

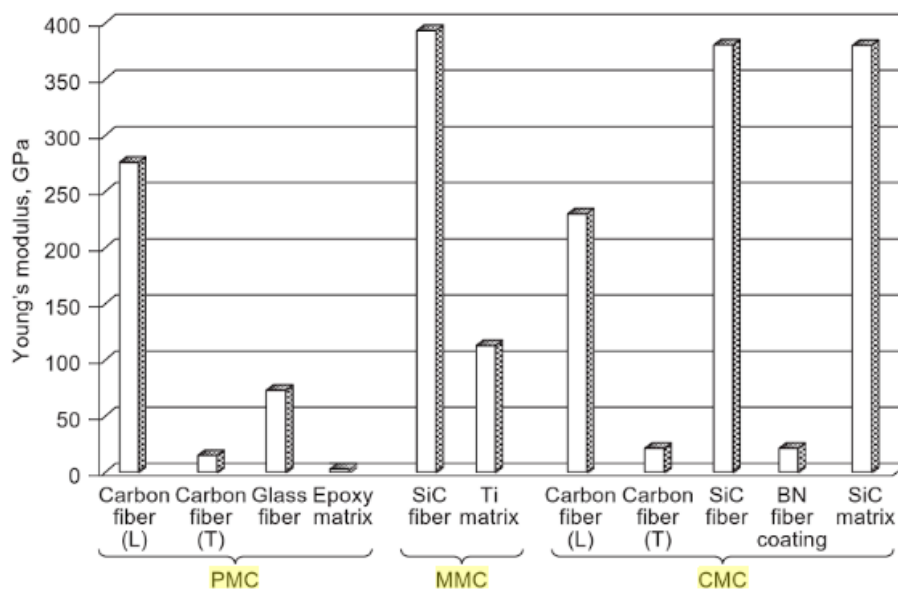


Figura 4- Comparação do Módulo de Young de materiais constituintes de PMC, MMC e CMC, sendo L sentido longitudinal e T sentido transversal. [14]

A origem dos materiais é o principal parâmetro de classificação dos compósitos, por isso várias classificações surgiram sobre a gama de compósitos disponíveis na indústria. Por meio da figura 5 pode-se compreender a classificação apresentada pelos autores que expõem a diversidade de combinação entre materiais.

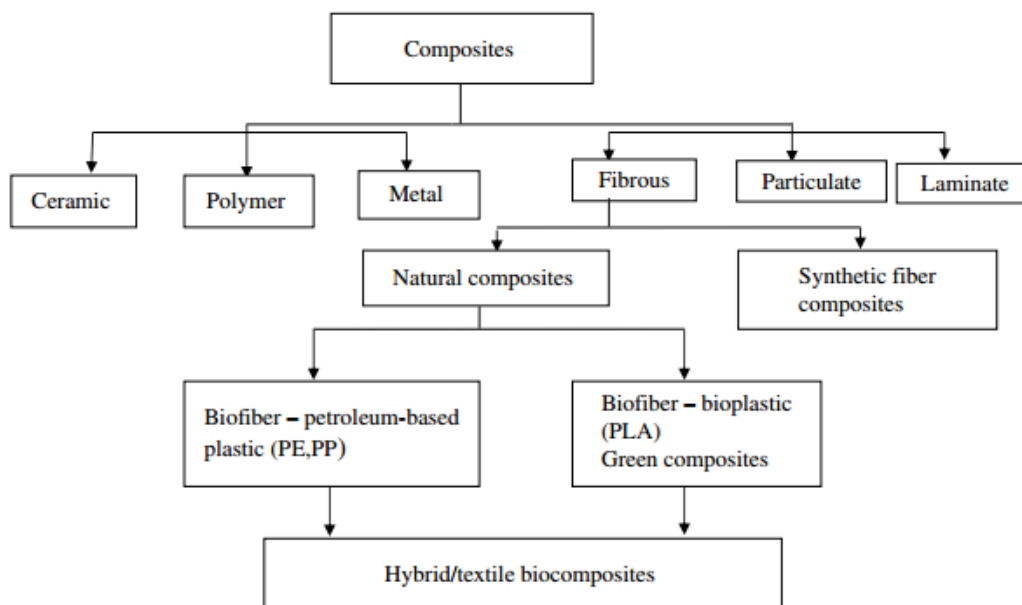


Figura 5- Classificação dos compósitos segundo Bunsell e Harris [18]

Uma vez que o tipo de matriz parece limitado diante das opções de reforços, salienta-se que cada grupo de materiais apresenta sua própria gama que pode ser explorada de acordo com o foco do compósito desejado. Em especial, a imagem acima traz a atenção para os compósitos com reforço fibroso.

Além de serem segmentados entre sintéticos e naturais, os reforços podem ser fibras, fillers (partículas) ou laminados. Materiais conhecidos como metal, polímeros e cerâmica recebem reforços que destoam entre si porque [21] são compósitos particulados e dimensionados proporcionalmente. Por isso, podem ser considerados mais fracos e com reduzida rigidez em relação aos compósitos fibrosos (reforço contínuo). Acerca dos laminados, Aboudi et al. [19] discutem que compósitos, em especial os com matriz polimérica, são construídos em camadas, como laminados.

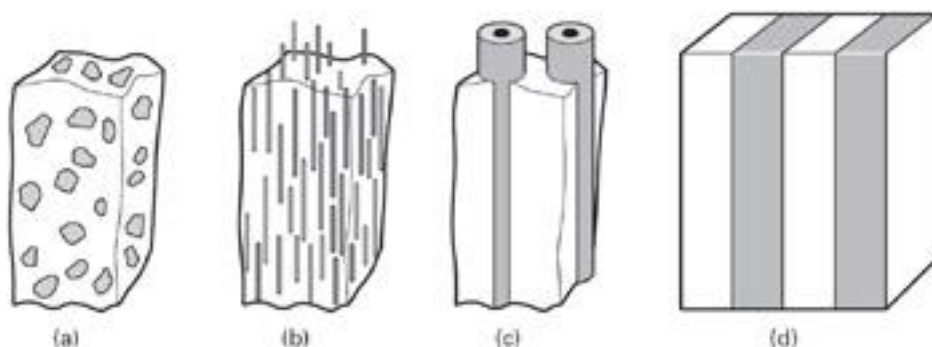


Figura 6- Tipos de reforços em compósitos [22].

A figura acima exemplifica os compósitos com partículas (a), compósitos com fibras curtas (b), compósitos com fibras longas (c) e compósitos laminados (d). Assim como o formato do reforço, a origem dos materiais também tem impacto na configuração do compósito.

Por uso, o compósito é dito natural quando o reforço utilizado na sua composição tem origem biológica, bem como a matriz.

2.2. Constituição dos compósitos

As matrizes e os reforços são os componentes que formam um compósito. Já foi citado que a função final do compósito exige determinados atributos que não podem ser alcançados com um material monolítico. Em relação ao design, considerar os materiais a serem utilizados é uma das primeiras etapas. A nível de compósitos é preciso avaliar cada fase que o constitui [23].

Em adição, discutiu-se a classificação dos compósitos de acordo com a natureza dos materiais que o compõem, mas ainda é preciso esclarecer qual o perfil de cada material que atuará como matriz ou reforço. O que concede resistência a um compósito são as partículas ou fibra, devido às suas propriedades mecânicas [24]. Mas embora resistentes, as fibras e partículas não podem atuar sozinhas [25], devido a secção transversal das mesmas ser pequena. Nesse contexto, a matriz consolida o compósito ao interagir com fibras e partículas.

A função principal da matriz é conceder forma ao material, além disso, como Matthews et al. [25] salientam, a matriz envolve as fibras como forma de proteção. Os materiais para a matriz são seleccionados de acordo com suas características e com a função que a matriz deve desempenhar.

2.3. Compósitos de Matriz Polimérica

Existem tipos variados de matrizes, mas as matrizes poliméricas estão entre as mais adequadas para os compósitos com reforço fibroso. Zheng et al. [26] afirmam que as fibras, normalmente, têm maior resistência e maior módulo que a matriz e por isso, são o material que sustenta a carga. Quanto à matriz, a capacidade de adesão em relação às fibras tem igual importância.

Os mesmos autores destacam, por meio da afirmação acima, que o papel primordial da matriz é unificar as fibras potencializando suas propriedades. O transporte e distribuição da carga ao longo do compósito também são responsabilidade da matriz e os compósitos de matriz poliméricas (PMCs) são empregados com essa finalidade.

Nesse cenário, a definição de polímeros já explica porque esses elementos resultam em boas matrizes, tanto os naturais quanto os sintéticos. Para Tadmor e Gogos [27], existem polímeros naturais como a seda, e a celulose e sintéticos, como o polietileno e o poliéster. O peso molecular dos polímeros pode ser expressivo e a base para a formação de tais macromoléculas reside na capacidade de certos monómeros de se ligar repetidamente através de ligações químicas primárias (covalentes).

Essas macromoléculas ligam-se formando um material capaz de trazer características singulares ao compósito e de acordo com a forma como acontecem a solidificação dos polímeros, estes se dividem em termoplásticos ou termoendurecíveis. Silva [28] aponta que o aquecimento do material pode determinar seu comportamento. Um termoplástico, mesmo depois de aquecido, pode ser moldado novamente pois transita entre fluido e sólido conforme a aplicação de temperatura. Os termoendurecíveis, por outro lado, formam ligações tridimensionais de cadeias que não podem ser revertidas.

Basicamente, os termoplásticos podem ser moldados e reutilizados enquanto os termoendurecíveis, uma vez submetidos ao processo de reticulação, perdem resiliência, como aponta Joseph et al. [29]: devido às ligações covalentes, um polímero termoendurecível não é decomposto por temperatura nem remodelado.

Apesar da desvantagem de não serem remodeláveis, os compósitos com matriz polimérica termoendurecível são diversos, podendo ser formados com [30] resina fenólica, epóxi ou polyester.

- **Resina epóxi**

A resina epóxi é conhecida por sua aplicação em estruturas, devido as suas propriedades mecânicas. A configuração química desse material é forjada de acordo com o emprego que será dado, ao mesmo tempo, pode ser combinada com outro material ou misturada com outros epóxis [31].

A estrutura molecular mais básica de um grupo epóxido é composta por um átomo de oxigênio e dois átomos de carbono (figura 7), a partir dessa molécula novas cadeias podem ser formadas originando diversos tipos de resina epóxi, o que garante o êxito comercial da resina [32].

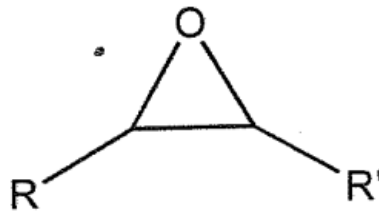


Figura 7- Estrutura química básica de um grupo epóxido, adaptado de [32].

Em especial, as resinas epóxis funcionam de forma simples, em uma reação de adição acontece uma interligação quando um catalisador é adicionado, de forma proporcional, à uma certa quantidade de resina. [33] A seguir ocorre o processo de cura, uma reação que constrói uma estrutura tridimensional formada por agentes como aminas, anidridos, amidos, entre outros [34] [35]. O processo de cura envolve a formação de moléculas ainda maiores e, concretizada a etapa de gelificação, a ramificação dessas moléculas forma uma cadeia tridimensional e o material já não é mais solúvel e se torna sólido [34] [36].

Esse material é precursor para aplicações em indústria de alta performance, como aeroespacial e automóvel, pois a resina epóxi é a matriz base para diversos compósitos, em especial aqueles com reforço fibrosos.

2.4. Algas

As algas são uma fonte natural diversamente utilizadas pela indústria alimentícia e cosméticos. Além de serem alimentos ricos em nutrientes, esses organismos contêm agar e carragena, substâncias gelatinosas presentes na parede celular das algas, que

economicamente movimentam a produção de ficocolóides, como defendem Fredericq e Schmidt [37]. Para além, existe um grande interesse do ramo de engenharia na aplicação das algas como base material sustentável para combustíveis, medicamentos e até polímeros.

A figura 8 ilustra as ramificações que envolvem o emprego das algas como o desenvolvimento de biomateriais, produção de biomassa através de biorreatores, além dos biocombustíveis que futuramente terão importância económica. Ainda assim, a prática mais avançada em termos de uso de algas é a extração do agar.

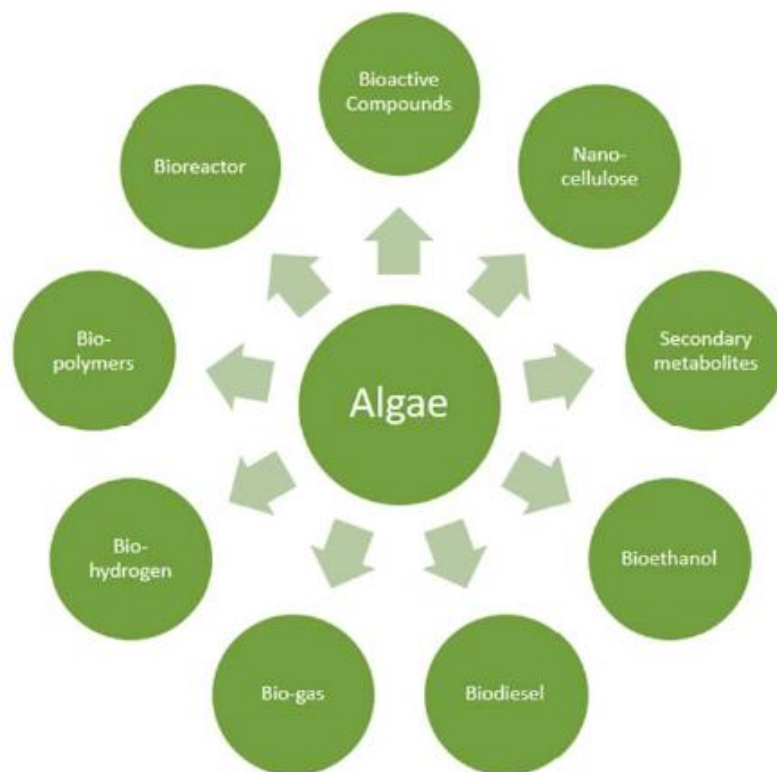


Figura 8- Aplicações para uso de algas [5]

Baseadas no tamanho, as algas dividem-se em dois grandes grupos: macroalgas e microalgas. As microalgas são fontes de biomassa, biodiesel e têm melhor aplicação em alguns setores de bioengenharia. As macroalgas são mais exploradas pela indústria alimentícia e cosmética, esse grupo de algas engloba géneros e filos que são mais adequados à um determinado emprego na indústria.

Dentre as macroalgas, os filos mais de maior utilidade para o homem são rodófitas (algas vermelhas), clorófitas (algas verdes) e feofíceas (algas pardas). Sendo que a composição química de cada alga determina a forma mais adequada de exploração e aplicação industrial. A tabela 1 expõe que algas pardas e vermelhas tem composições mais

semelhantes, sendo as primeiras mais ricas em proteínas e lipídios. As algas verdes, em contrapartida, dispõem de uma maior quantidade de celulose e menos minerais.

*Tabela 1 - Composição química (aproximada) de algas pardas, vermelhas e verdes adaptado de Jensen [38], *peso fresco, **peso seco, ***alginato e fucose em principal, ****poligalactanas sulfatadas e xilanas e *****celulose e amido em principal.*

Componentes	Algas pardas (%)	Algas vermelhas	Algas verdes (%)
Água*	75-90	70-80	70-85
Minerais**	30-50	25-35	10-25
Carboidratos	30-50***	30-60****	25-50
Proteínas	7-15	7-15	10-15*****
Lipídeos	2-5	1-5	1-5
Celulose	2-10	2-10	20-40

As algas rodófitas, clorófitas e feofíceas são uma gama abrangente, podem ser encontradas no litoral de Portugal, sendo assim uma opção viável e economicamente estimulante, uma vez que movimentam a economia local por meio da coleta e venda dessa matéria prima. As algas vermelhas, em especial, fazem parte de uma rede produtiva bilionária que inclui coleta, produção e venda de produtos devido a presença de ficocolóides em sua parede celular. Os ficocolóides são polissacarídeos utilizados no fabrico de espessantes, estabilizadores e emulsões. [39]

2.4.1. Algas vermelhas e celulose

Predominantemente macroscópicas e oriundas de ambiente marinho, as algas vermelhas somam mais de 6000 espécies e esse filo tem como diferencial em relação aos outros a ausência de flagelo e parênquima (tecidos verdadeiros) [40] [37].

As rodófitas, ou algas vermelhas, têm uma classe, as rodofíceas. A partir desse ponto, são classificadas em duas subclasses e diversas ordens, como as Gelidiales e Gracilariales. Cada ordem é subdividida em gêneros, sendo o gênero *Gelidium* (pertencente às Gelidiales) um dos mais importante economicamente devido a extração de ficocolóides [41].

Os ficocolóides são polissacarídeos, o agar e a carragena, e estão localizados nas paredes celulares das células vermelhas, juntamente com os carboidratos e fibras de celulose

[37], [42]. A parede celular dessas algas desperta interesse porque contém esses elementos e também pela presença de celulose (figura 9).

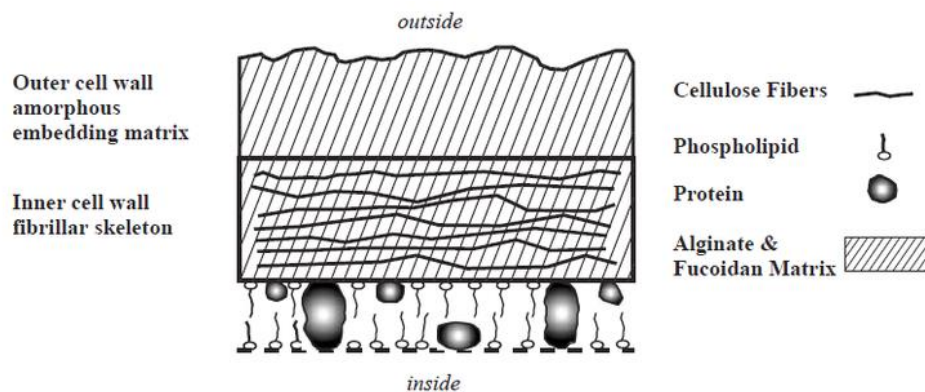


Figura 9- Esquema da parede celular de uma alga vermelha, elaborado por Volesky, 2003 apud [40].

A parte exterior da parede celular contém os alginatos (ficolóides), enquanto a celulose está concentrada na parte interna e sustenta a estrutura da parede celular. [43] A celulose é considerada um polímero natural composto por grupos hidroxilícos (OH^-), fato responsável pela hidrofilia das fibras [44]. Em algas marinhas, a celulose tem um tamanho reduzido e é mais diversificada que a celulose das plantas [45]. De acordo com Sim et al. [19], as fibras celulósicas nas algas vermelhas apresentam um tamanho (comprimento e diâmetro) dez vezes menor que as fibras naturais extraídas de plantas.

Apesar de complexa, a configuração das algas vermelhas é um conjunto a ser explorado em sua totalidade. Tanto o agar e a carragena quanto a celulose presentes na parede celular podem ser extraídos para produção industrial, a exemplo da alga *Gelidium Corneum*.

2.4.2. *Gelidium Corneum*

Em 1872 foi lançado o livro *British Seaweeds*, uma extensa catalogação das algas marinhas presentes no litoral britânico (figura 10). Através dos desenhos e descrições de Margaret Gatty, a espécie *Gelidium corneum* é identificada pela coloração e perfil do talo [46].

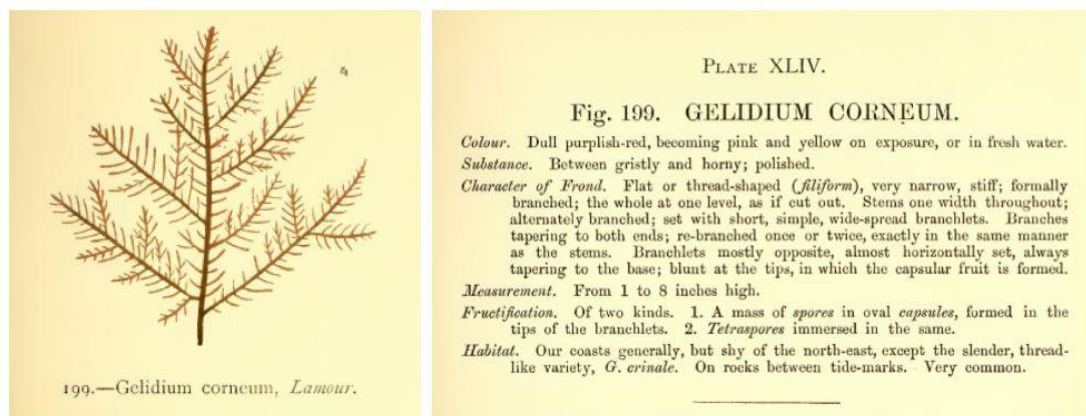


Figura 10- Desenho e descrição da espécie *Gelidium corneum* no livro *British Seaweeds* de 1872 [49].

Gelidium Corneum é uma alga vermelha com um talo cartilaginoso que pode ser encontrada a uma profundidade de um a três metros, pois fica retida às pedras por um sistema chamado rizoide. Para além, apresenta ramos que podem variar entre vinte a trinta e cinco centímetros e tem como característica a rigidez e a coloração vermelha [51]. Em Portugal, essa alga pode ser vista de forma populosa na zona sublitoral do centro do país e no litoral da zona costeira que compreende Lisboa e Algarve [50].

Como visto anteriormente, as algas *Gelidium corneum* sofrem um processo de extração (geralmente com água quente) para obtenção do seu material mucilaginoso, o ágar, sendo que o método também produz resíduos de fibras ainda em estado sólido [47]. A mucilagem extraída é utilizada em fármacos e comida processada, entre outros [48]. Em adição, o ágar tem uma formação gelatinosa e é resistente ao ataque de microrganismos, características que justificam o amplo uso dessa substância pela biotecnologia. Comercialmente, em torno de 50 milhões de dólares são oriundos da produção de ágar. [38]

Quanto aos resíduos fibrosos, o processamento como reforço de biopolímeros pode ser mais uma forma de aproveitamento da alga *Gelidium corneum*. De acordo com Lee et al. [7], esses compósitos são comercialmente aproveitados pela indústria automobilísticas e podem ser mais leves que os compósitos com reforço de fibra de vidro. Além disso, os autores alegam que o material é uma alternativa mais ambientalmente amigável.

Ainda que seja complexo medir o impacto ambiental dos resíduos fibrosos da alga *Gelidium corneum*, Palfery et al. [49], baseados na norma ASTM D5210-92, analisaram a biodegradabilidade do material. Em condições anaeróbicas, a biodegradação da alga *Gelidium corneum* é próxima a mesma experimentada pela celulose em pó.

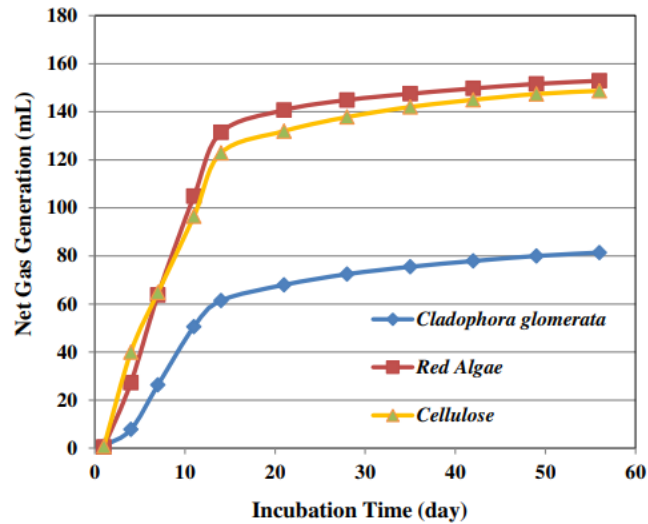


Figura 11- Curvas referentes a biodegradação da alga *Gelidium Corneum* em ambiente anaeróbico [52].

A figura 11 ilustra o alto potencial de biodegradabilidade da espécie *Gelidium Corneum* em comparação com a celulose e outro gênero de algas. Essa característica é vantajosa porque se a extração de ágar de algas *Gelidium* gera milhões de dólares, pode-se deduzir que o processo também gera uma imensa quantidade de resíduos fibrosos que serão aproveitados pela indústria ou descartados no meio ambiente.

2.5. Processo de obtenção da fibra de alga

O processo de obtenção da fibra está dividido em quatro etapas distintas: limpeza, extração, clareamento e secagem. Como objetivo final, visa-se preservar ao máximo a fibra celulósica da alga vermelha *Gelidium Corneum*, coletada em São Martinho do Porto, Portugal.

Baseado em diversas fontes bibliográficas, elegeram-se os estudos que abordam o uso de algas vermelhas do gênero *Gracilaria* e *Gelidium* como reforço compósito, reforço para papel ou envoltas no processo de extração de ágar.

Foram selecionados sete métodos que abordavam parâmetros como temperatura, duração do tempo de fervura e secagem e, em especial, reagentes de clareamento da fibra. A partir desses estudos, juntamente com outros, estruturou-se o processo de obtenção da fibra de acordo com a figura 12.



Figura 12- Processo de obtenção da fibra em resumo.

Antes de desvendar os pontos em comum entre os métodos eleitos e os parâmetros que regem cada um, salienta-se que os estudos que usam o gênero *Gracilaria* tem uma etapa diferente dos métodos aplicados nas algas *Gelidium*, pois as etapas podem ser adaptadas dependendo do tipo de algas vermelhas utilizadas.

Ferreira explica que [50] que a extração pode acontecer em diversas condições que estão sujeitas a tipologia de alga a ser tratada e o propósito. O gênero *Gracilaria* pode ser

submetido à um tratamento alcalino para remoção de sulfatos, enquanto o mesmo método não é necessário para o gênero *Gelidium*.

Dentre os métodos elegidos que valem-se do gênero *Gracilaria*, Pei et al. apresenta o tratamento alcalino que foi utilizado no estudo [51]: 10 g de alga secas ao natural foram tratadas com 4 % de NaOH (hidróxido de sódio) a 85.0 ± 2.0 °C durante 2 h. Em contrapartida, o estudo elaborado por Machmud [52] não utiliza qualquer reagente, o pré-tratamento consistiu em lavar as algas e mergulhá-las em água por 24 horas.

Pei et al. [51] argumentam que os papéis feitos com resíduos do extrato de agar e fibra de madeira apresentaram superfícies mais suaves e foram caracterizados com baixa permeabilidade (permeabilidade de ar, água e gordura) em relação aos papéis produzidos apenas com fibras de madeira. O estudo concluiu que os resíduos podem ser utilizados para o fabrico de papel, como fonte de fibra, como *filler* funcional, entre outros, pois apresentam também características antimicrobianas.

Machmud [52] resume que as folhas de papel com fibras de *Gracilaria sp* apresentam melhores propriedades que o papel reciclado e o papel de escritório. Mais especificamente quanto à tração, alongação à tração, resistência máxima e energia absorvida.

Ainda que o gênero *Gracilaria* não seja o objeto de estudo, por ser um tipo de alga vermelha enquadra-se como referência para que sejam estabelecidos os parâmetros de cada etapa que compõem a extração da fibra de alga, a exceção da etapa de tratamento alcalino, sugerida apenas para esse gênero de alga.

Concentrando o foco no gênero *Gelidium Corneum*, tem-se o método elaborado por Lee et al. [6], que foi base para outros estudos e patentes sobre a aplicação de fibras de algas em compósitos. A investigação é estruturada em três etapas, extração, clareamento e secagem, nessa ordem.

Em síntese, a primeira etapa consiste em separar o conteúdo gelatinoso das algas aproveitando os resíduos sólidos constituídos por celulose. Para tanto, os autores [6] fervem as algas em água e depois filtram. A segunda fase consiste no clareamento do resíduo fruto da filtração que é emergido em dióxido de cloro (ClO_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Como fase final, o resíduo de algas é lavado em água e secado em forno.

Outros processos são apresentados em pesquisas semelhantes em que a ordem das etapas se alteram e também fatores como reagentes, quantidades e temperatura. Para Chen et al. [53] a combinação entre tratamento alcalino, clareamento oxidativo e hidrólise ácida é o processo de purificação em múltiplas fases mais comum e eficiente.

A tabela 2, abaixo, sintetiza os métodos que serviram de base para o desenvolvimento do sistema de extração mais adequado às algas *Gelidium Corneum* e, em maioria, comprovam o que Chen et al. defende. Quanto ao tratamento alcalino, o hidróxido de sódio (NaOH) é citado [51], [50] como reagente ideal para o gênero *Gracilaria*, uma vez que esse gênero não será explorado na pesquisa, descarta-se sua utilização.

Tabela 2- Métodos de extração de fibras de algas vermelhas [6], [44], [51]–[55].

Referência	Material	Extração Etapa 1
Red algae fibre/poly (butylene succinate) biocomposites. [6]	Red algae <i>Gelidium elegance</i> . Size: 6–11 cm and 0.7–1.6 mm.	1- Fervura em água por uma hora; 2- Branqueamento com dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio; 3- Limpeza com água; 4- Secagem em estufa por 24 hrs à 105°C.
Alternative Fiber Sources from <i>Gracilaria Sp</i> and <i>Eucheuma Cottonii</i> for Papermaking [52]	Red algae <i>Gracilaria sp</i> and <i>Eucheuma cottonii</i> .	1- Redução das algas para 2 cm de comprimento (corte); 2- Imersão em água por 24hrs; 3- Fervura a 120°C e à 80°C por uma hora; 4- Filtração do material sólido em duas etapas.
Using agar extraction waste of <i>Gracilaria lemaneiformis</i> in the papermaking industry. [51]	Red algae <i>Gracilaria lemaneiformis</i>	1- Limpeza em água corrente; 2- Remoção do ágar em banho de hidróxido de sódio por 2 hrs; 3- Limpeza em água, seguido por fervura em água destilada (2 hrs à 100°C); 4- Filtragem por pressão e lavagem.
Simultaneous production of bio-ethanol and bleached pulp from red algae. [54]	Red algae <i>Gelidium corneum</i>	1- Lavagem em água; 2- Extração com tiosulfato de sódio á 140°C por 3 hrs; 3- Filtragem em tela de malha; 4- Branqueamento com dióxido de cloro ativo por uma hora à 80°C, 5- Imersão em peróxido de hidrogênio por uma hora à 80°C;
Utilization of algae blooms as a source of natural fibers for biocomposite materials: Study of morphology and mechanical performance of Lyngbya fibers. [44]	Blue-green algae <i>Lyngbya</i>	1- Fervura à 90°C por uma hora e imersão em dióxido de cloro por 2 hrs; 2- Imersão em diversos reagentes (hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio) durante uma hora por cada reagente, temperatura com variação de 70°C à 90°C. 3- Secagem em estufa por 24 hrs à 86°C.

Injection-manufactured biocomposites from extruded soy protein with algae waste as a filler. [55] [56]	Red algae <i>Gelidium sesquipedale</i>	1- Lavagem com água corrente; 2- Remoção do ágar com água destilada; 3- Secagem seguida por imersão em água fervente por 4 hrs.
Production of new cellulose nanomaterial from red algae marinebiomass <i>Gelidium elegans</i> [53]	Red algae <i>Gelidium elegans</i> Kützinger	1- Lavagem com água destilada; 2- Secagem em estufa à 50°C; 3- Moição e desparafinagem da alga com toluene/etanol por 7 hrs; 4- Tratamento alcalino com hidróxido de sódio à 80°C por 2hrs; 5- Branqueamento com peróxido de hidrogênio á 80°C por 1,5 hrs.

Os tratamentos químicos são a opção mais segura quando o objetivo é obter fibras sem pigmentos de cor e com baixa quantidade de resíduos, mas é preciso analisar o impacto ambiental que esses tratamentos podem gerar. De acordo com os métodos [53], [55] e [44], a água destilada atua na limpeza de impurezas e extração do ágar (componente gelatinoso que recobre a fibra), produzindo um resíduo fibroso de algas que se torna ainda mais puro quando submetido a cozimento em água ou água destilada.

Em uma perspectiva ambiental e econômica, as fibras de algas, para se tornarem uma alternativa em relação às fibras de plantas, precisam ser obtidas através de um processo de baixo impacto em relação aos poluentes e de baixo custo de produção.

Logo, esse foi o principal critério para a substituição da etapa de clareamento da fibra proposta pelas referências [6], [44], [54]. Tais estudos propõem o uso do dióxido de cloro (ClO₂), reagente muito explorado no clareamento da polpa de celulose. Apontado como produtor de resíduos poluentes, a indústria papeleira passou a enfrentar desafios ambientais devido ao uso do dióxido de cloro. Segundo Moraes e Alfenas [57], o ClO₂ implica reações complexas, geração de resíduos que precisam ser tratados e cuidado durante a condução do método. Estes problemas tornam o ClO₂ um produto dispendioso.

Uma vez que o ClO₂ precisa ser substituído, abordagens com reagentes não tóxicos são exploradas para clareamento das fibras [58]: elemental chlorine free (ECF) e total chlorine free (TCF) são métodos de clareamento que não apenas controlam a liberação de substâncias tóxicas e elementos não processados (potássio e cloridos), mas também exploram a possibilidade de reutilizar o efluente de clareamento.

A partir do estudo desenvolvido com fibras da planta *kydia calycina* por Fatma e Jahan [59], a técnica de clareamento com perborato de sódio (NaBO_3) e TAED (tetracetililenodiamina) surgiu como uma opção de abordagem TCF, ou seja, livre do uso de cloro e derivados. Ao resumir os resultados obtidos, os autores [59] afirmam que a fibra foi pouco prejudicada durante o branqueamento perborato de sódio e TAED. Esse sistema não implica grande poluição e nem gasto de energia exacerbado, uma vez que ocorre à baixa temperatura.

No presente estudo, a combinação de perborato de sódio e TAED substituirá o dióxido de cloro no processo de clareamento das fibras de algas. Por fim, a última etapa para obtenção da fibra será a secagem em estufa, como ilustrado na figura 13.

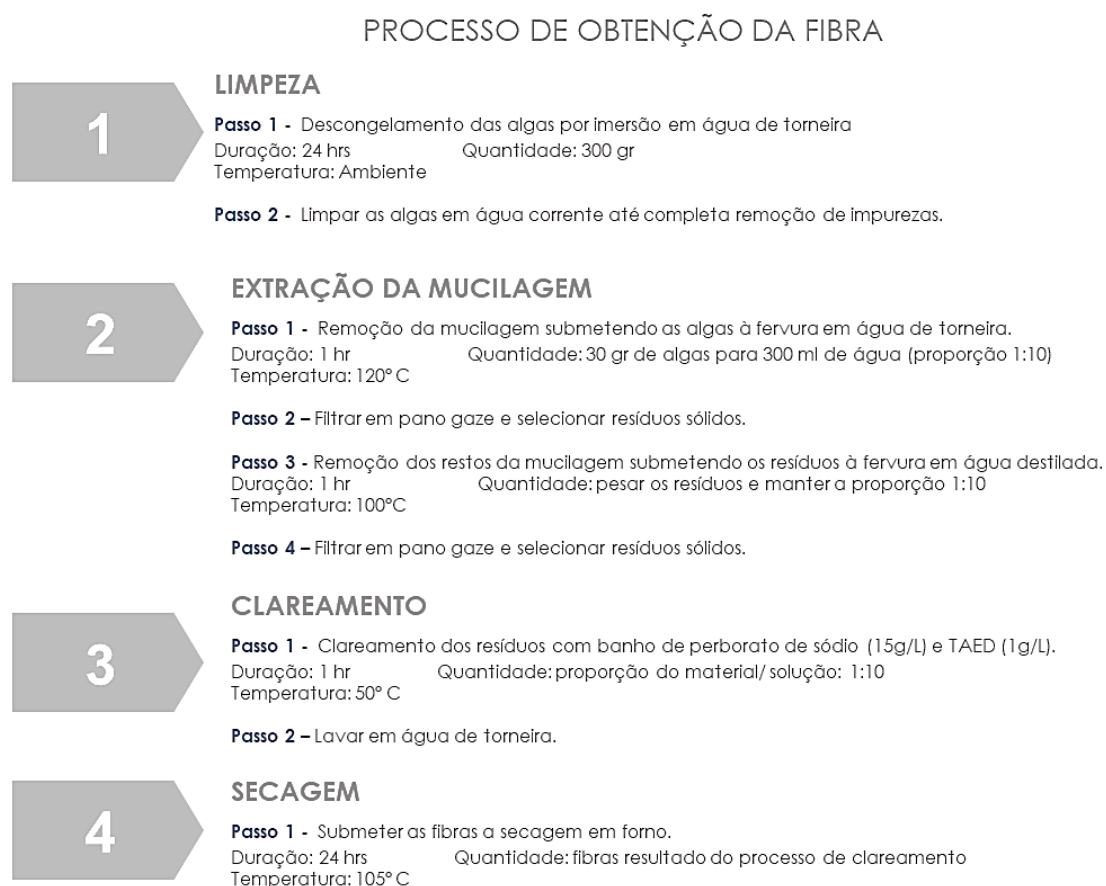


Figura 13- Processo detalhado de obtenção da fibra elaborado pela autora.

Uma vez definida as etapas do processo de obtenção da fibra, faz-se necessário pormenorizar as condições em que cada fase irá ocorrer. As etapas extração e clareamento demandam precisão em relação à quantidade, temperatura e duração de exposição.

2.5.1. Limpeza

A água de torneira e a água destilada são os recursos iniciais para a lavagem das algas com a intenção de remover os resíduos e contaminações. Essa primeira etapa é a etapa mais simples de todas, Yoon et al. explica que [54], antes da extração, as algas foram lavadas com água para remover materiais externos como sal, areia, restos de conchas e lama. Como as algas foram armazenadas congeladas, é necessário antes da lavagem proceder o descongelamento em temperatura ambiente, imergindo-as em água por um período de 24 horas, como experimentado por Machmud [52].

Existem métodos [54] que iniciam o processo de obtenção da fibra ou extração do ágar a partir de algas em estado seco. Algas secas são comercialmente mais acessíveis e de fácil armazenamento, mas para a obtenção da fibra pode ser prejudicial secá-las devido a celulose.

De acordo com Mihranyan [60], a secagem das fibras deteriora esse material uma vez que impede que a fibra volte ao seu estado inicial, portanto as fibras que passaram por secagem tem performance inferior. O autor denomina esse processo de destilação da celulose. Por secagem, as fibras de celulose aglomeram-se para formar partículas compactas de baixa área superficial, que não podem ser redispersas para o seu estado original. Esta característica é comum em quase todos os tipos de celulose nativa, seja ela de plantas mais altas ou bactérias.

Visto que o objetivo do processo é selecionar as fibras de celulose das algas *Gelidium Corneum* preservando ao máximo sua estrutura original, a secagem foi transferida para a fase final do processo. Então, o processo de limpeza inicia-se com o descongelamento, seguido por lavagem em água de torneira.

2.5.2. Extração

Extração é denominada como [61] o processo de remover uma substância em resíduo ou agente em atividade de um composto em estado sólido ou líquido. Essa remoção acontece com o uso de um solvente, que pode ser misturável com o sólido ou o líquido (composto).

Usualmente, quando extração em algas vermelhas é abordada, o ágar é a substância alvo da extração por ser um componente gelatinoso muito comercializado pela indústria alimentícia e cosmética. Outro fator que contribui para a extração de ágar é a facilidade de

separar os materiais que o compõem (agarose e carragenina), pois [6] nas células de algas vermelhas há grande quantidade de materiais de mucilagem, como agarose e carragenina, que pode ser facilmente extraído por água quente e tratamento químico fraco e ambientalmente amigável.

A combinação ideal entre água e temperatura garante que os resíduos celulósicos sejam conservados após a extração do material mucilaginoso. Mais que isso, pode reduzir a quantidade de reagentes utilizados na fase seguinte, o clareamento. Como aponta Yoon et al. [54], em pesquisa sobre polpa de fibras de algas, para produzir uma polpa de alta qualidade de forma mais eficaz, é necessário remover eficazmente os compostos orgânicos (principalmente galactan) das algas durante o processo de extração, de modo que o uso excessivo de produtos químicos de branqueamento para o tratamento de remanescentes sólidos possa ser evitado. Ou seja, os resíduos remanescentes do processo de extração precisam ser livres de substâncias como agarose, carragenina e galactan. Mas é preciso também preservar a celulose que compõe os resíduos.

Tendo como base os métodos que utilizaram somente água ou água destilada no processo de extração, ficou estabelecido que as algas, uma vez limpas, serão submetidas ao processo de fervura (120°C) em água, durante uma hora e logo em seguida filtradas, como experimentado por [6], [44], [55]. Depois deverão ser novamente fervidas, mas em água destilada. Os resíduos serão pesados com o objetivo de manter a proporção 1:10, seguindo o exemplo dos estudos [52] e [59]. De acordo com Pei et al. [51], quando fervidos em água destilada, mantém-se a temperatura a 100°C.

A quantidade de algas, 30 gramas, garantirá a eficiência do processo em dissolver as substâncias que impedem a seleção da fibra. Apesar de ser mais rápido ferver quantidades bem maiores de alga, Ferreira, ao desenvolver um processo de extração de ágar, apontou que [50] não era benéfico aplicar o processo de extração em uma alta percentagem do material. O autor obteve um melhor processo de extração quando reduziu a quantidade de algas para um peso de 25 a 50g.

Para finalizar o processo de extração, as algas deverão ser filtradas e submetidas ao processo de clareamento.

2.5.3. Clareamento e Secagem

O clareamento é a etapa que mais levantou questionamento quanto ao impacto ambiental que geraria o método proposto para obtenção da fibra. Essa etapa visa retirar a

máxima quantidade de pigmento das algas com o objetivo de aumentar a aderência da fibra à resina. Visto que o uso de dióxido de cloro (ClO₂), apesar de ter sido adotado pela maioria das referências aqui citadas, foi considerado inapropriado, o processo de clareamento com perborato de sódio e TAED surgiu como uma alternativa, ainda que seja baseado na aplicação em fibras de plantas e não fibras de algas.

Na descrição do processo, Fatma e Jahan [59] enfatizam que dentre os testes realizados a abordagem com constantes de maior sucesso decorreu da seguinte forma: no método III, a solução foi preparada por combinação de agente de branqueamento de perborato de sódio (15 g / l) e ativador de branqueamento TAED (tetra acetil etileno diamina). Adicionou-se TAED (1 g / l) ao banho de branqueamento à uma temperatura e alcalinidade mais baixas. A temperatura do banho foi mantida a 50 ° C durante 60 minutos. Um grama de fibras esfregadas foi branqueado através de solução preparada e lavadas sob água da torneira 10.

Em resumo, essas foram as condições ideais para o clareamento das fibras da planta *Kydia Calycina* e que serão aplicadas também no processo de clareamento das fibras de algas *Gelidium Corneum*, uma vez que não foram encontradas bibliografias semelhantes aplicadas às algas. Fortificando essa escolha, os autores [59] ainda afirmam que as fibras submetidas a esses método foram otimizadas quanto à tenacidade, alongamento, finura e índice de brancura.

Logo, o processo de clareamento dos resíduos oriundos da etapa de extração foi definido segundo essas diretrizes. Primeiramente, a proporção fibra/ solução branqueadora deve ser 1:10. A solução branqueadora deverá ser 1g/l de TAED para cada 15g/ l de perborato de sódio. Só será possível estabelecer as quantidades exatas quando o peso dos resíduos de algas for determinado. Também serão seguidos os parâmetros de temperatura (50°C) e duração do processo (60 minutos).

Por fim, as fibras serão lavadas e o método de secagem será submete-las a temperatura de 105°C em forno durante 24 horas, como apontado por Lee et al. [6].

2.6. Técnicas de Fabrico de Compósitos

O fabrico de um material compósito oferece opções ainda mais abrangentes que os materiais monolíticos, como por exemplo a geometria final a ser desenvolvida. Mas essa variedade de técnicas de fabrico também representa um desafio.

O processamento de um compósito precisa ser definido a partir de algumas características como o comportamento da matriz (termoendurecível ou termoplástica) e a origem e o tamanho da fibra de reforço. Para além, existem outros factos a serem considerados: custos de produção, a dimensão do produto a qual o compósito dará origem e o nível de automação.

Em decorrência dessas variantes, os processos de fabrico que formam os compósitos têm parâmetros específicos que devem ser considerados, mas são divididos, usualmente, de acordo com o perfil da matriz utilizada, mas existem outras classificações.

Moura et al. [62] divide as formas de fabrico de compósitos de acordo com o tipo de molde utilizado: molde aberto e molde fechado (figura 14). O autor defende que o processamento do compósito em molde fechado concede melhor acabamento final, mas o fabrico com molde aberto é a opção mais apropriada para desenvolver produtos de dimensão grandes e complexas.

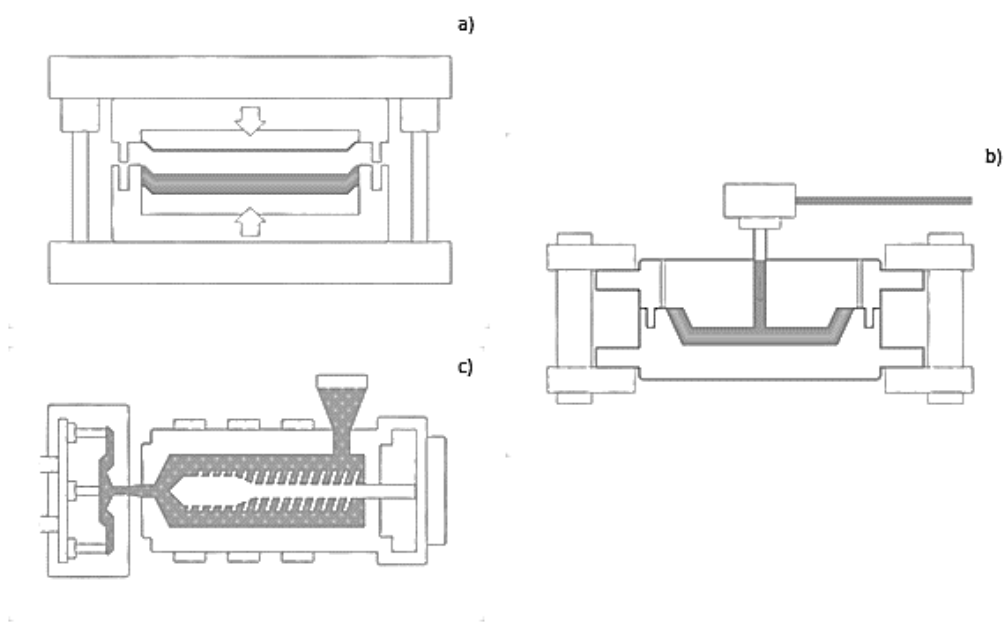


Figura 14- Técnicas de fabrico em molde fechado a) Compressão, b) Transferência e c) Injeção. [64]

Como foco foram selecionados os mais usuais métodos de fabricação para compósitos termoendurecíveis, a considerar as técnicas aplicadas por contacto, pressão, temperatura e vácuo.

2.6.1. Processamento de compósitos por moldação por contacto

A moldação por contacto para o fabrico de componentes ainda tem grande importância em certas indústrias, como automobilística e naval [62]. A moldação por contacto sobre a superfície de um molde é o método mais económico e mais comum, sobretudo para compósitos de fibra de vidro. O processo pode ou não ser automatizado e existem uma distinção entre dois métodos, a deposição manual e a moldação por projeção.

A deposição manual (figura 15-a) e a moldação por projeção (figura 15-b) são os processos que ainda dependem largamente da capacidade da mão-de-obra [63]. A técnica de deposição manual, resumidamente, consiste em fabricar o compósito por empilhamento de camadas de reforço que são impregnadas com resina e um rolo é pressionado sob cada camada para soltar o ar aprisionado.

A moldação por projeção difere porque requer o manuseio de uma pistola em spray, através da qual uma solução de fibras picadas e resina é depositada sobre o molde. A solução é continuamente alimentada por fibras em rolo que são cortadas quando atingem a cabeça da pistola. A cada camada, assim como na deposição manual, um rolo é a ferramenta usada na liberação do ar aprisionado. As duas técnicas também têm em comum o processo de cura, desmoldagem e pós-cura. Após o laminado atingir a espessura desejada e respeitado o tempo de cura, o compósito é removido do molde e a pós-cura é conduzida, em geral, a temperatura ambiente [63][62][64].

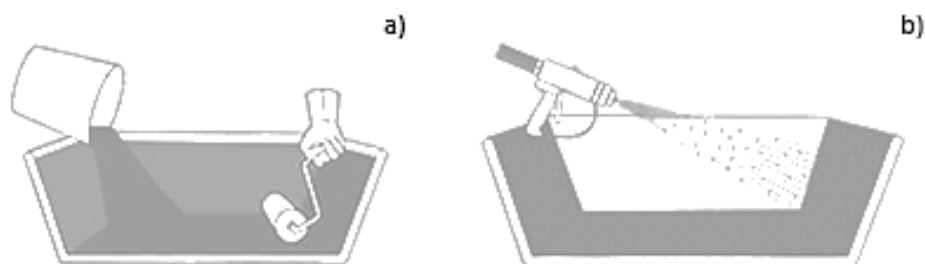


Figura 15- Técnicas de fabrico de moldação por contacto a) Deposição Manual, b) Moldação por Projeção [65]

2.6.2. Processamento de compósitos por moldação por pressão

A pressão é uma variante que tem auxiliado diversos processos de moldação de compósitos termoendurecíveis, às vezes aliada a outros métodos como temperatura e vácuo.

Um compósito pode ser moldado por pressão de diversas formas, a moldação por compressão envolve fechar esse compósito na cavidade entre as duas metades de um molde enquanto as moldações por transferência e por injeção implicam inserir o material por um canal em um molde já fechado até que a solidificação seja atingida [8].

2.6.2.1. Moldação por compressão

Basicamente, a moldação por compressão pode ser compreendida como uma técnica que envolve duas partes de um molde, onde o material é depositado na parte inferior e depois pressionado pela parte superior e/ou aquecido por um sistema, o ar aprisionado e o fluxo de material excedente fluem pela linha de divisão das partes do molde e a cura acontece [31].

De acordo com Moura [62], a moldação por compressão implica ou não o uso de temperatura, ou seja, o molde pode ser pré-aquecido caso seja necessário (figura 16). Este autor defende que a compressão a frio é mais adequada a compósitos a base de resina epóxi ou poliéster pois essa técnica utiliza moldes mais economicamente acessíveis. Nesse processo destaca-se a polimerização da resina que torna-se a fonte de aquecimento do material [63].

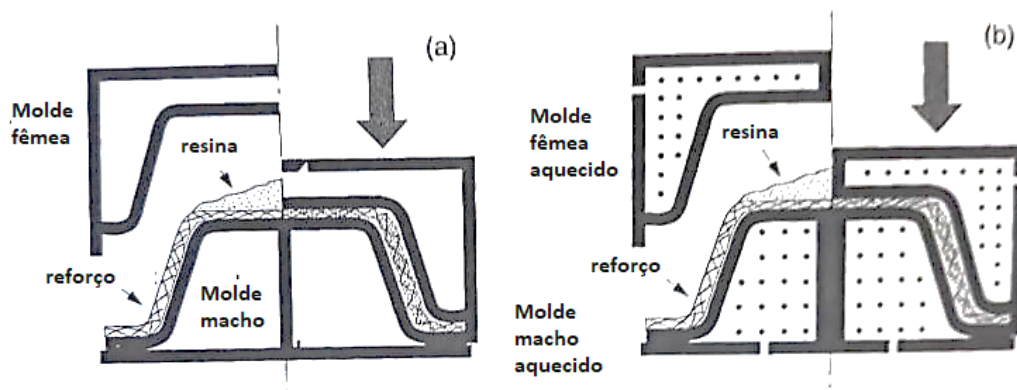


Figura 16- Esquema de moldação por compressão a frio (a) e moldação por compressão a quente (b). Adaptado de [63].

A moldação por compressão a quente é usualmente utilizada para compósitos SMC (sheet moulding composite), BMC (bulk moulding composite), entre outros. São compósitos direcionados para indústria automobilística, civil e de equipamentos industriais [62], [66]. Geralmente a moldação para compósitos SMC e BMC tem um custo alto (equipamento e molde), mas concede um melhor acabamento às peças [64].

Essa moldação é dividida em três estágios, semelhantes para os compósitos SMC e BMC. Inicialmente o composto é inserido dentro do molde pré-aquecido (até 140°C), comprimido até fluir por toda a cavidade. Após o ar aprisionado ser expulso, acontece o processo de cura (variante conforme os parâmetros de pressão e temperatura) e desmoldagem [62].

2.6.2.2. Moldação por transferência

Em concordância com a evolução das técnicas, a moldação por transferência de resina, geralmente, tem um nível maior de automação que a compressão, uma vez que utiliza um mecanismo para depositar o material dentro do molde [67]. A técnica de transferência é direcionada para moldação em grande quantidade de materiais termoendurecíveis. Esse procedimento é diferente da compressão porque a resina é depositada em um canal independente no molde pré-aquecido, e depois pressionado por um pistão por dentro das metades, após estarem fechadas e sob pressão.

A moldação por transferência de resina, RTM, é ainda mais específica como mostra a figura 17. A resina é impregnada ao reforço seco, que está dentro do molde fechado, quando é empurrada pelo ar pressurizado e flui por um canal até a cavidade do molde [64]. Após o excesso de resina ser expelido, inicia-se o processo de cura seguido pela desmoldagem. Devido a necessidade de pouca pressão para realizar o processo, RTM é ideal para fabricação de peças grandes [68].

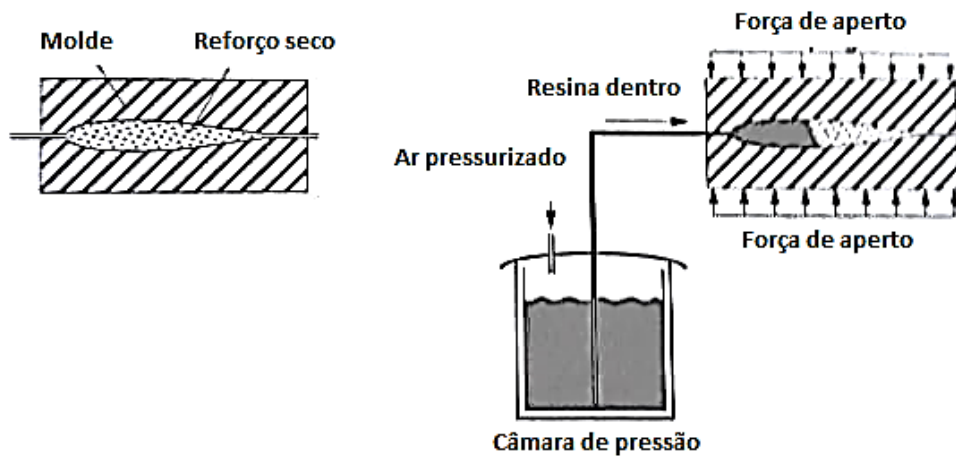


Figura 17 - Esquema em detalhe da técnica de moldação de resina por transferência. Adaptado de [64]

2.6.2.3. Moldação por injeção

A moldação por injeção é indicada para produção em larga escala porque, entre outros fatores, o processo acontece em tempo reduzido (30 a 60 segundos), quando comparado às demais técnicas de moldação [31]. Além de pressão, o método também utiliza temperatura e, geralmente, é mais complexo e automatizado que a moldação por compressão e por transferência.

A técnica de fabrico de moldação por injeção é, sucintamente, o processo de derreter o material, dentro de uma câmara de aquecimento, para a seguir, por meio de pressão, injetá-lo na cavidade do molde de metal, como ilustrado na figura 18 [69].

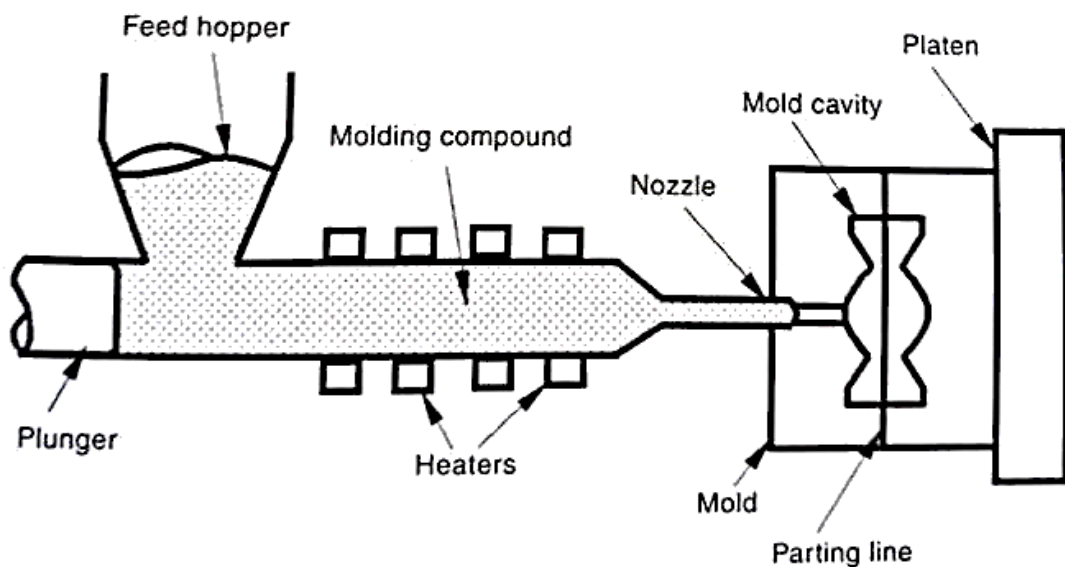


Figura 18- Esquema simplificado do processo de moldação por injeção. [31]

Ao comparar essa técnica aplicada a termoendurecíveis e termoplásticos, pode-se afirmar que a diferença está concentrada no processo de solidificação. Os compósitos termoplásticos passam por resfriamento enquanto os termoendurecíveis se solidificam por meio da reação de cura, auxiliada pela elevação da temperatura da cavidade do molde. Após a etapa de solidificação, o molde é automaticamente aberto e a peça é ejetada. Moldação por injeção permite que o material a ser injetado possa ter na sua composição colorantes, catalisadores e auxiliares de processamento [68].

2.6.3. Moldação em autoclave

O vácuo é um recurso largamente aplicado aos processos de moldação de compósitos termoendurecíveis. As técnicas de moldação manual, compressão e injeção podem ser assistidas pelo vácuo para garantir a qualidade de etapas como impregnação da resina na fibra.

Mas o vácuo pode ser o principal fator para garantir a excelência da moldação, como na técnica de moldação por saco de vácuo, na qual o material laminado é coberto por uma manta e uma bomba de vácuo garante o processo de impregnação e a saída do fluxo excedente da resina. Vácuo, temperatura e pressão são meios que podem ser utilizados isoladamente nas técnicas de fabrico, mas conjuntamente também têm validade, como no processo de moldação em autoclave. Assim como a moldação por saco de vácuo, essa técnica é considerada uma variante dos métodos que envolvem moldação por saco [66].

Geralmente aplicada a laminados, a moldação em autoclave envolve o uso de vácuo, pressão e temperatura, simultaneamente, como ilustrado na figura 19.

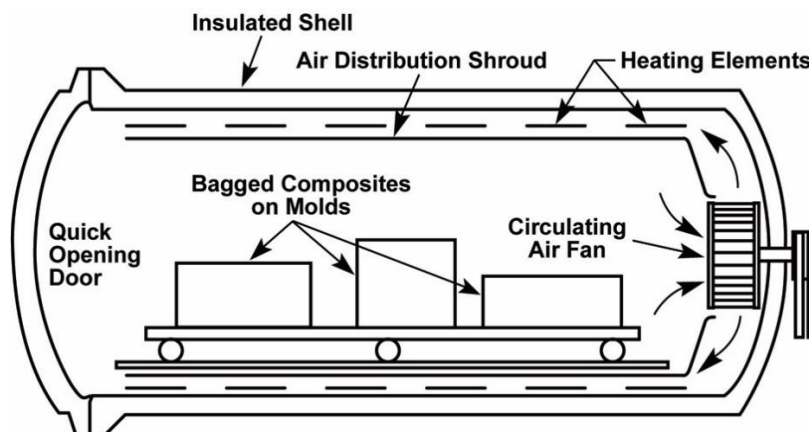


Figura 19- Esquema ilustrativo da técnica de moldação em autoclave. [70]

O processo de moldação começa com o empilhamento do pré-impregnado em cima do molde (um tecido absorvente é usado na base) até que seja atingida a espessura desejada e em sequência coberto por um tecido higienizador. Após o laminado ser coberto pelo saco de vácuo, o material é introduzido na autoclave e dá-se início ao ciclo que envolve temperatura e pressão [62].

3. Algas, Indústria e Sustentabilidade

Neste capítulo expõe-se a interligação entre a exploração de algas, a nível industrial e doméstico e as características de sustentabilidade. Destacam-se os avanços tecnológicos que permitiram esta evolução.

3.1. Introdução

Medicamentos, cosméticos, combustíveis, alimentos e materiais são exemplos de produtos que podem ter como matéria-prima as algas. Não há novidade em relacionar indústria e recursos naturais, mas as algas vêm impulsionando um avanço tecnológico nesse setor, principalmente como alternativa sustentável.

As macroalgas, inicialmente exploradas como fonte de sobrevivência dos povos asiáticos, acarretaram o desenvolvimento da aquacultura para suprir a demanda oriunda do seu consumo [71]. A indústria de medicamentos viu no potencial das microalgas uma fonte produtiva, a bioengenharia passou a utilizar esses organismos na produção de biomassa, fonte para biocombustíveis e para alimentação.

3.2. Aplicações

3.2.1. Bioengenharia

Uma característica valiosa das algas é a capacidade de absorver CO₂ (dióxido de carbono) presente na atmosfera e transformar em lipídios, proteínas e carboidratos. Tais organismos podem ter grande relevância para geração de biocombustíveis, limpeza e filtragem das águas, além do seu poder de conversão de carbono [72]. Esse poder de conversão vem sendo utilizado em projetos inovadores, como a parceria portuguesa entre Algae for future e Secil.

A Algae for future é uma empresa de Portugal, sediada em Pataias, região centro. De acordo com a página de web da empresa, a Algae for future dedica-se à bioengenharia para produção industrial de microalgas, mais especificamente desenvolve projetos em escala protótipo para posterior uso em escala comercial [73].

Nesse cenário surgiu o projeto com a Secil, empresa cimenteira também sediada em Pataias. A indústria do cimento tem que lidar com a emissão de carbono, resultado da reação química do clínquer, elemento base do cimento, e do uso de temperatura durante o processo. Estima-se que as emissões antropogênicas de carbono da indústria de cimento correspondem a 5% do total, a nível global [74]. Esse fato impulsionou a aplicação de novas tecnologias para reverter esse panorama, a exemplo o projeto entre as duas empresas.

Em resumo, a Alga for future desenvolveu uma instalação protótipo, automatizada, para mitigação do carbono gerado pela fábrica de cimento (figura 20).



Figura 20- Instalação de produção industrial de microalgas em fábrica de cimento Secil [73].

O triunfo da instalação construída pela Algae for future é que foi projetada e adaptada conforme os recursos disponíveis na fábrica de cimento. Ainda mais essencial, o sistema de funcionamento foi desenvolvido para a empresa fabricante de cimento, com base nas análises do gás emitido, na disponibilidade de água no local e na tipologia de microalga mais adequada.

Através de fotobiorreatores tubulares e planos, o CO₂ produzido pela unidade de cimento atua como nutriente para as microalgas, um sistema que diminui a “pegada ambiental” da Secil [75]. Em termos tecnológicos, a implementação de fotobiorreatores e painéis verdes representa uma alternativa para produção de microalgas (figura 21). Fotobiorreatores são tanques ou sistema fechados alimentados por água, nutrientes, CO₂ e luz solar e por isso, geralmente, são construídos com tubos transparentes [76].

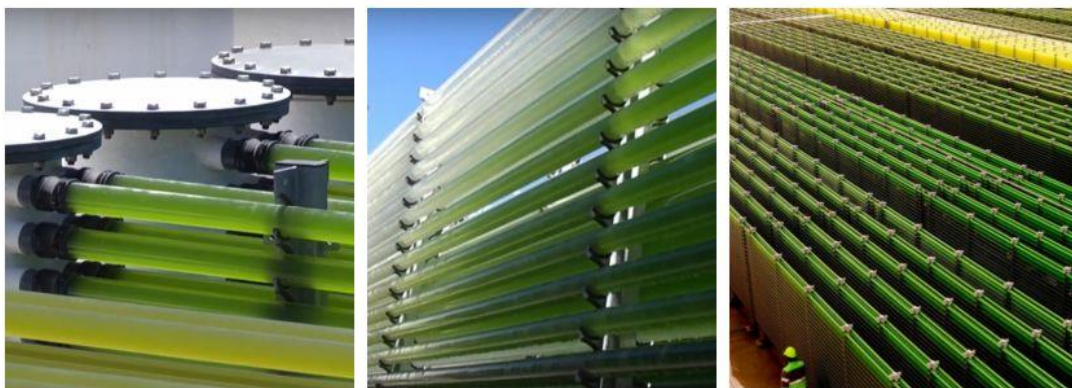


Figura 21- Fotobiorreatores que compõem a instalação na fábrica de cimento Secil, em Pataias [73].

O projeto é exemplo de bioengenharia que atua em duas frentes, pesquisa e desenvolvimento e indústria, que convergem em prol da sustentabilidade (figura 22). Os fotobiorreatores utilizados na unidade protótipo de Pataias geram quantidades enormes de biomassa de algas que podem ser comercializadas para alimentação, biodiesel e aplicações farmacêuticas.

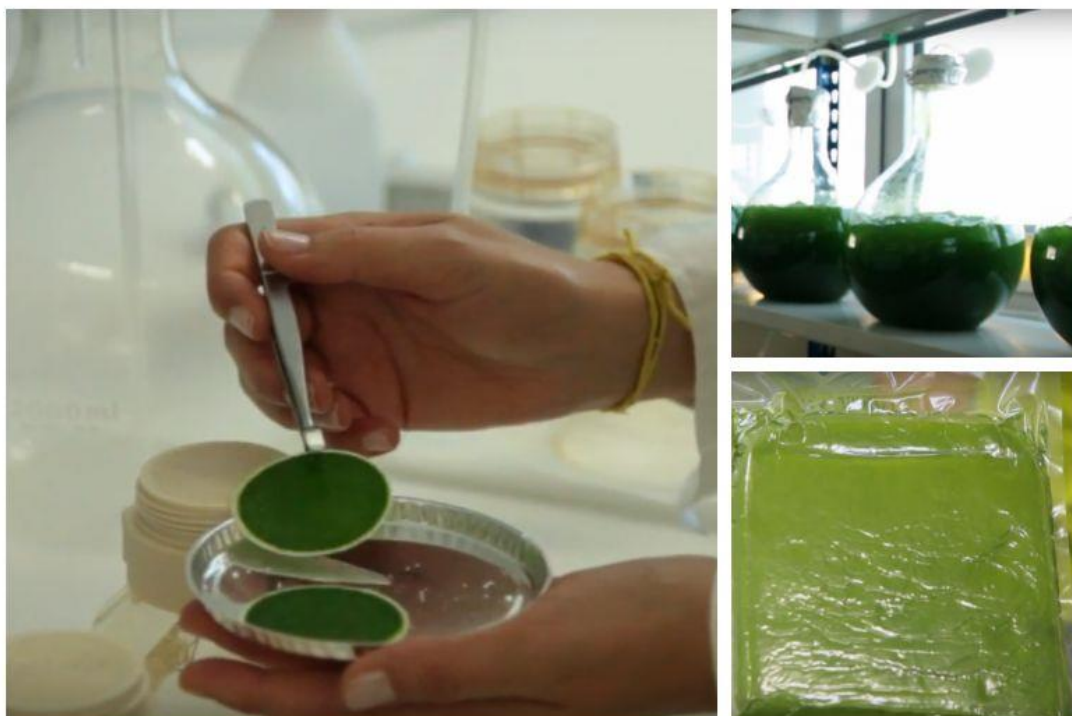


Figura 22- Pesquisa, desenvolvimento e produção de biomassa do projeto Alga for future e Secil [73].

A produção de biomassa de microalgas tem desafios palpáveis como custo e viabilidade técnica, pois necessita de uma série de condições para ser pertinente. Para além, existe um desnível quanto à exploração desses organismos para fins industriais. Enquanto a produção e o comércio de medicamentos, cosméticos e alimentos é uma realidade, os biocombustíveis de algas ainda não têm a mesma competitividade.

Uma característica das algas também explorada pela engenharia é capacidade filtradora desses organismos. Segundo o site da Onewater [77], empresa estado-unidense de engenharia ambiental, a algaewheel é uma tecnologia baseada no uso de algas para filtração de água. A companhia dedica-se a construção de unidades de tratamento de água que são uma solução ambientalmente amigável, pois utilizam mecanismos rotativos cobertos por algas para limpeza das águas (figura 23).



Figura 23- Sistema biológico de tratamento de água construído pela empresa Algaewheel adaptado de [77].

A Algaewheel é um mecanismo estruturado por rodas que têm uma superfície composta por um biofilme de algas. O funcionamento da estrutura é baseado no uso da fotossíntese executada pelas algas (figura 24). As bolhas de ar impulsionam a rotação das rodas, as algas realizam a conversão da luz solar e do dióxido de carbono em oxigênio. As bactérias armazenadas na parte interna da engrenagem alimentam-se desse oxigênio e transformam parte dos resíduos presente na água em alimento para as algas, além de produzir dióxido de carbono. Esse mecanismo gera a limpeza das águas e a produção de biomassa de algas [78].

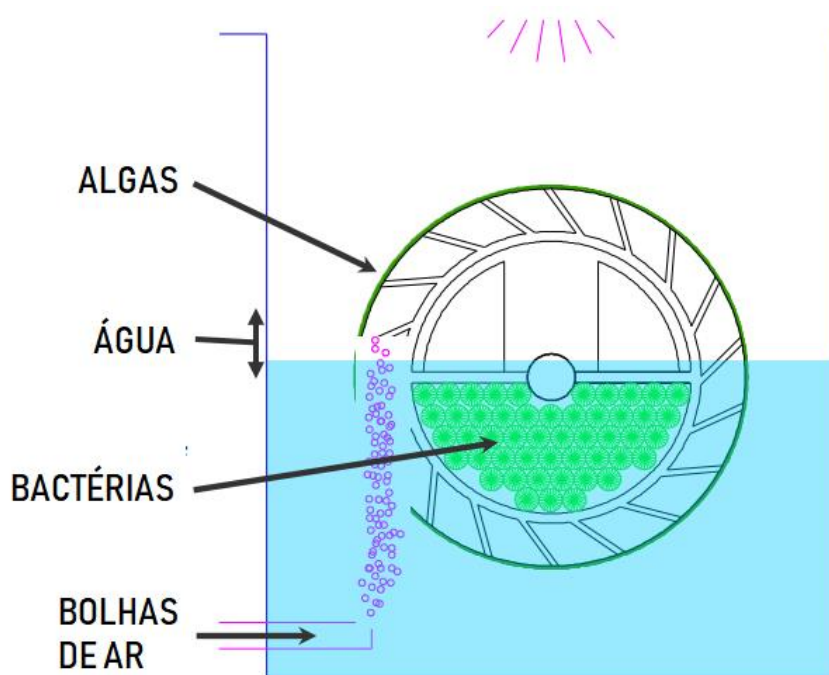


Figura 24- Esquema de funcionamento da tecnologia Algaewheel, adaptado [78].

Esse sistema simbiótico entre algas e bactérias foi implementado em diversas instalações nos Estados Unidos, sendo que uma delas, Cincinnati Nature Center, é um centro de educação ambiental que necessitava substituir o sistema de tratamento de água existente por um que fosse ambientalmente amigável e reduzisse os níveis de amônia da água tratada. Com a instalação Algaewheel, também foram decrescidos o consumo de energia e os custos de manutenção. Em comparação com um sistema de tratamento de água padrão, Algaewheel representa uma redução de cerca de 50% no consumo energético e em torno de 95% menos sólidos ao fim do tratamento [79].

3.2.2. Biomateriais

A impressão em 3D é uma tecnologia que se tornou simples e acessível em um curto espaço de tempo e com isso, os materiais que alimentam esse maquinário acompanharam essa evolução. Nessa vertente, o laboratório Algae Lab, sediado na França, elaborou um filamento composto por algas para impressão 3D. O bioplástico é resultado do processamento entre as algas (cultivadas, secas e processadas pelo laboratório) e um biopolímero [80].



Figura 25- Processamento do bioplástico de algas para impressão 3D elaborado por Algae Lab [81].

O processo de impressão 3D utilizado consiste na deposição de um filamento contínuo (material termoplástico com diâmetro de 2,83mm) sobre uma placa de vidro aquecido. O fabricante da impressora, Ultimaker, afirma que a velocidade de impressão, consoante o diâmetro da ponteira da impressora, pode variar de 8 a 24 mm³/s [82]. A figura 26 expõe o uso dessa tecnologia na impressão de objetos compostos pelo biomaterial, desenvolvidos pelo Algae Lab.

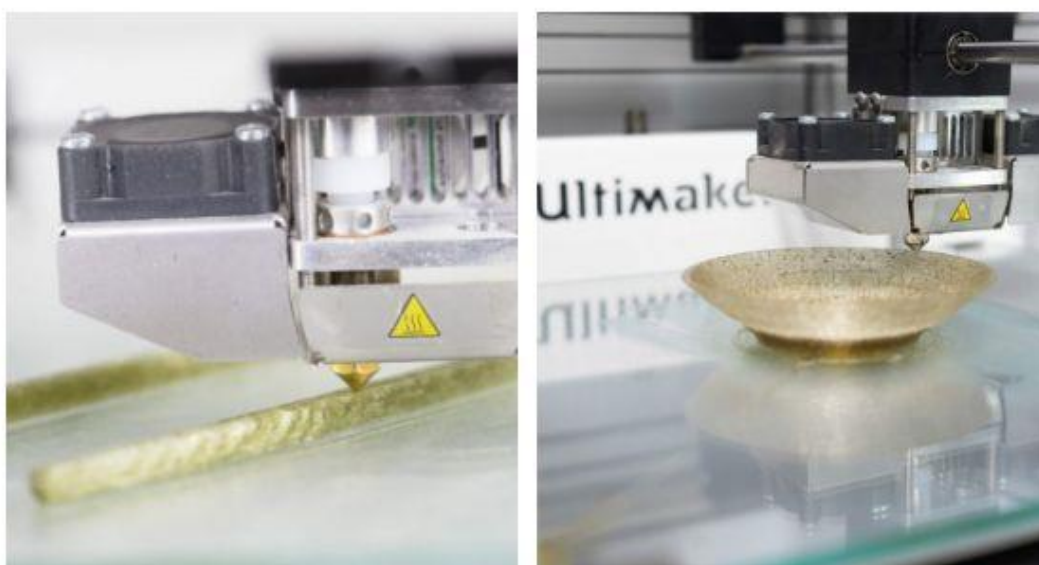


Figura 26- Impressão 3D com bioplástico de algas elaborado por Algae Lab [80].

O material, de acordo com os designers, tem como finalidade substituir os plásticos feitos a partir de combustíveis fósseis, além de fomentar a produção e comércio local, uma vez que o laboratório tem como objetivo fomentar uma rede local voltada à impressão 3D de biomateriais, ou seja, economia circular [80]. A figura 27 expõe os produtos elaborados por essa técnica e a forma como as algas também caracterizam o aspecto do material.



Figura 27- Objetos elaborados pelo laboratório AlgaeLab por impressão 3D [80].

Apesar de o material desenvolvido pelo laboratório Algae Lab ainda não ter uma abrangência comercial, já existem empresas que comercializam termoplástico de algas para impressão 3D.

A Algix, empresa norte-americana especializada em transformar algas em materiais industriais, comercializa um filamento que é a mistura entre algas e o polímero poliácido lático (PLA). O Algix 3D Alga filament é disponibilizado em diversas cores (figura 28) e também é indicado para impressão por deposição de filamento contínuo (FDM) [83].



Figura 28- Produtos imprimidos com tecnologia 3D a partir de filamento de algas da empresa Algix 3D [84].

Conforme o fabricante, a tecnologia responsável pelo processamento das algas antes de serem misturadas ao PLA é a moagem a jato, que é baseada no uso de ar quente em alta velocidade para reduzir o material a pó. A fabricação do PLA é empregada por outro processo, o de extrusão, e a resina utilizada é previamente seca. A Algix defende que esse processo gera um filamento com maior força e com diâmetro e cor mais consistente [84].

A Algix também dispõe de uma marca, Bloom foam, especializada em desenvolver uma espuma composta por bloom de algas (cyanobactérias). O bloom de algas, ou eflorescência, é o crescimento algal desordenado e pode ser resultado do aumento da poluição e da temperatura. Esse fenômeno afeta o ecossistema e por o excesso de algas precisa ser removido, o que ocasiona custos [85].

Em adição com acetato de etileno vinil, a biomassa atual como filler e concede flexibilidade à espuma desenvolvida pela Bloom foam. Em julho de 2017, esse material passou a ser comercializado como produto (figura 29) pela marca de sapatos Vivobarefoot [86].



Figura 29- Sapato Ultra 3 Bloom desenvolvido a partir de espuma de algas [87]

O sapato Ultra 3 Bloom é resultado de um longo sistema que envolve diversas etapas. Em primeiro, o processamento da biomassa de algas que envolve desidratação, secagem solar, transformação em pastilhas (método de polimerização) e mistura com outros componentes. Após essa fase, o material passa pelo processo de injeção em molde para obtenção da fibra. O produto final pode ser composto por alga em até 60%, dependendo da formulação [88]. A etapa de desenvolvimento do produto é responsabilidade da Vivobarefoot, que afirma comercializar um sapato leve e não absorvente (figura 30).



Figura 30- Desenvolvimento de produto do sapato Ultra 3 Bloom [87].

Apesar da tecnologia estar presente na maioria das metodologias que circundam a transformação de algas em material industrial, existem também abordagens que se sustentam na essência do material em si.

Jonas Edvard e Nikolaj Steenfatt, designers dinamarqueses, desenvolveram um polímero natural com dois compostos: algas marrons e papel reciclado. A partir desse material foram criados objetos como luminárias e cadeiras, coleção Terroir. Tais objetos

assumem como elemento estético a superfície irregular do material, que é semelhante à cortiça (figura 31).



Figura 31- Luminária e cadeira desenvolvidas com compósitos de algas por Jonas Edvard [89].

A dinâmica de fabricação dos produtos da linha Terroir é baseada em uma cadeia que começa com a coleta, limpeza e secagem das algas (figura 32). A cor do produto final é definida durante o processo de seleção da alga, pois a tonalidade do objeto corresponde a parte da alga escolhida durante o processamento do composto [90].



Figura 32- Seleção e secagem de algas marrons utilizadas na fabricação dos objetos Terroir [91].

A escolha das algas marrons foi feita pela presença de algina na parede celular das algas e que durante a etapa de fervura se transforma em uma espécie de cola natural. A técnica de fabrico do material envolve, após a secagem, a moição e fervura das algas (figura 33-a). Uma vez que o material se transforma em um líquido com liga e é misturado ao papel reciclado (figura 33-b), o processo de moldação acontece por deposição manual numa moldação por carapaça com o formato do objeto (figura 33-c) [90].



Figura 33- Processo de moldação da cadeira Terroir: a) líquido oriundo da fervura de algas em pó, b) mistura do líquido ao papel reciclado e c) moldação por deposição manual em molde “casca” [91].

4. Materiais e procedimento experimental

O capítulo a seguir descreve o desenvolvimento do compósito de algas, os procedimentos envolvidos e os ensaios que foram realizados. Mais especificamente, são abordados os materiais utilizados, as etapas do processamento desses materiais e os ensaios normalizados para análise mecânica e térmica do material compósito resultante.

4.1. Materiais

O compósito foi processado a partir da mistura de fibras de algas e a resina SR GreenPoxy 56. Como reagente foi utilizado um agente químico clareador para remover parte dos pigmentos das fibras antes do processo de moldagem do compósito. Em relação a composição do compósito, devido a dificuldade de impregnação entre resina e fibra, os ensaios foram realizados em provetes com 20% de fibras de algas.

4.1.1. Resina SR GreenPoxy 56

A empresa Sicomin, sediada em França, desenvolveu a resina SR GreenPoxy 56. A Sicomin alega que 56% da composição da resina tem origem vegetal. Adicionado a resina, o endurecedor SD Surf clear foi acrescentado ao compósito em proporção 100:37 (relativo ao peso resina:endurecedor), a respeitar as recomendações do fabricante. A fase de pós cura é executada em 3 ciclos, o primeiro em 24 horas sob a temperatura de 23°C, seguido por 4 horas á 40°C e por fim, 8 horas á 60°C [92].

A tabela abaixo expõe as propriedades da resina como densidade e viscosidade sujeitas a uma temperatura de 20°C, sendo a temperatura de transição vítrea apresentada é relativa ao ciclo de cura discutido anteriormente.

Tabela 3- Propriedades da Resina SR GreenPoxy 56 [92].

	Resina
Densidade	1.198 [g/cm ³]
Viscosidade	1400 ± 300 [mPa.s]
Temperatura de transição vítrea (T_g)	78°C

4.1.2. Fibras de Algas

As fibras de algas do gênero *Gelidium* foram obtidas a partir de um processo de extração desenvolvido para o presente estudo baseado em estudos similares. O material foi coletado na praia de São Martinho do Porto, em Portugal, e submetido a procedimentos como limpeza, fervura, clareamento, secagem e corte. O tamanho das fibras utilizado no material final foi de 15mm, ou seja, um reforço de fibras curtas.



Figura 34- Alga vermelha do filo Gelidium Corneum recolhida na praia de São Martinho, Portugal.

4.1.3. Clareador

Os agentes utilizados durante a etapa de clareamento foram perborato de sódio (15 g / l) e ativador de branqueamento TAED (tetra acetil etileno diamina), disponíveis na figura 35.



Figura 35- Agentes químicos utilizados durante o branqueamento da fibra.

4.2. Procedimento experimental

A adaptação dos métodos planejados para a preparação das fibras de algas e das percentagens da mistura resina-fibra foi essencial para a obtenção do material compósito. As maiores mudanças foram em relação ao tamanho da fibra, uma vez que fibras longas (5mm a 10 mm) não foram adequadas para o processo de moldação. Ao fim, o tamanho ideal da fibra para a formação do compósito foi de 15mm de comprimento.

Outro fator determinante foi a percentagem de fibras, pois o compósito com 20% de fibras exibiu a única percentagem entre as testadas (5%, 10%, 20% e 30%) em que a impregnação da resina foi satisfatória.

4.2.1. Processamento dos materiais

O processamento dos materiais envolve a preparação das fibras de algas foi realizado de acordo com o método de extração já abordado. A nível industrial, foi necessário secar os filamentos de algas na estufa disponível no Laboratório de Prototipagem Rápida pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica (figura 36).



Figura 36- Equipamento estufa utilizado na secagem das algas.

4.2.1.1. Preparação das fibras curtas

Em conformidade com o método de extração desenvolvido, as algas vermelhas foram limpas em água abundante, cortadas em comprimentos que variaram entre 30mm e 150mm.

Após essa etapa, separaram-se 90g de algas (peso molhado) que foram fervidas por um período de 1h à temperatura de 100° C. Após o processo de fervura, os filamentos de algas continuaram com a mesma textura, mas perderam o pigmento vermelho e, como resultado, ficaram com uma coloração verde escura (figura 37).

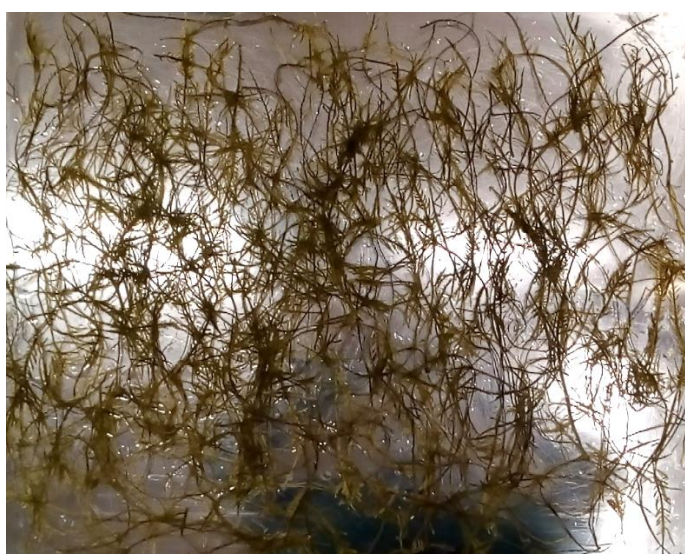


Figura 37- Filamentos das algas após etapas de limpeza e fervura..

Logo após essa etapa, os filamentos foram submetidos ao banho de clareamento para remover o pigmento da fibra. Nesse processo, os filamentos foram submergidos numa solução aquosa contendo perborato de sódio (15 g/l e TAED 1g/l), durante 1 hora a uma temperatura de 50°C. Após o estágio de clareamento, as fibras foram novamente lavadas com água de torneira e água destilada e seguiram para o processo de secagem em estufa durante o período de 24 horas à uma temperatura de 105°C (figura 38). Essa etapa visa aumentar a aderência da fibra à resina.



Figura 38- Filamentos de algas após o processo de secagem com ciclo de 24 horas à temperatura de 105°C.

Como resultado, as fibras obtidas ao fim desse processo eram extremamente quebradiças, em especial aquelas obtidas a partir das ramificações do talo das algas, como ilustrado pela figura. Dado esse fato, foi necessário modificar o método de extração das fibras em três pontos cruciais:

- Descartar as ramificações dos talos das algas devido a pouca espessura (corte á tesoura);
- Aumentar a temperatura da solução de clareamento de 50°C para 80°C com o objetivo de remover mais pigmento da fibra e;
- Reduzir a temperatura e o tempo de secagem em estufa.

Devido a estas alterações, optou-se por selecionar apenas os talos principais das algas com um comprimento mínimo de 100mm (resistentes ao processo de secagem). Além disso, reduziu-se o tempo de secagem em estufa para 12h a uma temperatura de 60°C.

Após a adaptação do método de extração, os filamentos das algas selecionados aparentavam ter resistido melhor ao processo de limpeza e fervura.



Figura 39- Filamentos de algas após serem submetidos aos processos de limpeza e fervura.

Por conseguinte, os filamentos foram submetidos ao clareador em temperatura de 50°C e apresentaram uma coloração mais clara, o que significa que foi removido uma quantidade maior de pigmentos após o aumento da temperatura.



Figura 40- Fibras de algas dentro da estufa antes de serem submetidas ao processo de secagem em estufa.

Uma vez finalizado o processo de secagem em estufa, as fibras foram cortadas para serem misturadas a resina no processo de moldação por compressão a frio assistido por vácuo. A figura 41 resume o processo de obtenção da fibra: a) filamento de alga vermelha, b) filamento após a fervura, c) filamento após branqueamento e secagem e d) fibras de algas prontas para moldação.



Figura 41- Filamentos de alga submetidos ao processo de obtenção da fibra.

4.2.1.2. Preparação e moldação dos compósitos

Os compósitos foram processados por deposição manual em molde e depois sujeito a pressão de 40 bar. O molde foi inserido em prensa hidráulica durante o período de 24 horas a uma temperatura ambiente de 23°C.

Esse processo foi ajustado de acordo com o perfil final do compósito, em especial o tamanho da fibra. Uma vez que o tamanho da fibra escolhido inicialmente (100x150 mm) resultou em pouca aderência da fibra à matriz, o tamanho da fibra foi testado em menores comprimentos. Ademais, também foram moldadas outras percentagens fibra/resina até ser produzido um compósito com as características desejadas.

Como resultado foram obtidas placas com dimensão 150x100x60 mm. O molde de metal (figura 42) é projetado para ser submetido a pressão e dispõe de canais laterais para expelir o excesso de ar e resina durante o processo de moldação.

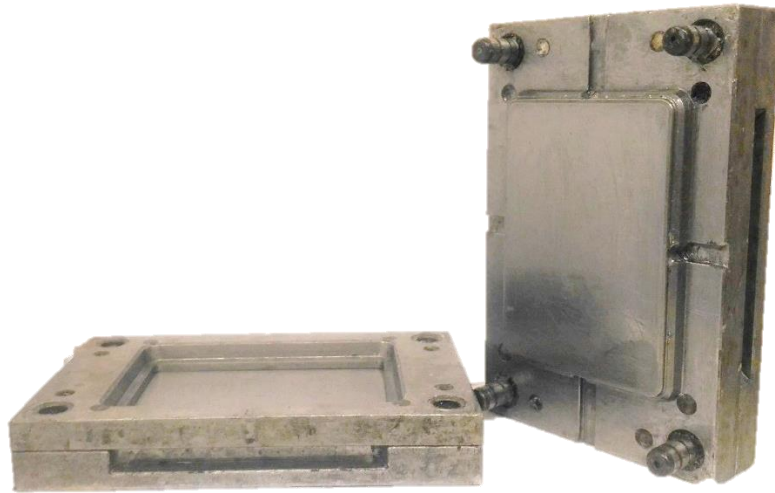


Figura 42- Molde utilizado no processo de moldação por deposição manual e compressão a frio.

Após a mistura da solução de resina com as fibras de algas, o composto foi submetido à câmara de vácuo durante 10 minutos para evitar a formação de bolhas durante o processo de cura.



Figura 43- Câmara de vácuo utilizada durante o processo de moldação.

Inicialmente, fabricou-se uma placa composta só por resina, seguindo as orientações do fornecedor. A proporção utilizada foi de 100 gramas de resina para 42 gramas de endurecedor, apesar de o peso final da placa após o processo de moldação ser de 132 gramas.

Baseado no peso da placa de matriz, foram elaboradas placas com fibras a 5%, 10%, 20% e 30% de peso da fibra em relação a resina. Quanto ao tamanho das fibras, foram desenvolvidas placas que continham fibras com comprimento de 15mm, 25mm, 50mm, 100mm e 150mm, com orientação bidirecional (0° e 90°) e com orientação aleatória.

A primeira placa, (figura 44), foi desenvolvida com fibras de 100mm e 150mm orientadas a 0° e 90° , em uma proporção de 10% de fibra/resina.



Figura 44- Placa de fibras bidirecionais – primeira placa, 10% de fibras com comprimentos de 150 mm e 100mm.

Como ilustra a imagem, houve pouca aderência da fibra à resina e a distribuição desse reforço foi desordenada durante o processo de moldagem. A fim de verificar se era válido organizar o reforço de forma bidirecional, mais uma placa foi feita, dessa vez com 5% de fibras (figura 45).



Figura 45- Processo de moldação da placa com 5% de fibras, orientação bidirecional.

Devido à origem orgânica da fibra, a orientação das fibras de forma direcionada foi considerada ineficiente, uma vez que durante o processo de moldação as fibras deslocam-se e no final apresentaram uma configuração desordenada.

A partir desses resultados, foi decidido que, uma vez que a organização das fibras contínuas de forma direcionada não sobrevive ao processo de moldação, as fibras poderiam ser organizadas de forma aleatória e o tamanho das fibras foi nivelado aos 25 mm de comprimento.

As fases de preparação da fibra e de moldação dos compósitos tiveram de ser adaptadas com vista a obter melhores resultados, principalmente porque a formação de bolhas de ar durante o processo de cura tornou-se o maior desafio dessa etapa. Boogh e Eom [93] apontam que os fatores que podem originar a formação de bolhas de ar são diversos, pode acontecer durante a impregnação, ou podem ocorrer por haver água ou gases na resina. Estes autores também apontam como possível causa de formação de bolhas de ar pressão em demasia, pois uma vez que a resina tem uma restrição de limites, o encolhimento químico pode ocorrer.

Com intuito de certificar que as bolhas de ar não eram oriundas da etapa de impregnação do compósito, reduziu-se o tamanho da fibra de 25 mm para 15 mm e uma placa com 10% de fibra foi moldada. Claramente, a questão das bolhas de ar persistiu, e induziu novos processamentos do compósito, com maiores percentagens de fibra: 20% e 30%. O compósito com 20% de fibras com 15mm de comprimento (figura 46) foi a única composição em que houve suficiente impregnação e reduzida formação de bolhas de ar.

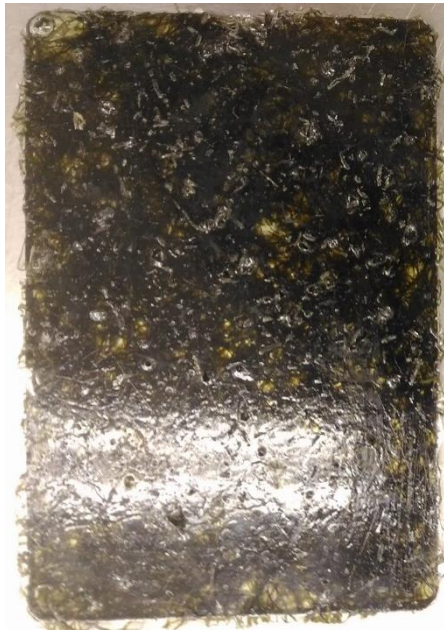


Figura 46- Placa do compósito com 20% de fibra.

Durante o processamento, conseguir eliminar as bolhas de ar e potencializar a aderência da matriz às fibras tornaram-se os maiores desafios dessa etapa. Na tabela 4, estão destacadas por sombreado as composições que foram testadas durante a formulação do compósito.

Tabela 4- Perfil das moldações realizadas durante o fabrico do compósito, volume de fibra versus comprimento.

Compósito		Comprimento [mm]				
		150	100	50	25	15
V_m [%]	5					
	10					
	20					
	30					

4.2.1.3. Preparação dos provetes

Após a moldação, o compósito foi maquinado em máquina de corte Labotome 3 da empresa Struers (figura 47). O equipamento contém um disco de corte para polímeros e o

processo é assistido por água. Os provetes cortados nesse equipamento foram utilizados para os ensaios de flexão em 3 pontos, nos testes análise dinâmica-mecânica e na análise de absorção em água do mar.



Figura 47- Máquina de corte assistido por água Labotom 3.

Os provetes para o ensaio de flexão foram elaborados em concordância com as dimensões ilustradas na figura 48. As mesmas dimensões também foram definidas para os provetes da análise de absorção de água do mar.

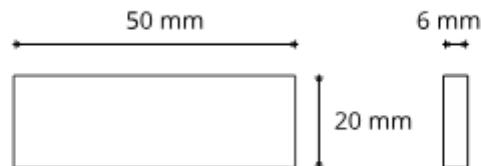


Figura 48- Dimensões dos provetes para os ensaios de flexão em três pontos e absorção da água do mar.

Os provetes para análise Dinâmica-Mecânica foram maquinados conforme as dimensões da figura 49.

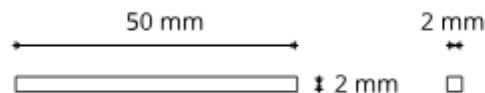


Figura 49- Dimensões dos provetes para o ensaio de DMA.

4.2.2. Análises e ensaios

O capítulo a seguir explana os ensaios e análises necessárias para identificar as propriedades térmicas e mecânicas do compósito elaborado com reforço fibroso de algas.

4.2.2.1. Ensaio de flexão em três pontos

As propriedades mecânicas de um material compósito podem ser definidas graças a testes como o de flexão em três pontos.

Esse ensaio em especial permite definir o Módulo de Elasticidade em flexão e a tensão máxima de flexão [94]. Estes métodos de teste cobrem a determinação das propriedades de flexão do polímero reforçado, incluindo compósitos de alto módulo na forma de barras retangulares moldadas diretamente ou cortadas de folhas, placas ou formas moldadas.

A tensão de flexão é determinada através da equação:

Equação 1

$$\sigma = \frac{M_f \cdot Y}{I} [N \cdot mm^2]$$

Onde:

M_f – Momento fletor

Y – Distância do ponto médio do provete até a linha neutra

I – Momento de Inércia da secção transversal em relação ao eixo do provete

Sendo que o Momento de Inércia (I) para provetes de secção retangular é definido pela equação:

Equação 2

$$I = \frac{b \cdot h^3}{12}$$

Logo, para determinar a tensão máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$) a qual os provetes utilizados nesse estudo serão submetidos é necessário aplicar a seguinte fórmula:

Equação 3

$$\sigma_{m\acute{a}x.flex\tilde{a}o} = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

Onde:

P- Carga aplicada [N]

L- Comprimento do provete [mm]

b- Largura do provete [mm]

h- Altura do provete [mm]

Outra propriedade determinante obtida por meio do ensaio de flexão é o Módulo de Elasticidade de flexão, que pode ser identificado por meio da equação abaixo:

Equação 4

$$\varepsilon_{flexão} = \frac{P \cdot L^3}{48 \cdot y \cdot I}$$

Onde:

y- deslocamento do provete [mm]

Uma vez que foi baseado na norma ASTM D 638, o ensaio seguiu determinadas diretrizes para um resultado fidedigno [95]. Esse método de teste é projetado para produzir dados de propriedades de tensão para o controle e especificação de materiais plásticos.

Para tanto, o ensaio foi realizado respeitando a velocidade constante de 5mm/min aplicada sob um corpo de prova com dimensões de 20x50x6mm.

A máquina Zwick/ Z10 foi escolhida para a realização do ensaio e regulada em sintonia com as coordenadas emitidas pelo programa TestExpert II. O provete foi inserido entre os pontos de apoio e o braço responsável por aplicar a força.

Os pontos de apoio inferior foram posicionados a uma distância de 5 mm das extremidades do provete, limitando o vão de aplicação da força a um comprimento de 40mm, como ilustrado na figura 50.

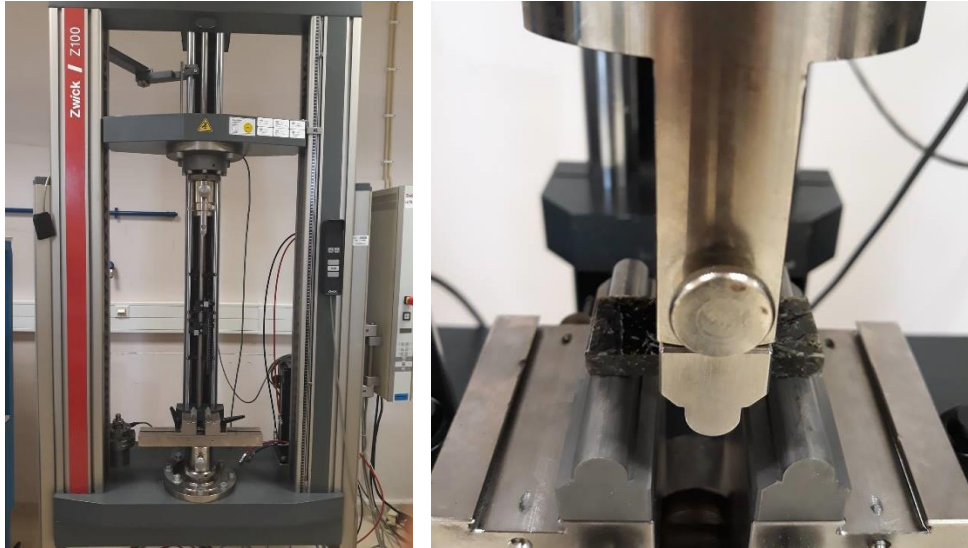


Figura 50- Ensaio de flexão em 3 pontos na máquina Zwick/ Z10.

A figura acima ilustra o ensaio executado sobre o provete do compósito de algas a fim de determinar as propriedades mecânicas.

4.2.2.2. Análise Dinâmica – Mecânica

O ensaio de Análise Dinâmica – Mecânica foi realizado para identificar e comparar as propriedades viscoelásticas do compósito de algas e da resina. DMA pode ser simplesmente descrito como aplicar uma força oscilante a uma amostra e analisar a resposta do material a essa força [96]. O ensaio define parâmetros como módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o fator perda ($\tan \delta$).

O diferencial deste ensaio é que os resultados obtidos são baseados na variação da temperatura [97], o módulo de armazenamento determinado no DMA, como o nome já diz, é dinâmico, e a tensão ou deformação mecânica aplicada é oscilatória, a qual resulta na deformação sofrida ou tensão resultante em função da frequência ou da temperatura [97].

Para o ensaio foi utilizado o equipamento Triton Tritec 2000 (figura 51) e tal máquina foi configurada para variar a temperatura entre 20° C e 100°C com a taxa de aquecimento de 3°C por minuto, consoante a norma DIN 53457 Standard.

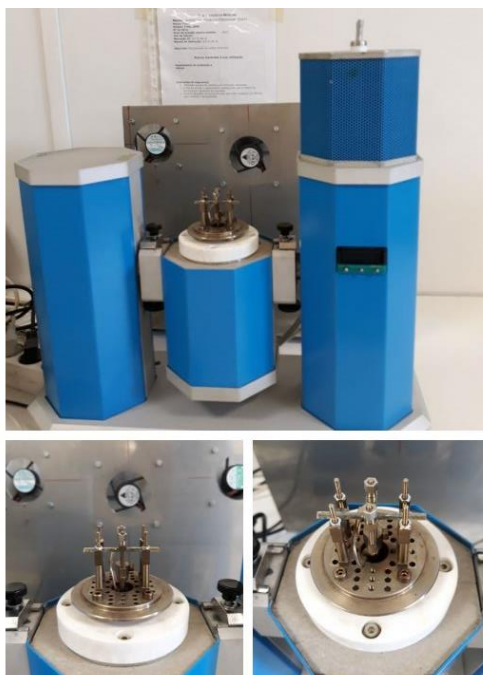


Figura 51- Máquina de Ensaio DMA com provete do compósito.

4.2.2.3. Análise de Absorção de água do mar

Apesar de a corrosão não afetar substancialmente os compósitos a base de polímeros, a água do mar pode afetar a matriz e a integração entre fibra/matriz, além de ocasionar outros problemas como plasticização e hidrólise [98]

Pelas diretrizes da norma ASTM D570-98, o ensaio de absorção de água tem duas finalidades[99]: primeiro, como um guia para a proporção de água absorvida por um material e, conseqüentemente, nos casos em as relações entre umidade e elétrica ou mecânica propriedades, dimensões ou aparência foram determinados, como um guia para os efeitos da exposição a água ou umidade condições em tais propriedades. O equipamento utilizado para no ensaio foi a balança hidrostática Metler Tolloedo (figura 52).



Figura 52 – Balança hidrostática utilizado no ensaio de absorção de água do mar.

Para a realização do ensaio procedeu-se da seguinte forma:

- 1- Três provetes do compósito de algas e três provetes da resina foram secos em estufa a 100°C por um período de 60 minutos.
- 2- A seguir os provetes foram pesados em uma balança hidrostática (figura acima) e submergidos em água do mar.
- 3- Após 24 horas, os provetes foram secos em papel toalha, novamente pesados e voltaram para a imersão em água do mar.
- 4- Foram realizadas pesagens para 0 dias, 1 dia, 10 dias, 20 dias e 30 dias.
- 5- O ensaio foi conduzido em temperatura ambiente, 25°C.

Novamente respeitando as diretrizes da norma ASTM D570-98, o aumento do peso dos provetes, em percentagem (W) , pode ser calculado por meio da seguinte equação [99]:

Equação 5

$$W(\%) = \frac{(\text{Peso molhado} - \text{Peso seco})}{\text{Peso seco}} \times 100$$

5. Discussão de Resultados

A secção a seguir expõe os resultados obtidos nos ensaios realizados com a resina e o compósito desenvolvido a partir de fibras de algas.

5.1. Propriedades mecânicas em flexão versus tempo de imersão em água

Os provetes do material compósito e da resina foram submetidos ao ensaio de flexão para determinar propriedades essenciais do material desenvolvido.

A tabela 5 é referente aos resultados do ensaio de flexão em três pontos para 0 e 30 dias de submersão em água do mar. É possível observar os valores médios e desvio padrão de tensão de flexão, carga aplicada e módulo de elasticidade tanto da resina quanto do compósito de algas.

Tabela 5- Resultados do ensaio de flexão em provete de resina e compósito de fibra de algas com 0 e 30 dias de imersão em água do mar.

MATERIAL	Dias de imersão	V_m [%]		$\sigma_{flex.m\acute{a}x}$ [MPa]	Carga [N]	E_{flex} [MPa]
Resina	0	0	Média	221,6	1908,9	5525,0
			Desvio	10,9	220,7	480,0
			Padrão			
	30	0	Média	192,8	1822,0	4284,0
			Desvio	26,8	164,8	883,3
			Padrão			
Compósito	0	20	Média	47,5	570,3	2700,7
			Desvio	5,9	70,7	257,4
			Padrão			
	30	20	Média	28,3	340,0	835,59
			Desvio	5,8	69,1	130,78
			Padrão			

- **Tensão máxima de flexão**

A tensão máxima de flexão dos provetes de resina, ao considerar a média, é 80% maior que a tensão dos provetes do compósito para 0 dias de submersão em água do mar. Após o período de submersão, a resina apresentou uma diminuição de 14% em relação a essa propriedade.

Em contrapartida, a tensão máxima de flexão do compósito teve uma redução de 40% após 30 dias de submersão em água do mar. Os resultados apontados na tabela demonstram que a resina Surf Clear tem uma performance superior ao compósito de algas quando submetida á uma força de flexão em 3 pontos.

As figuras 53 e 54 exibem, respetivamente, o desempenho dos provetes de compósito e resina antes e após a submersão em água do mar.

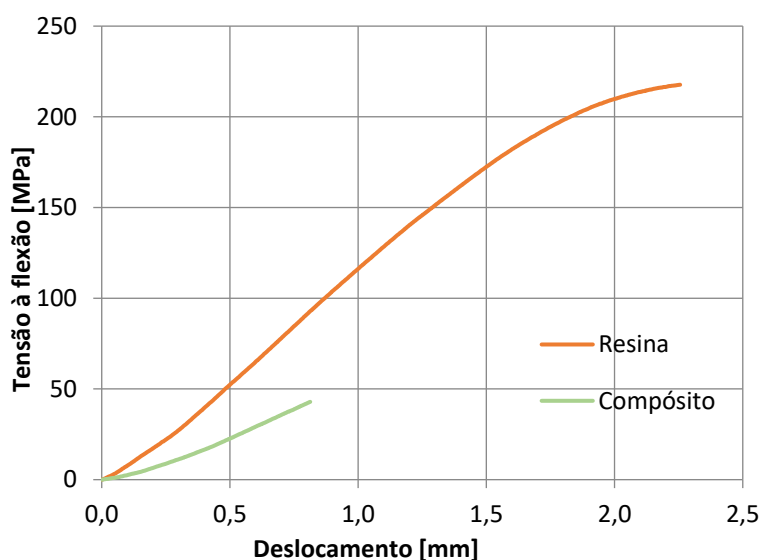


Figura 53- Curvas referente à tensão à flexão versus deslocamento do compósito e resina, dia zero de submersão em água do mar.

Na figura 53, identifica-se que a resistência à flexão da resina é cerca de 4,5 vezes maior que a do compósito, antes da imersão em água. A figura 54 ilustra que, após o período de imersão essa diferença aumenta e a resina passa a ter um desempenho quase 7 vezes mais expressivo, ou seja, o compósito obteve menos sucesso em dissipar a tensão ocasionada pela carga aplicada.

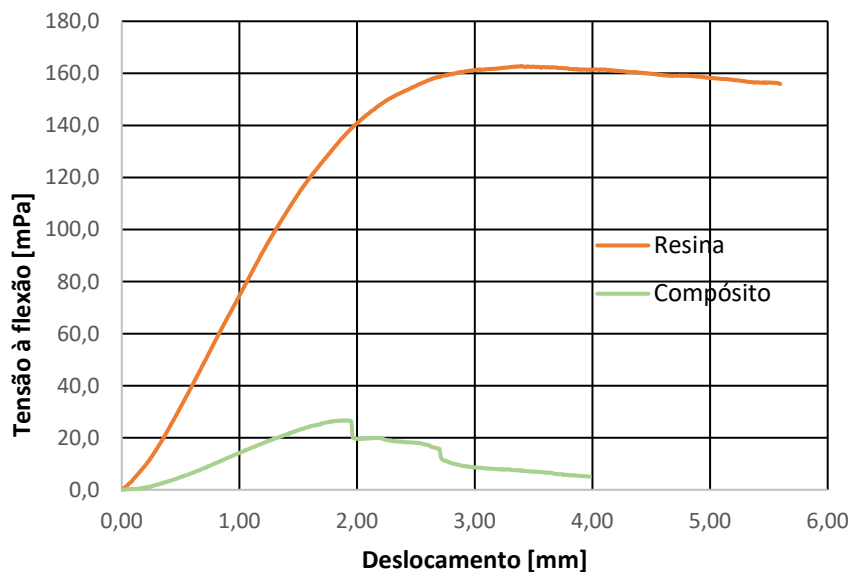


Figura 54- Curvas referente a tensão à flexão versus deslocamento em compósito e resina após 30 dias de submersão em água.

- **Carga aplicada**

Quando submetidos a uma carga aplicada próxima de 600 N, os provetes do compósito tendem a rutura enquanto é necessária uma carga 60% maior para romper os provetes de resina (figura 55).

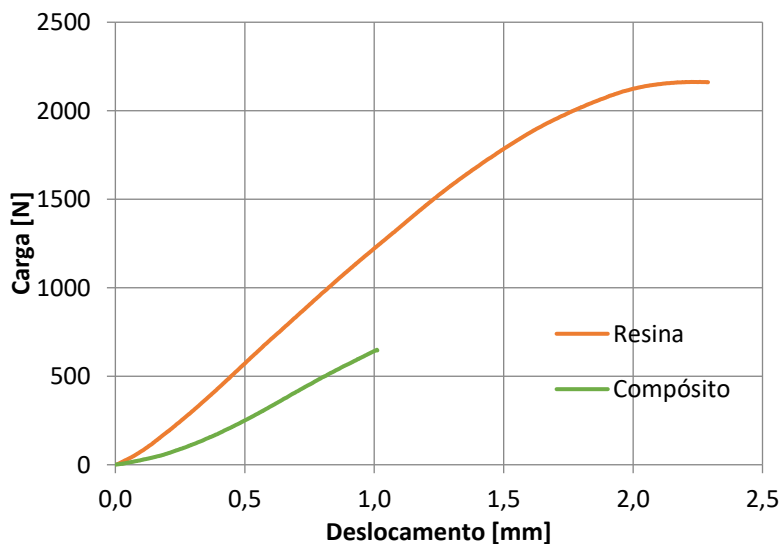


Figura 55- Curvas referente à carga aplicada versus deslocamento do compósito e resina, dia zero de imersão em água do mar.

Após o ensaio de absorção de água, os materiais têm performances ainda destoantes. O compósito sofre um decréscimo de 40% em relação a carga aplicada no ensaio de tensão. A resina experimenta uma redução de 5% na sua capacidade de suportar a carga (figura 56).

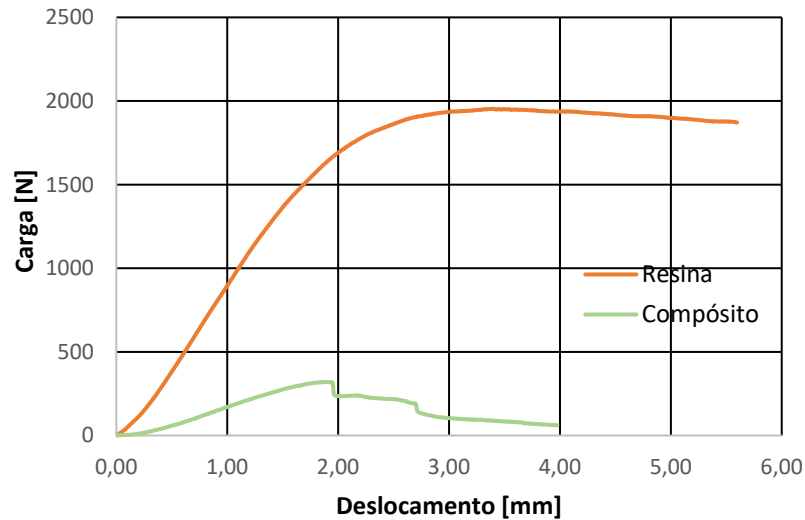


Figura 56- Curvas referente á carga versus deslocamento aplicada para compósito e resina após 30 dias de imersão em água.

- **Módulo de elasticidade**

O material compósito apresentou módulo de elasticidade (média) de 2700 Mpa, um valor 51% menor que o módulo da resina, antes do ensaio de submersão em água do mar. Ademais, a absorção de água do mar ocasionou uma redução de 70% no módulo de elasticidade do compósito de algas, enquanto a elasticidade em flexão da resina diminuiu 23%.

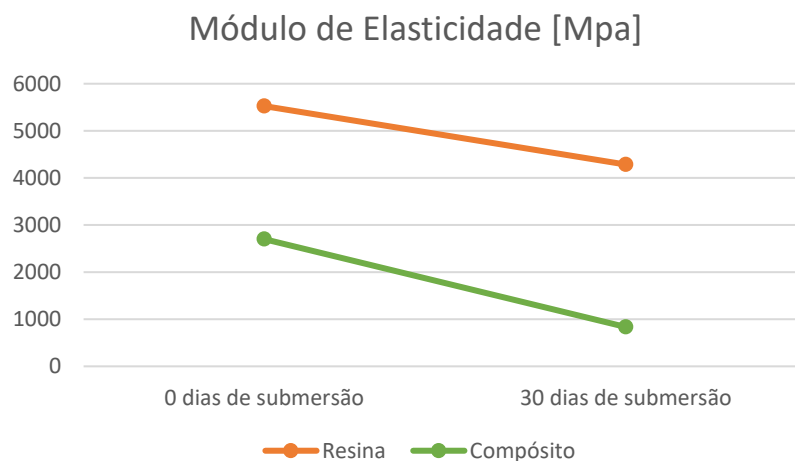


Figura 57- Variação do módulo de elasticidade em flexão da resina e do compósito.

- **Conclusões**

Após o período de imersão em água do mar, o compósito sofreu decréscimo em propriedades de flexão, resistência mecânica e módulo de elasticidade, assim como a resina.

As propriedades mecânicas do compósito de algas despertam questionamentos quanto aos fatores que poderiam ter otimizado o desempenho desse material. Apesar do processamento do material afetar o comportamento, a performance do compósito durante o ensaio de flexão em 3 pontos também é influenciada por:

- Perfil da fibra (origem, tamanho e organização durante a moldação);
- Percentual do peso reforço/matriz;
- Características da resina;
- Interação entre matriz e fibra.

A tabela 6 apresenta, comparativamente, as propriedades de flexão de compósitos com configurações diferentes daquela adotada pelo presente experimento.

Tabela 6- Valores referentes a tensão de flexão e módulo de elasticidade de diversos autores [100], [6], [101] para 0 dias de submersão em água.

Autor	Material	V_m [%]	$\sigma_{flex.m\acute{a}x}$ [MPa]	E_{flex} [MPa]
Vieira [100]	Compósito Epóxico/ fibras de algodão	9,9	103,8	2941,7
Ensaio da dissertação	Compósito Epóxico / fibras de algas	20	47,5	2700,7
Pereira [101]	Compósito Epóxico/ fibras de juta	20	73,8	3003,4
Lee et. Al [6]	Compósito termoplástico / filler de algas	20-60	26,3-38,0	1260-2140

Vieira desenvolveu um compósito com 9,9% de fibras de algodão organizadas em malha. O material exibiu uma tensão de flexão de 103,82 Mpa e módulo de elasticidade similar ao do compósito de algas do presente estudo. Por apresentar maior capacidade de dissipar a tensão de flexão sugere-se que a distribuição organizada das fibras influenciou

positivamente essa propriedade. Em adição, a adesão da matriz à fibra também pode ter contribuído para a performance do material. O autor salienta que os materiais que obtiveram melhor comportamento mecânico foram aqueles com melhor impregnação do reforço [100].

Entretanto, o compósito com fibras curtas de juta à 20%, processado por Pereira apresenta módulo de elasticidade de 3003,4 Mpa, o maior entre os autores citados. O material desenvolvido pelo autor utilizou a mesma resina, SR GreenPoxy 56, que o compósito de fibras de algas [101]. Uma vez que os dois compósitos têm a mesma matriz, pode-se concluir que as diferenças entre fibras a base de plantas e fibras extraídas de algas refletem nas propriedades dos materiais.

Lee et al elaboraram um compósito com reforço de algas da espécie *Gelidium corneum*. Mas o material dos autores foi fabricado com matriz termoplástica e reforço em partículas, em diferentes percentagens (entre 20% e 60%). A amostra com 40% de reforço apresentou melhor resistência (38,0 Mpa em tensão de flexão) e a amostra com 50% de filler de algas obteve mais elasticidade em tensão, 2140 Mpa [6]. A figura 58 compara as propriedades de flexão do compósito particulado de Lee et al. e do compósito com fibras de algas processo durante o presente experimento.

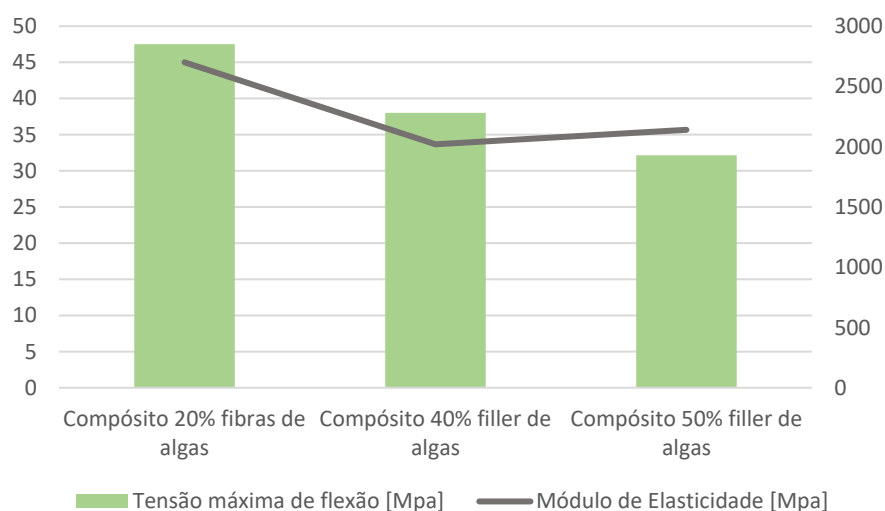


Figura 58- Propriedades de tensão de flexão e módulo de elasticidade de compósitos com fibras e filler de algas em diferentes percentagens, adaptado [6].

Em relação ao efeito que as percentagens do reforço podem ter sob a tensão de flexão e elasticidade dos materiais em causa, é possível concluir que o aumento de percentagem do reforço representa um declínio nessas propriedades.

Lee et al. estabeleceram que a relação entre a percentagem de reforço e a adesão do filler à matriz influenciou os resultados obtidos durante o ensaio, visto que a amostra de 60% de “filler” obteve o resultado menos expressivo [6].

Ao longo do processo de moldação do compósito de fibras de algas, a reduzida adesão da fibra à matriz foi o desafio principal ao fabrico do material. Durante o processo de maquinação dos provetes também foi identificada uma má distribuição das fibras que pode ter afetado o comportamento do material durante os ensaios.

- **Influência da absorção de água do mar**

Resultados obtidos após submersão em água do mar demonstram uma degradação nas propriedades mecânicas do compósito de algas que pode ser devido á:

- Porosidade do material;
- Impregnação da matriz à fibra;
- Superfície do compósito;
- Hidrofilia da fibra.

A absorção de água do mar tende a ser prejudicial ao compósito e o tempo de imersão influencia a performance do material. Wei et al. [102] analisaram o comportamento mecânico de dois compósitos epóxicos: com reforço de fibra de basalto (BFRP) e com reforço de fibra de vidro (GFRP) . A figura 59 expõe a tensão de flexão obtida pelos compósitos desenvolvido por Wei et al. e pelo compósito de algas processado para o presente estudo.

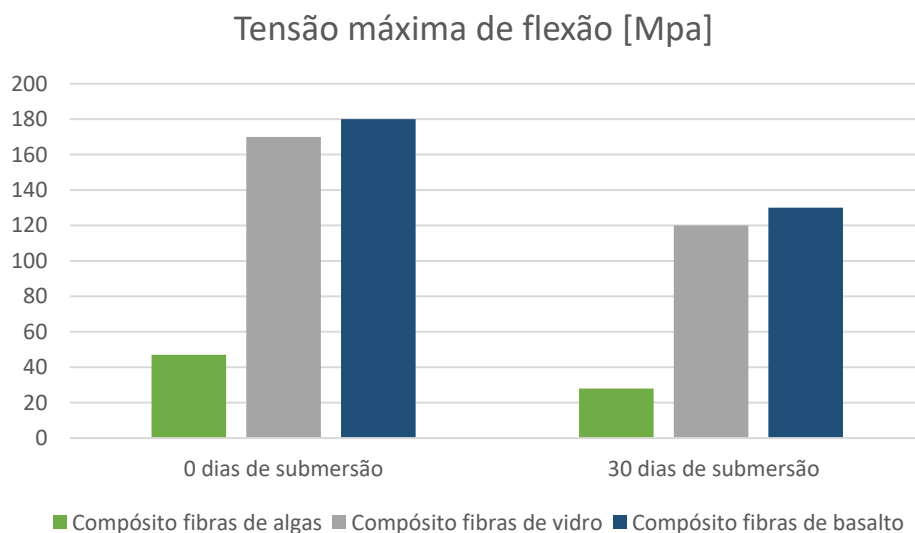


Figura 59- - Variações nas tensões de flexão em compósito com fibras de algas, com fibra de vidro e com fibra de basalto de acordo com tempo de submersão em água do mar, adaptado [101].

Aos 30 dias de submersão em água do mar, a tensão de flexão do compósito de alga é de 28,3 Mpa, do compósito com fibra de vidro (GFRP) é de 120 Mpa e do compósito com fibra de basalto (BFRP) 130 Mpa. O compósito de algas sofreu uma redução da tensão em 40%, enquanto os materiais com fibra de vidro e com fibra de basalto tiveram um decréscimo de 30%.

Ao estudar esse cenário, observa-se como a hidrofília das fibras de algas (devido à celulose) pode ter efeito sob a absorção de água e, como consequência, também sob as propriedades de flexão. Em análise macroscópica, foi possível identificar alterações na superfície do compósito de algas após o período de absorção, o que sugere porosidade no material.

Todavia, é necessário a análise de absorção de água do mar para obter-se conclusões mais precisas.

5.2. Propriedades físicas em absorção de água do mar

O ensaio foi conduzido ao longo de trinta dias com pesagens a cada dez dias. Comparativamente, a resina mantém integridade, o compósito aparentemente sofre degradação. Essa conclusão está em acordo com o previsto, pois os reforços naturais têm características hidrofílica e higroscópica que pode intervir na interface fibra-matriz. [103]

A tabela 7 mostra os valores (em percentagem) de absorção de água dos materiais ensaiados conforme o tempo de imersão e variação do peso.

Tabela 7- Porcentagem de absorção de água do mar versus tempo de imersão para material compósito e resina.

MATERIAL	V_m [%]	N°	W [%] por tempo de imersão				
			0 dias	1 dia	10 dias	20 dias	30 dias
Resina	0	1°	0	0,32	0,65	0,98	1,08
	0	2°	0	0,24	0,74	0,99	1,12

	0	3°	0	0,34	0,68	0,90	1,13
Compósito	20	1°	0	6,96	14,17	17,5	18,86
	20	2°	0	5,17	10,90	13,98	15,10
	20	3°	0	6,31	12,77	15,79	16,89

Apesar de os resultados de absorção de água do mar serem ascendentes, existe um princípio de estabilidade a partir dos 20 dias de submersão do material compósito. Em média, nos primeiros 10 dias houve uma absorção de 12,6 % e 16,9% ao fim dos 30 dias.

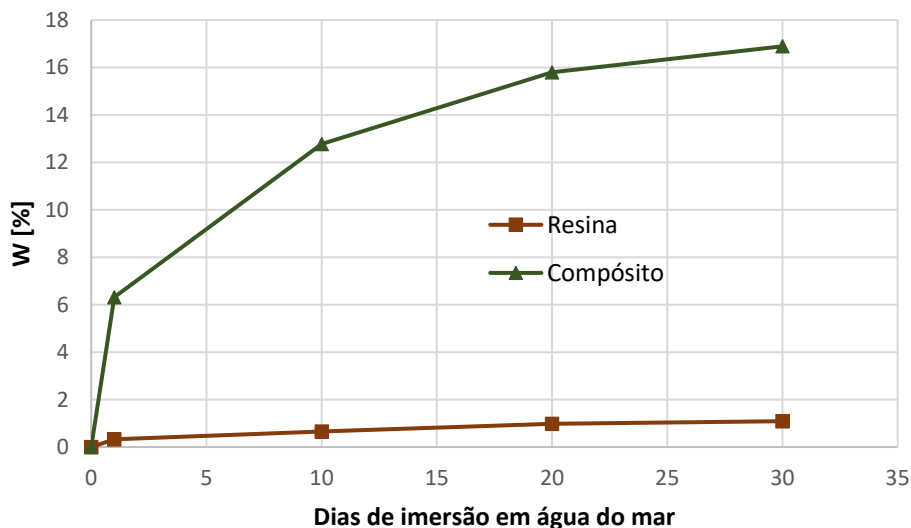


Figura 60- - Gráfico de percentagem de absorção de água do mar versus dias de imersão para o material compósito e para a resina.

Os resultados demonstrados no gráfico da figura 60 expõem a suscetibilidade das fibras de algas como reforço. Enquanto os valores de absorção da resina são muito semelhantes, o compósito apresenta uma variação de acordo com o provete testado e isso é oriundo da distribuição e quantidade de fibras em cada provete.

Apesar de o compósito ter atingido, em média, 17% de absorção, os resultados são similares aos obtidos com outras fibras naturais como reforço. Nair et al.[104], comparou a absorção de água destilada e água do mar do compósito reforçado com 15% fibras de coco longas. O autor utilizou areia como “filler” nas amostras 2, 3 e 4, sendo amostra 1 composta apenas de resina e fibra de coco. Comparativamente o material, composto por resina epóxi, apresentou resultados de absorção de água do mar superiores a 20% para curto tempo de imersão, como aponta a figura 40.

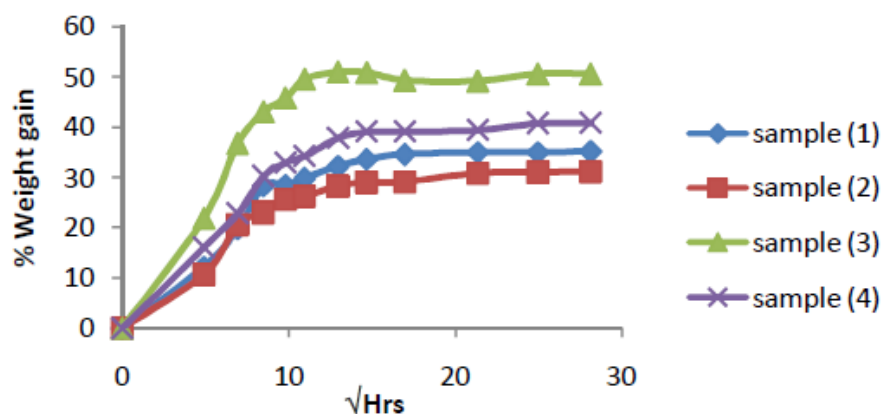


Figura 61- Absorção de água do mar das amostras 1, 2, 3 e 4 (samples 1, 2, 3, 4) do compósito de fibras de coco, elaborado por Nair et al [104].

Em síntese, a absorção da água do mar é ascendente em compósitos reforçados com fibras naturais, mas as fibras de algas podem exibir melhor performance que alguns reforços como por exemplo, as fibras de coco. Existem alguns fatores que podem ocasionar a absorção de água como má aderência da matriz às fibras, volume excedente de fibra ou ausência de um pré-tratamento para minimizar a hidrofília das fibras utilizadas.

Uma vez que o compósito de algas teve uma percentagem de absorção significativa, mas durante o fabrico não houve fibra em demasia e a adoção de pré-tratamento foi descartada ainda na fase de concepção do material, é preciso investigar a aderência da matriz às fibras.

5.3. Resultados da análise dinâmica - mecânica

O aumento da temperatura durante um ensaio dinâmico possibilita traçar um perfil térmico e mecânico do material desenvolvido. No gráfico (figura 62) as curvas resultantes do módulo de armazenamento (E') versus temperatura para os provetes do compósito e da resina são desenhadas como resultado do ensaio de DMA.

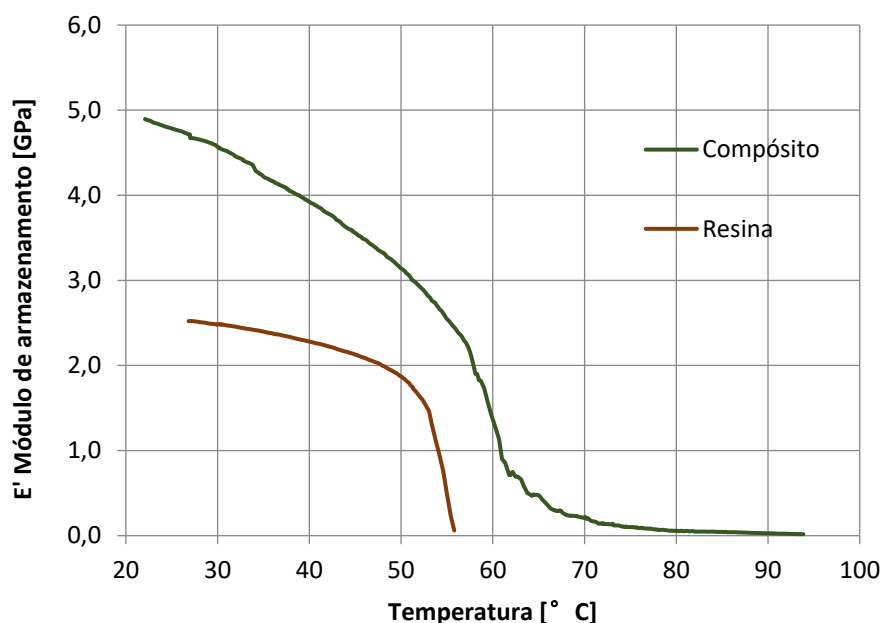


Figura 62- Curvas referente ao Módulo de armazenamento versus temperatura dos provetes do compósito e resina em ensaio de DMA.

As curvas indicam que o acréscimo de reforço à resina (compósito) resultou no aumento do módulo de armazenamento, o que potencializa a capacidade de retorno da energia conservada. A resposta elástica do compósito é acentuada após os 70°C, ou seja, o material tem uma perda de energia irreversível quando submetido a tal condição.

Essa interpretação é oriunda do decréscimo do módulo de armazenamento em função do aumento da temperatura, uma vez que [105] o módulo de armazenamento refere-se a capacidade de um material de guardar energia e deformar em fase com a tensão aplicada. Já o módulo de perda (ou módulo viscoso) refere-se a quando o material deixa de se deformar em fase com a tensão aplicada.

A diminuição drástica do módulo de armazenamento do compósito pode ser identificada quando a temperatura atinge os 58°C, ou seja, a temperatura de transição vítrea (Tg). Lorandi et al. [106], ao analisar um gráfico típico de DMA, defende que é possível observar uma rápida queda de E' e um pico na curva de E'' e de tan δ . A essa transição dá-se o nome de transição α ou transição vítrea. Na figura 63 é possível observar a diferença da Tg da resina para a do compósito: existe um deslocamento das curvas que é justificado pelas características isolantes da fibra de alga.

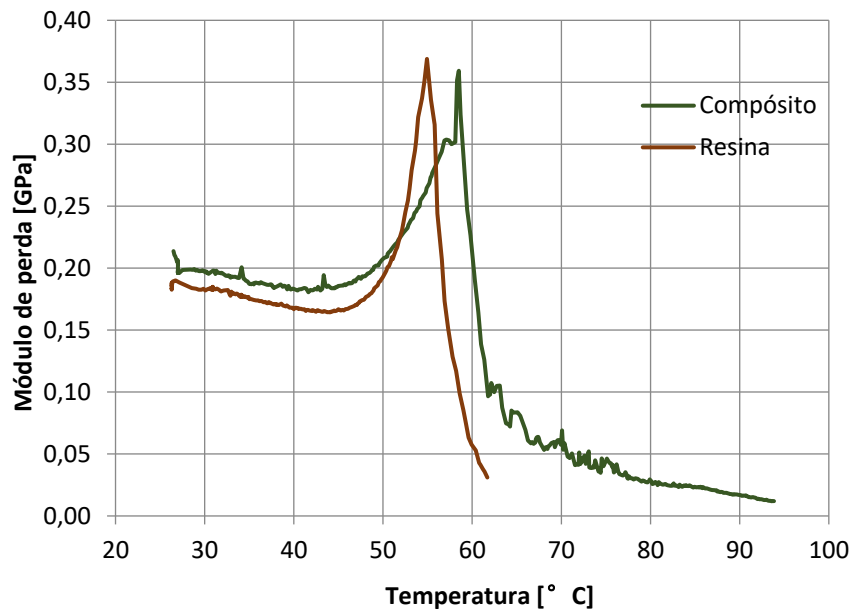


Figura 63- Curvas referente ao Módulo de perda versus temperatura dos provetes do compósito e resina em ensaio de DMA.

Através da curva representada no gráfico (figura 59) torna-se perceptível o pico que o compósito e a resina atingem quando sujeitos à temperatura de transição vítrea. Como justifica Moura et al. [62] a esta temperatura associam-se variações sensíveis das propriedades do material. O módulo de perda indica a energia dissipada pelo material, sendo que compósito e resina tiveram valores semelhantes, 0,34 GPa e 0,36 GPa, respectivamente. Em adição, o $\tan \delta$, ao marcar o fator de perda mecânico dos materiais, foi de 0,28 para a resina e 0,51 para o compósito.

O valor $\tan \delta$ do compósito diferencia-se do habitual porque, normalmente, os compósitos têm valores inferiores à resina. Pothan et al. defendem que a incorporação da fibra pode causar a diminuição do $\tan \delta$, uma vez que a fibra dificulta a movimentação molecular e a dissipação energética. [107] Se o compósito tem uma boa adesão entre a fibra e a matriz, o $\tan \delta$ é menor com a adição das fibras.

Com o intuito de identificar o comportamento térmico-dinâmico da hibridização de fibras em compósitos, Romanzini desenvolveu materiais com diferentes percentagens de reforço, nomeadamente fibra de vidro e fibra de ramie (figura 64). O propósito do estudo foi avaliar se a adição de fibra de vidro ao compósito de fibra de ramie poderia aprimorar a performance do material. Em análise de DMA, o compósito com maior percentual de fibra de vidro apresentou propriedades térmicas e mecânicas mais expressivas que os demais [107].

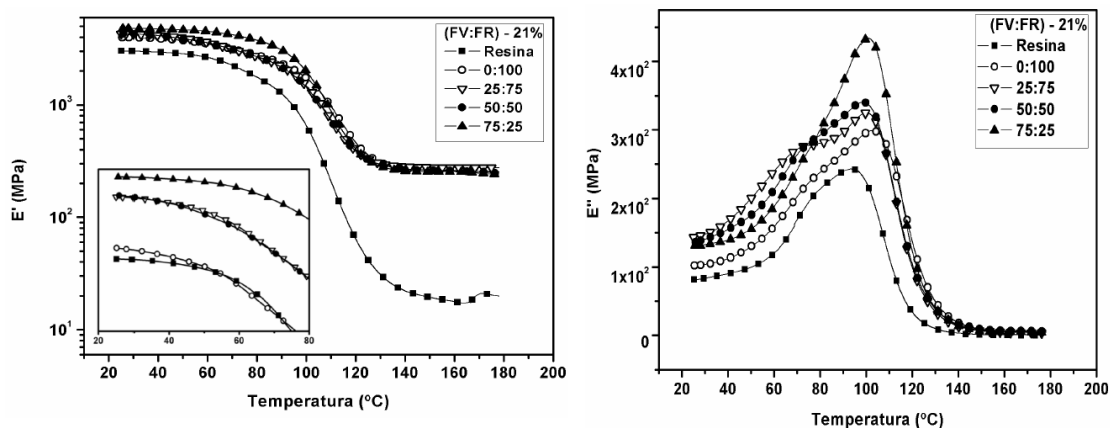


Figura 64- Módulo de armazenamento e módulo de perda em ensaio de DMA - resina, compósitos de fibras de vidro e ramie elaborado por [107].

O compósito de fibras naturais (ramie) e resina poliéster obteve módulo de armazenamento 3,2 GPa, módulo de perda 0,28 GPa e tan delta 0,3. A autora destaca que durante o processo de moldação desse material houve dificuldade de incorporação da matriz à fibra devido ao alto volume de fibra (31%). A tabela 8 expõe os valores obtidos na análise de DMA para o compósito de ramie. Também são apresentados os valores para o compósito de algas e para a resina SR GreenPoxy 56, oriundos do presente estudo.

Tabela 8- Propriedades termodinâmicas do compósito de ramie [107], do compósito de algas e da resina SR GreenPoxy 56..

Material	E' [GPa]	E'' [GPa]	Tan δ
Resina SR GreenPoxy 56	2,5	0,36	0,28
Compósito de algas	4,7	0,34	0,51
Resina Poliéster [107]	3,0	0,24	0,55
Compósito de ramie [107]	3,2	0,28	0,32

A tabela 8 apresenta que a adição de fibras de ramie à resina poliéster foi benéfica para o módulo de armazenamento e o módulo de perda do material. O valor Tan δ , inferior ao da resina, acusa que houve integração entre a matriz e a fibra vegetal. Em comparação, as propriedades obtidas pelo compósito de algas sugerem que o acréscimo de fibras de algas à resina epóxi potencializou a performance termodinâmica do material (aumento da fase elástica e da habilidade de dissipar a energia). Todavia, diferente do compósito de fibras de ramie, o valor Tan δ do compósito de algas confirma que a adesão da resina epóxi a fibra foi inferior a desejada, o que provocou a diminuição das propriedades mecânicas do material.

6. Caso de Estudo

6.1. Design Universal

Ao construir um projeto, é necessário adequar os parâmetros técnicos, a forma e a funcionalidade que o objeto deve ter. Nesse cenário, as necessidades e desejos do consumidor final tem grande impacto na concepção e desenvolvimento.

Em especial, deve-se considerar características que podem não ser padrão a todos como por exemplo, deficiências físicas. O Design Universal é uma vertente de projeto que prioriza a diversidade e a inclusão, defendendo uma macro visão em respeito aos diferentes usuários [108]. Durante o projeto é preciso pensar em limitações de uso para que todos tenham igualdade e possam participar ativamente da sociedade.

De acordo com o *The Center of Universal Design* [109], o foco dessa metodologia deve ser a usabilidade, pois um produto, idealmente, deve ser acessível independente da idade, do gênero e habilidades do usuário. Nesse sentido, foram desenvolvidos sete princípios para melhor guiar o desenvolvimento de projetos baseados no design social, apresentados na tabela 9 [110]. O primeiro princípio é referente ao uso equitativo e, apesar de os outros princípios serem de igual relevância, será imperial para o desenvolvimento do produto.

Tabela 9- Sete princípios básicos do Design Universal, adaptado [110].

Princípio	Definição
1° Uso equitativo	Ser útil às pessoas com diversas capacidades
2° Flexibilidade no uso	Considerar preferências e capacidades individuais
3° Uso simples e intuitivo	Utilização facilmente compreendida pelo usuário
4° Informação perceptível	Comunicação eficaz ao consumidor
5° Tolerância ao erro	Minimizar riscos em caso de ações não-intencionais
6° Baixo esforço físico	Uso eficiente, confortável e com baixa fadiga
7° Tamanho e espaço para aproximação e uso	Dimensionamento eficaz que permita aproximação, alcance, manipulação e uso

O Design Universal pode ser aplicado a serviços e a concepção do projeto, mas o ciclo de vida do produto (embalagem, manutenção e descarte, entre outros) também pode ser pensada seguindo essa metodologia. Para auxiliar o desenvolvimento de projeto, a TCUD

[111] elaborou medidas para avaliação da usabilidade de um produto. Quanto ao uso equitativo, alguns questões devem ser consideradas:

- Os usuários, independente de suas capacidades, usufruem do produto da mesma forma e não se sentem discriminados ou segregados;
- O produto permite acesso democrático à todas as suas características e funções;
- Todos os diferentes usuários se sentem atraídos pelo produto.

Durante o desenvolvimento do produto, a usabilidade será imperial e as questões acima serão priorizadas.

6.2. Surf adaptado

Em 2009, a prática desportiva do surf adaptado em Portugal foi iniciada como uma atividade física pouco provável para usuários portadores de necessidades especiais. De acordo com a SURFADDICT [111], primeira associação europeia de surf adaptado, essa modalidade está em crescimento no país, pois é um desporto que também atua na reabilitação dos praticantes, tanto a nível físico quanto mental.

O surf adaptado é estruturado, principalmente, através da iniciativa de organizações não governamentais e associações. Ou seja, o desporto surgiu de uma necessidade social e é impulsionado por cidadãos com e sem deficiência. Escolas de surf e clubes também fomentam a prática do surf adaptado e buscam adequar-se de forma democrática a evolução que o desporto tem experimentado [112].

O instrumento principal dessa modalidade é a prancha de surf, sendo que são necessárias adaptações para torna-la mais funcional aos usuários com algum grau de deficiência como paralisia e amputações. Dentre as adaptações mais comuns destacam-se o uso de pegas e tapetes antiderrapantes (figura 64), mas também se utiliza as boias e o encosto para as costas. A característica em comum a todas essas adaptações é que dificilmente são aplicadas pelo usuário, é necessário um profissional para adaptar a prancha.

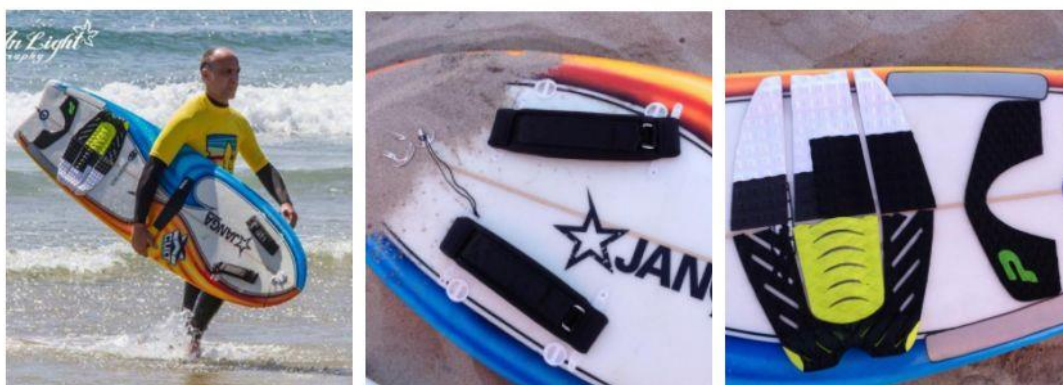


Figura 65- Adaptações em prancha de surf adaptado (pegas e tapete antiderrapante, elaborado por [113]).

6.3. Justificativa

A usabilidade pode representar mais que um parâmetro de projeto, principalmente aplicada a produtos. Existem uma série de limitações que os usuários com capacidades diferentes têm que enfrentar durante o cotidiano. De acordo com a European Health and Social Integration Survey, o lazer é a segunda maior área em que as pessoas com deficiências sentem dificuldade e discriminação em Portugal [113].

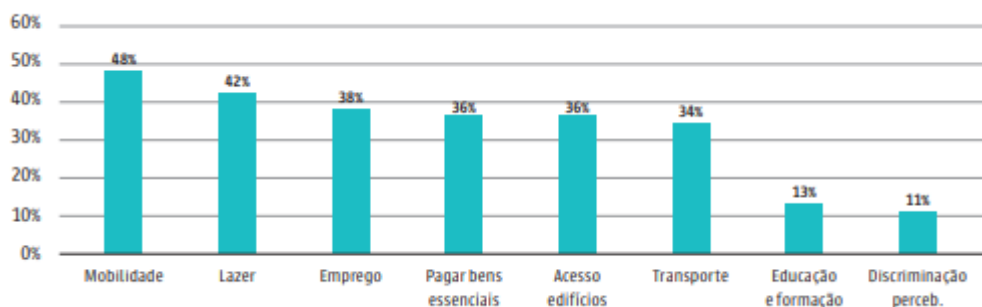


Figura 66- Principais barreiras reportadas por pessoas com deficiência em Portugal, adaptado[113]

O surf adaptado é um desporto que possibilita as pessoas com deficiência praticar uma atividade física, além de ser uma forma de inclusão social. Mas ainda é necessário considerar uma terceira dificuldade entre os usuários: pagar bens essenciais. A adaptação das pranchas de surf é realizada por organizações e entidades do meio, uma vez que até mesmo o custo de uma prancha é um desafio à prática da modalidade. Visto isso, um acessório para adaptação da prancha aumenta a acessibilidade ao desporto, além de promover a usabilidade das pranchas.

6.4. Desenvolvimento do produto

Com base na usabilidade, foi desenvolvido um produto para adaptar pranchas de surf às pessoas com deficiência física ou limitada mobilidade. Para tanto, o estudo consumidor foi construído com base em questionário dirigido a atletas da modalidade de surf adaptado. As características do produto foram também pautadas pelos princípios do Design Universal, com prevalência do uso equitativo.

6.4.1. Estudo do consumidor

Para o estudo do consumidor, aplicou-se um questionário online (Anexo A) para mensurar se o conceito do produto teria boa aceitação. Ademais, os modos de uso da prancha e as adaptações mais usuais também foram inqueridos. Apesar da percentagem das respostas ter sido reduzida, é justificada porque o produto é direcionado para um público muito específico. Em síntese, as respostas analisadas apontam que:

- Os consumidores, em totalidade, consideram útil um produto para adaptar as pranchas de surf;
- Em relação ao uso da prancha, a maior dificuldade é manter o equilíbrio.
- A posição deitada é a mais utilizada pelos usuários;
- As adaptações mais funcionais são as pegas, as boias e os tapetes antiderrapantes;
- O design da prancha é considerado o elemento mais importante entre as características do produto;

6.4.2. Características

O produto desenvolvido é composto por três partes. São estruturas anexadas a cintas elásticas, reguláveis na parte traseira. O conceito do projeto envolve que cada parte possa ser montada na prancha da forma que o usuário julgas mais confortável. As partes estão divididas de acordo com o encaixe do corpo humano, sendo uma parte (pega) direcionada para os pés ou mãos, uma parte para o encaixe do tórax (parte maior) e uma parte para encaixe do quadril.

6.4.3. Sketch

A figura ilustra o produto desenvolvido, com as partes amovíveis que podem ser montadas na prancha por meio das cintas elásticas.

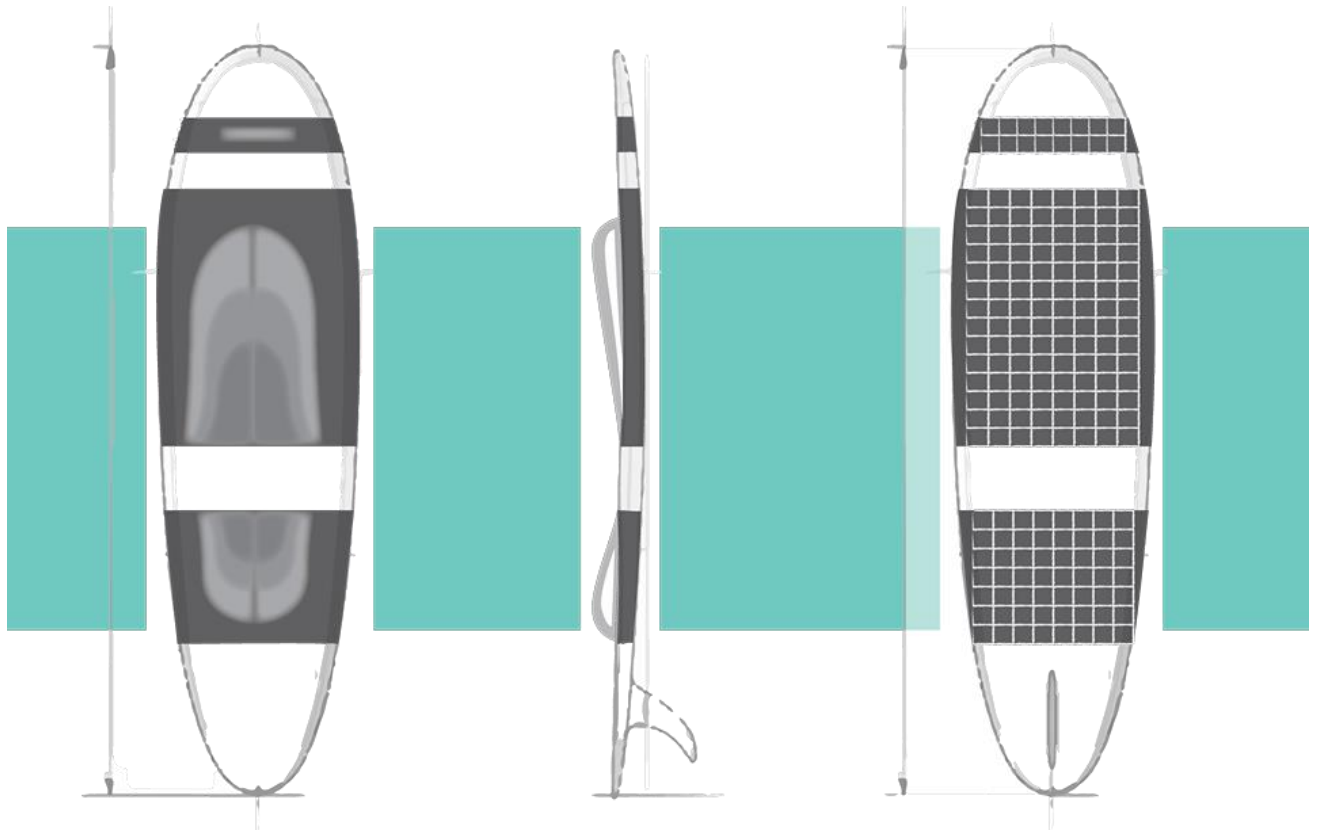


Figura 67- Sketch do produto desenvolvido.

7. Conclusões

Um material compósito com resina epóxi e reforço de fibras de algas foi processado e caracterizado com intuito de ser utilizado em ambiente marinho. Para tanto, desenvolveu-se um método para obtenção da fibra de algas vermelhas e diferentes configurações do reforço foram testadas durante o processo de moldação do compósito.

Apesar da técnica de fabrico por deposição manual assistida por pressão e vácuo ser acessível e de fácil execução, a proporção fibra/resina do material dificultou a moldação do compósito. A porosidade e a reduzida impregnação da fibra foram os maiores desafios do processo e futuramente serão necessários ensaios para investigar a morfologia do compósito.

A caracterização física do material foi fundamentada pela análise de absorção de água do mar que forneceu dados relativos ao peso e percentagem de absorção da resina e do compósito. Como resultado, o compósito teve um percentual de absorção semelhante aos obtidos por outras fibras naturais e superior a resina. A hidrofília e a exposição das fibras presente na superfície do compósito foram reconhecidas como fatores que influenciaram a absorção.

Através do ensaio de flexão em 3 pontos, as propriedades mecânicas do compósito foram estudadas de acordo com o efeito da absorção de água do mar. Ao dia zero de submersão em água do mar, os resultados apontaram que a adição da fibra de alga decresce a performance mecânica do material. Após 30 dias de submersão, o reforço fibroso continuou a apresentar uma deterioração nos valores de tensão média máxima de flexão, resistência e módulo de elasticidade em maior proporção que a resina.

Em síntese, a performance mecânica do compósito foi afetada principalmente por uma deficiência identificada ainda durante o processo de fabrico, a fraca adesão da resina à fibra, o que impossibilitou o desenvolvimento do material em outras percentagens fibra/resina.

A análise dinâmico-mecânica permitiu reconhecer o potencial da fibra como isolante térmico, uma vez que a temperatura de transição vítrea (T_g) aumentou com o uso do reforço fibroso. Ademais, foi identificada uma ascensão no módulo de armazenamento (E') e no módulo de perda (E'') devido á presença das fibras na composição do material. Salienta-se que os valores de $\tan \delta$ da resina e do compósito foram essenciais para confirmar que o compósito teve um comportamento mecânico inferior ao esperado devido a má impregnação da resina à fibra.

Em conclusão, um reforço fibroso, idealmente, aprimora a resistência mecânica e a flexibilidade do material compósito. A fibra extraída a partir das algas da espécie *Gelidium corneum* tem características semelhantes às outras fibras naturais, mas apresentou pouco potencial como fibra de reforço a ser utilizada em material para ambiente marinho. Isso deve-se a dificuldade de impregnação com a resina e a má distribuição durante o processo de moldação (decorrente da irregularidade entre as fibras).

Ainda assim, a fibra de alga pode ser uma alternativa como reforço de materiais para aplicações térmicas, como por exemplo candeeiros, suporte para eletrodomésticos como torradeiras, entre outros. Salienta-se também que a sustentabilidade é outro fator relevante para a utilização das fibras, não só pela origem do reforço, mas também pelo apelo estético. As fibras de algas podem reduzir os processos relativo ao acabamento do produto, como como aplicação de tintas.

- **Desenvolvimentos futuros**

Durante o desenvolvimento do presente estudo, foi constatado que alguns ensaios futuramente serão úteis para compreender as limitações do compósito. O ensaio de densidade poderá permitir uma metodologia mais precisa para o cálculo das percentagens fibra/resina, além de responder questões relativas ao impacto da fibra sob a densidade do compósito.

Ademais, a má adesão da resina à fibra precisa ser estudada mais profundamente, o que implica ensaios de caráter morfológicos. Sugere-se que algumas medidas podem ser adotadas para aumentar a integração dos componentes do compósito, alguns autores citados durante o presente estudo aplicaram um pré-tratamento alcalino sob as fibras para maximizar a aderência da resina.

Por fim, faz-se necessário redirecionar a aplicação final do material a fim de melhor aproveitar as características identificadas durante os ensaios. De toda forma, pretende-se dar continuidade ao produto desenvolvido, sendo a elaboração do desenho tridimensional imperativa.

Bibliografia

- [1] M. R. Kessler, *Advanced Topics in Characterization of Composites*. Trafford, 2004.
- [2] A. Razaq, “Development of cellulose-based nanostructured, conductive paper for biomolecular extraction and energy storage applications,” 2008.
- [3] D. Jagadeesh, K. Kanny, and K. Prashantha, “A review on research and development of green composites from plant protein-based polymers,” *Polym. Compos.*, p. n/a--n/a, 2015.
- [4] L. Berlowitz-Tarrant, T. Tukumo, and S. Shivkumar, “Algal plastics,” 1998.
- [5] H. Min *et al.*, *Algae Based Polymers Blends and Composites*. Elsevier Ltd, 2017.
- [6] M. W. Lee, S. O. Han, and Y. B. Seo, “Red algae fibre/poly(butylene succinate) biocomposites: The effect of fibre content on their mechanical and thermal properties,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 6, pp. 1266–1272, 2008.
- [7] S. O. Han, H. S. Kim, Y. J. Yoo, Y. B. Seo, and M. W. Lee, “Algae fiber-reinforced bicomposite and method for preparing the same,” 2009.
- [8] P. K. Mallick, *Composites Engineering Handbook*. Taylor & Francis, 1997.
- [9] T. F. Starr, *Data Book of Thermoset Resins for Composites: Edition 1*. Elsevier Science, 2013.
- [10] K. K. Chawla, *Composite Materials: Science and Engineering*. Springer New York, 2013.
- [11] A. P. Mouritz, E. Gellert, P. Burchill, and K. Challis, “Review of advanced composite structures for naval ships and submarines,” *Compos. Struct.*, vol. 53, no. 1, pp. 21–42, 2001.
- [12] Umoe Mandal, “Umoe Mandal - Skjold Class Corvette.” [Online]. Available: <http://www.um.no/web/um200.nsf/pages/C10AC32D5D>. [Accessed: 21-Mar-2017].
- [13] A. Weintrit and T. Neumann, *Miscellaneous Problems in Maritime Navigation, Transport and Shipping: Marine Navigation and Safety of Sea Transportation*. CRC Press, 2011.
- [14] N. Technology, “Skjold Class Missile Fast Patrol Boats, Norway.” [Online].

- Available: <http://www.naval-technology.com/projects/skjold/skjold9.html>.
[Accessed: 26-Mar-2017].
- [15] G. S. Organization, “Skjold,” 2015. [Online]. Available: <http://www.globalsecurity.org/military/world/europe/knm-skjold.htm>. [Accessed: 27-Jan-2017].
- [16] D. Update, “Skjold Surface Effect Ship,” 2005. [Online]. Available: https://defense-update.com/20050127_skjold.html. [Accessed: 27-Mar-2017].
- [17] S. Thomas and L. A. Pothan, *Natural Fibre Reinforced Polymer Composites: From Macro to Nanoscale*. {É}d. des Archives Contemporaines, 2009.
- [18] S. Thomas, K. Joseph, S. K. Malhotra, K. Goda, and M. S. Sreekala, *Polymer Composites, Macro- and Microcomposites*. Wiley, 2012.
- [19] J. Aboudi, S. M. Arnold, and B. A. Bednarczyk, *Micromechanics of Composite Materials: A Generalized Multiscale Analysis Approach*. Butterworth-Heinemann, 2013.
- [20] R. W. Chabay and B. A. Sherwood, *Matter and Interactions*. Wiley, 2010.
- [21] F. C. Campbell, *Structural Composite Materials*. ASM International, 2010.
- [22] K. K. Chawla and M. A. Meyers, *Mechanical Behavior of Materials*. Cambridge University Press, 2008.
- [23] G. C. Eckold, *Design and Manufacture of Composite Structures*. Elsevier Science, 1994.
- [24] A. B. Strong, *Fundamentals of composites manufacturing : materials, methods and applications.*, Second. Dearborn: Society of Manufacturing Engineers, 2008.
- [25] F. L. Matthews and R. D. Rawlings, *Composite Materials: Engineering and Science*. CRC Press, 1999.
- [26] R.-M. Wang, S.-R. Zheng, and Y.-P. Zheng, “Introduction to polymer matrix composites,” *Polym. Matrix Compos. Technol.*, pp. 1–548, 2011.
- [27] Z. Tadmor and C. G. Gogos, *Principles of Polymer Processing*. Wiley, 2006.
- [28] I. L. A. DA SILVA, “Propriedades e Estrutura de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Contínuas de Juta,” Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2014.

- [29] K. Joseph, S. K. Malhotra, K. Goda, and M. S. Sreekala, "Introduction to Polymer Composites," vol. 1, pp. 1–16, 2012.
- [30] N. Saheb and J. Jog, "Natural Fiber Polymer Composites : A Review," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 2329, no. July, pp. 351–363, 2015.
- [31] S. K. Mazumdar, *Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*. Boca Raton, Fla. : CRC Press, [2002] ©2002, 2002.
- [32] M. a. Boyle, C. J. Martin, and J. . Neuner, "Epoxy Resins," in *ASM Handbook Volume 21*, 2001, pp. 78–89.
- [33] K. L. Forsdyke and T. F. Starr, *Thermoset Resins*. iSmithers Rapra Publishing, 2002.
- [34] D. Ratna, *Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy*. Rapra Technology Limited, 2007.
- [35] J.-M. Raquez, M. Deléglise, M.-F. Lacrampe, and P. Krawczak, "Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 4, pp. 487–509, 2010.
- [36] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Springer Netherlands, 2012.
- [37] S. Fredericq and W. E. Schmidt, "Red Algae," *eLS*, pp. 1–7, 2016.
- [38] A. L. Faccini, "Importância econômica e cultivo de algas marinhas," *Dados*, p. 15, 2007.
- [39] S. Cardoso, L. Carvalho, P. Silva, M. Rodrigues, O. Pereira, and L. Pereira, "Bioproducts from Seaweeds: A Review with Special Focus on the Iberian Peninsula," *Curr. Org. Chem.*, vol. 18, no. 7, pp. 896–917, 2014.
- [40] F. T. Santos, "Influência da radiação UVB no desenvolvimento de plântulas de *Gelidium floridanum* (RHODOPHYTA)," pp. 1–48, 2009.
- [41] R. E. Lee, *Basic characteristics of the algae*. 2008.
- [42] S. K. Kim, *Handbook of Marine Macroalgae: Biotechnology and Applied Phycology*. Wiley, 2011.
- [43] M. El Achaby, Z. Kassab, A. Aboulkas, C. Gaillard, and A. Barakat, "Reuse of red algae waste for the production of cellulose nanocrystals and its application in polymer nanocomposites," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 106, pp. 681–691, 2018.

- [44] A. Constante, S. Pillay, H. Ning, and U. K. Vaidya, "Utilization of algae blooms as a source of natural fibers for biocomposite materials: Study of morphology and mechanical performance of *Lyngbya* fibers," *Algal Res.*, vol. 12, pp. 412–420, 2015.
- [45] B. Baldan, P. Andolfo, L. Navazio, C. Tolomio, and P. Mariani, "Cellulose in algal cell wall: An 'in situ' localization," *Eur. J. Histochem.*, vol. 45, no. 1, pp. 51–56, 2001.
- [46] A. Gatty, *British Seaweeds*. London: Bell and Daldy, 1872.
- [47] Y. B. Seo, Y. W. Lee, C. H. Lee, and H. C. You, "Red algae and their use in papermaking," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 7, pp. 2549–2553, 2010.
- [48] Y. H. Hong, G. O. Lim, and K. B. Song, "Physical properties of Gelidium corneum-gelatin blend films containing grapefruit seed extract or green tea extract and its application in the packaging of pork loins," *J. Food Sci.*, vol. 74, no. 1, pp. 6–10, 2009.
- [49] B. Shi, P. Lortscher, and D. Palfery, "Algal biomass anaerobic biodegradability," *J. Appl. Phycol.*, vol. 25, no. 3, pp. 757–761, Jun. 2013.
- [50] D. M. O. Ferreira, "Extração de agar de algas vermelhas do género *Gracilaria*," Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, 2015.
- [51] J. Pei, A. Lin, F. Zhang, D. Zhu, J. Li, and G. Wang, "Using agar extraction waste of *Gracilaria lemaneiformis* in the papermaking industry," *J. Appl. Phycol.*, vol. 25, no. 4, pp. 1135–1141, 2013.
- [52] M. Machmud, "Alternative Fiber Sources from *Gracilaria* Sp and *Eucheuma Cottonii* for Papermaking," ... *J. Sci. Eng.*, vol. 6, no. February, pp. 1–10, 2013.
- [53] Y. W. Chen, H. V. Lee, J. C. Juan, and S. M. Phang, "Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *Gelidium elegans*," *Carbohydr. Polym.*, vol. 151, pp. 1210–1219, 2016.
- [54] M. H. Yoon, Y. W. Lee, C. H. Lee, and Y. B. Seo, "Simultaneous production of bio-ethanol and bleached pulp from red algae," *Bioresour. Technol.*, vol. 126, pp. 198–201, 2012.
- [55] T. Garrido, M. Peñalba, K. De La Caba, and P. Guerrero, "Injection-manufactured biocomposites from extruded soy protein with algae waste as a filler," *Compos. Part*

- B Eng.*, vol. 86, pp. 197–202, 2016.
- [56] P. Guerrero, A. Etxabide, I. Leceta, M. Peñalba, and K. de la Caba, “Extraction of agar from *Gelidium sesquipedale* (Rodhopyta) and surface characterization of agar based films,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 99, pp. 491–498, 2014.
- [57] F. A. B. Moraes and U. F. De Alfenas, “Modelo para estimativa de perdas de reagentes em processo de produção de dióxido de cloro,” vol. 02, pp. 1–17, 2016.
- [58] S. Agnihotri, D. Dutt, and A. K. Vidyarthi, “ECF and TCF bleaching of saccharum officinerum-co89003 bagasse soda-aq pulp with alkali-thermo-tolerant crude xylanase from *Coprinellus disseminatus* sw-1 NTCC1165,” *BioResources*, vol. 7, no. 4, pp. 5247–5257, 2012.
- [59] T. Fatma and S. Jahan, “An Eco-Friendly Approach Towards Bleaching Process for Whitening of *Kydia calycina* Fibres Instead of Hydrogen Peroxide,” *Curr. World Environ.*, vol. 11, no. 3, pp. 883–891, Dec. 2016.
- [60] A. Mihranyan, “Cellulose from cladophorales green algae: From environmental problem to high-tech composite materials,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, no. 4, pp. 2449–2460, 2011.
- [61] T. Gamse, “Extraction - High Pressure Extraction,” *Dep. Chem. Eng. Environ. Technol.*, pp. 1–37, 1998.
- [62] M. F. S. de Moura;, A. B. de Moraes;, and A. G. de Magalhães, *Materiais Compósitos - Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico*. Porto: Publindústria, Edições Técnicas, 2005.
- [63] J. M. Berthelot and J. M. Cole, *Composite Materials: Mechanical Behavior and Structural Analysis*. Springer New York, 1998.
- [64] B. T. Astrom, *Manufacturing of Polymer Composites*. Taylor & Francis, 1997.
- [65] CompositesLab, “Open Molding.” [Online]. Available: <http://www.moldedfiberglass.com/processes/open-molding>. [Accessed: 11-Sep-2018].
- [66] H. Belofsky, *Plastics: Product Design and Process Engineering*. Hanser Publishers, 1995.
- [67] C. A. Harper, *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*. McGraw-Hill,

- 2002.
- [68] P. K. Mallick and S. Newman, *Composite Materials Technology: Processes and Properties*. Oxford University Press, USA, 1991.
- [69] R. F. Jones, M. R. Jones, and D. V Rosato, *Guide to Short Fiber Reinforced Plastics*. Hanser, 1998.
- [70] G. Mag, “Some methods of production of products from composites,” 2015. [Online]. Available: <http://geek-mag.com/posts/243517/>. [Accessed: 12-Sep-2018].
- [71] L. Carvalho, “Avaliação do potencial biotecnológico de micro e macroalgas da flora portuguesa,” Universidade de Coimbra, 2013.
- [72] R. Kakarla, C. Kuppam, S. Pandit, A. Kadier, and J. Velpuri, *Microbial Applications Vol.1*. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [73] Algae for future, “Algae for future.” .
- [74] E. Worrell, L. Price, N. Martin, C. Hendriks, and L. Ozawa-Meida, “Carbon Dioxide Emission from the Global Cement Industry,” *Annu. Rev. Energy Env.*, vol. 26, pp. 303–329, 2001.
- [75] S. Van Iersel and A. Flammini, *Algae-based Biofuels: Applications and Co-products*. 2010.
- [76] A. Carlson, “Micro- and macro-algae: utility for industrial applications,” York, 2007.
- [77] Algaewheel, “Algaewheel by Onewater.” [Online]. Available: <http://www.algaewheel.com/applications/product/>. [Accessed: 28-Sep-2018].
- [78] A. Technologies, “Algaewheel - designed to clean.” .
- [79] C. N. Center, “Using Algae and the Sun to Treat Wastewater,” Milford, 2014.
- [80] A. Morris, “Dutch designers convert algae into bioplastic for 3D printing,” 2017. [Online]. Available: <https://www.dezeen.com/2017/12/04/dutch-designers-eric-klarenbeek-maartje-dros-convert-algae-biopolymer-3d-printing-good-design-bad-world/>. [Accessed: 11-Sep-2018].
- [81] E. Klarenbeek, “Can we use design to bridge the worlds of culture, science and the industry?,” 2013. [Online]. Available: <https://atelier-luma.org/en/projects/algae-lab?locale=en>. [Accessed: 11-Sep-2018].

- [82] H. D. a S and C. E. C. Daisy, “Specification sheet of Ultimaker 2+ Printer,” pp. 1–4, 2009.
- [83] A. 3D, “ALGA™ Filament,” Meridian.
- [84] A. 3D, “ALGIX-3D _ Engineered to Perform.” [Online]. Available: <http://algix3d.com/>. [Accessed: 17-Aug-2018].
- [85] M. M. López, A. Moral, R. Aguado, M. L. Campaña, and A. Tijero, “Evaluation of Bloom Algae As Raw Material for Papermaking,” *13th Eur. Work. Lignocellul. Pulp*, no. JUNE 2014, pp. 6–8, 2014.
- [86] BLOOMfoam, “Bloom foam.” [Online]. Available: <https://bloomfoam.com/bloom-explained/#toggle-id-4>. [Accessed: 19-Sep-2018].
- [87] Vivobarefoot, “Ultra 3 bloom women.” [Online]. Available: <https://www.vivobarefoot.com/eu/womens/off-road/ultra-3-bloom-womens?colour=Algae+Green>. [Accessed: 19-Sep-2018].
- [88] H. O. W. Arctic *et al.*, “Bio-based steps up with the first-ever moulded shoe made from algae.,” 2017.
- [89] J. Edvard, “Terroir Chair.” [Online]. Available: <http://jonasedvard.dk/work/terroir/>. [Accessed: 12-Sep-2018].
- [90] N. T. Carlsen, “Et kystnært møbel,” 2017.
- [91] L. Yuan, “This Moment in Seaweed: a deep dive into ocean farms, 3D printing and Terroir.,” 2017. [Online]. Available: <https://thisismold.com/process/materials/seaweed-farm-greenonyx-terroir#g0p7>. [Accessed: 19-Sep-2018].
- [92] S. R. Greenpoxy, S. R. Greenpoxy, X. P. Cen, and S. R. Greenpoxy, “SR GreenPoxy 56 Clear epoxy resin Technical Datasheet,” vol. 33, no. 4, pp. 29–34, 2015.
- [93] Y. Eom and L. Boogh, “A Structure and Property Based Process Window for Void Free Thermoset Composites,” no. 1, 2001.
- [94] I. Petrescu, C. Mohora, and C. Ispas, “The determination of young modulus for cfrp using three point bending tests at different span lengths.,” vol. 75, 2013.
- [95] ASTM International, “ASTM D638-14 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics,” West Conshohocken.

- [96] K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. CRC Press, 2002.
- [97] N. Pagnoncelli Lorandi, M. Odila Hilário Cioffi, and H. Ornaghi Jr., “Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos,” *Sci. cum Ind.*, vol. 4, no. 1, p. 48, 2016.
- [98] A. M. Visco, N. Campo, and P. Cianciafara, “Comparison of seawater absorption properties of thermoset resins based composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 2, pp. 123–130, 2011.
- [99] D570, “ASTM D 570 – 98 – Standard Test Method for Water Absorption of Plastics,” *ASTM Stand.*, vol. 16, pp. 1–4, 1985.
- [100] M. Vieira, “Processamento e Caracterização de Peças de Design Tradicional em Material Compósito.,” Instituto Politécnico de Leiria, 2012.
- [101] J. M. da C. R. Pereira, “Desenvolvimento e fabrico de compósitos de matriz polimérica com fibras naturais,” Instituto Politécnico de Leiria, 2017.
- [102] B. Wei, H. Cao, and S. Song, “Degradation of basalt fibre and glass fibre/epoxy resin composites in seawater,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 426–431, Jan. 2011.
- [103] A. L. Marinelli, M. R. Monteiro, and J. D. Ambrósio, “Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica,” vol. 18, pp. 92–99, 2008.
- [104] M. M. Nair, S. K. M, and N. Shetty, “Study on Distilled / Sea Water Absorption Behaviour Influenced by Non-Uniform Long Piled up Coir Fiber Composites,” pp. 15–21, 2016.
- [105] G. O. Melo, “Modelagem matemática do módulo de armazenamento de nanocompósitos de matriz polimérica e nanopartículas de óxido de cobre,” Centro Federal De Educação Tecnológica Celso Suckow Da Fonseca, 2015.
- [106] N. Lorandi, M. O. Cioffi, and H. Ornaghi, “Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos,” *Sci. cum Ind.*, vol. 4, p. 48, 2016.
- [107] Daiane Romanzini, “Desenvolvimento e Caracterização Mecânica e Dinâmico-Mecânica de Compósitos Poliméricos Híbridos (vidro/ramie) Moldados por Transferência de Resina.,” Universidade de Caxias do Sul, 2012.

- [108] D. Gomes and M. Quaresma, “O contexto do design inclusivo em projetos de produto: ensino, prática e aceitação,” *Blucher Des. Proc.*, no. Id, pp. 3143–3155, 2016.
- [109] T. C. of U. Design, “A Guide to Evaluating the Universal Design Performance of Products,” no. 1997. 2003.
- [110] C. de R. P. de Gaia, “Os 7 princípios do desenho universal.”
- [111] D. S. F. S. Matos, “O praticante do subsector desportivo do Surf Adaptado : estudo de caso da SURFaddict,” Universidade de Lisboa, 2015.
- [112] R. R. Bissolotti and I. F. Dos Santos, “Surf: como Proposta de Lazer para Pessoa com Deficiência,” São Paulo, 2009.
- [113] P. C. Pinto and T. J. Pinto, “Pessoas com deficiência em portugal: Indicadores de Direitos Humanos 2017,” Lisboa, 2017.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Anexos

Anexo A – Questionário dirigido ao usuário

Esta página foi intencionalmente deixada em branco