

COMPÓSITO BIOINSPIRADO NO OURIÇO DA CASTANHA-DO-PARÁ

Caio A. P. Calonego¹ (IC), Marília Sonogo (PQ)¹¹ Instituto de Engenharia Mecânica (IEM), Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá, Brasil.**Palavras-chave:** Biomimetismo. Espuma sintática. Otimização.**Introdução**

O termo biomimetismo se refere ao estudo da natureza para a produção de novas tecnologias e solução de problemas, seja se inspirando ou copiando diretamente estruturas biológicas para desenvolver materiais mais eficientes. (CHOI et al., 2015).

O fruto da *Bertholletia excelsa*, popularmente conhecido como ouriço da castanha-do-pará apresenta características interessantes para inspirar a engenharia de materiais, como por exemplo, suas propriedades mecânicas excepcionais. Este fruto seco de aproximadamente 1 kg, 10 cm de diâmetro e 1 cm de espessura é uma cápsula de proteção biológica que resiste a quedas de mais de 50 metros de altura. O ouriço é formado por feixes de fibras envoltos por células elípticas ocas, com grossas paredes celulares, chamadas de esclereides. As esclereides são como uma espuma de poros fechados que reduzem a densidade e melhoram o desempenho mecânico ao desviar trincas na interface entre células (lamela média) tornando seu o caminho de propagação mais tortuoso e dissipando maior quantidade de energia. (SONEGO, FLECK e PESSAN, 2020).

Espumas sintáticas (ES) são compósitos compostos por uma matriz e reforços esféricos ocas, como microesferas de vidro ocas (MV). Estas espumas, quando possuem altos teores de MV, se assemelham muito com as esclereides do ouriço da castanha do pará, já que formam poros fechados com paredes fortes. Espumas sintáticas de epóxi e MV, geralmente apresentam baixas densidades e aumento das propriedades mecânicas em compressão. (ANIRUDH et al., 2022). Entretanto a adição de microesferas prejudica as propriedades mecânicas em tração, de modo que JOHN et al. (2014) indicou que melhores respostas são obtidas com frações volumétricas de até 10% de MV. Assim, espumas sintáticas com altas concentrações de MV, apesar de vantajosas por apresentar redução de densidade, ainda necessitam de otimização.

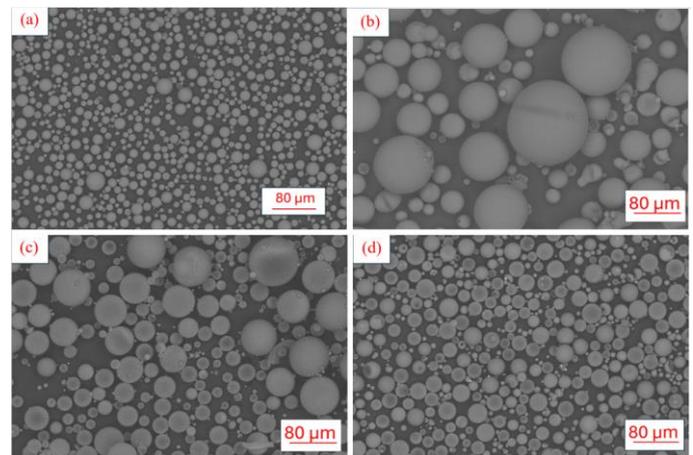
Este trabalho buscou otimizar a concentração e os diâmetros de MV para obter espumas sintáticas de matriz epóxi com alta resistência a tração e baixa densidade, bioinspiradas nas esclereides. Tais espumas

sintáticas otimizadas serão posteriormente adotadas como matriz de um compósito bioinspirado no ouriço da castanha-do-pará.

Metodologia

Utilizou-se resina epóxi Araldite LY 1564 (1,15 g/cm³) e catalisador Araldur 2963 (0,99 g/cm³), da marca HUNTSMAN. Segundo o fabricante, a proporção ideal adotada é de 100 partes da resina para 50 partes em volume do catalisador. Foram adotadas 3 MV diferentes, a IM16K (Figura 1a), e a S38HS (Figura 1b) da marca 3M e uma outra microesfera genérica da marca REDELEASE (Figura 1c). Após a otimização, a microesfera S38HS foi peneirada (por peneiras de 625 mesh e 500 mesh) sendo chamada de S38HS_OT (Figura 1d).

Figura 1 -Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das MV: (a) IM16K, (b) Redelease, (c) S38HS, (d) S38HS_OT.



Fonte: Autor (2024).

A metodologia adotada neste trabalho está descrita fluxograma da Figura 2.

A caracterização da matéria prima consistiu em medir a densidade e os diâmetros médios de cada MV, como dispostos na Tabela 2. Os diâmetros médios foram medidos por imagens de microscópio eletrônico de varredura (marca ZEISS modelo EVO MA 10) utilizando o software ImageJ. A densidade das MV foi estimada por picnometria por deslocamento de líquido.

A análise fatorial foi realizada com 2 fatores e 3

níveis, isto é, fração volumétrica (20%, 35% e 50%) e diâmetro médio de MV (11,79 µm, 20,84 µm e 34,86 µm), resultando em 9 formulações (Tabela 1), onde cada formulação foi confeccionada em triplicata. A análise fatorial, com teste F e análise de variância (ANOVA) adotaram um nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$).

Corpos de prova de tração e resistência ao impacto foram confeccionados por moldagem em molde de silicone. Após mistura das MV e componentes da resina epóxi, conforme as formulações (Tabela 1), foi realizado vácuo por 10 minutos em uma pressão de aproximadamente -0,96 bar, com o auxílio de uma bomba da marca Fibermag. Em seguida, a mistura é inserida na estufa para acelerar o processo de cura e por fim é vazada no molde.

Os ensaios de tração das ES da análise fatorial foram baseados na norma ASTM D638-14, com corpos de prova do tipo V, em máquinas de ensaio universal, Instron modelo 34TM-10 e célula de carga com uma capacidade máxima de 10kN. As ES otimizadas e amostras de resina epóxi puro, foram ensaiadas em uma máquina EMIC, com célula de carga máxima de 30kN. Em todos os ensaios, adotou-se taxa de deformação de 1 mm/mim. O ensaio de impacto Charpy, baseado na ISO 179, foi realizado em uma máquina de ensaio da EMIC, com um pêndulo de 2,7 J e corpos de prova com entalhe. A área da superfície fraturada, utilizada no cálculo da resistência ao impacto, estimada por medições no software ImageJ de imagens.

Tabela 1 - Formulação das espumas sintáticas segundo análise fatorial.

Nome das amostras	Microesfera	Diâmetro médio [µm]	Fração volumétrica [%]
20%_12um	IM16K	11,79	20
20%_21um	S38HS	20,84	20
20%_35um	Redelease	34,86	20
35%_12um	IM16K	11,79	35
35%_21um	S38HS	20,84	35
35%_35um	Redelease	34,86	35
50%_12um	IM16K	11,79	50
50%_21um	S38HS	20,84	50
50%_35um	Redelease	34,86	50

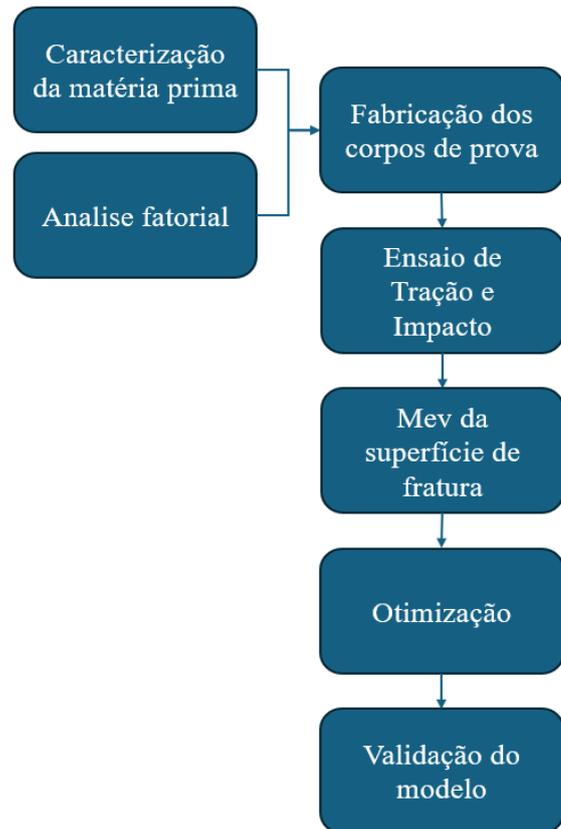
Fonte: Autor (2024).

Após os ensaios mecânicos as superfícies de fratura das amostras foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), buscando observar os mecanismos de resposta aos esforços de tração e impacto das amostras. A densidade das ES obtidas foi estimada a partir das densidades e frações volumétricas de cada

componente.

Os mesmos ensaios e análises foram realizadas para as ES otimizadas e para a resina epóxi.

Figura 2 - Fluxograma da metodologia do trabalho.



Fonte: Autor (2024).

Resultados e discussão

A Tabela 2 mostra os valores de diâmetros médios e de densidade de cada microesfera utilizada no trabalho.

Tabela 2 – Caracterização das microesferas de vidro ocas (MV)

Microesfera de vidro	Diâmetro médio [µm]	Densidade [g/cm³]
Redelease	34,86	0,4856
IM16K	11,79	0,1974
S38HS	20,84	0,1673
S38HS_OT	15,68	0,3887

Fonte: Autor (2024).

Os valores médios dos principais resultados obtidos dos ensaios mecânicos estão dispostos na Tabela 3. Nota-se que as amostra que apresentaram melhores respostas, em geral são as que possuem uma menor

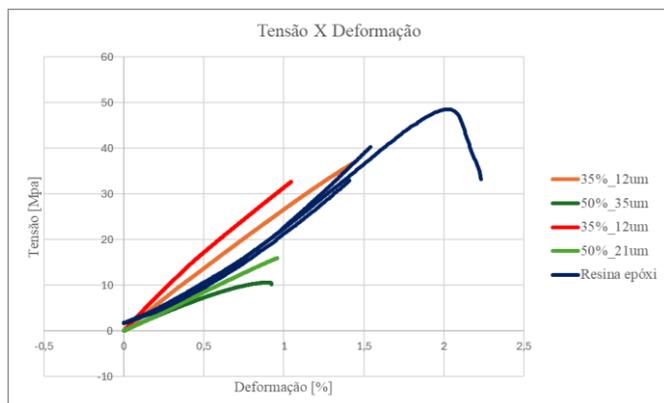
concentração de microesferas, como esperado. Para o limite de resistência a tração, a ES que apresentou o maior foi uma réplica da 35%_12um, com um valor de 37,1 MPa e a amostra que apresentou a pior resposta foi uma réplica da 50%_35um, com um valor de 10,6 MPa. Ao que diz respeito a resistência ao impacto, a resina epóxi apresentou um valor médio mais de duas a três vezes maior do que a espuma sintática. Isso ocorre, pois, a resina epóxi apresentou certa deformação plástica, que consome grande energia na fratura. A adição de microesferas de vidro dificulta a deformação plástica da matriz de epóxi, reduzindo a resistência ao impacto das ES.

Tabela 3 - Valores médios obtidos em respostas aos ensaios mecânicos para as formulações das espumas sintáticas e para o epóxi puro.

Nome das amostras	Limite de Resistência à Tração [MPa]	Resistência ao impacto [KJ/m2]	Densidade [g/cm ³]
20%_12um	35,0 ± 1,3	2,4 ± 0,6	0,974
20%_21um	33,5 ± 1,9	3,1 ± 0,2	0,917
20%_35um	30,8 ± 1,1	2,8 ± 0,8	0,911
35%_12um	34,9 ± 2,2	2,5 ± 0,6	0,883
35%_21um	24,6 ± 3,0	2,8 ± 0,1	0,782
35%_35um	18,5 ± 1,9	2,3 ± 0,3	0,771
50%_12um	18,6 ± 2,1	1,6 ± 0,3	0,791
50%_21um	18,1 ± 4,9	1,5 ± 0,1	0,647
50%_35um	11,4 ± 0,9	2,1 ± 0,2	0,632
Epóxi	40,5 ± 7,8	6,4 ± 0,3	1,097

Fonte: Autor (2024).

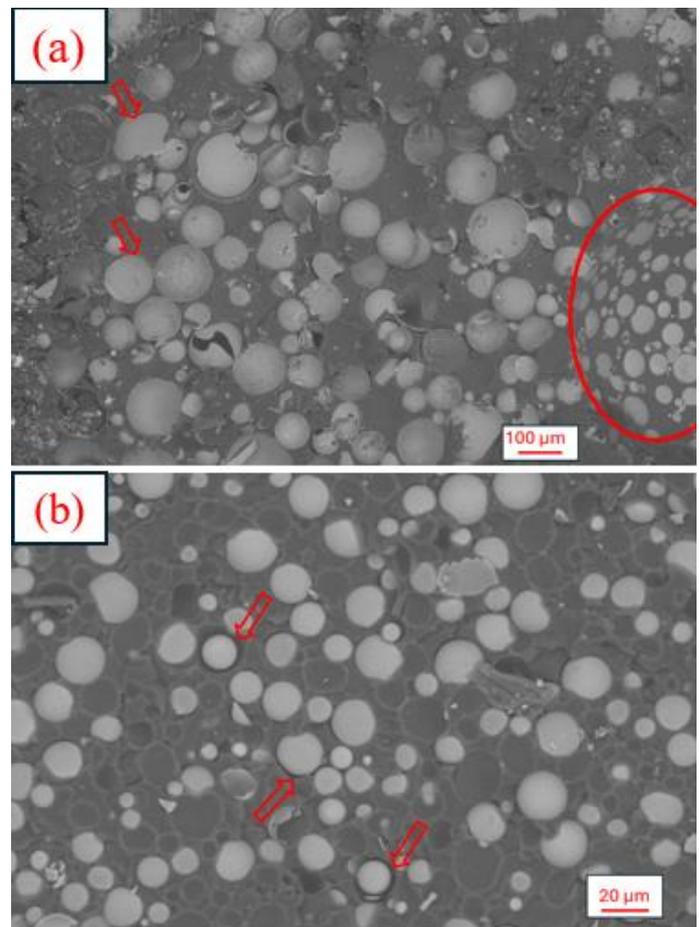
Na Figura 3, vê-se as curvas tensão *versus* deformação para as réplicas de epóxi puro e ES com melhor e pior desempenho em tração. Nota-se que as amostras que apresentaram uma boa resposta se assemelham ao epóxi puro em 2 das 3 réplicas da resina. Figura 3 - Gráfico tensão-deformação para as ES os maiores e menores valores de limite de resistência a tração e das réplicas da resina epóxi.



Fonte: Autor (2024).

A Figura 4 (a) mostra a superfície de fratura de ES (50%_35um) com o pior desempenho e melhor, que apresentou grandes bolhas de ar (círculos vermelhos) e grande de MV fraturadas (setas vermelhas). Bolhas de ar, são defeitos comuns em ES com altas concentrações de MV e dos principais motivos para a grande queda das propriedades dessas ES. Na Figura 4 (b), vê-se a superfície de fratura da ES 35%_12um, que apresentou mecanismo de fratura *debonding* ou descolamento de MV ou invés de fratura de MV. Nesta ES, não há presença de bolhas de ar, porém a adesão das microesferas foi bem ruim como indicado pelas setas vermelhas. Percebe-se que em nenhuma das imagens da Figura 4 é possível notar sinais de deformação plástica da matriz de epóxi.

Figura 4 – Micrografia das amostras (a) 50%_35um, (b) 35%_12um.



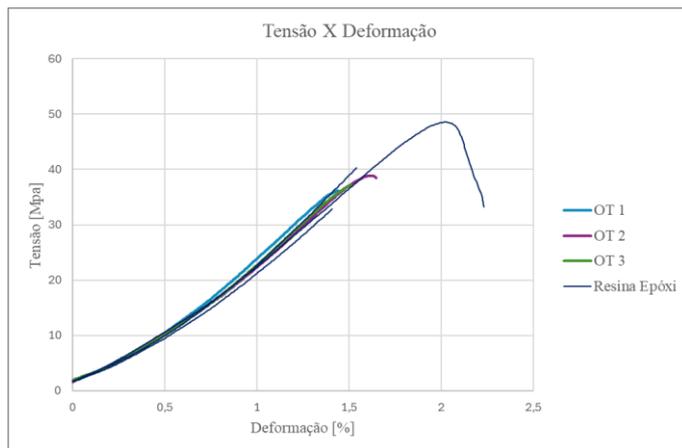
Fonte: Autor (2024).

A análise fatorial dos resultados mecânicos gerou um modelo de regressão linear para resistência a tração com R²(adj) de 92,21%. A ANOVA indicou que a concentração de MV, o seu diâmetro e a interação entre estes fatores são significativamente relevantes para resistência à tração. As demais propriedades mecânicas não geraram modelo com confiabilidade suficiente, isto é, R²(adj)>80%, e assim não serão comentadas. Partindo

do modelo de regressão linear obtido, otimização das ES determinou a fração volumétrica de 20,0829% de MV com um diâmetro de 15,7342 μm como ideais para obter ES com a menor densidade e maior resistência a tração. Segundo modelo, os valores previstos de resistência a tração e densidade para esta ES são 36,2571 MPa e 0,9386 g/cm^3 , respectivamente.

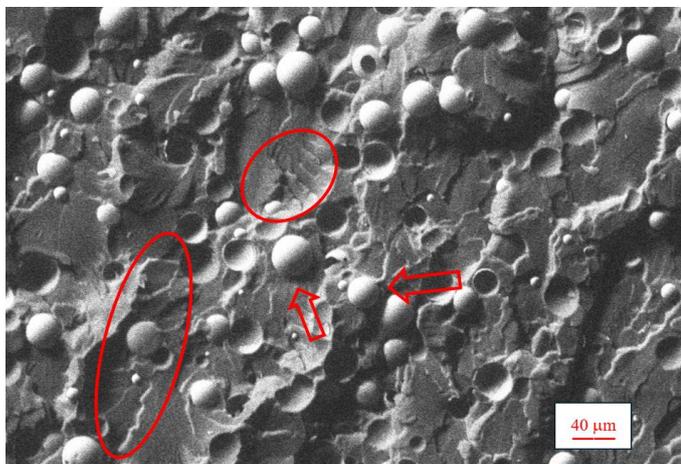
As ES otimizadas (OT) apresentaram uma densidade de 0,955 g/cm^3 . Quanto ao limite de resistência a tração, a OT apresentou um valor médio de $37,4 \pm 1,2$ MPa, o que mostra a validade do modelo proposto. A Figura 5 mostra as curvas tensão-deformação da réplicas de ES otimizadas em comparação com as réplicas de resina epóxi puro. Com exceção de uma réplica de epóxi, as ES otimizadas apresentaram comportamento muito próximo da matriz pura, um resultado muito positivo, principalmente considerando a redução de densidade promovida pela adição de MV.

Figura 5 - Gráfico tensão-deformação para as amostras otimizadas comparando com a resina epóxi



Fonte: Autor (2024).

Figura 6 - Micrografia da amostra OT 2.



Fonte: Autor (2024).

Um dos motivos para o bom desempenho da ES OT, é a deformação plástica da matriz de epóxi, que pode ser observada nas regiões circuladas da Figura 6. Adicionalmente, estas ES também apresentaram *debonding* das microesferas, como indicado pelas setas na Figura 6.

Conclusões

Buscando imitar as esclereides do ouriço da castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*), foi realizada a otimização da concentração e do diâmetro das microesferas de vidro ocas (MV) para obter uma espuma sintática com matriz de resina epóxi com alta resistência a tração e baixa densidade. A espuma sintática otimizada, com fração volumétrica de 20,0829% de MV com diâmetro médio de 15,7342 μm apresentou resistência a tração específica de 39,2 $\text{MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$, que superou o epóxi puro com um limite de resistência a tração específico de 36,9 $\text{MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$. Assim, esta espuma sintática otimizada, será utilizada futuramente em um compósito bioinspirado em ouriço da castanha-do-pará.

Agradecimentos

Agradeço a minha orientadora Marília Sonogo pela oportunidade de desenvolver minhas habilidades, por todo o aprendizado durante esse período, trabalhando sempre de forma séria, mas ao mesmo tempo com um clima descontraído tornando uma experiência única e incrível.

Agradeço ao CNPq, pelo auxílio financeiro fornecido por meio do programa PIBIC e a UNIFEI por toda infraestrutura fornecida.

Referências

- ANIRUDH, S. et al. **Epoxy/hollow glass microsphere syntactic foams for structural and functional application- A review**. European Polymer Journal, v. 171, p. 111163, 15 maio 2022.
- CHOI, J. et al. **Biomimetics: forecasting the future of science, engineering, and medicine**. International Journal of Nanomedicine, v. 10, p. 5701, 8 set. 2015.
- JOHN, B.; REGHUNADHAN NAIR, C. P. **Syntactic Foams**. Em: **Handbook of Thermoset Plastics**. Elsevier, 2014. p. 511-554 2014.
- SONEGO, M.; FLECK, C.; PESSAN, L. A. **Hierarchical levels of organization of the Brazil nut mesocarp**. Scientific Reports, v. 10, n. 1, p. 6786, 22 abr. 2020.