

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ANDERSON OLIVEIRA DA SILVA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E BALÍSTICO DE
UM COMPÓSITO HÍBRIDO LAMINADO REFORÇADO COM
MANTA DE CURAUÁ E TECIDO DE POLIAMIDA AROMÁTICA
APÓS EXPOSIÇÃO ÀS RADIAÇÕES ULTRAVIOLETA E GAMA**

Rio de Janeiro

2018

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ANDERSON OLIVEIRA DA SILVA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E BALÍSTICO DE
UM COMPÓSITO HÍBRIDO LAMINADO REFORÇADO COM
MANTA DE CURAUÁ E TECIDO DE POLIAMIDA AROMÁTICA
APÓS EXPOSIÇÃO ÀS RADIAÇÕES ULTRAVIOLETA E GAMA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof. Ricardo Pondé Weber – D.C.

Prof. Sérgio Neves Monteiro – Ph.D.

Rio de Janeiro

2018

c2018

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1 Silva, Anderson Oliveira da

S586e Estudo do comportamento mecânico e balístico de um compósito híbrido laminado reforçado com manta de curauá e tecido de poliamida aromática após a exposição às radiações ultravioleta e gama / Anderson Oliveira da Silva; orientado por Ricardo Pondé Weber; Sérgio Neves Monteiro – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2018.

202p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2018.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Manta de Carauá. 3. Poliéster. I. Weber, Ricardo Pondé. II. Monteiro, Sérgio Neves. III. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ANDERSON OLIVEIRA DA SILVA

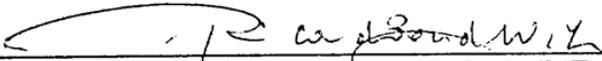
**ESTUDO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E BALÍSTICO DE
UM COMPÓSITO HÍBRIDO LAMINADO REFORÇADO COM
MANTA DE CURAUÁ E TECIDO DE POLIAMIDA AROMÁTICA
APÓS EXPOSIÇÃO ÀS RADIAÇÕES ULTRAVIOLETA E GAMA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

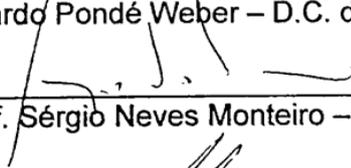
Orientadores: Prof. Ricardo Pondé Weber – D.C.

Prof. Sérgio Neves Monteiro – Ph.D.

Aprovada em 30/01/2018 pela seguinte Banca Examinadora:



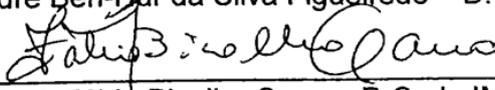
Prof. Ricardo Pondé Weber – D.C. do IME – Presidente



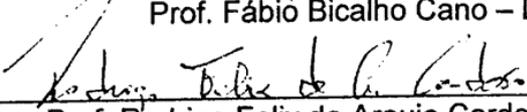
Prof. Sérgio Neves Monteiro – Ph.D. do IME



Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.C. do IME



Prof. Fábio Bicalho Cano – D.C. do IME



Prof. Rodrigo Felix de Araujo Cardoso – D.C. do CBPF

Rio de Janeiro
2018

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

AGRADECIMENTOS

À Deus. A Ele eu sou grato por esses dois anos de trabalho árduo. Sou grato pelos momentos bons e também pelos momentos ruins, pois são esses que nos fazem fortalecer e seguir em frente. Sou grato pelas amizades formadas que me inspiraram, me ajudaram, e me encorajaram nos momentos difíceis. Senhor, obrigado!

À minha amada família, aos meus pais Valdemar e Ilza, a minha irmã Lívia, pelo amor, carinho e apoio.

Aos meus orientadores Ricardo Pondé Weber e Sérgio Neves Monteiro, que com sua experiência e dedicação, me orientaram no caminho da ciência, contribuindo para meu crescimento profissional.

Aos membros que compõe esta banca, professores, André Bem-Hur da Silva Figueiredo, Fábio Bicalho Cano e Rodrigo Felix de Araujo Cardoso que disponibilizaram auxílio e atenção quando necessitei, sendo imprescindíveis na construção desta dissertação.

A todos os professores da SE/4 pela ajuda e orientação, especialmente, ao Maj. Lúcio Nascimento e ao Cap. Édio. Agradeço também aos funcionários Flávio e Joel do laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da SE/4, aos senhores Anderson e Irani.

Aos funcionários do CAEx, especialmente, ao Cap. D'megeon; aos funcionários do CTEEx, especialmente à Maj. Vivian e ao prof. Hélio Vital; aos funcionários do LNDC- UFRJ, especialmente, ao Filipe e Brendon, pela amizade e, por toda boa vontade e disponibilidade de realização dos ensaios.

À CAPES pelo suporte financeiro ao longo deste trabalho.

Aos meus amigos Rafael e Éster, que durante esses dois anos foram pessoas indispensáveis para as minhas conquistas. Meu muito obrigado!

Aos meus amigos Thiago, Bernardo e Ângelo pelo companheirismo e parceria, pelos conselhos e desafios. Valeu rapaziada por tudo!

Aos meus colegas de laboratório, Suzane, Karollyne e João, que me ajudaram, me aconselharam, me ensinaram, e principalmente, oraram por mim. Eu agradeço muito, por fazerem parte da minha vida nesses dois anos.

Por fim, agradeço a todos os meus amigos, que cultivei nesta instituição, que graças a Deus, são muitos. **Obrigado!**

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	9
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	17
LISTA DE SIGLAS	19
1. INTRODUÇÃO	22
1.1 POSICIONAMENTO DA PESQUISA.....	22
1.2 OBJETIVO DO ESTUDO.....	24
2. REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS	25
2.1.1 CONCEITUAÇÃO BÁSICA.....	25
2.2 MATRIZ POLIMÉRICA	29
2.2.1 POLIÉSTER INSATURADO	35
2.3. REFORÇOS EM FORMA DE FIBRA	38
2.3.1 FIBRAS SINTÉTICAS - POLIAMIDAS	42
2.3.1.1 A FIBRA DE POLIARAMIDA.....	45
2.3.2 FIBRAS NATURAIS LIGNOCELULÓSICAS (FNLs)	50
2.3.2.1 CURAUÁ	52
2.4 INTERFACES MATRIZ/REFORÇO.....	55
2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PCM's HÍBRIDOS.....	58
2.5.1 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ	58
2.5.2 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRA DE POLIARAMIDA.....	61
2.6 PCMs DESTINADOS A PROTEÇÃO BALÍSTICA.....	66
2.7 A QUÍMICA DA RADIAÇÃO EM MATERIAIS POLÍMERICOS	70
2.7.1 DEGRADAÇÃO POR MEIO DAS RADIAÇÕES ULTRAVIOLETA E GAMA	73
3. MATERIAIS E MÉTODOS	78
3.1. EQUIPAMENTOS.....	78
3.2. MATERIAIS	80
3.2.1. MANTA DE CURAUÁ	80
3.2.2. POLIARAMIDA	81

3.2.3.	RESINA DE POLIÉSTER CRISTAL.....	82
3.3.	CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	83
3.4.	GRUPOS DE AVALIAÇÃO	87
3.5.	EXPOSIÇÃO AOS AGENTES DE ENVELHECIMENTO AMBIENTAIS	88
3.5.1.	IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA UV-B	88
3.5.2.	IRRADIAÇÃO GAMA.....	89
3.6.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	90
3.6.1.	ANÁLISE DA SUPERFÍCIE	91
3.6.2.	DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO E TEOR DE INCHAMENTO	91
3.6.3.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	92
3.6.4.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	94
3.6.5.	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	94
3.7.	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	95
3.7.1.	ENSAIO DE FLEXÃO	95
3.7.2.	ENSAIO DE IMPACTO CHARPY	96
3.8.	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO BALÍSTICO	98
3.9.	AVALIAÇÃO DOS DANOS NOS ENSAIOS MECÂNICOS E BALÍSTICO	99
3.10.	ANÁLISES ESTÁTICAS	100
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
4.1	CARACTERIZAÇÃO VISUAL DO COMPÓSITO	101
4.2	AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	102
4.2.1	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA MATRIZ POLIÉSTER.....	102
4.2.1.1	GRAU DE RETICULAÇÃO E TEOR DE INCHAMENTO.....	102
4.2.1.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)	104
4.2.1.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	108
4.2.1.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	110
4.2.2	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO TECIDO DE POLIARAMIDA	111
4.2.2.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)	111
4.2.2.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA POLIARAMIDA.....	114
4.2.2.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	116

4.2.3	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA MANTA DE CURAUÁ.....	116
4.2.3.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)	117
4.2.3.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	120
4.2.3.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	122
4.2.4	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO COMPÓSITO.....	123
4.2.4.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)	123
4.2.4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	127
4.2.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	132
4.3	AVALIAÇÃO MECÂNICA.....	133
4.3.1.	ENSAIO DE FLEXÃO DE TRÊS PONTOS	133
4.3.2.	ENSAIO DE IMPACTO CHARPY	142
4.4	AVALIAÇÃO BALÍSTICA	148
5.	CONCLUSÕES	155
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	158
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
8.	APÊNDICES.....	171

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG.2.1 Diferentes tipos de reforços para compósitos. a) reforçados com partícula; b) reforçados com fibras curtas; c) reforçados com fibras contínuas e d) laminados. Adaptado de Chawla, Meyers, 2009, p.766.

26

FIG.2.2	Classificação dos compósitos mediante o esforço utilizado.....	27
FIG.2.3	Monômero do poliéster.....	30
FIG.2.4	Representação esquemática da taticidade dos polímeros. Adaptado de Ashby, Jones; 2013.....	31
FIG.2.5	Representação esquemática dos copolímeros.....	31
FIG.2.6	Estruturas moleculares genérica de polímero termoplásticos e termofixos.....	32
FIG.2.7	Estrutura química das resinas de poliéster ortoftálica e isoftálica.	34
FIG.2.8	Processo de cura da resina de poliéster. Adaptado de Dholakiya, 2012.....	37
FIG.2.9	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura –MEV das fibras sintéticas e naturais. a) fibra de vidro; b) fibra de carbono; c) poliaramida; d) fibra de curauá.....	41
FIG.2.10	Estrutura esquemática da Poliaramida. Adaptado de Wang et al. (2014).....	43
FIG.2.11	Polimerização da Poliaramida. Adaptado de Yang (1993).	43
FIG.2.12	Tipos básicos de poliaramidas. (a) Mero da <i>meta</i> -aramida ou poli (<i>m</i> -fenileno isoftalamida); (b) Mero da <i>para</i> -aramida ou poli (<i>p</i> -fenileno tereftalamida). HEARLE, (2001).....	44
FIG.2.13	Esquemática do processo de fiação úmida a jato seco. Adaptado de TEIJIN, 2012.....	46
FIG.2.14	Célula unitária da poliaramida. Adaptado de Pauw, 2009.	48
FIG.2.15	Estrutura da poliaramida. a) estrutura fibrilar pregueada; b) ordenamento no núcleo e propagação da trinca no fio, e a direção em que as ligações de hidrogênio atuam; e c) coloração amarelo ouro dos fios. Adaptado de BHATNAGAR, 2006; PAUW, 2009; TEJIM, 2012.	48
FIG.2.16	Estrutura de uma fibra lignocelulósica.....	50
FIG.2.17	Estrutura da celulose (MOHANTY, MISRA, DRZAL, 2005).....	51

FIG.2.18 Curauá. a) plantação de curauá; b) colheita das folhas (PEMATEC TRIANGEL LTDA, 2017).	53
FIG.2.19 Processos de obtenção da fibra de curauá. a) desfibramento da folha; b) secagem ao ar e em estufa após mercerização e lavagem (PEMATEC TRIANGEL LTDA, 2017).	54
FIG.2.20 Módulo de Elasticidade e densidade da fibra de curauá em função do diâmetro médio da fibra (Simonassi et al., 2012).	55
FIG.2.21 Esquema de interfaces fibra/matriz. a) uma interface ideal entre a fibra e a matriz; b) uma interface mais próxima do real, mais irregular entre fibra e matriz. Adaptado de Chawla, 1999.	56
FIG.2.22 Curva de variação da resistência a flexão de um compósito constituído com fibra de curauá em matriz de poliéster (MONTEIRO, et al, 2006). 60	
FIG.2.23 Valores de resistência a tração e flexão em compósitos com mantas de curauá e fibras de vidro em matriz de poliéster. Onde se lê: c=curauá e v=fibra de vidro. (Adaptado de Angrizani e colaboradores (2011)..	61
FIG.2.24 Curvas de Tensão-Deformação em flexão dos compósitos híbridos Kevlar/fibra de vidro. Adaptado de Kanitkar et al. (2016).	62
FIG.2.25 Tecidos Híbridos fabricados para confecção do compósito. a) tecido fabricado com fibra de vidro disposta aleatoriamente no feixe de fios–HSCL; b) tecido fabricado com a fibra de dispostas alternadamente nas tramas – HFCL. Adaptado de Felipe et al. (2017).	63
FIG.2.26 Curvas de tensão-deformação obtidas em ensaio de tração para compósitos híbridos epóxi/kenaf/kevlar, epóxi/kenaf e epóxi/kevlar. Adaptado de Yahaya et al. (2014).	64
FIG.2.27 Curvas de força/extensão em flexão para os compósitos. Adaptado de Yahaya et al. (2014).	65
FIG.2.28 Avaliação do desempenho da blindagem por meio da medida do trauma em plastilina.	67
FIG.2.29 Comportamento balístico dos compósitos reforçados por fibras/tecidos após impacto: (a) penetração parcial (primeiro estágio); (b) penetração parcial (segundo estágio); (c) penetração completa. Adaptado de Crouch et al. (2017).	69

FIG.2.30	Imagem do conjunto completo de processos de absorção de energia dentro de um compósito laminado (CROUCH et al., 2017).....	70
FIG.2.31	Representações das reações de: a) reticulação; b) cisão de ligação C-C: homolítica e heterolítica (DE PAOLI, 2008).	72
FIG.2.32	Diagrama de níveis de energia mostrando os processos fotoquímicos	74
FIG.2.33	Interação da radiação gama com o polímero. Adaptação de Suarez (S.D.) e Pinto e Silva (2007).....	77
FIG.3.1	Mantas de Curauá utilizadas no trabalho.	80
FIG.3.2	Monocamada do tecido de poliaramida.....	81
FIG.3.3	Representação esquemática da preparação do compósito.....	84
FIG.3.4	Matriz metálica utilizada na prensagem dos compósitos.....	85
FIG.3.5	Prensa hidráulica SKAY, com capacidade para 15 toneladas.....	85
FIG.3.6	Compósito híbrido constituído de matriz poliéster reforçado com manta de curauá e Twaron®.	86
FIG.3.7	Regiões onde foram retiradas do compósito as amostras para as análises físico-químicas.	88
FIG.3.8	Fotografia da câmara marca Comexim modelo C-UV.....	89
FIG.3.9	Fotografia do irradiador gama do IPE (IGIPE), marca Brookhaven...	90
FIG.3.10	Fotografia dos extratores de Soxhlet.....	91
FIG.3.11	Fotografia da máquina de ensaio universal EMIC DL10000.	95
FIG.3.12	Fotografia dos corpos de provas usinados para ensaio de Flexão; adaptados da norma ASTM D 790.	96
FIG.3.13	Fotografia da máquina de impacto Tinius Olsen, modelo IT542M. ...	97
FIG.3.14	Fotografia dos corpos de provas usinados para ensaio de impacto Charpy; adaptados da norma ASTM D 256.....	98
FIG.3.15	Fotografia do túnel balístico e do compósito “como recebido” no aparato utilizado para o ensaio balístico realizado no CAEx; e munição utilizada no ensaio.....	99
FIG.4.1	Compósitos “como recebido” e irradiado (ultravioleta e gama).	101
FIG.4.2	Espectrograma em absorbância obtido no ensaio de FTIR do Poliéster ortoftálico “como recebido”.	105
FIG.4.3	Sobreposição dos espectros de FTIR do poliéster ortoftálico, antes e após os tempos de 150 e 300 horas sob radiação ultravioleta.....	105

FIG.4.4	Sobreposição dos espectros de FTIR do poliéster ortoftálico, antes e após as doses de 150 e 300 kGy sob radiação gama.....	106
FIG.4.5	Sobreposição dos termogramas de TGA da resina de poliéster ortoftálico, antes e após radiações.....	108
FIG.4.6	Curva de DSC do poliéster insaturado “como recebido”.....	110
FIG.4.7	Espectrograma em absorbância obtido no ensaio de FTIR da fibra de poliaramida “como recebido”.....	112
FIG.4.8	Sobreposição dos espectros de FTIR da poliaramida antes e após os tempos de 150 e 300 horas sob radiação ultravioleta; região entre 1750 – 700 cm^{-1}	112
FIG.4.9	Sobreposição dos espectros de FTIR da poliaramida antes e após as doses de 150 e 300 kGy sob radiação gama; região entre 1750 – 700 cm^{-1}	113
FIG.4.10	Sobreposição dos termogramas de TGA da poliaramida, antes e após radiações.....	115
FIG.4.11	Espectrograma de FTIR da manta de curauá “como recebido”.....	117
FIG.4.12	Espectrogramas de FTIR normalizados da manta de curauá antes e após os tempos de 150 e 300 horas sob radiação ultravioleta.....	118
FIG.4.13	Espectrogramas de FTIR normalizados da manta de curauá antes e após as doses de 150 e 300 kGy sob radiação gama.....	119
FIG.4.14	Sobreposição dos termogramas de TGA da manta de curauá, antes e após radiações.....	121
FIG.4.15	Curvas de DSC da manta de curauá “como recebido”.....	123
FIG.4.16	Espectrograma de FTIR da superfície (Curauá/Poliéster) do compósito CR.124	
FIG.4.17	Espectrograma de FTIR do interior (Poliaramida/Poliéster) do compósito CR.....	125
FIG.4.18	Sobreposição dos termogramas de TGA da superfície (poliéster/curauá) do compósito, antes e após radiações.....	127
FIG.4.19	Termogramas da superfície (poliéster/curauá) do compósito, mostrando os pontos de inflexão em que há uma menor interação fibra/matriz, após os diferentes tempos e doses de irradiações.....	129
FIG.4.20	Sobreposição dos termogramas de TGA do interior (poliéster/poliaramida) do compósito, antes e após radiações.....	130

FIG.4.21	Curva de DSC da superfície do compósito “como recebido”	132
FIG.4.22	Resistência a flexão para o compósito “como recebido” e para os irradiados por UV-B (150 e 300 hs) e gama (150 e 300 kGy).....	135
FIG.4.23	Módulos de elasticidade para o compósito “como recebido” e para os irradiados por UV-B (150 e 300 hs) e gama (150 e 300 kGy).....	135
FIG.4.24	Corpo de prova “como recebido” após ensaio de flexão de 3 pontos. a) Fotografias do corpo de prova com ampliação na região de fratura; b) Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura (100 e 300x).....	137
FIG.4.25	Corpo de prova irradiado por UV-B 300 horas totais após ensaio de flexão de 3 pontos. a) Fotografias do corpo de prova com ampliação na região de fratura; b) Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura (100 e 300x).	137
FIG.4.26	Corpo de prova irradiado por UV-B 600 horas totais após ensaio de flexão de 3 pontos. a) Fotografias do corpo de prova com ampliação na região de fratura; b) Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura (100 e 300x).	138
FIG.4.27	Corpo de prova irradiado por Gama 150 kGy após ensaio de flexão de 3 pontos. a) Fotografias do corpo de prova com ampliação na região de fratura; b) Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura (100 e 300x).	138
FIG.4.28	Corpo de prova irradiado por Gama 300 kGy após ensaio de flexão de 3 pontos. a) Fotografias do corpo de prova com ampliação na região de fratura; b) Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura (100 e 300x).	139
FIG.4.29	Microscopia eletrônica de varredura para a camada poliaramida/poliéster no compósito CR com aumento de 300x e 2000x.....	140
FIG.4.30	Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da fibra de curauá por flexão, após doses de 300 kGy em radiação gama (4000x).....	141
FIG.4.31	Microscopia eletrônica de varredura para a camada poliaramida/poliéster no compósito GAMA 300 com aumento de 50x e 300x.....	141

FIG.4.32 Resistência ao impacto Charpy para o compósito “como recebido” e para os irradiados por UV-B (150 e 300 hs) e gama (150 e 300 kGy).	143
FIG.4.33 Corpos de prova após ensaio de impacto Charpy para o compósito “como recebido” e para os irradiados por UV-B (150 e 300 hs) e gama (150 e 300 kGy).....	144
FIG.4.34 MEV na região de fratura dos reforços no compósito CR após ensaio de impacto Charpy.	145
FIG.4.35 MEV na região de fratura dos reforços no compósito UV 300 após ensaio de impacto Charpy.	146
FIG.4.36 MEV na região de fratura dos reforços no compósito GAMA 150 após ensaio de impacto Charpy.	147
FIG.4.37 “ <i>Peeling</i> ” – estrutura microfibrilar no núcleo da fibra de poliaramida após ser irradiada com dose de 150 kGy e submetida ao ensaio de impacto Charpy.	148
FIG.4.38 Gráficos de barras correspondentes às energias absorvidas pelos compósitos CR e irradiados após ensaio balístico. a) energia absorvida (TAB. 4.15); b) energia absorvida específica do compósito.	149
FIG.4.39 Fotografia do compósito “como recebido” após ensaio balístico.	151
FIG.4.40 Microscopia eletrônica de varredura na região de fratura dos reforços no compósito CR após ensaio balístico. a) curauá; b) poliaramida.	151
FIG.4.41 Fotografias dos corpos de provas irradiados por ultravioleta e gama, após ensaio balístico. a) UV 150 h; b) UV 300 h; c) GAMA 150 kGy; d) GAMA 300 kGy.....	152
FIG.4.42 Microscopia eletrônica de varredura na região de fratura dos reforços no compósito após ensaio balístico. a) curauá UV 150; b) curauá GAMA 150; c) aramida GAMA 300 e d) aramida UV 300.	154

LISTA DE TABELAS

TAB.2.1	Classificação dos polímeros.	33
TAB.2.2	Classificação dos tipos de resina poliéster. Adaptado de Silva; Amico, (2010).	36
TAB.2.3	Comparação de propriedades das fibras sintética e naturais.	40
TAB.2.4	Propriedades térmicas entre diferentes poliamidas comerciais.	42
TAB.2.5	Influência do grau de cristalinidade nas poliamidas (WIEBECK, 2005).....	45
TAB.2.6	Propriedades gerais da poliaramida.....	49
TAB.2.7	Composição de diferentes fibras naturais. (ANGRIZANI, 2011; TOMCZAC, 2010).....	51
TAB.2.8	Propriedades de diferentes fibras naturais.....	52
TAB.2.9	Propriedades de resistência a tração e flexão em compósitos com fibras dispostas aleatoriamente. Adaptado de Gehlen et al., (2014).	58
TAB.2.10	Valores de tração dos compósitos em função da vol. (%) da fibra.	59
TAB.2.11	Propriedades de resistência a tração e flexão em compósitos com fibras de poliaramida e vidro. Adaptado de Felipe et al. (2017).....	63
TAB.3.1	Propriedades do tecido de Twaron®.....	82
TAB.3.2	Especificações da resina poliéster insaturada do tipo ortoftálica.	82
TAB.3.3	Valores médios das propriedades físicas dos compósitos obtidos. .	86
TAB.3.4	Grupos de avaliação do compósito no presente estudo.	87
TAB.3.5	Bandas características estudadas em cada componente do compósito.....	93
TAB.4.1	Grau de reticulação e teor de inchamento da resina de poliéster ortoftálica, antes e após radiações.	103
TAB.4.2	Intensidade do “pico” da banda característica da resina de poliéster normalizado pela banda 2961 cm ⁻¹ , antes e após radiações ionizantes.....	107
TAB.4.3	Parâmetros obtidos na análise termogravimétrica para o Poliéster.....	109
TAB.4.4	Valores das temperaturas de transição vítrea da resina de poliéster ortoftálica, antes e após radiações.	110

TAB.4.5	Intensidade dos “picos” das bandas características da poliamida aromática normalizados pela banda 821 cm ⁻¹ , antes e após radiações ionizantes.	114
TAB.4.6	Parâmetros obtidos na análise termogravimétrica para a Poliaramida.....	116
TAB.4.7	Intensidade dos “picos” das bandas características da manta de curauá normalizados pela banda 2917 cm ⁻¹ , antes e após radiações ionizantes.....	119
TAB.4.8	Parâmetros obtidos na análise termogravimétrica para o Curauá.	121
TAB.4.9	Intensidade dos “picos” das bandas características da superfície (Curauá/Poliéster) do compósito normalizados pela banda 2917 cm ⁻¹ (estiramento do C-H _n da manta de Curauá), antes e após radiações ionizantes.	125
TAB.4.10	Intensidade dos “picos” das bandas características da camada (Poliaramida/Poliéster) no interior do compósito normalizados pela banda 821 cm ⁻¹ (correspondente à vibração fora do plano do grupo C-H).....	126
TAB.4.11	Parâmetros obtidos na análise termogravimétrica da superfície do compósito (Poliéster/Curauá).	128
TAB.4.12	Parâmetros obtidos na análise termogravimétrica do interior do compósito (Poliéster/Aramida).....	131
TAB.4.13	Valores das temperaturas de transição vítrea da superfície do compósito, antes e após radiações.	133
TAB.4.14	Valores médios para os resultados obtidos no ensaio de flexão em 3 pontos dos compósitos híbridos reforçados com manta de curauá e tecido de poliaramida, antes e após radiações UV-B e gama.	134
TAB.4.15	Resultados obtidos no ensaio de impacto Charpy dos compósitos híbridos reforçados com manta de curauá e tecido de poliaramida, antes e após radiações UV-B e gama.	142
TAB.4.16	Valores médios dos resultados obtidos no ensaio balístico dos compósitos híbridos reforçados com manta de curauá e tecido de poliaramida, antes e após as radiações UV-B e gama.....	149

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

DSC	– Calorimetria diferencial de varredura
E	– Módulo de elasticidade
E _{abs}	– Energia absorvida
E _R	– Energia residual
E _s	– Energia de Impacto
FNLs	– Fibras Naturais Lignocelulósicas
FTIR	– Espectroscopia com transformada de Fourier
hV	– Energia luminosa
IO	– Índice de oxidação
IR	– Índice de reticulação
MEV	– Microscópio eletrônico de varredura
n	– Orbital molecular não ligante
PCMs	– Compósitos de Matriz Polimérica
PMECK	– Peróxido de metil etil cetona
S.D.	– Sem data
TGA	– Análise termogravimétrica
UV	– Ultravioleta
Vol. (%)	– Fração volumétrica
V ₅₀	– Limite Balístico
γ	– Gama
λ	– Comprimento de onda
π	– Orbital molecular na insaturação
ε	– Deformação
σ	– Tensão ou amplitude de onda

SÍMBOLOS

CaCl ₂	– Cloreto de cálcio
CH	– Grupamento metileno
C=O	– Grupamento carbonila
H ₂ O	– Água
OH	– Grupamento hidroxila
PPD	– P-Fenileno diamida
PPTA	– Poli (p-fenileno tereftalamida)
TCL	– Dicloreto de Tereftaloíla
THF	– Tetrahidrofurano
T _g	– Temperatura de transição vítrea
T _m	– Temperatura de fusão

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CAEx	Centro de Avaliações do Exército
CTEx	Centro Tecnológico do Exército
IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano
IME	Instituto Militar de Engenharia
LNDC	Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem
NIJ	Instituto Nacional de Justiça (<i>National Institute of Justice</i>)

RESUMO

No presente trabalho, utilizou-se um composto híbrido laminado de matriz termorrígida (poliéster) reforçada com manta de curauá e tecido de poliaramida, o qual, foi exposto a radiação ultravioleta e gama, afim de estudar a degradação ocorrida no mesmo. Estes foram avaliados por meio de análises físico-químicas (espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e determinação do grau de reticulação e teor de inchamento da resina, para identificar a possível mudança estrutural em cada constituinte do compósito final), ensaios mecânicos (impacto Charpy e flexão em 3 pontos) e ensaios balísticos. Os ensaios mecânicos e balísticos foram avaliados segundo o tipo de falha ocorrida por meio de exames visuais e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises físico-químicas mostraram que os tempos e doses de radiação empregada produziram nas fibras de curauá cisões na sua cadeia macromolecular, diminuindo o peso molecular das fibras e acarretando degradação de seus componentes cristalinos. Os resultados dos ensaios mecânicos e balístico, foram influenciados pelo teor e disposição das fibras de curauá nas camadas externas do compósito. As análises físico-químicas mostraram que, dependendo dos tempos e doses de exposição às radiações UV-B e gama, uma reticulação entre as superfícies das fibras naturais com a matriz pode ocorrer, provocando uma maior adesão entre fibra/matriz por meio de ligações intermoleculares, ou, uma menor, caso não ocorra essas ligações. A resistência à flexão dos compósitos híbridos e laminados decrescem quando irradiados por UV-B e gama, nas condições estudadas, tendo a falha atribuída principalmente pela delaminação entre as camadas. Os resultados de impacto Charpy não foram considerados válidos, visto que não houve fratura total dos corpos de provas. Porém, os resultados demonstraram uma tendência no aumento da resistência ao impacto dos compósitos após todas as condições de radiação. Esses resultados foram atribuídos a uma possível reticulação entre a resina e a celulose, resultando numa maior adesão fibra/matriz das camadas externas do compósito. Os resultados do ensaio balístico mostraram que as radiações influenciaram na resistência balística dos compósitos, pois o efeito combinado entre fibra e matriz, propiciou a diminuição do peso molecular e o aumento da rigidez do material, favorecendo a delaminação no mesmo. Todavia, a fragilidade da manta de curauá prevaleceu sobre o processo de delaminação dos compósitos, resultando em uma diminuição da resistência balística.

ABSTRACT

In the present work, a hybrid compound laminated thermosetting matrix (polyester), reinforced with curauá mat and polyaramid fabric was used, which was exposed to ultraviolet and gamma radiation, in order to study the degradation occurred in the same. These were evaluated by physical-chemical analysis (infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and determination of the degree of cross-linking and resin swelling content to identify possible structural changes in each constituent of the final composite), mechanical tests (Charpy impact and 3 point bending) and ballistic tests. The mechanical and ballistic tests were evaluated according to the type of failure, through visual and scanning electron microscopy (SEM). The physical-chemical analysis showed that the times and doses of radiation produced in the curauá fibers fractions in their macromolecular chain, decreasing the molecular weight of fibers and leading to degradation of its crystalline components. The results of the mechanical and ballistic tests were influenced by the content and arrangement of the curauá fibers in the outer layers of the composite. Physical-chemical analysis showed that, depending on the times and doses of exposure to UV-B and gamma radiation, a crosslinking between the natural fiber surfaces with the matrix can occur, causing a greater adhesion between fiber / matrix through intermolecular bonds , or a minor, if these connections do not occur. The flexural strength of the hybrid composites and laminates decreases when irradiated by UV-B and gamma, under the conditions studied, with the fault attributed mainly by the delamination between the layers. The Charpy impact results were not considered valid, since there was no total fracture of the test specimens. However, the results demonstrated a tendency in increasing the impact resistance of the composites after all the radiation conditions. These results were attributed to a possible cross-linking between the resin and cellulose, resulting in a larger outer layer of the composite. The results of the ballistic test showed that the radiations influenced in the ballistic resistance of the composites, because the combined effect between fiber and matrix, caused the decrease of the molecular weight and the increase of the rigidity of the material, favoring the delamination in the same. However, the fragility of the curauá blanket prevailed over the process of delamination of the composites, resulting in a decrease in the ballistic resistance.

1. INTRODUÇÃO

1.1 POSICIONAMENTO DA PESQUISA

Atualmente, o crescimento gradual dos conflitos armados entre policiais e criminosos nos grandes centros urbanos, como o Rio de Janeiro, evidenciam as grandes alterações das características do tipo de armamento utilizados pelos criminosos. Em um cenário, que os criminosos têm acesso a armamentos cada vez mais evoluídos, a necessidade de se obter blindagens com relação peso/proteção cada vez mais eficiente se faz necessário, à medida que, elas surgem como elemento fundamental para a segurança pessoal e veicular dos policiais civis e militares (NASCIMENTO, 2017).

Dessa forma, as exigências feitas para essa classe de materiais são tão grandes e diversas, que um único material não consegue satisfazê-las (CHAWLA, 1998). Deste sinergismo, aparecem os materiais compósitos, que se tornaram os grandes precursores na produção de vários sistemas de blindagens, destacando aqueles de estrutura laminar e em camadas.

Por exemplo, os sistemas de multicamadas aparecem como solução para materiais destinados a suportar impactos balísticos de munição com alta energia cinética, como a 7,62 x 51 mm. De modo geral, esses sistemas apresentam uma camada frontal responsável por fragmentar a ponta do projétil, absorvendo parte da energia cinética; uma camada intermediária, projetada para absorver o restante da energia cinética por deformação plástica, reter o projétil; e uma terceira camada, com o objetivo de reter os fragmentos do projétil, bem como, fragmentos da primeira camada do compósito.

E no que se refere a camada intermediária, Crouch (2017) aponta que os materiais laminados são os mais eficientes, não somente por serem constituídos de um maior número de interfaces que contribuem para a dissipação da energia cinética advinda do projétil, mas, por permitirem o desenvolvimento de blindagens a partir da anisotropia de dois ou mais materiais; seja em microestruturas metálicas, ou por um sistema constituído de camadas de

reforços fibrosos em matriz polimérica (compósito), ou através do sistema de blindagem em camadas.

Isto posto, os compósitos reforçados por fibras, além da otimização da densidade areal (massa do compósito por área) do material, são mais proeminentes do que qualquer outro tipo de compósito, pela simples razão de que a maioria dos materiais são mais resistentes e duros na forma fibrosa do que em qualquer outra forma (CHAWLA, 1998).

Atualmente, os tecidos produzidos com fibras de poliamida aromática e/ou polietileno de ultra alto peso molecular são os mais empregados nas blindagens nacionais, pois atendem as características básicas que uma blindagem balística deve conter; sendo elas: mobilidade e elevada tenacidade ao impacto. Mas, por possuírem um elevado custo de processamento e de ocasionar danos ambientais por meio do descarte, novas pesquisas abrolham pela busca de alternativas e soluções capazes de substituir esses materiais e de promover o desenvolvimento sustentável.

Neste contexto, as fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) aparecem como alternativa, pois apresentam propriedades comparáveis a outros materiais fibrosos e sintéticos (YOUNG, 1997). E considerando o Brasil, um país com forte potencial de cultivo e extração de lignocelulósicas, como o curauá, sisal, rami, coco, juta e outros, o desenvolvimento de compósitos balísticos híbridos, isto é, usando as tradicionais fibras sintéticas já conhecidas, em conjunto com tecidos fabricados com tais lignocelulósicas, tem se tornado uma fonte inesgotável de pesquisa, visando à produção de compósitos sustentáveis.

No entanto, mudanças estruturais na superfície dos reforços por meio de processos degradativos podem comprometer as propriedades mecânicas e balísticas dos compósitos, e conseqüentemente, encurtar o tempo de vida útil do material. Efeitos ambientais como: a radiação ultravioleta, a umidade, a temperatura, a usinagem, os agentes químicos e biológicos, as radiações de alta energia, devem ser considerados importantes durante o projeto do material, pois esses podem acarretar mudanças significativas em suas propriedades físicas e mecânicas (BORSOI, et al. 2013; RODRIGUES, et al. 2012; CHAWLA, 1998).

Nesses casos, a degradação será resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares, como, um processo de oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas; bem como, podem ocorrer

por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso (DE PAOLI, 2009).

Assim, para corroborar com os avanços tecnológicos da defesa brasileira, foram produzidos neste trabalho, compósitos de matriz poliéster reforçados com tecido de poliaramida e manta de curauá. Esses foram irradiados por diferentes tempos e doses de radiação ultravioleta e gama. A radiação ultravioleta objetivou simular os efeitos que os agentes de envelhecimento ambientais podem acarretar no material. No caso da radiação gama, vários estudos têm mostrado que os materiais macromoleculares podem melhorar suas propriedades, como resultado da reticulação e cisão de processos nos quais os radicais são formados ao longo das cadeias poliméricas. Assim, foi investigado a possível melhora da resistência do compósito por meio da irradiação com feixes de elétrons (LOPES, 2011).

Por conseguinte, avaliou-se as mudanças estruturais que ocorreram após as irradiações, assim como, avaliou-se a variação das propriedades mecânicas e balísticas, e o tipo de falha que ocorreu nos compósitos após os ensaios mecânicos e balísticos, antes e depois a exposição aos diferentes agentes de degradação.

1.2 OBJETIVO DO ESTUDO

O objetivo do estudo é analisar o comportamento mecânico e balístico de um compósito híbrido laminado, fabricado com resina de poliéster ortoftálica, reforçado por tecido de poliaramida e manta de curauá; e degradá-lo com diferentes tempos de exposição à radiação ultravioleta e doses de radiação gama. O seu desempenho após degradação, será analisado por meio de ensaios físico-químicos, mecânicos e balísticos, relacionando-o com as alterações macromoleculares induzidas após os processos de degradação.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Como dito anteriormente, as exigências feitas em materiais para melhor performance são tão grandes e diversas, que um material não pode satisfazê-las (CHAWLA, 1998).

Uma mesa com um tampo de vidro, uma tela de televisão, um pneu, uma bola de boliche, uma raquete de tênis, uma película para celular, uma blindagem para carro, um capacete e uma aliança possuem algo em comum. Todos são materiais integralmente compósitos.

Assim, a importância de se conceituar materiais compósitos e de conhecer os mecanismos que controlam suas propriedades se faz necessário, à medida que a presente pesquisa visa avaliar um compósito híbrido laminado de matriz polimérica.

Deste modo, neste capítulo são definidas e analisadas sucintamente as fases que constituem um compósito, matriz, reforço e interface. Além de, iniciar e orientar uma discussão acerca da inserção de reforços do tipo fibrosos (poliamida e curauá) em uma matriz polimérica (poliéster). Por conseguinte, será discutido as vantagens e desvantagens desses materiais quando destinados a eventos com alta velocidade de impacto, como também, as possíveis mudanças estruturais que eles podem apresentar após serem expostos a radiações ionizantes.

2.1.1 CONCEITUAÇÃO BÁSICA

A saber, segundo a norma ASTM D 3878 (1995), compósitos são constituídos de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que quando combinados são capazes de formar um material de engenharia útil com propriedades específicas.

Grande parte deles resultam de uma combinação entre um componente descontínuo, caracterizado como reforço, que atua como principal agente de resistência a uma determinada carga; e um componente contínuo, chamado de matriz, que envolve o reforço, e atua como meio de transferência dessa carga. Ambos componentes podem ser identificados fisicamente por uma interface bem definida entre ele, que define diretamente a capacidade de absorção de energia do compósito, bem como, o mecanismo de fratura predominante nas solicitações mecânicas (CHAWLA, 1998).

Geralmente esses materiais são classificados segundo o tipo de matriz a ser empregada em sua constituição, além do tipo de reforço que venha a ser utilizado (FIG. 2.1).

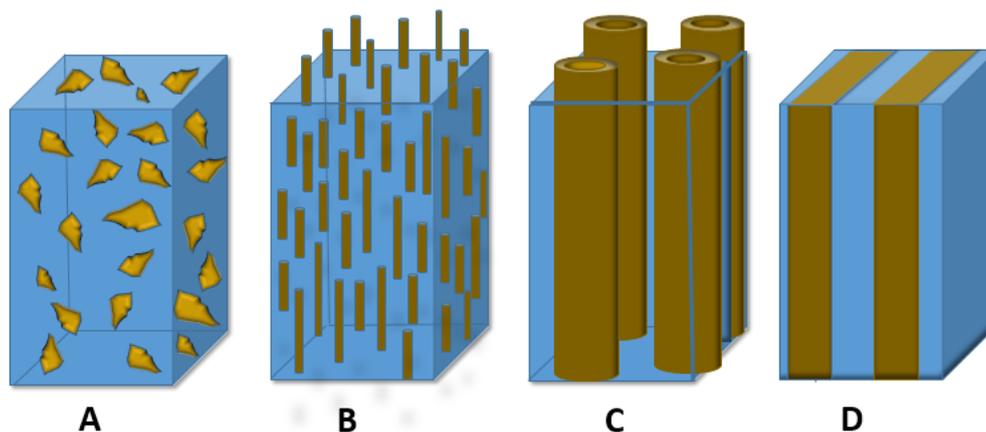


FIG. 2. 1 Diferentes tipos de reforços para compósitos. a) reforçados com partícula; b) reforçados com fibras curtas; c) reforçados com fibras contínuas e d) laminados. Adaptado de Bhatnagar (2006).

Em linhas similares, Baskaran (2011) afirma que em compósitos particulados, a fase dispersa é muitas vezes esférica ou pelo menos tem dimensões de ordem semelhante em todas as direções. Enquanto que, em compósitos fibrosos, estes são constituídos de fibras curtas ou descontínuas, dispostas aleatoriamente em uma matriz; ou de contínuas e longas. No caso das fibras longas, elas são incorporadas no polímero em geometria regular, com arranjos que se estendem ao longo das dimensões do produto. Os exemplos mais bem conhecidos são laminados termorrígidos à base de fibra que geralmente são classificados como compósitos poliméricos de alto desempenho.

Os compósitos laminados são formados através da união de camadas planas de reforço com resina.

A FIG.2.2 apresenta um diagrama baseado no trabalho de Levy e Pardini (2006) acerca dos compósitos e suas classificações, destacando as características dos reforços que será utilizado no presente trabalho.

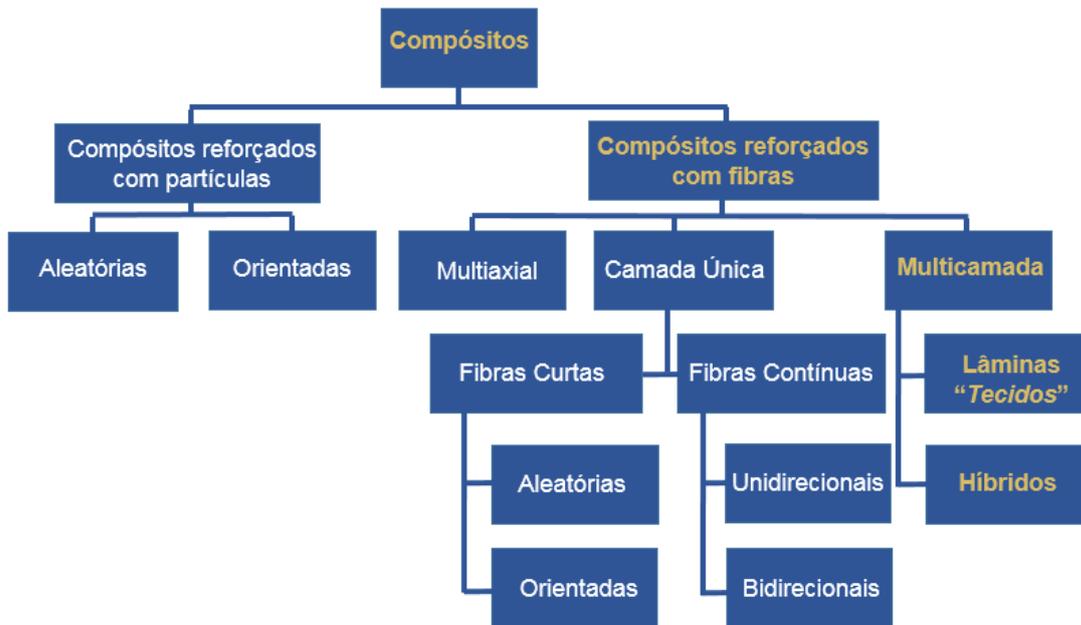


FIG. 2. 2 Classificação dos compósitos mediante o esforço utilizado.

Segundo Yang (1993) e Chawla (1998), um dos conceitos básicos para se determinar as propriedades de um compósito reforçado com fibras, é proposto por Kelly e Davies, em que a força do mesmo é controlada pela fração volumétrica da fibra e do reforço na matriz. Esse conceito é expresso e conhecido como regra das misturas (EQ. 2.1), e baseia-se no pressuposto de que todas as fibras têm a mesma força máxima e que a tensão é uniforme em todo composto.

$$\sigma_c = \sigma_f u_f + \sigma_m (1 - u_f) \quad \text{EQ. 2.1}$$

Em que: σ_c = tensão média no compósito no momento da falha;

σ_f = tensão máxima das fibra;

σ_m = tensão máxima do componente da matriz;

u_f = fração volumétrica das fibras.

Em relação aos materiais compósitos laminados e híbridos, faz-se entender que: compósitos laminados são materiais formados por meio do empilhamento de lâminas orientadas (geralmente, essas lâminas são unidas por meio de resinas termofixas), de maneira que a sua resposta mecânica dependerá das propriedades individuais de cada lâmina, e das suas orientações angulares em função do eixo de referência do compósito.

Todavia, a preparação do laminado influencia diretamente nas propriedades mecânicas do compósito final. Segundo Angrizani (2011), os principais fatores referentes a tolerância de danos e a delaminação, são: a tenacidade da matriz polimérica, a resistência interface fibra/matriz, a orientação das fibras, a sequência de empilhamento das camadas e a espessura do laminado.

Quanto aos compósitos híbridos, estes são constituídos da combinação de dois ou mais reforços (lâminas ou fibras) em uma matriz, afim de se satisfazer as necessidades específicas de diferentes aplicações. Geralmente, estes são utilizados por empresas que buscam compósitos que possuam boas propriedades e que reduzam o custo de produção de um material já existente. Por exemplo, as empresas automotivas e civis, são as que mais utilizam a combinação de reforço de fibra sintética e de fibra vegetal, visto que, as propriedades obtidas estão aliadas a benefícios econômicos (SHELDON, 1982; ANGRIZANI, 2011).

Assim, vários estudos têm se dedicado em confeccionar compósitos laminados híbridos a partir da união de tecidos de fibras sintéticas com mantas de fibras naturais. A utilização dos reforços em forma de tecido ou mantas, se justificam, à medida que a natureza anisotrópica e a disposição das fibras fornecem ao material um maior módulo de elasticidade e resistência, principalmente na direção axial com dada composição de cada material (SONG, 2006).

Nesta visão, a atenção desse trabalho será voltada a compósitos híbridos constituídos de matriz polimérica e com elementos de reforço na forma de lâminas. Todavia, é necessário que se entenda os principais fatores que controlam o desempenho teórico desses materiais quando são destinados a materiais de engenharia de alta performance. Conforme Bhatnagar (2006) cita, esses fatores estão diretamente correlacionados com as propriedades físicas da

matriz e da fibra incorporada na manta ou tecido, e da resistência interfacial entre elas.

Assim, os tópicos seguintes discutem resumidamente cada um deles.

2.2 MATRIZ POLIMÉRICA

Segundo Mano (2000), o componente matricial seja ele metálico, cerâmico ou polimérico deve atender os seguintes requisitos: (i) manter a orientação do reforço e espaçamento entre si; (ii) transmitir as forças cisalhantes entre as camadas de reforços; (iii) e fornecer a esses elementos, proteção contra danos superficiais.

Nesta visão, e por serem baratos e de fácil processabilidade, os materiais poliméricos ocupam papel principal como matriz em diversas pesquisas, pois fornecem todos os requisitos supracitados. Dentre eles, destacam-se as resinas termofixas e termoplásticas. Para melhor compreensão das propriedades dos materiais poliméricos, vale discorrer resumidamente o que são, como são suas estruturas moleculares e quais são as propriedades advindas delas.

Assim faz-se entender que, polímeros são macromoléculas (grandes moléculas) formadas por muitas unidades de repetição (unidades químicas), denominadas meros, que são ligadas covalentemente entre si. Segundo a literatura, podem ser obtidos por polimerização (produção de polímeros) a partir de monômeros (moléculas com uma unidade de repetição), possuindo múltiplos e elevados pesos moleculares (CANEVAROLO, 2002; DE PAOLI, 2009; MANO, MENDES, 2004; PEREIRA, 2002; WEBER, 2004).

Em termos de nomenclatura, um polímero é denominado por meio do nome do monômero usado na sua síntese, e não pelo nome químico da sua unidade repetitiva; contraste que se tem com as substâncias químicas comuns (DE PAOLI, 2009). Por exemplo, o poliéster é obtido por meio de uma reação de polimerização, na qual, acontece uma esterificação de um álcool e um ácido. O éster obtido na síntese possui uma bifuncionalidade resultante da presença de grupos funcionais reativos e das insaturações (duplas ligações) reativas no sistema. Dessa maneira, nomeia-se o material como poliéster, em que *poli-* vem

do termo grego referente a muitos, e -éster do monômero utilizado na sua síntese.

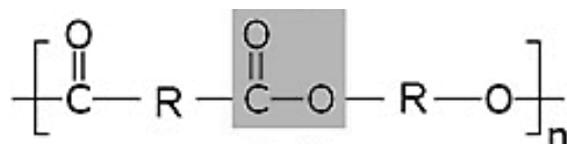


FIG. 2. 3 Monômero do poliéster.

Os processos mais importantes e utilizados na produção de polímeros, são: a polimerização por adição, na qual, a macromolécula é formada pela junção de monômeros iguais, sem formação de subprodutos; e a polimerização por condensação, em que o polímero formado é composto pela combinação de dois ou mais monômeros diferentes entre si, acarretando na formação de moléculas simples, como por exemplo, água (H₂O) (MANO, 2000).

Tal como na Química Orgânica, nessas reações de polimerização o encadeamento regular das unidades monoméricas pode ocorrer do tipo, cabeça-cauda, cabeça-cabeça, ou na forma de cauda-cauda. Os polímeros poderão ainda ter isômeros conformacionais, *cis* ou *trans*. Outra observação é que um polímero pode apresentar uma única unidade de repetição, sendo este classificado como homopolímero. E caso haja mais de um tipo de mero na composição dele, este é designado por copolímero, e seus monômeros dão origem a comonômeros (CANEVAROLO, 2002).

Os homopolímeros classificados como lineares podem ter diferentes configurações estereoquímicas, nomeadas como: isotática, sindiotática e atática (heterotática). Como também podem haver homopolímeros com conformação zigue-zague. A taticidade ou estereoisomerismo, determina usualmente a estrutura cristalina do polímero, alterando suas propriedades. Assim, na configuração isotática o substituinte ou radical livre, está na mesma posição ao longo da cadeia polimérica, enquanto na sindiotática eles se encontram em posições alternadas. Já atática ou heterotática, os substituintes estão em posições aleatoriamente localizadas ao longo da cadeia (CANEVAROLO, 2002; DE PAOLI, 2009). Essas configurações são ilustradas na FIG. 2.4.

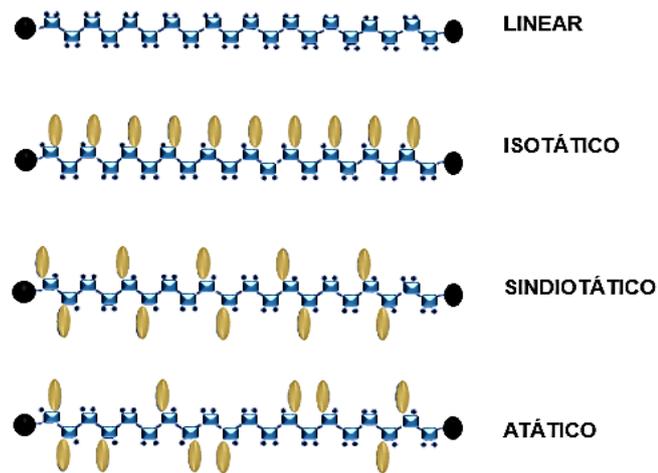


FIG. 2. 4 Representação esquemática da taticidade dos polímeros. Adaptado de Ashby, Jones; 2013.

Todavia, quando se tem copolímeros e cuja as unidades químicas estão desordenadas, ou seja, dispostas ao acaso, estes são chamados de copolímeros aleatórios. Ao extremo, quando estes estão em perfeita regularidade de constituição, são denominados de copolímeros alternados. E quando há uma unidade química de cada tipo, e que se alternam em sequências de unidades iguais, este é designado de copolímero em bloco. Já, quando existirem blocos em particular como ramificações poliméricas no esqueleto principal da macromolécula, é dito que este é um copolímero graftizado; FIG. 2.5 (PEREIRA, 2002).

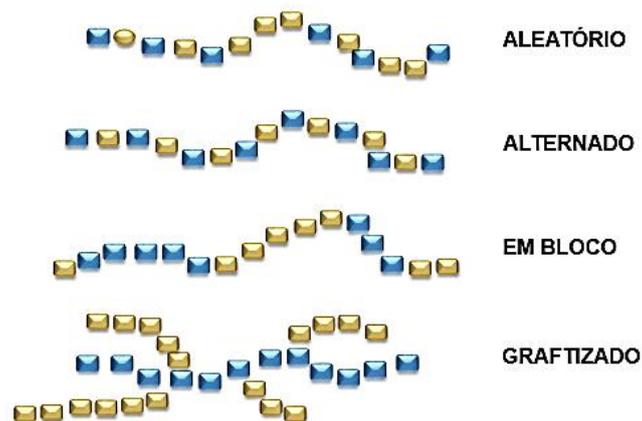


FIG. 2. 5 Representação esquemática dos copolímeros¹.

¹ Adaptado de CALLISTER, W. D. Jr. RETHWISCH, D. G. *Ciência e Tecnologia de Materiais: uma introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015. Pág. 471.

Quimicamente, pode-se notar uma importante diferença entre um polímero linear e um ramificado. De modo geral, um polímero linear só possui átomos de carbono secundários, enquanto que um polímero ramificado, seja ele homo- ou copolímero, possui em sua cadeia principal átomos de carbono terciários. Vale atentar que para os copolímeros, a diferença é que a ramificação tem uma composição química diferente da cadeia principal (DE PAOLI, 2009).

Nesta perspectiva, os polímeros podem ser também classificados como termoplásticos e termorrígidos, baseados nas características de fusibilidade e/ou solubilidade, que impõem diferentes processos tecnológicos. Os polímeros termoplásticos (lineares ou ramificados) permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento, ou seja, permitem retrabalho. Já os termorrígidos, quando aquecidos, ou quando sofrem outro tipo qualquer de tratamento, assumem uma estrutura tridimensional, reticulada (com “amarras”), com ligações cruzadas, aumentando sua resistência mecânica, tornando-se insolúveis e infusíveis (MANO, MENDES, 2004; CANEVAROLO, 2002). Essas classificações são esquematizadas na FIG. 2.6.

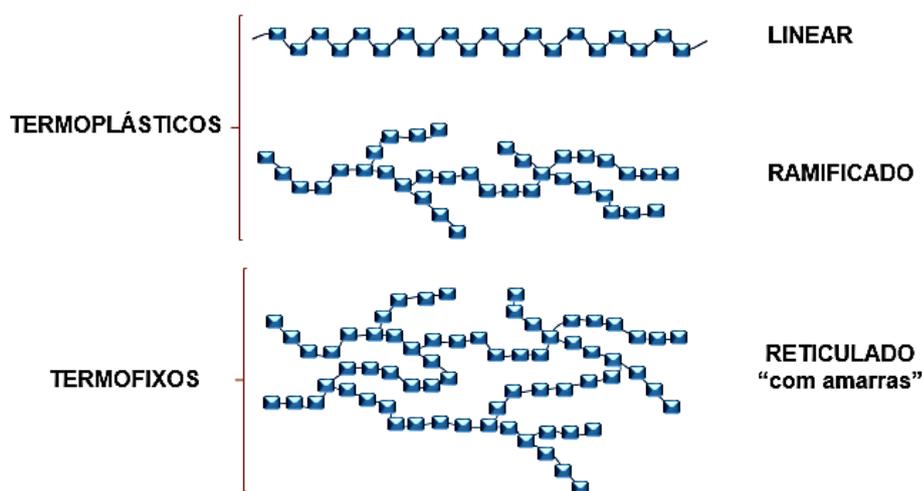


FIG. 2. 6 Estruturas moleculares genérica de polímero termoplásticos e termofixos.

Em resumo, Mano (2000) corrobora com os expostos acima, apresentando a TAB. 2.1, mostrando as diversas maneiras usadas para classificar polímeros.

TAB. 2. 1 Classificação dos polímeros.

CRITÉRIO	CLASSE DO POLÍMERO
<i>Origem do polímero</i>	<ul style="list-style-type: none">• Natural• Sintético
<i>Número de monômeros</i>	<ul style="list-style-type: none">• Homopolímero• Copolímero
<i>Método de preparação</i>	<ul style="list-style-type: none">• Adição• Condensação
<i>Estrutura química da cadeia polimérica</i>	<ul style="list-style-type: none">• Poliamida• Poliéster• Poliacetais, etc.
<i>Encadeamento da cadeia</i>	<ul style="list-style-type: none">• Sequência cabeça-cauda• Sequência cabeça-cabeça, ou cauda-cauda
<i>Configuração dos átomos da cadeia</i>	<ul style="list-style-type: none">• Sequência cis• Sequência trans
<i>Taticidade da cadeia polimérica</i>	<ul style="list-style-type: none">• Isotática• Sindiotática• Atática
<i>Fusibilidade do polímero</i>	<ul style="list-style-type: none">• Termorrígido• Termoplástico

As propriedades dos materiais poliméricos estão sujeitas a fatores que, associada ou isoladamente, concorrem para que polímeros advindos de um mesmo monômero possam apresentar comportamentos sejam eles, químicos ou físicos, distintos em relação ao modo pelo qual foram obtidos.

Qualquer que seja o método de preparação (por adição e por condensação) de um polímero, suas propriedades físicas e químicas serão as mesmas. Mas, existem polímeros que mesmo tendo a mesma fórmula mínima, podem apresentar comportamento físico e mecânico diferente entre si. Tais características estão conexas com a estrutura da molécula e envolvem propriedades como o peso molecular do polímero, a intensidade das forças intermoleculares, a regularidade estrutural da cadeia e sua flexibilidade (MARINHO, 2005).

Corroborando com o autor supracitado, a FIG. 2.7 apresenta dois tipos de resina poliéster insaturado (ortoftálica e isoftálica); os quais, apresentam

propriedades que diferem entre si, e que são comumente definidas a partir do tipo ligação (*orto-*, *meta-*, ou *para-* no caso, das resinas bisfenólicas) que o éster fará com o anel aromático.

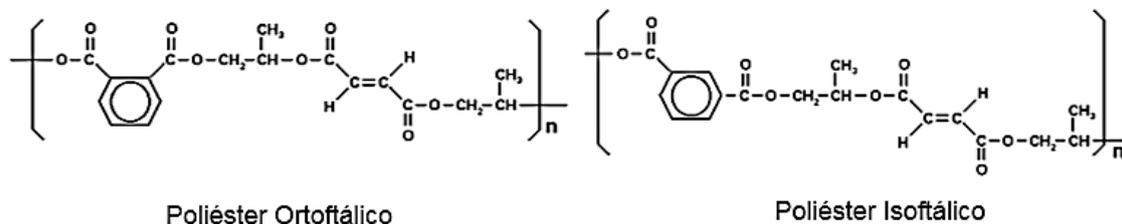


FIG. 2. 7 Estrutura química das resinas de poliéster ortoftálica e isoftálica².

Em relação ao peso molecular, este depende das condições da polimerização de cada monômero, em que, nem todas as cadeias crescem até um determinado comprimento. Nesta visão, para uma mesma estrutura polimérica, as propriedades dos polímeros variam progressivamente com o peso molecular, o que se torna pouco expressiva quando esses pesos atingem ou ultrapassam a ordem de grandeza de 10^5 . Pereira e colaboradores (2002), corroboram afirmando que paralelo a esse aumento do peso molecular, aumentos da viscosidade, do ponto de amolecimento, da resistência à tração, da resistência ao impacto podem ocorrer, bem como, uma diminuição da solubilidade.

O grau de cristalinidade é uma importante propriedade para os polímeros. Em termos, os polímeros não formam sólidos cristalinos ou amorfos; e sim, eles formam sólidos com fase cristalina e fase amorfa, e isso é o que difere estes materiais dos que possuem baixa massa molecular ou de metais. Estas fases podem ser observadas por análises de difração de raios X ou de elétrons, assim como, por informações adicionais que podem ser obtidas por outras propriedades poliméricas. Desse modo, nenhum polímero é totalmente cristalino.

Quanto maior for a cristalinidade, maiores serão a densidade, a rigidez e as resistências mecânicas e térmicas. As regiões amorfas contribuem para a elasticidade, a maciez e flexibilidade nos produtos poliméricos. Poderá ocorrer

² Retirado de SILAEX Química LTDA. Disponível em: <http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.htm>. Acesso em: 27 de setembro de 2017.

anisotropia, não apenas nas propriedades físicas, mas também na resistência a solventes, que penetrarão mais facilmente em regiões amorfas e ortogonalmente à direção da orientação (PEREIRA, 2002).

2.2.1 POLIÉSTER INSATURADO

Poliésteres são materiais termorrígidos que se destacam quanto às suas aplicações, pois, fornecem estruturas com alta resistência comparadas aos materiais metálicos, além de uma boa relação peso/resistência, custo final menor, baixa corrosão, e outros. Eles são amplamente utilizados na fabricação de produtos compósitos reforçados com fibras, tais como barcos, componentes elétricos que requerem propriedades dielétricas baixas, peças automotivas, equipamentos esportivos e painéis estruturais.

Segundo Levy Neto e Pardini (2006), as resinas de poliéster são uma família de polímeros formados da reação de ácidos orgânicos dicarboxílicos (anidrido maleico ou ftálico) e glicóis, que quando reagidos dão origem a moléculas de cadeia longas lineares. Eles são polímeros obtido por meio de esterificação, sendo estes, materiais muito diversificados, definidos comumente a partir da ligação éster característica entre eles. A TAB. 2.2 apresenta diferentes tipos de resina poliéster.

A síntese da resina de poliéster é uma reação de polimerização por condensação em etapas, na qual, podem incluir monômeros de maior funcionalidade, que são capazes de formar polímeros com ligações cruzadas e em rede. Os poliésteres e os fenóis-formaldeídos termofixos, os náilons e os policarbonatos são produzidos por meio da desta polimerização, chamada também de policondensação (CANEVAROLO, 2002; DE PAOLI, 2009).

TAB. 2. 2 Classificação dos tipos de resina poliéster. Adaptado de Silva; Amico, (2010).

Ortoftálica		Resina mais comum, de menor custo para usos básicos.
Tereftálica		Possui resistências físicas pouco superiores a ortoftálica porém baixa resistência a UV.
Isoftálica		Melhores características mecânicas, químicas e térmicas que as anteriores.
Bisfenólica		Possui melhores características químicas e térmicas.

Os poliésteres geralmente são classificados em saturados e insaturados. Bolzan e Monteiro (2016) corrobora expondo que quando se tem poliésteres com saturações, geralmente estes se encontram sob a forma de filme, fibras ou resinas termoplásticas. Enquanto, as resinas de poliéster insaturado, são mais utilizadas como matrizes termofixas em materiais compósitos, uma vez que possuem baixo custo, facilidade de processamento e promovem boas propriedades mecânicas, elétricas e químicas. Outro fator, que elas são resinas caracterizadas pela sua resistência a diversos agentes químicos, permitindo que sejam utilizadas na composição de vários compósitos.

Segundo SILAEX³ (2006), a insaturação da resina é fornecida, geralmente, pelo ácido ou anidrido maleico, assim como pelos seus isômeros, ácido fumárico. Podendo ser formados em duas etapas, condensação do ácido e do álcool, para formar uma resina solúvel, e depois, adição de um agente de interligação, para formar uma resina termoestável. As duplas ligações são quebradas pela ação de um catalisador (peróxido orgânico, calor ou radiação), para reagirem novamente entre si, dando origem a um polímero tridimensional de características termoestáveis e, portanto, infusíveis e irreversíveis – FIG. 2.8.

³ SILAEX. Silaex química Ltda. 2006 – Disponível em: <<http://www.silaex.com.br>>. Acesso em: 08 agosto de 2016.

O estireno, é um dos monômeros mais empregados na cura da resina. Isto se deve ao seu baixo preço, baixa viscosidade e boa compatibilidade com a resina.

Esse processo de duas etapas, ocorre da seguinte maneira: Primeiramente, a resina líquida transforma-se em um material gelatinoso, etapa designada como ponto de gel, ou “gelcoat”. A segunda fase conduz ao endurecimento final, através de um processo exotérmico. Que segundo Bhatnagar (2006), geralmente a temperatura de cura para compósitos balísticos de poliéster varia entre 200 °F e 300 °F, permitindo que esses utilizem fibras balísticas com baixas e altas temperaturas de fusão.

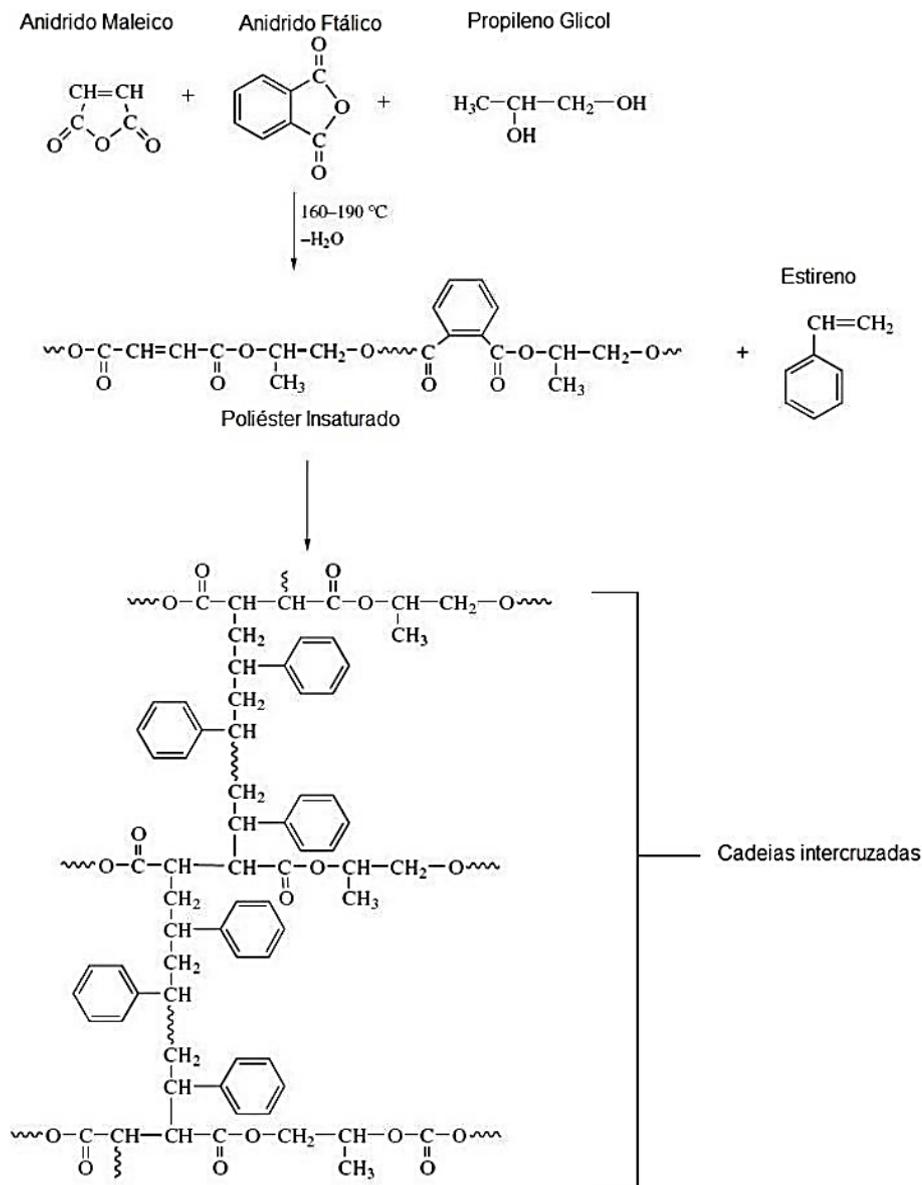


FIG. 2. 8 Processo de cura da resina de poliéster. Adaptado de Dholakiya, 2012.

Segundo Keinänen e Wingington (2001), durante o processo de cura da resina, alguns monômeros orgânicos são liberados na atmosfera. Segundo os autores, cerca de 10-20% do montante total de monômero (por exemplo, estireno) pode ser perdido durante o espalhamento no laminado, e cerca de 30-50% pode ser perdido durante o processo de cura, até o ponto de gel. Assim, essas emissões causam riscos de segurança no trabalho e também são um problema a considerações ambientais.

Para contornar, muitos países fundaram legislações requerendo a redução dos compostos orgânicos voláteis nesse material na atmosfera. Uma solução, foi a redução de 50% do monômero reativo (antigamente utilizados para resinas de poliéster insaturados comerciais) para valores que variam entre 1 - 5% em peso do reagente diluente na composição. Com isso, o tempo de cura da resina passou a ser maior, possibilitando que exista uma cura incompleta da resina em temperatura ambiente (KEINÄNEN E WINGINGTON, 2001).

Assim, pode-se notar que a velocidade de reação dependerá de vários fatores, tais como reatividade da resina, teor de endurecedor e de acelerador e condições de trabalho.

Segundo Castro e Pires (2003), devido a reticulação promovida no produto polimérico final, esse não se dissolverá facilmente e não poderá ser amolecido pelo calor. O que faz da resina de poliéster insaturado, o material apropriado para a matriz do compósito a ser estudado. Visto que, além de atender os requisitos proposto por Mano (2000), a resina possivelmente manterá sua rigidez (não amolecerá) quando for submetida a radiações ionizantes, visto que, essas geram calor no interior do material e funcionam como iniciadores de cisões ou reticulações na cadeia macromolecular.

2.3. REFORÇOS EM FORMA DE FIBRA

Necessariamente, os reforços não precisam ser somente em formas de fibras. Esses podem ser constituídos como citado anteriormente sob forma de partículas, de whiskers e outros. Todavia, a maioria dos materiais são mais fortes

na forma de fibras longas do que em qualquer outra forma, o que explica o grande interesse dos pesquisadores por elas (CHAWLA, 1987).

Desde o primeiro relato de um compósito constituído de fibra de vidro destinado a alta performance no início da década de 1960, a imersão de materiais fibrosos como reforços em compósitos, principalmente em compósitos de matriz polimérica (PCMs) têm tido grande significância, visto que esses são considerados atualmente, excelentes materiais de engenharia (ALVES, 2004).

Mas, para que esses materiais atendam as características de materiais de engenharia de elevado desempenho, Chawla (1987) cita que as fibras a serem utilizadas precisam no mínimo apresentar três características, sendo elas:

1. Ter um pequeno diâmetro em relação ao seu tamanho. Teoricamente, isso permite que a fibra longa tenha uma maior resistência a uma força aplicada axialmente, se comparada a uma fibra curta. Este é um resultado direto do chamado efeito de tamanho ou, teoria dos defeitos; isto é, quanto menor o tamanho, menor a probabilidade de ter imperfeições no material.
2. Uma alta relação comprimento/diâmetro, que permitirá que uma grande fração da carga aplicada seja transferida através da matriz para a fibra rígida e forte.
3. Um alto grau de flexibilidade, a qual permite que uma variedade de técnicas seja empregada para confecção de compósitos.

Como visto anteriormente, a natureza anisotrópica e a forma das fibras fornecem ao material, elevado módulo de elasticidade e resistência na direção axial com dada composição de cada material. Os elementos de reforços mais empregados são as fibras de vidro, carbono, aramida e outras.

Historicamente, as fibras sintéticas tiveram e ainda têm um bom potencial para confecção de compósitos devido as suas propriedades específicas. Por exemplo, a fibra de aramida, ou comercialmente chamada de Kevlar®, Twaron® ou Technora®, é um componente que possui uma excelente resistência e rigidez específica, quando comparados com os metais e ligas convencionais (WOO, KIM, 2014).

Por outro lado, as fibras naturais como curauá, sisal dentre outras, também vêm sendo empregadas como reforços em compósitos de matriz polimérica. Estas por sua vez, são baratas, biodegradáveis, possuem baixa massa específica, não são abrasivas e suas propriedades são comparáveis com

as propriedades dos outros tipos de fibras utilizadas como reforço (YOUNG, 1997).

Satyanarayana e colaboradores (2009), apontam em sua pesquisa os principais motivos que levam a utilização das fibras naturais como reforço em compósitos. Dentre eles, os autores destacam a abundância de suas fontes renováveis e o crescimento escalonado de interesses em questões sustentáveis. Para justificar, os autores apresentam uma comparação entre algumas propriedades das fibras sintéticas mais comumente utilizadas, em relação com as fibras naturais, TAB.2.3.

TAB. 2. 3 Comparação de propriedades das fibras sintética e naturais.

Fibras	Densidade	Resistência a tração	Módulo de Elasticidade
<i>Fibras Naturais</i>	0,6-1,2 g/cm ³	1600- 2950 MPa	10-130 GPa
<i>Kevlar®</i>	1,4 g/cm ³	2710 MPa	90 GPa
<i>Vidro-E</i>	2,6 g/cm ³	2000- 3500 MPa	70 GPa
<i>Carbono</i>	1,8 g/cm ³	4000 MPa	230- 240 GPa

Todavia as fibras naturais não são uniformes em propriedades como as fibras de vidro, carbono e aramida, uma vez que, suas propriedades são condicionadas pela quantidade e distribuição de suas falhas e imperfeições, (MONTEIRO et al., 2011). Por exemplo, é sabido que as superfícies das fibras (sintéticas ou naturais) estão aliadas a resistência das interfaces fibra/matriz no compósito, e conseqüentemente, influenciam nas propriedades finais do material. A FIG.2.9 mostra a diferença entre as morfologias da fibra de carbono, vidro e poliaramida (SATYANARAYANA et al., 2009), e da fibra de curauá (LOPES et al., 2011).

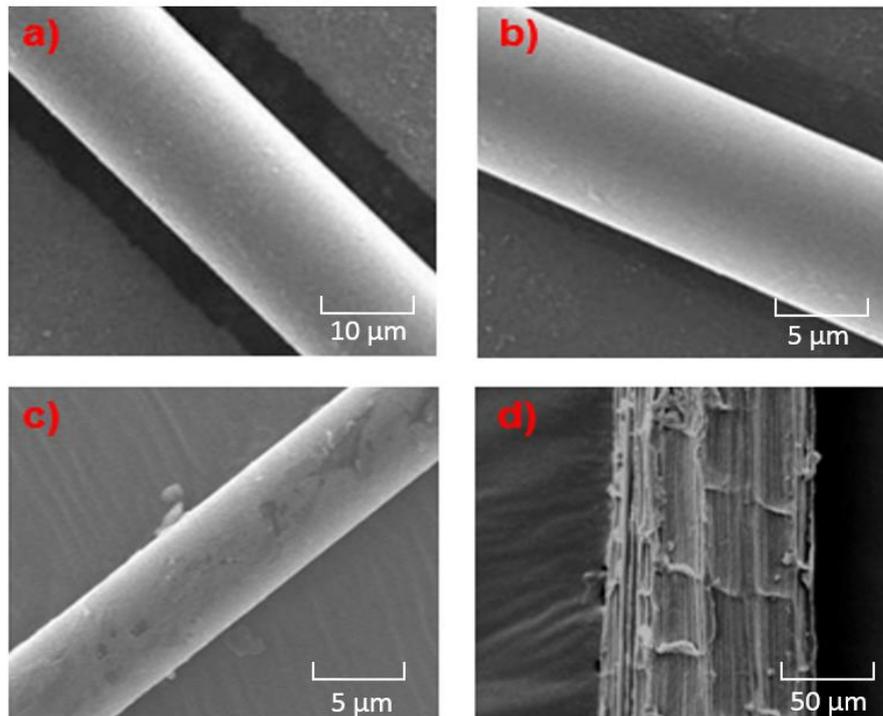


FIG. 2. 9 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura –MEV das fibras sintéticas e naturais. a) fibra de vidro; b) fibra de carbono; c) poliaramida; d) fibra de curauá.

Ambas fibras sintéticas e naturais, também são encontradas na forma de tecidos. E segundo Wagner (2006), o desempenho delas dependerá das suas propriedades físicas, da sua espessura na teia e na direção da trama, do nível de torção no designer da tecelagem e dos danos causados aos fios durante e após a tecelagem.

O autor também afirma que os compósitos reforçados por tecidos, também dependerão de alguns fatores, sendo eles: (i) das propriedades físicas das fibras; (ii) da espessura da fibra; (iii) da quantidade de entrelaçamento de fibras dentro de um feixe de fios; (iv) da dispersão da fibra em nível macro; (v) do tipo da resina; (vi) da quantidade de resina e (vii) do vínculo entre resina e fibra.

Em função do objetivo desse trabalho, os tópicos seguintes apresentarão os processos de obtenção da fibra poliaramida, especificamente do Twaron® e posteriormente, o cultivo do curauá. Também serão abordadas em ambas fibras, suas propriedades físicas e químicas, além de suas propriedades mecânicas.

2.3.1 FIBRAS SINTÉTICAS - POLIAMIDAS

Em meados da década de 30, o pesquisador norte-americano Wallace Hume Carothers obteve por meio de um processo totalmente artificial uma poliamida (posteriormente denominada de *Nylon* pela empresa Du Pont), a partir de uma reação de condensação entre uma diamina e um ácido dicarboxílico. O polímero formado era composto por longas cadeias construídas a partir de uma série de grupamentos amida (–CONH–), que permitiu posteriormente orientá-lo em formas de fibras e filamentos (CAROTHERS, 1937).

O polímero sintético ainda não possuía uma utilidade comercial significativa, pois alcançava somente um certo grau de orientação por meio do estiramento da fibra após fiação em fusão, além de que, os valores obtidos de tenacidade e de módulo de elasticidade eram, em alto grau, inferiores em relação aos valores previstos teoricamente (YANG, 1993). Todavia, essa invenção serviu de partida para que muitas pesquisas fossem produzidas até se obter àquela de maior aplicação prática, o *náilon*.

Dentre os anos de 1965 -1972, os pesquisadores da Du Pont sintetizaram e desenvolveram uma série de poliamidas aromáticas que possuíam uma resistência até três vezes maior do que o náilon, considerado ainda, a fibra mais resistente da época (VALENÇA et al. 2014; NASCIMENTO et al, 2015). A TAB.2.4 mostra por exemplo, as temperaturas de transição vítrea, de fusão e de decomposição desses materiais, onde se pode observar a grande diferença de estabilidade térmica entre si.

TAB. 2. 4 Propriedades térmicas entre diferentes poliamidas comerciais.

Propriedades térmicas de poliamidas comerciais	Polímero	Tg, °C	Tm, °C
	Poli (<i>m</i> -fenileno isoftalamida)	275	365 (d)
Poli (<i>p</i> -fenileno tereftalamida)	375	>500	
Poli (hexametileno subemaramida)	55	265	
Poli (hexametileno adipamida)	60	220	

Tg = Temperatura de transição vítrea; **Tm** = temperatura de fusão e **(d)** = decomposição.

Nota-se que ambas poliamidas (aromáticas e alifáticas) possuem elevadas temperaturas de transição, que estão diretamente ligadas a rigidez da cadeia, e das ligações de hidrogênio presentes estrutura molecular (FIG. 2.10). (NASCIMENTO et al, 2015).

Somente em 1974, as poliamidas aromáticas foram distinguidas das poliamidas convencionais. Essas foram denominadas pela Comissão Federal de Comércio dos Estados Unidos (*United States Federal Trade Commission*) sob o termo genérico aramida; que corresponde a uma fibra sintética de cadeia longa contendo no mínimo 85% de grupamentos -CONH- ligados diretamente a dois anéis aromáticos (YANG, 1993).

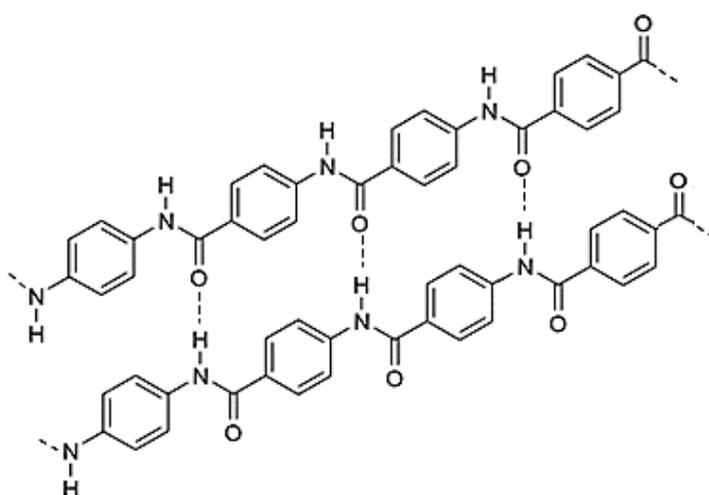


FIG. 2. 10 Estrutura esquemática da Poliamida. Adaptado de Wang et al. (2014).

A síntese clássica da poliamida, segundo Yang (1993) e Wiebeck (2005) consiste de uma polimerização por condensação envolvendo o p-fenileno diamida (PPD) e o dicloreto de tereftaloíla (TCL) em um solvente dialquil-amida (FIG. 2.11).

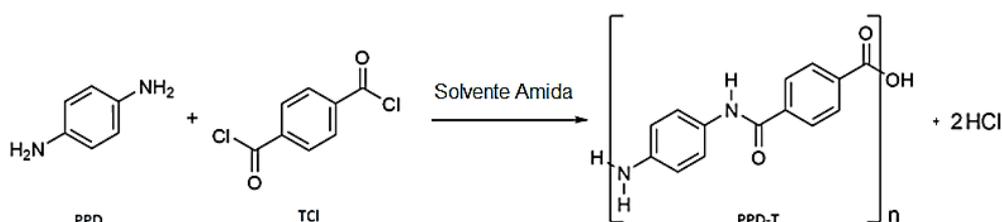


FIG. 2. 11 Polimerização da Poliamida. Adaptado de Yang (1993).

Naturalmente, é possível obter outros tipos de poliaramida a partir da composição química de seus reagentes e da taticidade do material, que influenciam diretamente na sua estrutura cristalina e conseqüentemente, em suas propriedades.

Dois tipos básicos podem ser obtidos por meio da ligação dos grupos amidas com os anéis aromáticos, que, por conseguinte alteram as propriedades do polímero; e são eles: a *meta*-aramida, em que os grupos amidas estão ligados nas posições 1 e 3 do anel (FIG. 2.12 a) e a *para*-aramida, na qual as ligações ocorrem nas posições 1 e 4 (FIG. 2.12 b).

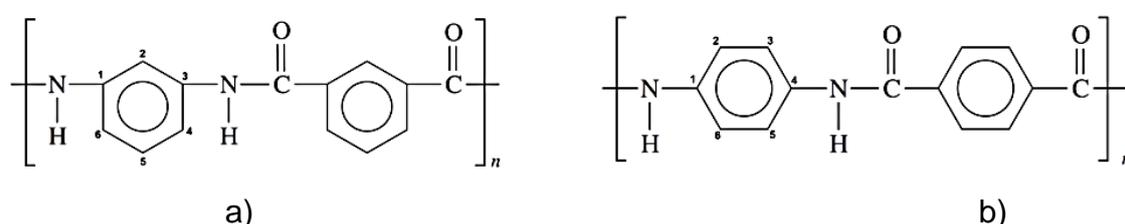


FIG. 2. 12 Tipos básicos de poliaramidas. (a) Mero da *meta*-aramida ou poli (*m*-fenileno isoftalamida); (b) Mero da *para*-aramida ou poli (*p*-fenileno tereftalamida). HEARLE, (2001).

A *meta*- e a *para*-aramida, respectivamente batizadas e comercializadas pela Du Pont pelos nomes de Nomex® e Kevlar®, apresentam de modo geral (como dito anteriormente), bom desempenho em altas temperaturas, bons valores de resistência mecânica e de abrasão, além de uma excelente estabilidade dimensional (YANG, 1993; WIEBECK, 2005; BHATNAGAR, 2006).

Essas propriedades, além do alto grau de cristalinidade, só podem ser obtidas caso o arranjo molecular do polímero (mero) esteja altamente ordenado tridimensionalmente e com ligações curtas entre os grupos amidas (-CONH), o que permitirá as cadeias uma conformação zig-zag planar compacta, com pontes de hidrogênio entre si (FIG.2.10). Todavia, se as unidades repetitivas (meros) estiverem com distâncias longas entre os grupos -CONH- (caso do náilon 11), essas terão menor atração molecular, logo, terão uma redução da sua capacidade de cristalização, influenciando diretamente suas propriedades finais (WIEBECK, 2005).

A TAB.2.5, mostra resumidamente como o grau de cristalinidade pode influenciar nas propriedades físicas do material.

TAB. 2.5 Influência do grau de cristalinidade nas poliamidas (WIEBECK, 2005).

Influência do grau de cristalinidade nas poliamidas	
Propriedades que aumentam	Propriedades que diminuem
Densidade	Resistência ao impacto
Modulo de Elasticidade	Tenacidade
Resistência a tração	Permeabilidade
Dureza e Resistência à abrasão	
T_m e T_g	
Resistência Química	
Propriedades elétricas	

Pelo fato de que essas propriedades estão diretamente ligadas a resistência mecânica e química da macromolécula, as poliaramidas são amplamente empregadas na confecção de roupas térmicas resistentes, coletes e capacetes protetores, compósitos, reforço em pneus e em peças de borracha, cordas e cabos, e artigos esportivos.

Quanto a aplicação em blindagens balísticas civis e militares, as poliamidas aromáticas são agregadas devido à sua alta resistência mecânica, ao seu alto módulo de elasticidade e ótima tenacidade, além da sua baixa deformação até a fratura. Por essa razão, o tópico seguinte explana com maiores detalhes a produção da poliaramida (poliamida aromática), e as características estruturais de suas fibras (fios).

2.3.1.1 A FIBRA DE POLIARAMIDA

O processamento das poliaramidas é bastante limitado devido à alta insolubilidade e alta temperatura de fusão desses materiais, o que inviabiliza a utilização de processos convencionais de produção. Atualmente, esses materiais são comercializados em formas de filamentos, também chamados de fibras.

O método de produção mais empregado, é o inventado pelo pesquisador da Du Pont, Herbert Blades no ano de 1975. Blades criou um processo de “fiação

úmida a jato seco” (*Dry-jet wet spinning*), em que uma solução anisotrópica do polímero de aramida é extrudada a partir de furos da fieira, proporcionando alinhamento de hastes rígidas, que, por conseguinte é aumentado pelo estiramento da fibra e secagem ao ar. (STERN et al. 1986; YANG 1993; BITTENCOURT, et al. 2011; NASCIMENTO et al, 2015).

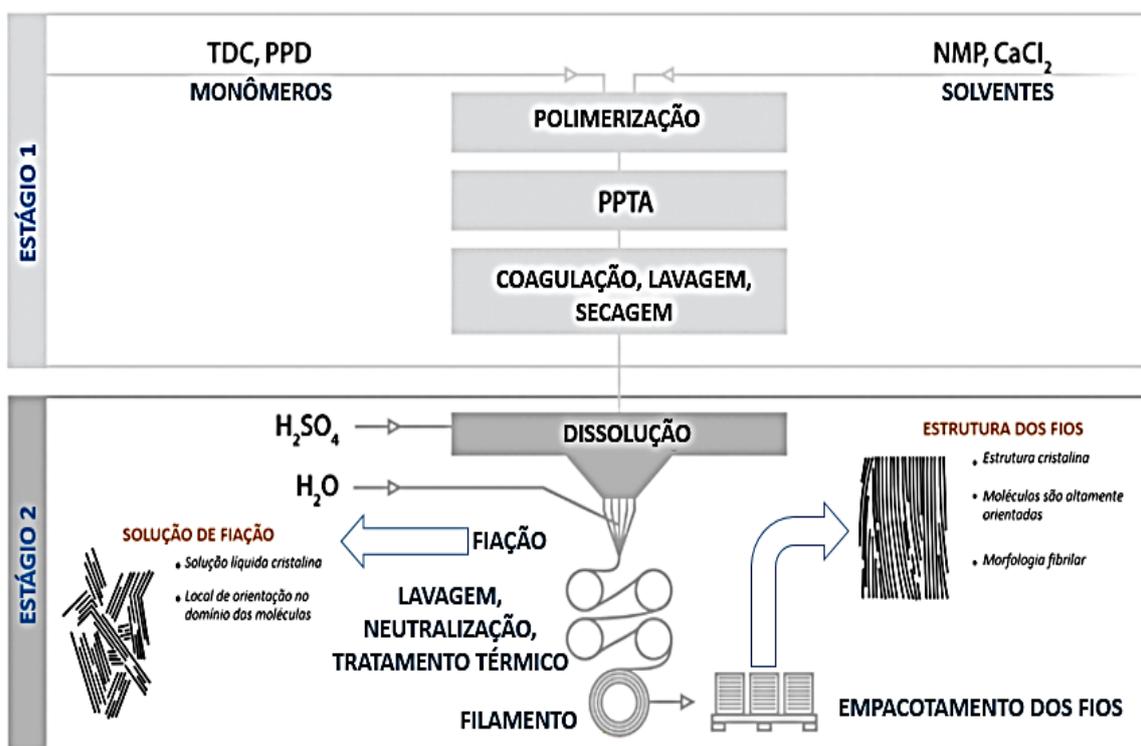


FIG. 2. 13 Esquemática do processo de fiação úmida a jato seco. Adaptado de TEIJIN, 2012.

A FIG.2.13 mostra um esquema da produção dos filamentos da poliaramida, especificamente do Twaron®. No primeiro estágio ocorre uma polimerização de policondensação dos monômeros *p*-fenileno diamina (PPD) e dicloreto de tereftaloíla (TDC), em um solvente constituído de pirrolidona N-metil (NMP) e cloreto de cálcio (CaCl₂). Esse processo gera um produto conhecido como poli (*p*-fenileno tereftalamida), ou PPTA. Este material em forma de pó, tem a resistência térmica típica e as propriedades químicas dá para-aramida. No entanto, não possui as propriedades de reforço do fio (SCOTT, 2006).

Para tal, inicia-se o segundo estágio, onde o PPTA é dissolvido em um ácido forte (por exemplo, o ácido sulfúrico) sem a presença de água, produzindo uma solução líquida cristalina. A concentração adequada do polímero para que

o material seja totalmente dissolvido varia entre 10 e 20%, sob uma temperatura de processamento de 80°C. Esse processo permite obter uma fase cristalina nemática, na qual, ocorre a orientação nos domínios das moléculas em que, os eixos maiores das moléculas tendem a ficar paralelos a uma direção preferencial (HEARLE, 2001; SCOTT, 2006; BITTENCOURT et al. 2011).

De acordo com os autores supracitados, se houver uma concentração acima de 20% do polímero na solução, esse poderá gerar precipitados que influenciarão diretamente nas propriedades mecânicas do material finalizado.

Posteriormente, a solução anisotrópica obtida é extrudada por meio de furos da fieira, orientando os bastões ao longo da direção longitudinal do trecho de estiramento (região seca abaixo da fieira). E para que ocorra a definição estrutural em formato de fibra, é necessário que o polímero seja resfriado em água fria (YANG, 1993; SCOTT, 2006).

Esse resfriamento gera uma cristalinidade e orientação dos domínios moleculares na fibra, produzindo um polímero de alta resistência à tração e elevado módulo de elasticidade. Todavia, esse processo de resfriamento pode ser substituído por processos térmicos sobre tensão, o que acarretará um aumento da orientação molecular, logo, um maior aumento das suas propriedades mecânicas (HEARLE, 2001; NASCIMENTO et al. 2015).

Estudos propuseram que a estrutura cristalina da poliaramida é monoclinica, com ângulo γ aproximado de 90° em sua célula unitária, caracterizando-a como uma célula pseudo-ortorrômbica (FIG. 2.14). Os parâmetros de rede da célula da poliaramida, também são mostrados na FIG 2.14.

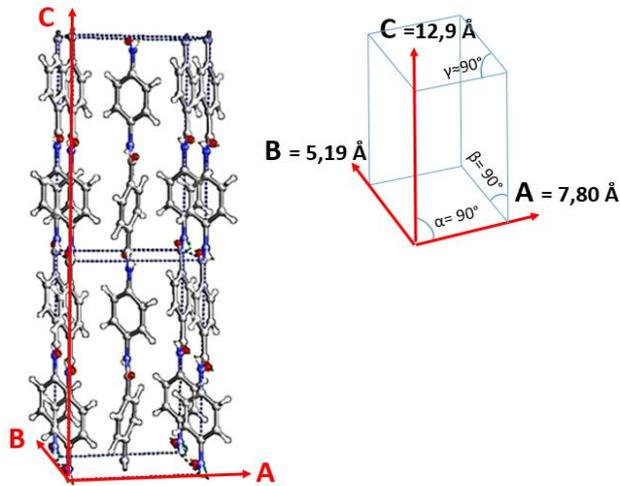


FIG. 2. 14 Célula unitária da poliaramida. Adaptado de Pauw, 2009.

Segundo Hearle (2001) o sistema pseudo-ortorrômbico da sua célula unitária da poliaramida, implica na formação de pregas da estrutura transversal ao seu filamento (FIG. 2.15 a). Essa configuração é governada pelas ligações intra- e intermoleculares entre os grupos adjacentes da estrutura primária da poliaramida. Os fios apresentam um maior grau de ordenamento e ligações intermoleculares no núcleo ao comparar com a superfície, que por sua vez, não é tão ordenada e tem a função de prevenir a propagação de trincas pelo núcleo (HEARLE, 2001; DOWNING, 2004; BHATNAGAR, 2006).

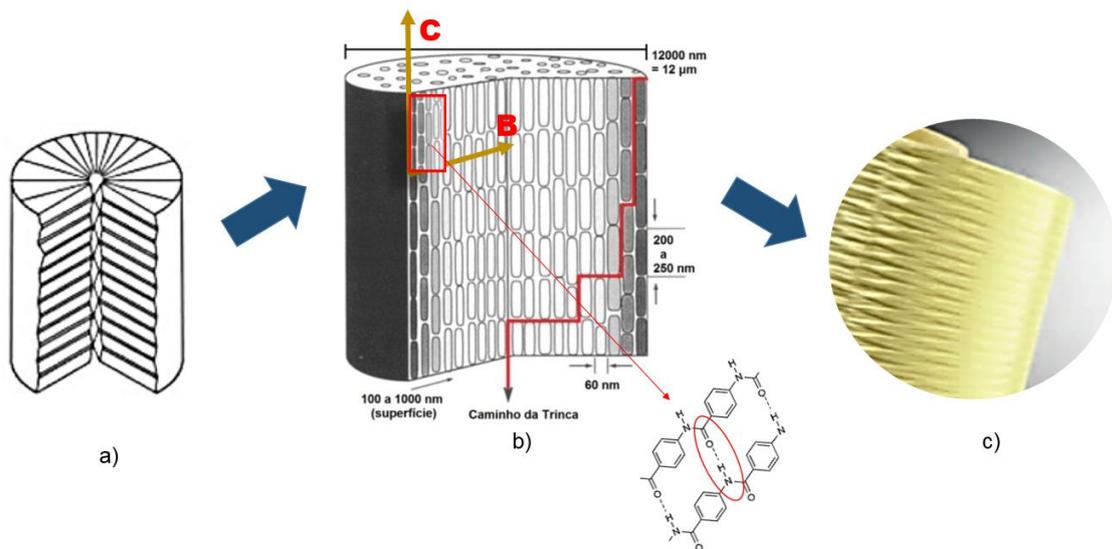


FIG. 2. 15 Estrutura da poliaramida. a) estrutura fibrilar pregueada; b) ordenamento no núcleo e propagação da trinca no fio, e a direção em que as ligações de hidrogênio atuam; e c) coloração amarelo ouro dos fios. Adaptado de BHATNAGAR, 2006; PAUW, 2009; TEJIM, 2012.

Downing (2004) corrobora afirmando que, as ligações de hidrogênio da célula unitária agem entre os grupos carboxila e amina ao longo da seção transversal – direção “B” (FIG. 2.15 b) gerando a forma pregueada das fibrilas na estrutura do fio. Por fim, a coloração amarelo ouro é causada pela conjugação das ligações amidas e dos grupos cromóforos (C=O e N-H) na configuração “para” da cadeia (FIG. 2.15 c).

Resumidamente, as propriedades mais importantes da fibra de poliaramida segundo Yang (1993) são: (i) elevada resistência a tração em relação ao peso; (ii) ótima resistência a abrasão; (iii) ampla faixa de temperatura de trabalho; (iv) boa resistência ao calor e (v) excelente estabilidade dimensional.

A TAB 2.6 apresenta as características gerais da fibra de poliaramida (YANG, 1993; CALLISTER, RETHWISCH, 2015).

TAB. 2. 6 Propriedades gerais da poliaramida.

Propriedades	Valores numéricos
Peso molecular viscosimétrico médio (M_n)	5000 - 35000
Grau de polimerização	84
Comprimento médio da cadeia	108 nm
Temperatura de transição vítrea (T_g)	375 °C
Temperatura de degradação	>500 °C
Temperatura de fusão*	≈537 °C
Diâmetro	12 a 15 μm
Densidade	1,44 g/cm ³
Resistência a tração	2,9 GPa
Alongamento máximo	3,6%
Módulo de elasticidade	70 GPa
Coeficiente de Poisson	0,36
Calor específico à 25 °C	81 J/ (kg. K)
Condutividade térmica	0,04 W / (cm. K)
Teor de umidade	5 – 7%
Cor	Amarelo ouro

*Este valor é presumido, visto que o polímero se degrada e não funde.

2.3.2 FIBRAS NATURAIS LIGNOCELULÓSICAS (FNLs)

As fibras naturais ou fibras lignocelulósicas (FNLs) são excelentes matérias-primas para a química de polímeros e de compósitos (SILVA, 2009). A saber, uma FNL é composta basicamente por fibrilas de celulose semicristalina agrupadas em um componente matricial constituído de hemicelulose e lignina, que são ligadas (fibrilas e matriz) por pontes de hidrogênios gerando uma rede tridimensional (BLEDZKI; SPERBER; FARUK, 2002). O arranjo mais comum para uma fibra lignocelulósicas está representada na FIG. 2.16.

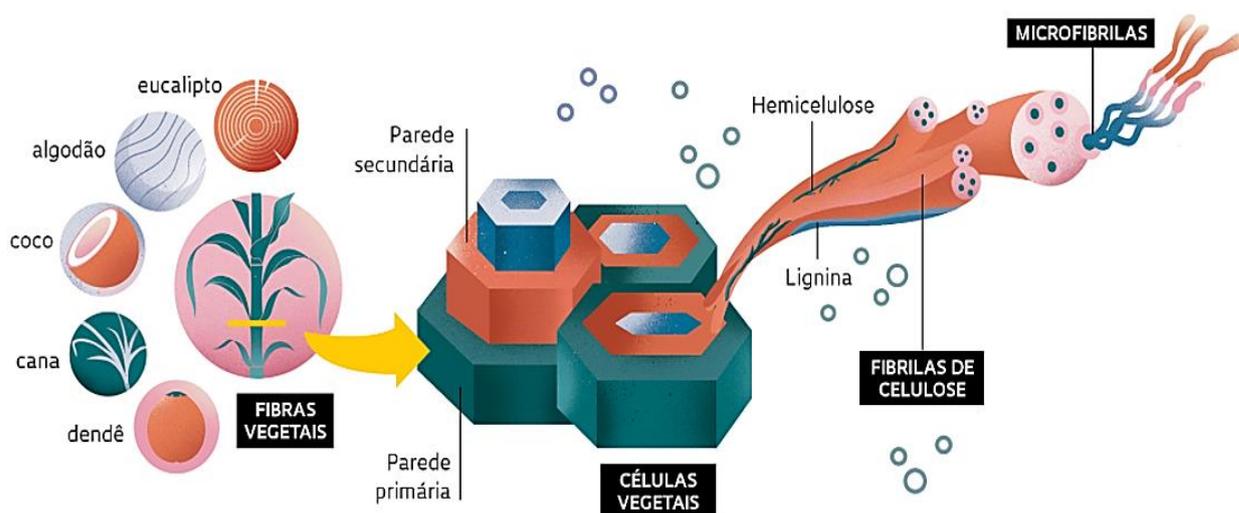


FIG. 2. 16 Estrutura de uma fibra lignocelulósica⁴.

Segundo Silva e colaboradores (2009) a celulose é composta por uma unidade repetitiva de duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas (FIG. 2.17). Esta unidade repetitiva estabelece interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular, que por sua vez, tendem a formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos.

⁴ CAMPOS, A. P.; MALAGOLI, B. Matéria-prima extraída do interior das plantas. Faculdade de Antioquia. Disponível em: <http://cnpem.br/alternativas-de-uma-fibra-vegetal/>. Acessado em 07 de outubro de 2017.

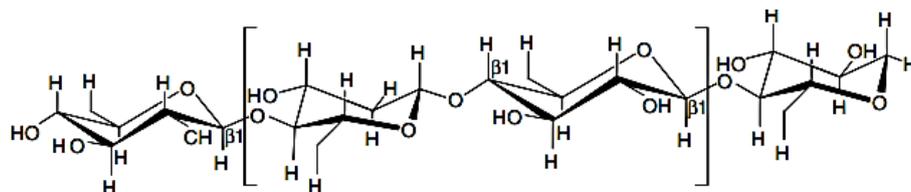


FIG. 2. 17 Estrutura da celulose (MOHANTY, MISRA, DRZAL, 2005).

Segundo Bledzki e Gassan (1999), as propriedades mecânicas das fibras naturais dependem do seu tipo de celulose, pois cada tipo de celulose possui sua própria geometria celular e as condições geométricas determinam a propriedades.

Em relação a hemicelulose e a lignina, Mohanty e colaboradores (2005) afirmam que: a hemicelulose é um composto hidrofílico que consiste em polissacarídeos que são hidrolisados com facilidade em ácidos, e que continuam associados com a celulose, mesmo após a remoção da lignina. Enquanto que, a lignina é amorfa e hidrofóbica, com estrutura tridimensional e altamente ramificada, a qual, acarreta um alto grau de polimerização e é responsável por conferir rigidez às plantas. A TAB 2.7 apresenta a composição de algumas FNLs.

TAB. 2. 7 Composição de diferentes fibras naturais. (ANGRIZANI, 2011; TOMCZAC, 2010).

Composição química da fibra	Sisal	Juta	Rami	Curauá
Celulose	43-62%	45-63%	68-91%	70,7-73,6%
Hemicelulose	10-24%	13-21%	5-16%	21,1%
Lignina	7-11%	12-26%	0,6-0,7%	8-11%
Teor de cinzas	0,6-1%	0,5-5%	-	0,8-0,9%

As propriedades mecânicas dependem do teor de celulose, do seu grau de polimerização e do ângulo das fibrilas. Que segundo Angrizani (2011) quanto maior for o grau de polimerização, o teor de celulose e menor o ângulo fibrilar, maior será a resistência a tração e rigidez da fibra.

Todavia, é comum que esses valores de resistência possuam uma grande dispersão já que, eles podem ser influenciados por fatores como variação

dimensional ao longo do eixo longitudinal, do tipo de cultivo e condições climáticas, variabilidade da sua seção transversal da fibra e outros. A TAB. 2.8 apresenta uma comparação das propriedades mecânicas entre algumas fibras naturais (MONTEIRO, et al. 2011).

TAB. 2. 8 Propriedades de diferentes fibras naturais.

Fibras Naturais	Densidade ρ (g/cm³)	Resistência à tração σ (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Máx. σ/ρ (MPa.cm³/g)
Sisal	1,26-150	287-913	9-28	725
Juta	1,30-1,45	393-800	13-27	615
Rami	1,5	400-1620	61-128	1080
Malva	1,73-1,41	160	17,4	117
Coco	1,15-1,52	95-220	4-6	191
Curauá	0,57-0,92	117-3000	27-80	2103

Pode-se notar na TAB.2.8 que as fibras de curauá apresentam valores significativos de resistência mecânica em função da sua densidade, quando comparada as outras fibras FNLs. Em comparação com outros reforços sintéticos, ela se mostra como ótima substituta para as fibras de vidro e carbono (TAB.2.3) em materiais compósitos. Por essas e outras características sobressalentes é que o presente estudo faz o uso das mesmas na confecção do compósito a ser estudado.

2.3.2.1 CURAUÁ

Curauá (*Ananas erectifloius*) é uma planta de origem Amazônica, reconhecida desde os tempos pré-colombianos devido às suas valiosas fibras. Ela é uma das únicas lignocelulósicas do Brasil pertencente à espécie *Hydrophilus* e a família das bromélias, das quais, por exemplo, pertencem o abacaxi. Estas fibras têm atraído muita atenção particular desde 2003, quando

o reconhecimento comercial das fibras foi adquirido através dos setores automotivo brasileiro (TOMCZAK, SATYANARAYANA, SYDENSTRICKER; 2007).

Segundo o EcoDebate (2008)⁵, em regiões como a do Vale do Jarí no estado do Amapá e em Santarém no Pará, o curauá torna-se uma significativa fonte de renda, pois ele é economicamente viável de cultivo em terrenos semiáridos e degradados. Além de que, o cultivo dele nessas regiões resgata a identidade cultural local, além de promover o sustento das pequenas aldeias que carecem de uma segunda fonte de renda.

Essas plantas possuem folhas duras, eretas e planas, podendo chegar a 1,5 m de comprimento e 4 cm de largura, FIG. 2. 18 a) (SILVA, 2014; SIMONASSI, 2017). Elas podem ser colhidas quando suas folhas estão amadurecidas, o que corresponde a um ano aproximadamente de cultivo (FIG 2.18 b). Simonassi e colaboradores (2017) afirmam que o cultivo intensivo proporciona a padronização da produção e diminui a variação genética da planta, garantindo fibras com menor variação de suas propriedades.

A extração de suas fibras consiste basicamente de duas etapas. Na primeira, a folha é desfibrada com o auxílio de um desfibrilador (FIG. 2.19 a); posteriormente são lavadas, batidas, e mantidas por cerca de 36 h em água antes da mercerização (tratamento da celulose com solução aquosa de NaOH). Na segunda etapa as fibras são lavadas novamente e secas (FIG 2.19 b) (SILVA, 2014; SIMONASSI, 2017; PERMATEC TRIANGEL LTDA, 2017).



FIG. 2. 18 Curauá. a) plantação de curauá; b) colheita das folhas (PERMATEC TRIANGEL LTDA, 2017).

⁵ EcoDebate: Site de informações, artigos e notícias socioambientais. Editado por Henrique Cortez; ISSN 2446-9394. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/>.

Segundo Ereno (2004) as fibras obtidas são muito macias ao tato, e principalmente possuem uma alta resistência mecânica, o que lhes dão capacidade de suportar tensões elevadas, mesmo tendo uma espessura relativamente pequena.

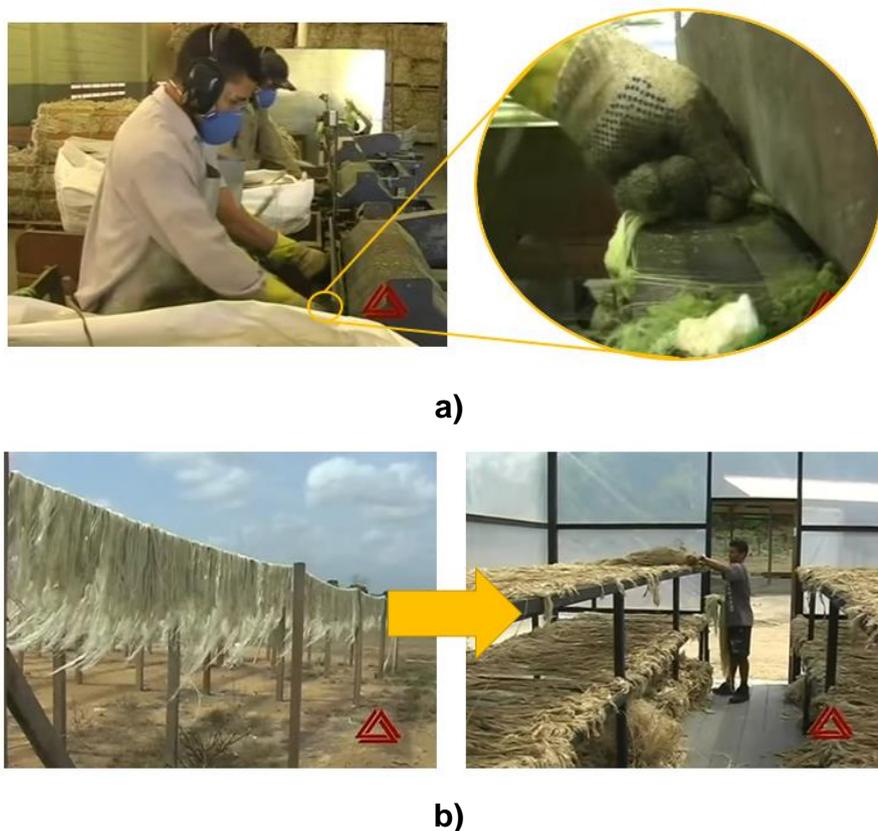


FIG. 2. 19 Processos de obtenção da fibra de curauá. a) desfibramento da folha; b) secagem ao ar e em estufa após mercerização e lavagem (PERMATEC TRIANGEL LTDA, 2017).

Por esse motivo, essas fibras têm tido uma alta preferência entre as fibras tradicionais brasileiras, devido a sua compensação em relação a diminuição do cultivo da fibra de juta no país. Além disso, a resistência à tração e outras propriedades desta fibra é muitas vezes maior do que a do sisal e da juta (como visto na TAB. 2.8).

Segundo Simonassi e colaboradores (2012), a resistência mecânica e a densidade da fibra está relacionada com o seu diâmetro médio. Os autores mostram em seu trabalho que o curauá apresenta uma variação de propriedades (módulo de elasticidade e densidade) inversamente proporcional ao diâmetro (entre a faixa de 0,05-0,23 mm), conforme o mostrado na FIG 2.20.

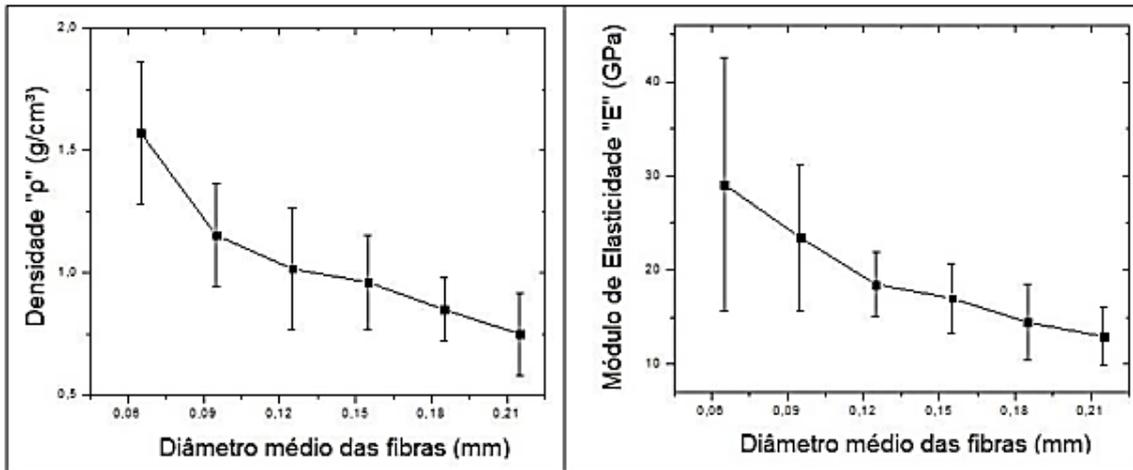


FIG. 2. 20 Módulo de Elasticidade e densidade da fibra de curauá em função do diâmetro médio da fibra (Simonassi et al., 2012).

Segundo Silva (2014), estudos mostram que compósitos reforçados contendo fibras de curauá possuem uma resistência mecânica elevada, que é atribuída a um complexo mecanismo de interação entre as microfibrilas e a matriz polimérica durante a propagação de uma trinca. E essa interação é explicada por um modelo de concentração de tensões através da geometria da interface fibra/matriz.

2.4 INTERFACES MATRIZ/REFORÇO

Diante das abordagens anteriores, pode-se notar que as propriedades mecânicas do compósito não estão somente ligadas as características químicas e físicas dos reforços e da matriz. Uma região particular do compósito, denominada de interface, tem uma grande importância na determinação das propriedades finais do mesmo. Segundo Chawla (1998), isso ocorre essencialmente por duas razões: a interface ocupa uma área muito grande por unidade de volume em um compósito, e, em geral, o reforço e a matriz formam um sistema que não está em equilíbrio termodinâmico.

Assim, define-se essa interface como uma superfície limite entre duas fases em que ocorre uma descontinuidade em um ou mais parâmetros, que

sejam eles: módulo elástico, força, potencial químico, coeficiente de expansão térmica, densidade e outros.

Na maioria das vezes, a interface entre a matriz e a fibra é bastante rugosa, ao invés de possuir uma interface planar ideal (FIG. 2.21). Em tal situação, Chawla (1998) afirma que é significativo discutir o contato entre a fibra e a matriz, no que diz a respeito ao conceito de molhabilidade.

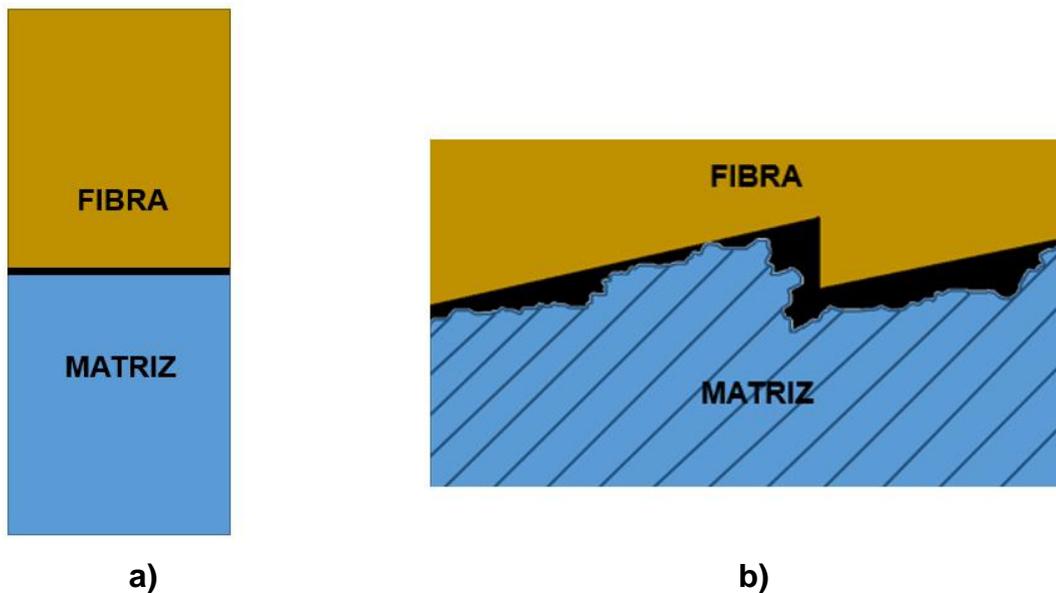


FIG. 2. 21 Esquema de interfaces fibra/matriz. a) uma interface ideal entre a fibra e a matriz; b) uma interface mais próxima do real, mais irregular entre fibra e matriz. Adaptado de Chawla, 1998.

Segundo o autor supracitado, quando essa discussão é direcionada particularmente a compósitos de matriz de polimérica, uma forte interação entre os componentes pode acontecer em nível molecular, criando forças intermoleculares capazes de causar/ou não, uma ligação química entre os mesmos. Mas para que ocorra esse forte contato, é necessário que a matriz seja capaz de molhar por total o componente de reforço.

No caso de reforços sintéticos, como por exemplo a poliaramida, a adesão superficial entre as fibras ou com outro material é fraca, pois essas possuem uma superfície lisa e estrutura química inerte, que conseqüentemente influencia nas propriedades mecânicas e especialmente balísticas do material (JIA, et al. 2011). Por serem materiais hidrofóbicos, a umidade (água) em sua superfície como na superfície de uma matriz polimérica apolar, pode atuar como agente de separação interfacial. Algumas pesquisas objetivam diferentes métodos de

tratamentos superficiais para aumentar a interação superficial delas, por conseguinte, suas propriedades. Dentre os métodos mais utilizados, encontram-se: (a) tratamento com plasma (b) ativação química e (c) revestimento com agentes de acoplamento (HUSSAIN, 2014).

Quanto aos reforços lignocelulósicos, esses apresentam dificuldade em estabelecer boa ligação interfacial com a matriz apolar, pois os grupos hidroxila polares sobre a superfície dos mesmos, atuam como agentes de separação gerando enchimentos com ligações de hidrogênio entre si, prevenindo a molhabilidade sobre a superfície do enchimento (LUZ, 2008). Segundo Bledzki e Gassan (1999), para reduzir o teor de umidade e consequentemente reduzir a formação desses enchimentos, melhorando a adesão interfacial entre os materiais, é necessário um pré-tratamento das fibras através de modificação química da superfície; uma solução é a secagem da FNL.

Consequentemente, se essa interação interfacial entre reforço e matriz não for total, a propensão de fratura interlaminar ou delaminação ocorre. Segundo Cândido e colaboradores (2012) esse mecanismo de dano interlaminar é uma das principais desvantagens em compósitos estruturais poliméricos reforçados com fibras contínuas.

Para os autores, este tipo de dano pode ser introduzido durante o processo de fabricação, ou, pode ser influenciado pelo estado tridimensional de tensões que se acentua na vizinhança da borda livre do compósito, como também, pode ocorrer durante a vida em serviço do componente; como por exemplo, o dano pode ser produzido por um carregamento acidental de baixa velocidade de impacto.

Por outro lado, quando esse tipo de material é proposto para proteção balística, é necessário que ele reduza significativamente a energia cinética transferida do projétil para si. E nesse caso, a delaminação juntamente com outros mecanismos de dano (a falha por tração das fibras, a deformação elástica do compósito, a deformação da face distal – “back-face”, o cisalhamento entre as camadas no compósito e a inércia do mesmo), contribuem para a absorção da energia cinética advinda do projétil. A absorção de energia nesse caso, é controlada pelas propriedades de tração dos reforços fibrosos, pelas propriedades da matriz, pela disposição das fibras no compósito e pela força interfacial entre as camadas (MORYE, 2000, ABRATE, 2016, SHI et al. 2016).

2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PCM's HÍBRIDOS

2.5.1 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ

Como referido anteriormente, a utilização de reforços fibrosos em forma de tecido em compósitos de matriz polimérica se justifica, à medida que a natureza anisotrópica e a disposição das fibras forneçam ao material um maior módulo de elasticidade e resistência. E por esse motivo, atualmente eles possuem um lugar de destaque nos materiais de engenharia.

Estudos demonstram que a inserção de fibras de curauá como reforço em compósitos de matriz polimérica possuem uma elevada resistência mecânica. Gehlen e colaboradores (2014) observaram as propriedades mecânicas da fibra de curauá em matriz de poliéster insaturado ortoftálico, bem como da fibra conjunta com a fibra de vidro na mesma matriz (TAB.2.9). Os autores constataram que os valores de resistência a tração e flexão nos compósitos constituídos com a fibra de curauá ficaram aquém em relação ao poliéster puro.

Nesse caso, as fibras de curauá estavam dispostas aleatoriamente na matriz, a proporção de resina/fibra não era homogênea, influenciando na propriedade final do material (GEHLEN et al., 2014). No caso do compósito híbrido, esse valor se deve ao fato de que as fibras de menor resistência se encontravam na superfície.

TAB. 2. 9 Propriedades de resistência a tração e flexão em compósitos com fibras dispostas aleatoriamente. Adaptado de Gehlen et al., (2014).

Compósitos	Resistência a tração (MPa)	Resistência a flexão (MPa)
<i>Poliéster puro</i>	24 ± 5	40 ± 6
<i>Poliéster – Curauá</i>	13 ± 2	28 ± 6
<i>Poliéster – Fibra de vidro</i>	29 ± 5	51 ± 20
<i>Poliéster-Fibra de Vidro-Curauá</i>	18 ± 3	30 ± 9

Segundo os autores supracitados, os valores obtidos possuem comportamento similar com o trabalho desenvolvido por Mothé e Araújo (2004), em que os autores encontraram valores inferiores para compósitos constituídos com 5, 10 e 20% (14,7 MPa; 9,1 MPa e 12 MPa, respectivamente) de curauá em matriz de poliuretano (PU), em relação ao PU puro (24,2 MPa).

Em relação aos resultados de flexão, Gehlen e colaboradores (2014) constataram também que os valores obtidos em ensaio de flexão (TAB. 2.9) para os compósitos contendo as fibras de curauá dispostas aleatoriamente, tiveram uma resistência a força de dobragem aplicada perpendicularmente ao seu eixo longitudinal menor que o poliéster puro. Segundo os autores, no caso do compósito híbrido curauá/vidro, esses valores foram controlados pela resistência da camada externa do reforço.

No que se refere aos valores estudados com compósitos contendo fibras longas e alinhadas de curauá na mesma matriz, Lopes e seus colaboradores (2011) obtiveram valores significativos de resistência a tração (TAB.2.10). Segundo os autores, a resistência nesse caso aumentou continuamente com a fração volumétrica das fibras de curauá. Esses resultados corroboram com Chawla (1999) quando ele cita que os compósitos reforçados por materiais em forma de fibras longas é mais resistente (principalmente na direção das fibras), do que em outra forma qualquer.

TAB. 2. 10 Valores de tração dos compósitos em função da vol. (%) da fibra.

Compósitos	Resistência a tração (MPa)
Fração volumétrica de fibras	
vol. (%)	
<i>Poliéster puro</i>	40,84 ± 5,5
<i>Poliéster – 10% de Curauá</i>	61,78 ± 7.9
<i>Poliéster – 20% de Curauá</i>	71,31 ± 7,11
<i>Poliéster- 30% de Curauá</i>	86,94 ± 11,06
<i>Poliéster- 40% de Curauá</i>	103.22 ± 14,03

No que concerne ao ensaio de flexão, Monteiro e colaboradores (2006), afirmam que obtiveram resistência a flexão em um compósito constituído de fibra de curauá longa e alinhada longitudinalmente, com valor de 125 MPa; valor esse maior do que o poliéster puro ($41,4 \pm 6,9$ MPa). Os autores também encontraram outros valores (FIG.2.22) que são superiores devido as fibras longas possuírem uma maior capacidade de transferirem diretamente para as fibras os esforços aplicados sobre a matriz.

Observa-se na FIG. 2.22 que acima de 15% de fibra nota-se uma tendência de nivelamento do valor da resistência pouco abaixo de 100 MPa. Pode-se notar também que a fração volumétrica das fibras, inferem nos resultados (MONTEIRO, et al. 2006).

Angrizani e colaboradores (2011) estudaram também a inserção da fibra de curauá em forma de manta num compósito híbrido com fibra de vidro com diferentes proporções em volume. Segundo os autores, os valores médios de resistência a tração (TAB. 2.9) foram próximos para todos os laminados híbridos, ao passo que as lâminas estavam sujeitas à mesma distribuição de esforços.

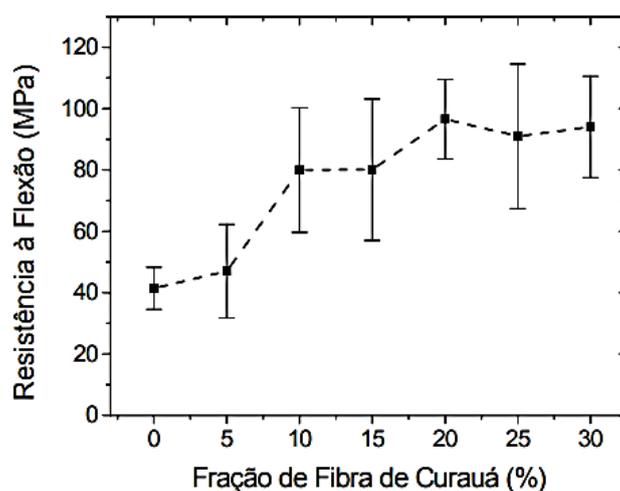


FIG. 2. 22 Curva de variação da resistência a flexão de um compósito constituído com fibra de curauá em matriz de poliéster (MONTEIRO, et al, 2006).

Enquanto que, os valores de flexão corroboraram com os estudos acima, onde os valores de resistência a flexão dos híbridos foram ligeiramente menores e similares ao compósito de curauá (TAB. 2.9). Pois segundo o autor, a disposição da manta de curauá na superfície do compósito favorece a ruptura

das fibras primeiramente por tração seguidas por delaminação entre as camadas superficiais, que, conseqüentemente, leva a fratura do compósito na região de compressão.

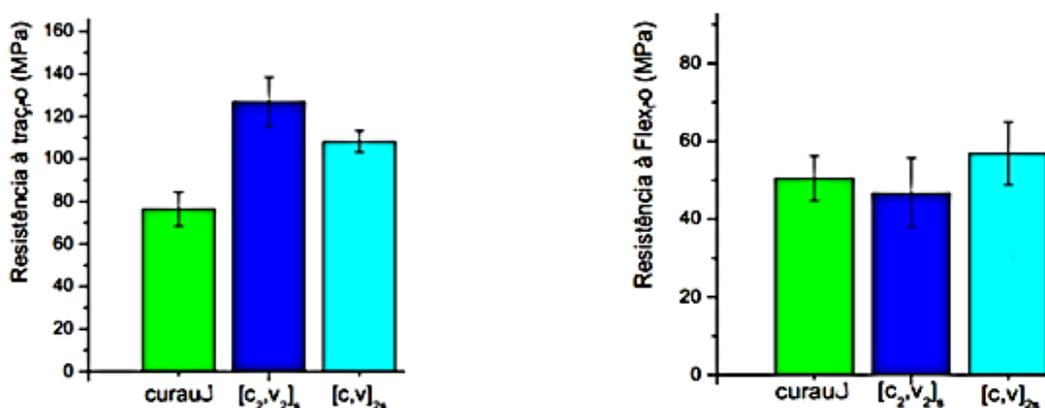


FIG. 2. 23 Valores de resistência a tração e flexão em compósitos com mantas de curauá e fibras de vidro em matriz de poliéster. Onde se lê: c=curauá e v=fibra de vidro. (Adaptado de Angrizani e colaboradores (2011)).

Diante dos expostos acima, nota-se que as propriedades de compósitos reforçados por fibras longas de curauá e alinhadas em matriz de poliéster insaturado ortoftálico, apresentam maiores valores de resistência a tração e flexão em relação as fibras dispostas aleatoriamente na matriz; caracterizando-as com excelentes reforços para matriz.

Mas, ao atentar aos valores encontrados por Angrizani et al. (2011) em comparação com os outros valores anteriormente citados (LOPES et al., 2011; MONTEIRO et al., 2006), percebe-se que as fibras dispostas em forma de mantas (sejam eles no compósito somente com o curauá, ou híbrido com a manta de vidro), também apresentam valores significativos na resistência mecânica para o mesmo tipo de matriz.

2.5.2 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRA DE POLIARAMIDA

Segundo os pesquisadores Yang (1993) e Chawla (1999) as fibras de poliaramida são adequadas para reforços em compósitos de matriz polimérica

(epóxi, poliéster e outras resinas termorrígidas), pois quando comparada as fibras de carbono e de vidro apresentam elevada resistência a tração e módulo de elasticidade, além de excelente resistência ao impacto. No que concerne às propriedades mecânicas de compósitos híbridos constituídos com reforço da fibra/ou tecido de poliaramida, alguns pesquisadores como, Kanitkar et al. (2016) e Felipe et al. (2017) estudam a hibridização dessa com a fibra de vidro em diferentes matrizes.

Kanitkar e colaboradores (2016) estudaram a performance do compósito híbrido e laminado em matriz epoxídica com diferentes frações volumétricas de fibra e sequências de lâminas, em resposta ao ensaio de flexão (FIG. 2.24). Segundo os autores, o compósito híbrido com configuração H4 (Vidro-Kevlar-Vidro-Kevlar-Kevlar-Kevlar-Vidro-Kevlar-Vidro) com 16 e 24% respectivamente em volume de reforços, teve a força máxima de flexão de 217,91 MPa, seguido de perto pelas configurações H5, H6 e H1.

Por outro lado, os autores notaram que com as frações de 21% para 30% de fibra de vidro (configuração H3), a força de flexão decaiu, indicando que se o volume da fibra de menor resistência for maior, a hibridização atua com efeito negativo no compósito.

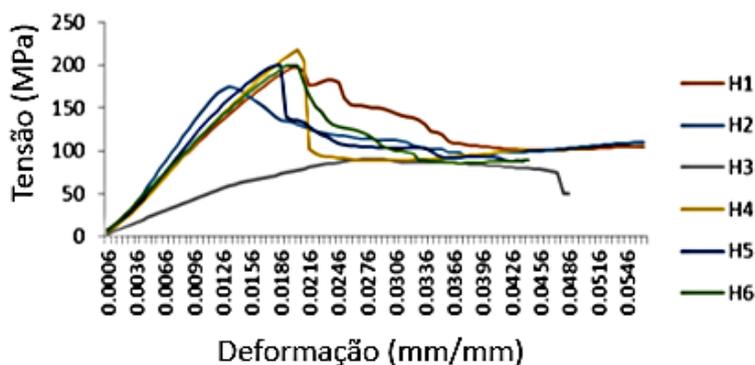
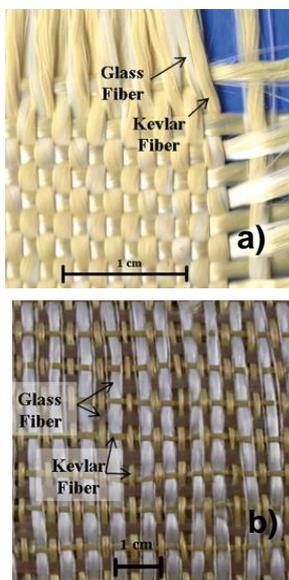


FIG. 2. 24 Curvas de Tensão-Deformação em flexão dos compósitos híbridos Kevlar/fibra de vidro. Adaptado de Kanitkar et al. (2016).

Felipe e seus colaboradores (2017) utilizaram como matriz, a resina de poliéster insaturado ortoftálica, para a hibridização de um compósito com os mesmos tipos de reforços. A configuração nesse caso, estava no desenho dos

tecidos utilizados. Os autores obtiveram valores de resistência a tração e flexão conforme mostra a TAB. 2.11.



TAB. 2. 11 Propriedades de resistência a tração e flexão em compósitos com fibras de poliaramida e vidro. Adaptado de Felipe et al. (2017).

Compósitos	Resistência a tração (MPa)	Resistência a flexão (MPa)
HSCL	193,04 ± 4,27	147,90 ± 15,89
HFCL	146,96 ± 8,96	253,87 ± 16,97

FIG. 2. 25 Tecidos Híbridos fabricados para confecção do compósito. a) tecido fabricado com fibra de vidro disposta aleatoriamente no feixe de fios–HSCL; b) tecido fabricado com a fibra de dispostas alternadamente nas tramas – HFCL. Adaptado de Felipe et al. (2017).

Segundo os autores, é evidente que o método de hibridação do tecido de reforço influencia no comportamento mecânico dos laminados. Como se pode observar, o laminado HSCL mostrou uma resistência superior e alta deformação no teste de tração uniaxial quando comparado ao laminado HFCL. Contudo, quando os laminados foram submetidos ao ensaio de flexão de três pontos, o laminado HFCL apresentou propriedades superiores.

Ao comparar a resistência à flexão dos híbridos em ambos estudos, nota-se que os valores encontrados por Felipe et al. (2017) são próximos aos obtidos por Kanitkar et al. (2016). Esses valores se justificam pela aproximação das frações volumétricas das fibras de vidro (24% e 20%) utilizadas nos respectivos projetos. Todavia, a disposição da fibra no compósito no segundo estudo se mostra mais eficiente, ao passo que, a matriz utilizada foi a resina de poliéster ortoftálica; que por sua vez, apresenta propriedades inferiores em relação a matriz epoxídica.

No que diz respeito da hibridização de compósitos com as fibras de poliaramida e FNLs, Yahaya e colaboradores (2014) estudaram a performance

de compósitos híbridos e laminados constituídos de kevlar e kenaf em matriz epoxídica. Segundo os autores, a partir do gráfico tensão-deformação (FIG. 2.26) obtido por meio do ensaio de tração, pôde-se observar que a amostra contendo maior fração de kevlar teve resistência de 202 MPa; em contraste o compósito contendo maior fração de fibra de kenaf teve resistência de 16 MPa.

Em relação aos híbridos, nota-se que a configuração H3 (15% em peso de Kevlar) a resistência do compósito aproximou-se de 100 MPa, enquanto que nas amostras H5 e H4 (aumento de 10% e 20% em peso de kenaf em comparação com H3), a resistência do material a tração diminuiu cerca de 50%. Por outro lado, reduzindo cerca de 10 e 20% do teor de kenaf em comparação ao H3, a amostra H2 resultou no aumento de 49% a resistência a tração.

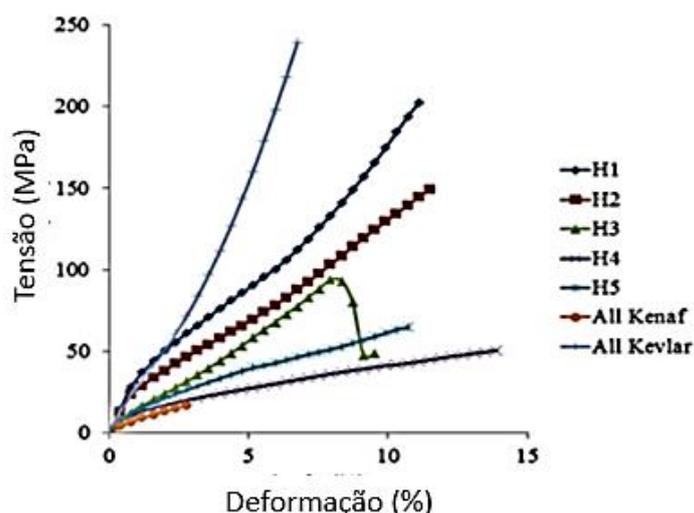


FIG. 2. 26 Curvas de tensão-deformação obtidas em ensaio de tração para compósitos híbridos epóxi/kenaf/kevlar, epóxi/kenaf e epóxi/kevlar. Adaptado de Yahaya et al. (2014).

Os autores também realizaram ensaios de flexão nos compósitos afim de determinar a tenacidade do material até atingir o ponto de ruptura. A partir da FIG 2. 27 nota-se que todas as curvas indicam comportamento não-linear, tendo maior resistência o compósito Kevlar/epóxi, seguido das amostras híbridas e do compósito Kenaf/epóxi; corroborando com a afirmação de Gehlen e colaboradores (2014), em que a resistência à flexão e o módulo são controlados pela força das camadas extremas do composto.

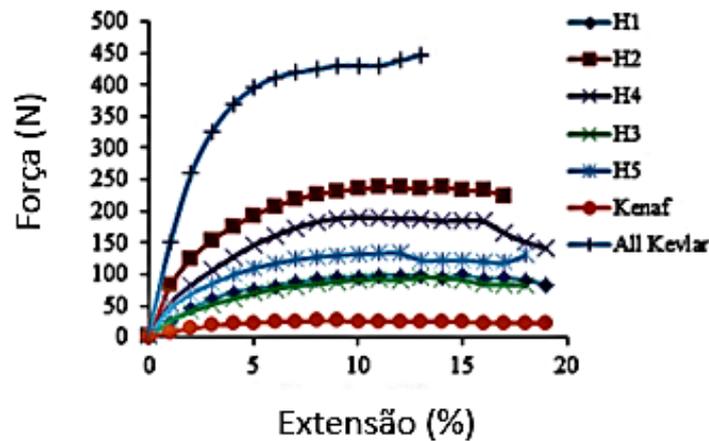


FIG. 2. 27 Curvas de força/alongamento em flexão para os compósitos. Adaptado de Yahaya et al. (2014).

Os resultados indicam que a amostra H2 tem a maior resistência à flexão e módulo em comparação com outros compósitos híbridos. Esse efeito pode ser atribuído ao maior teor de fibra total no compósito, ao conteúdo de vazios e resistência à adesão fibra-matriz nas amostras.

Dessa maneira, entende-se que: os resultados da resistência em função da hibridização serão influenciados pelo teor das fibras de menor resistência no compósito, sejam elas naturais ou sintéticas; as disposições das fibras inferem nas propriedades mecânicas dos materiais. Os estudos demonstram que fibras longas e alinhadas, e em forma de mantas e tecidos possuem elevados valores de resistência a tração e flexão, quando comparadas as fibras dispostas aleatoriamente; a disposição das fibras de menor resistência na superfície do compósito, influenciará nos resultados de flexão, mas não necessariamente nos ensaios de tração, em que as lâminas são sujeitas à mesma distribuição de esforços.

A substituição da fibra de vidro pela de curauá em um compósito híbrido de matriz poliéster/poliaramida se torna proeminente, à medida que, as propriedades da fibra de curauá são comparáveis às propriedades (principalmente quando alinhadas e em formas de manta/tecido) da fibra de vidro (GEHLEN et al., 2014) e superiores às propriedades das fibras de kenaf (YAHAYA et al., 2014).

2.6 PCMs DESTINADOS A PROTEÇÃO BALÍSTICA

Atualmente, é notório perceber que o surgimento e o crescimento escalonado de conflitos armados, e a alta taxa de violência nos grandes centros urbanos, acarretaram grandes alterações nas características do tipo de armamento utilizado pelos militares e principalmente pelos criminosos, com artefatos e munições ainda mais evoluídos (LUZ; MONTEIRO, 2014).

Assim, a necessidade de se obter blindagens com relação peso/proteção cada vez melhor, desencadeou o desenvolvimento de novos materiais leves e com elevado desempenho mecânico e balístico. Segundo Braga e colaboradores (2015), este sinergismo fez dos materiais compósitos os grandes precursores na produção de vários sistemas de blindagens, principalmente àqueles denominados de multicamadas (SBM), que surgem como solução para materiais destinados a suportar impactos balísticos de munição com alta energia cinética (>800 m/s).

Esses compósitos são projetados com materiais que possuem elevada resistência ao impacto e boa tenacidade. Nesse caso, a tenacidade é a propriedade mais importante para um material balístico, à medida que essa indica a quantidade de energia que o mesmo pode absorver antes da falha (ALVES, et al., 2004).

Por esse motivo, as fibras de poliaramida e de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) são muito utilizadas na fabricação de componentes balísticos, pois possuem uma forte capacidade de absorver a energia cinética e de resistir a ação de penetração do projétil no alvo. E no que se refere as poliaramidas, estas propriedades estão diretamente ligadas a estrutura cristalina da mesma, que precisa de alta energia para romper as ligações moleculares.

Todavia, com a intensão de diminuir os custos e de produzir materiais sustentáveis, o desenvolvimento de compósitos balísticos híbridos utilizando essas fibras sintéticas conjuntas com tecidos fabricados com fibras lignocelulósicas (sisal, rami, juta, curauá, coco, malva, piaçava), tem se tornado uma fonte inexaurível para pesquisas nacionais e internacionais.

Para auxiliar na construção das blindagens, principalmente em relação a deformação sofrida pelo anteparo, a norma NIJ-0101.06 (2008) estabelece

parâmetros para que uma blindagem possa se deformar sem causar traumas, lesões graves ou letais no indivíduo.

A norma aponta que a blindagem pode ter uma deformação máxima de 44 mm, sendo essa medida em um material de referência (plastilina) que fica apoiado atrás da blindagem, cuja funcionalidade é simular a consistência do corpo humano. No caso, se o valor da deformação for menor ou igual a 44 mm, o projeto é considerado eficiente. Tal arguição é ilustrada pela norma supracitada, como mostra a FIG. 2.28.

Mas, geralmente o método probabilístico é o mais empregado, mesmo que não atenda a todos os casos, ele é padronizado pela norma americana MIL-STD-662F (1997) que determinou um critério para a velocidade em que 50% dos impactos perfurassem completamente o alvo. Segundo a norma, o limite balístico V_{50} , define-se pela velocidade em que a penetração completa e a penetração incompleta são igualmente prováveis de ocorrer, ou seja 50% para cada.

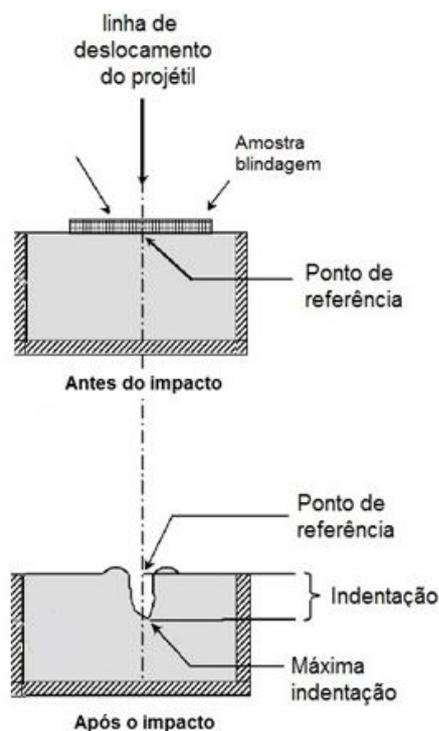


FIG. 2. 28 Avaliação do desempenho da blindagem por meio da medida do trauma em plastilina.

Entretanto, a análise do comportamento balístico de compósitos laminados apresenta várias dificuldades devido à complexidade dos

mecanismos envolvidos, tais como as tensões interlamelares ocorridas devido ao desajuste das propriedades das camadas adjacentes do compósito.

Segundo Santos e seus colaboradores (2016), a abordagem mais comum para avaliar os mecanismos de dissipação ou absorção de energia presentes no compósito é feita pela utilização da lei da conservação de energia, em que, por meio de adaptação faz com que a diferença da energia cinética transportada pelo projétil com a energia final do mesmo (quando essa não for nula) seja igual a energia absorvida pelo compósito.

A saber, o cálculo da energia impacto (E_s) e da energia residual (E_R) pode ser obtido a partir da velocidade do projétil no impacto e da velocidade após a perfuração do compósito (velocidade residual), por meio da equação da energia cinética (EQ. 2).

$$E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot (V^2) \quad \text{EQ. 2.2}$$

Em que, m é a massa do projétil e V é a velocidade incidente do mesmo.

Assim, a energia absorvida (E_{abs}) pelo compósito pode ser calculada pela diferença das energias cinéticas, conforme a EQ. 3.

$$E_{abs.} = E_s - E_R \quad \text{EQ. 2.3}$$

No que diz respeito ao tipo de falha sofrido pelo material, Naik e Doshi (2008) e Santos et al. (2016) demonstram que ocorre inicialmente a fissuração da matriz. Ou seja, a matriz começa a sofrer danos sob forma de microfissuras que se propagam pelo corpo do compósito, fazendo com que ocorra perda da resistência interlaminar fibra/matriz, propiciando a iniciação de outros mecanismos de danos, como a delaminação.

Os mecanismos de falhas para um compósito balístico reforçado por fibras/tecidos, ocorre basicamente em duas etapas (FIG.2.29).

Nota-se que a penetração ocorre em dois estágios: inicialmente, o impacto produz uma compressão contínua das fibras, induzindo a quebra das mesmas por cisalhamento; quando a energia de impacto é absorvida e a

velocidade do projétil diminuída, ocorre o estiramento da fibra e a delaminação entre as camadas (FIG. 2.29 a). A penetração completa produz a quebra das fibras, seguido pela deformação plástica das mesmas, mostrando desta forma que este tipo de falha é controlado pela tensão de ruptura das fibras (FIG. 2.29b).

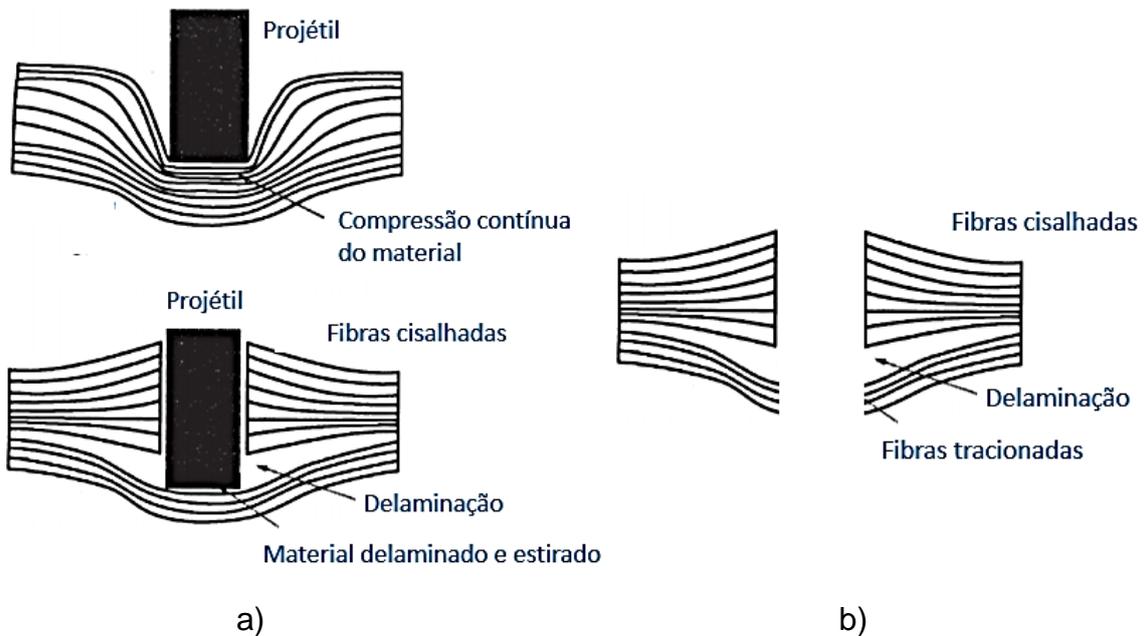


FIG. 2. 29 Comportamento balístico dos compósitos reforçados por fibras/tecidos após impacto: (a) penetração parcial (primeiro estágio); (b) penetração parcial (segundo estágio); (c) penetração completa. Adaptado de Crouch et al. (2017).

Na FIG 2.30, pode-se observar o processo de penetração e o comportamento em um laminado de fibra metálica impactado por um fragmento de 7,62 mm, simulando um projétil com velocidade aproximada de 900 m/s.

Segundo os autores, cada mecanismo de falha dentro dos dois estágios, foi atribuído a um determinado evento microscópico, sendo eles: i) compressão através da espessura; ii) Cisalhamento transversal; iii) cisalhamento local; iv) delaminação; v) flexão das lâminas (membranas) e vi) falha por tração no plano.

Crouch et al. (2017) apontam que a compressão da espessura total (i) envolve tanto uma resposta elástica como plástica e culmina quando as camadas externas começam a falhar no corte transversal (ii). Este passo envolve o corte local e a falha por tração das fibras de reforço. Por conseguinte, ocorre um esmagamento extensivo (iii) de um conglomerado de partículas de fibra e resina, que circulam em todas as direções (dependendo da forma da ponta do projétil),

forçando o material não danificado a mover-se (por flambagem, ou através de tensão elástica/plástica).

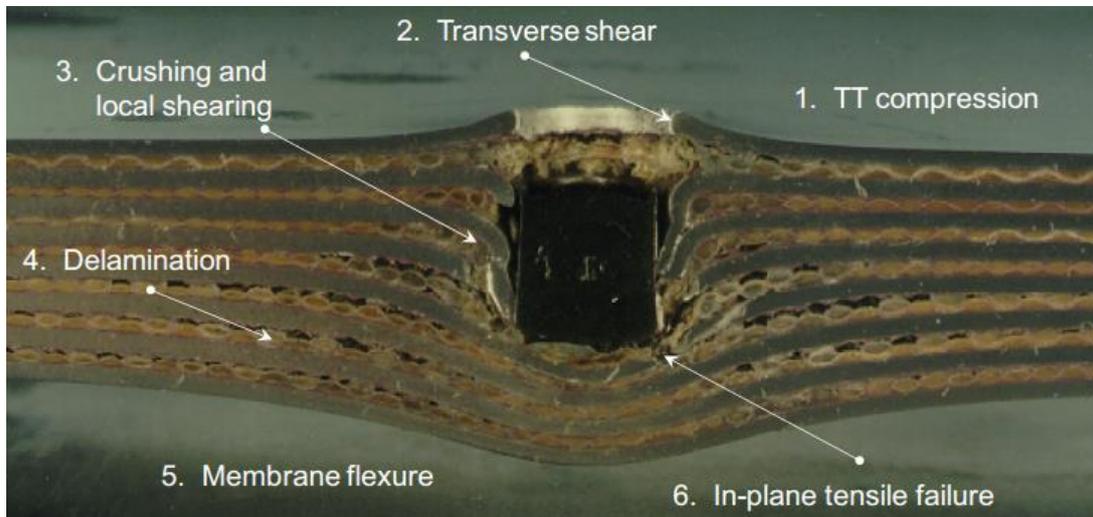


FIG. 2. 30 Imagem do conjunto completo de processos de absorção de energia dentro de um compósito laminado (CROUCH et al., 2017).

Neste momento, o segundo estágio se inicia com a delaminação (iv) nas interfaces, uma vez que o microfissuramento interlaminar diminui relativamente resistência das regiões intermediárias, permitindo que a delaminação se propague facilmente. Essa propagação é então controlada pela resistência à fratura da resina. À medida que a delaminação ocorre o alongamento das lâminas (v) e a energia de impacto é absorvida na flexão. A falha por tração no plano (vi) das fibras nas camadas distais ocorrerá somente quando a tensão exceder a tensão de falha das fibras (CROUCH et al., 2017).

2.7 A QUÍMICA DA RADIAÇÃO EM MATERIAIS POLÍMERICOS

Como exposto na justificativa desse trabalho, um dos problemas clássicos encontrados na área dos compósitos poliméricos, é a utilidade destes após sua exposição por longos períodos à agentes de envelhecimento ambientais. A saber, neste tópico será apresentado resumidamente como se inicia e se propaga o processo de degradação em materiais poliméricos a partir de

radiações ionizantes, e quais são os possíveis efeitos que podem ser gerados no material após degradação.

Inicialmente, faz-se entender que, independentemente do tipo de degradação que um polímero venha sofrer, a sua iniciação estará sempre vinculada ao rompimento de ligações covalentes na cadeia principal ou lateral da molécula; as quais, gerarão espécies reativas (radicais livres) responsáveis pela propagação e continuação da degradação no material (KABANOV, et al., 2009; CHAPIRO, 1988). Dentre os fatores que causam essa iniciação, estão: o calor, a luz, a radiação de alta energia, a tensão mecânica, os ataques químicos ou biológicos, e outros (MANTIA, et al. 2017; De PAOLI, 2009; FERRY, et al., 2016).

Em relação às radiações de alta energia ou ionizantes, Pinto e Silva (2007) afirmam que elas advêm do processo de desintegração do átomo, em que, núcleos instáveis capazes de causar ionização emitem altas energias em forma de ondas eletromagnéticas (raio x ou raios γ) ou na forma de partículas (α , β ou nêutrons), produzidas no processo de frenamento ou *Bremsstrahlung* de elétrons pela matéria.

As radiações em forma de ondas se propagam no espaço com velocidade extremamente elevada, semelhante à velocidade da luz, $3 \cdot 10^5$ km. s⁻¹. E dentre as suas formas, elas também se encontram na forma de luz, de calor radiante, de microondas, radiação ultravioleta e ondas de rádio (HERNANDES et al., 2003).

Em resumo, Kabanov, et al. (2009), apontam que todas essas formas são processos probabilísticos, e que dependerão fundamentalmente da incidência e da interação da radiação com a matéria (seção de choque), podendo provocar fisicamente a excitação atômica ou molecular no material, a ionização e ativação nuclear.

Por exemplo, as radiações gama e ultravioleta são formadas por ondas eletromagnéticas em que: na primeira, as ondas são emitidas por núcleos atômicos instáveis, com capacidade energética e poder de penetração muito alta (acima das radiações alfa e beta); já na segunda, as ondas são advindas da reorganização dos elétrons em átomos e moléculas (mesmo processo que gera a luz visível), com capacidade energética de promover reações químicas envolvendo transições eletrônicas (KABANOV, et al., 2009; DE PAOLI, 2009).

No que se refere às mudanças físico-químicas em polímeros após serem expostos a radiações ionizantes, Suarez (S.D), Pinto e Silva (2007) e De Paoli (2009) afirmam que essas radiações podem produzir cisões na cadeia principal (C-C) do polímero, sejam elas, homo- ou heterolítica; além da reticulação (FIG.2.31 a), que advém da recombinação intermolecular dos radicais livres formados após degradação, resultando no aumento da massa molar média do polímero.

Segundo a literatura estudada (CHAPIRO, 1998; DE PAOLI, 2009; KABANOV, et al., 2009; FERRY, 2016; MA, WEBSTER, 2017;), a cisão homolítica corresponde a quebra da ligação covalente, em que se formam dois radicais livres contendo um elétron ligado a cada produto. Enquanto que na heterolítica, o par de elétrons fica ligado a um dos produtos, deixando o outro deficiente de elétrons (FIG. 2. 31 b).

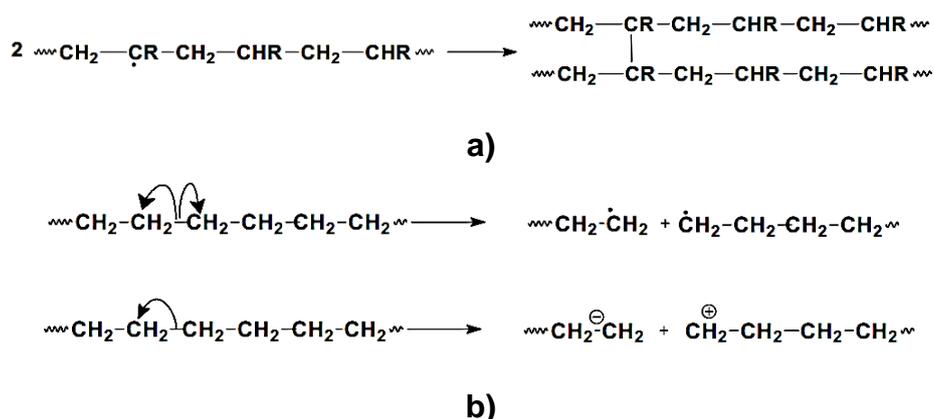


FIG. 2. 31 Representações das reações de: a) reticulação; b) cisão de ligação C-C: homolítica e heterolítica (DE PAOLI, 2009).

Direcionando esta discussão para materiais obtidos por meio de reações de condensação, como por exemplo, o poliéster e a poliaramida, De Paoli (2009) afirma que eles são comumente degradados por hidrólise (reação acelerada em meio ácido ou básico, consistindo na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com a quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos fragmentos remanescentes, ou seja, o inverso da condensação). Todavia, essas macromoléculas podem sofrer cisão homolítica

das ligações C-H, C-C, ou C-O, por efeito de termólise, fotólise, radiólise ou cisalhamento mecânico.

Dentre esses meios, destaca-se neste estudo a fotólise e a radiólise, mais especificamente, as radiações por ultravioleta e gama, e suas interações com a matéria. A discussão a seguir será baseada no estudo feito por De Paoli (2009) acerca das formas independentes de iniciação dessas reações de degradação.

2.7.1 DEGRADAÇÃO POR MEIO DAS RADIAÇÕES ULTRAVIOLETA E GAMA

As reações de degradação ocasionadas por meio da radiação ultravioleta, são aquelas que advêm da participação de uma espécie química em um estado eletrônico excitado, gerado pela absorção de luz com comprimento de onda (λ) na faixa de 200 a 370 nm. Por se tratar de uma reação fotoquímica, a molécula no estado excitado pode decair para o seu estado fundamental dissipando energia, com ou sem emissão de fótons (luz). Todavia, somente a luz que for absorvida pelo grupo químico, chamado de cromóforo, poderá resultar em um efeito fotoquímico (DE PAOLI, 2009; KABANOV, et al., 2009).

No caso específico dos polímeros, esse sistema responsável pela absorção de luz, pode ser distinguido em dois tipos: os cromóforos intrínsecos e os extrínsecos.

Segundo De Paoli (2009), os cromóforos intrínsecos são aqueles presentes na cadeia da macromolécula, ou seja, o polímero possui em sua estrutura molecular grupamentos químicos que sofrem transições eletrônicas ao absorver luz nas faixas de comprimento de onda abrangidas pelo espectro solar, ou, pelo espectro das lâmpadas usadas em iluminação artificial. Enquanto que, os cromóforos extrínsecos são contaminações ou defeitos na cadeia que absorvem luz na região do espectro solar, causando os processos de iniciação da fotodegradação.

Assim, os principais mecanismos que envolvem a absorção de luz e a produção de espécies químicas eletronicamente excitadas, são mostrados na FIG. 2. 32. Em que: 1M é uma molécula no estado fundamental singlete, $^1M^*$ ou

$^3M^*$ são respectivamente, as moléculas nos primeiros estados excitados singlete⁶ ou tripleto⁷.

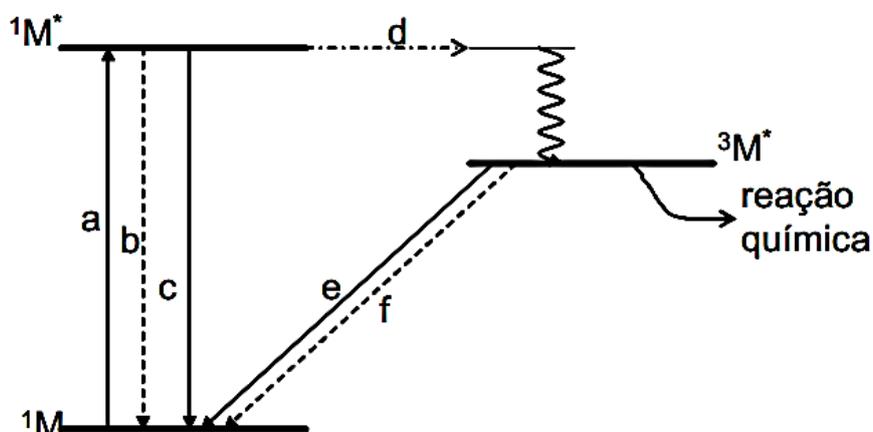


FIG. 2. 32 Diagrama de níveis de energia mostrando os processos fotoquímicos (DE PAOLI, 2009).

Os grupos químicos responsáveis pela absorção de fótons na região do espectro solar (ligações duplas C=C conjugadas, os anéis aromáticos (C₆H₅) ou a ligação C=O) são comumente encontrados nos polímeros ou em suas contaminações (CHAPIRO, 1998; ANDRADY, et al., 1998; DE PAOLI, 2009). A partir desses grupamentos, se origina respectivamente, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$; em que, π representa o orbital molecular presente na dupla ligação, e n representa um orbital molecular não ligante (ou um par de elétrons não compartilhado).

Estas transições dão origem ao primeiro estado excitado singlete, reação **a**, mostrado na FIG. 2.32.

Absorção de fóton:



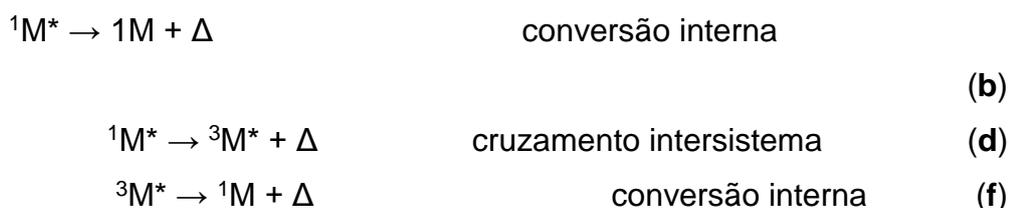
Em que: $h\nu$ representa a energia luminosa.

⁶ Estado do spin em que, a direção do spin do elétron promovido para um orbital de maior energia é preservada.

⁷ Estado do spin em que, a direção do spin do elétron promovido é invertida. Nesse caso, há uma multiplicidade do estado excitado singlete para o tripleto.

Por conseguinte, ocorre a intersecção dos sistemas gerando o estado excitado tripleto (**d**), que corresponde às transições não radioativas, ou seja, aquelas que não envolvem absorção ou emissão de fótons durante o estado de excitação das moléculas. Ao passo que, ocorrem as transições radioativas, nas quais, envolvem a absorção ou emissão de fótons.

Transições não radiativas:



Em que: Δ representa emissão de energia na forma de calor.

Luminescência ou Transições radiativas:



A saber, o estado excitado tripleto (${}^3M^*$) possui fatores (fótons emitidos por espécies excitadas quando essas retornam do estado excitado tripleto para o fundamental) que são responsáveis pela quebra da cisão homolítica da ligação química, levando a formação de radicais livres na macromolécula. Por esse motivo, é possível haver os dois tipos básicos (cromóforos intrínsecos e extrínsecos) de reações fotoquímicas no polímero (DE PAOLI, 2009).

Ressalva-se que esse tipo de fotodegradação é um processo localizado na superfície da macromolécula, tendo a profundidade de penetração da luz limitada a uma camada de micrômetros de espessura; com exceção de materiais transparentes e em forma de filmes finos (ANDRADY, et al., 1998). Além de que, essas radiações atuam na formação de radicais livres no interior das células, o que pode causar danos, como o envelhecimento precoce (DE PAOLI, 2009).

Diferentemente da radiação ultravioleta, a radiação gama possui comprimentos de onda na faixa de 10^{-5} a 100 nm, com energias correspondentes

a 10^{13} a 10^3 kJ. mol⁻¹. Essas energias são absorvidas pelo material aleatoriamente, por meio interação da radiação com os núcleos dos átomos e as nuvens eletrônicas, provocando algum tipo de reação química, que por sua vez, não apresentam espécies absorvedoras (ex. cromóforos) que iniciarão as reações de degradação (DE PAOLI 2009).

Essa interação com o núcleo poderá ser desprezada, caso a energia usada seja menor que 10 MeV e o material seja constituído de núcleos leves, como é o caso dos polímeros, onde os átomos predominantes são: C, O, H, N, S e P. Segundo o autor supracitado, a radiação neste caso, interage aleatoriamente com os elétrons em orbitais moleculares ou atômicos. E dependendo da incidência da radiação, do número atômico do núcleo envolvido e da densidade de elétrons do sistema irradiado, 3 (três) significativos efeitos podem ocorrer, sendo eles: efeito fotoelétrico, Compton e formação de pares de íons.

Segundo Suarez (S.D) e De Paoli (2009), nesses casos, haverá ejeção de elétrons secundários com energia cinética suficiente para provocar a indução de ionizações adicionais ou excitação de elétrons nas macromoléculas vizinhas. A FIG. 2.33 mostra uma esquematização dos processos que poderão ocorrer na presença da radiação gama.

Todas as espécies formadas nesse processo poderão gerar radicais livres, que uma vez produzidos, levarão a recombinação intermolecular deles após degradação, além das cisões apresentadas na FIG 2.33.

Nota-se no esquema apresentado na FIG. 2. 33, que os produtos da interação da ejeção de elétrons com o material, serão espécies eletronicamente excitadas, instáveis e muito reativas. Após a ejeção dos elétrons secundários, os produtos formados serão radicais livres macromoleculares ou radicais de baixa massa molar, que também são reativos. Todavia, produtos estáveis só serão formados em processos secundários de condensação de radicais livres ou neutralização íon-íon (DE PAOLI, 2009).

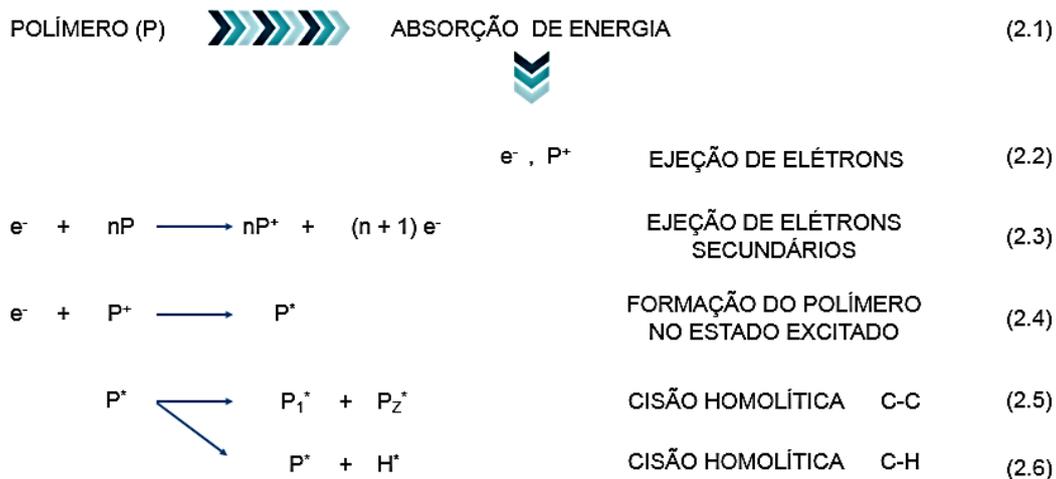


FIG. 2. 33 Interação da radiação gama com o polímero. Adaptação de Suarez (S.D.) e Pinto e Silva (2007).

Todas as espécies formadas, dependerão da dose de radiação por unidade de tempo e de área, da temperatura e da presença ou não de oxigênio. Conseqüentemente, as mudanças químicas que ocorrerão nas macromoléculas, advindas dessas interações são: a formação de produtos voláteis de baixa massa molar, formação de ligações duplas C=C conjugadas ou não, cisão da cadeia principal ou reticulação. Os produtos voláteis mais comuns serão o hidrogênio (no caso de poliolefinas) ou substituintes do monômero (CHAPIRO, 1998; KABANOV, et al., 2009; DE PAOLI, 2009).

De Paoli (2009), afirma que a dose determina o teor de radicais livres formados em função do tempo, influenciando na ocorrência de cisão ou reticulação nas cadeias. No caso dos efeitos ocasionados pela temperatura durante o processo de radiação, o autor aponta que o aquecimento aumentará a mobilidade dos radicais livres e reduzirá as recombinações.

Por fim, se o processo for feito na presença de oxigênio, esse levará a processos oxidativos. Caso a dose aplicada seja alta, ela produzirá uma alta concentração de radicais livres, provocando um alto rendimento de reticulação. Na superfície ocorrerá uma auto-oxidação pela reação dos radicais livres com o oxigênio. Todavia, se o processo ocorrer na ausência de oxigênio, o aumento na dose acarretará no aquecimento do material, causando degradação térmica. Dependendo do polímero, esse processo pode aumentar ou não o rendimento da reticulação ou da cisão em suas ligações (DE PAOLI, 2009).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo, inicia-se a relação dos equipamentos utilizados para confecção e análises do compósito em estudo. Posteriormente, apresenta-se os materiais constituintes do compósito, seguido de suas caracterizações.

Para delineamento da pesquisa, esta foi dividida basicamente, de 4 (quatro) etapas. Sendo a primeira destinada a fabricação dos corpos de prova/compósito no laboratório de Fibras Naturais do IME. A segunda etapa, constituiu-se da exposição dos compósitos aos agentes de envelhecimento ambientais, UV-B e gama. A terceira dedicou-se às caracterizações físico-químicas dos materiais antes e após irradiações. A quarta destinou-se à realização de ensaios mecânicos e balístico dos compósitos após irradiação e, por conseguinte, as análises dos resultados foram comparadas com os compósitos “como recebidos”.

3.1. EQUIPAMENTOS

Além das aparelhagens e vidrarias comumente utilizados em laboratório de pesquisa, foram empregados os seguintes equipamentos:

- Prensa hidráulica marca SKAY, com capacidade para 15 toneladas ⁽¹⁾.
- Estufa para secar marca ELKA ⁽¹⁾.
- Balança digital marca GEHAKA, modelo BK 300, precisão 0,001 g ⁽¹⁾.
- Balança digital marca MARK, modelo M214A, precisão 0,0001 g ⁽¹⁾.
- Câmara marca Comexim modelo C-UV - Sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos - Ultravioleta “B” ⁽¹⁾.
- Lâmpadas Fluorescentes marca Philips FS-40, intensidade de 12,4 W/m² e faixa de radiação UV de 300 nm ~ 320 nm ⁽¹⁾.
- Extrator tipo Soxhlet, com 45mm de diâmetro e 130mm de altura ⁽¹⁾.
- Serra de bancada marca MAKITA, modelo LB1200F ⁽¹⁾.

- Microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta FEG 250, da FEI ⁽¹⁾.
- Irradiador de Pesquisa Brookhaven, com fonte de ¹³⁷CS ⁽²⁾.
- Espectrômetro no infravermelho marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21 ⁽²⁾.
- Analisador térmico marca NETZSCH, modelo TG 209F1 Libra, controlado por computador ⁽³⁾.
- Analisador térmico marca NETZSCH, modelo DSC 404 F1 Pegasus, controlado por computador ⁽³⁾.
- Máquina Universal de ensaios marca EMIC, modelo DL10000 ⁽⁴⁾.
- Máquina Universal de ensaios marca INSTRON, modelo 3365 ⁽⁴⁾.
- Máquina de impacto para ensaios Charpy e Izod, modelo 104 ⁽⁴⁾.
- Equipamento para medição da velocidade de projéteis (“barreira ótica”) marca HPI (High Pressure Instrumentation), modelo B471 HPI, com processador B214 ⁽⁵⁾.
- Estativa com provete (cano para ensaio balístico) HPI com calibre de 9 mm⁽⁵⁾.
- Radar Doppler WEIBEL SL-520P ⁽⁵⁾.

(1) Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro, RJ.

(2) Centro Tecnológico do Exército – CTEEx, Rio de Janeiro, RJ.

(3) Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – IMA, Rio de Janeiro, RJ.

(4) Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, Rio de Janeiro, RJ.

(5) Centro de Avaliações do Exército – CAEx, Rio de Janeiro, RJ.

3.2. MATERIAIS

Neste tópico, estão relacionados os materiais componentes da formulação do compósito híbrido laminado estudado: a manta de curauá, o tecido de poliaramida e a resina poliéster.

3.2.1. MANTA DE CURAUÁ

As mantas de curauá utilizadas na pesquisa foram fornecidas pela empresa Pematec Triangel do Brasil Ltda., localizada em São Bernardo dos Campos – São Paulo. Os materiais são produzidos na região amazônica paraense, mais especificamente em Santarém. Essas mantas foram cortadas nas dimensões (15 x 12 cm) da matriz metálica utilizada na confecção dos compósitos e secas em estufa por 24h, a 70°C (FIG. 3.1).



FIG. 3. 1 Mantas de Curauá utilizadas no trabalho.

3.2.2. POLIARAMIDA

O tecido de aramida utilizado neste trabalho, foi o Twaron® de trama T750 e de gramatura 460 g/m². Este foi fornecido pela empresa Teijin Aramid, sob a forma de bobina do tipo 3360 dtex - 2000/1000. Esse é um tecido liso e amplamente utilizado em aplicações balísticas, rígido e tipicamente usado como forros em capacetes. Em cada corpo de prova balístico, serão utilizadas duas camadas de tecido como reforço com dimensões de 15 x 12 x 0,01 cm (FIG. 3.2).

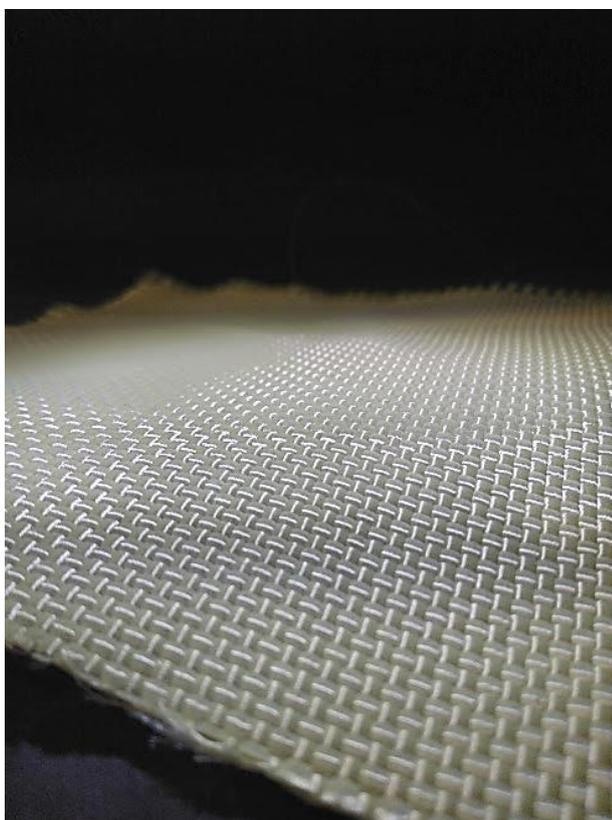


FIG. 3. 2 Monocamada do tecido de poliaramida.

A TAB. 3.1 apresenta algumas propriedades do Twaron®, obtidas por meio do boletim técnico cedido pela empresa Tejin Aramid, e que reforça o uso do mesmo neste estudo.

TAB. 3. 1 Propriedades do tecido de Twaron®.

PROPRIEDADES	
Densidade Linear	3360 <i>Dtex.</i>
Número de Filamentos	2000
Tipo de Twaron®	1000
Resistência até a fratura	668 <i>N</i>
Tenacidade até a fratura	1,990 <i>mN/tex.</i>
Alongamento até a ruptura	3,7%
Módulo de Elasticidade	67 <i>GPa</i>

3.2.3. RESINA DE POLIÉSTER CRISTAL

A matriz polimérica utilizada nos compósitos reforçados com manta de curauá e tecido de poliaramida foi a resina de poliéster insaturado, denominada de “Poliéster Cristal”, fornecida pela empresa Resinpoxy Ltda. Segundo a empresa fornecedora, esta consiste de uma resina ortoftálica, de média reatividade e viscosidade, pré-acelerada, de fácil manuseio e de cura rápida em temperatura ambiente (~25 °C).

Sua cura é geralmente realizada com a adição de 1 - 2,5% em peso do endurecedor/catalisador peróxido de metil etil cetona (PMEK); um monômero compatível que apresenta insaturação etilênica, capaz de produzir um polímero termofixo, com ligação molecular rígida, insolúvel e infusível (GORNINSKI, 2002). A TAB. 3.2 apresenta algumas propriedades da resina, obtida por meio do boletim técnico cedido pela empresa Resinpoxy Ltda.

TAB. 3. 2 Especificações da resina poliéster insaturada do tipo ortoftálica.

ESPECIFICAÇÕES	
Cor visual	<i>Incolor</i>
Viscosidade a 25 °C	1500 – 2000 <i>cP.</i>
Tempo de gel ou Gel time à 25 °C	9 -15 <i>min.</i>
Densidade	1,10 – 1,20 <i>g/cm³</i>
Índice de Acidez, mg KOH/g	30 <i>máx.</i>

É importante salientar que o gel time ou “tempo de gel”, varia de acordo com as concentrações de aditivos e iniciadores, que serão utilizados na resina. Desse modo, é importante que se utilize um teor de endurecedor adequado para se obter a polimerização da resina, além de um controle do tempo para o manuseio antes da cura (GORNINSKY, 2002).

Esses valores podem ser estimados por meio da norma ASTM D 2471 (1994) – *Standart Method for Gel Time and PeaK Exothermic Temperautre of Reacting Thermosetting Resins*. No presente estudo, determinou-se um tempo de mistura da resina com o catalisador, de 4 (quatro) minutos. Esse tempo foi estipulado para que a alta viscosidade que o material viesse a possuir não interferisse na confecção e nos resultados finais dos compósitos.

Ressalva-se que a densidade da resina deve ser próxima à densidade da água (1 g/cm³), pois ela está relacionada com a molhabilidade da mesma em outro material, em outras palavras, da sua capacidade de aglomeração nos reforços utilizados na fabricação do compósito.

3.3. CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A preparação dos compósitos (FIG.3.3) baseou-se na literatura (Bhatnagar, 2006) em que, os “passos-chaves” para a preparação de compósitos balísticos baseados em poliéster, são o seguinte:

- I. Preparar uma solução de resina com baixo teor de catalizador de até 5% em peso;
- II. Montar uma rede de fibras (tecidos ou não-tecidos) na estrutura adequada, para que se possa manter a tensão uniforme durante o processo;
- III. Mantendo a tensão, deixe a rede de fibras mergulhadas na solução até ficar totalmente coberto na resina misturada;

Após a cura, secar o compósito sob calor abaixo de 75° C durante uma duração suficiente para que o conteúdo volátil atinja menos de 1%;

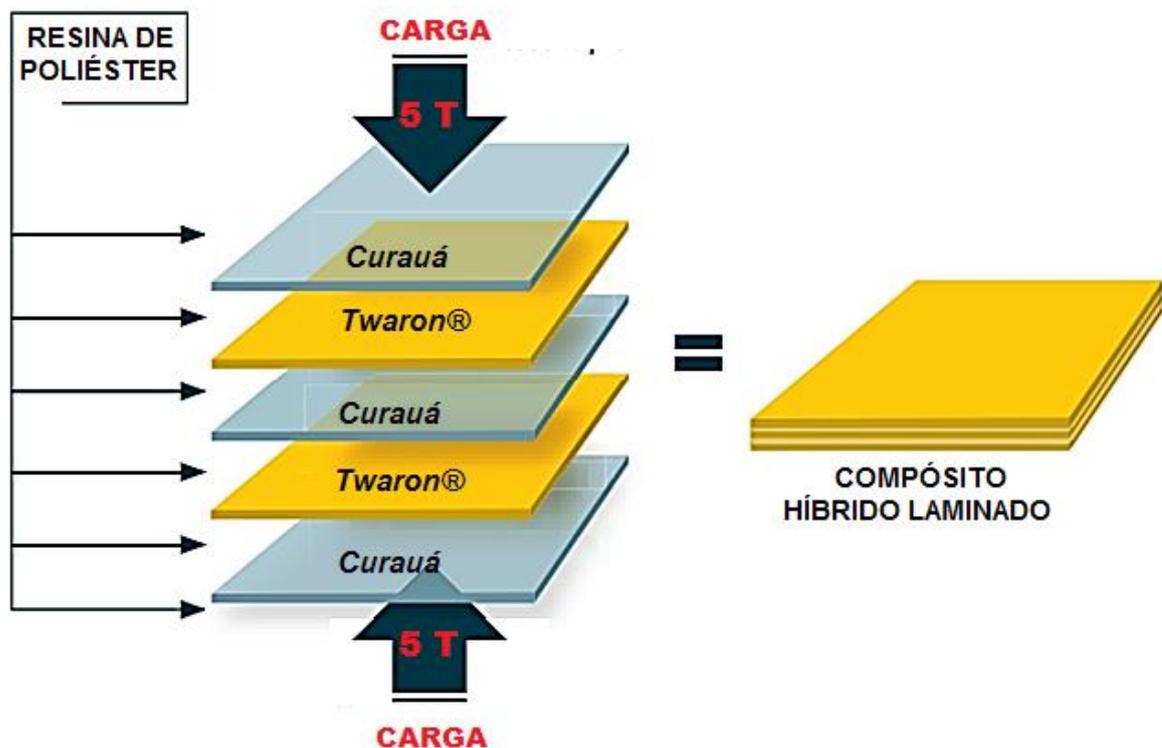


FIG. 3. 3 Representação esquemática da preparação do compósito.

A saber, foram confeccionados um total de 46 corpos de prova do tipo laminado, para o delineamento da presente pesquisa.

A proporção de materiais como reforço na matriz, teve um total aproximado de 40% em peso, sendo deles, 33% em peso de manta curauá (correspondente a 3 camadas no compósito) e 7% em peso de tecido de Twaron® (correspondente a 2 camadas). Para a matriz, foi utilizado 60% em peso da resina poliéster insaturado pré-acelerada.

A princípio foi utilizado o valor de massa específica para a manta de curauá de $0,996 \text{ g/cm}^3$ (BRAGA, 2015); para o Twaron® (poliaramida) foi usado a massa específica de $1,44 \text{ g/cm}^3$, sendo essa, fornecida pelo boletim técnico da Tejin Aramid (2012); já a resina de poliéster, usou-se a massa específica encontrada empiricamente por Braga et al. (2015) com o valor de $1,19 \text{ g/cm}^3$. Esses valores foram utilizados para estimar a quantidade de material a ser empregado no preparo do compósito. Foi considerado um excesso de 30% de resina, devido ao escoamento desta durante a prensagem na matriz metálica.

Para conhecimento, a matriz (FIG.3.4) utilizada na fabricação dos compósitos possui dimensões internas de $12 \times 15 \times 1,20 \text{ cm}$, possuindo assim, um volume interno de 216 cm^3 . Os compósitos foram fabricados no laboratório

de Fibras Naturais do IME, e consistiu na prensagem uniaxial da matriz polimérica e dos reforços (manta de curauá e Twaron®) em uma matriz metálica, com o auxílio de uma prensa hidráulica SKAY (FIG. 3.5) com capacidade de 15 toneladas. Nesse processo, foi utilizada uma carga de 5 toneladas por um período de 24 horas afim de proporcionar a cura do polímero.

É importante salientar que, as mantas de curauá foram prensadas na prensa SKAY (FIG. 3.5) sob uma carga de 2 toneladas, para uma melhor acomodação na matriz metálica durante a confecção da placa. Essas também foram secas em estufa a 70°C por um período de 24 horas, antes da fabricação do compósito.



FIG. 3. 4 Matriz metálica utilizada na prensagem dos compósitos.



FIG. 3. 5 Prensa hidráulica SKAY, com capacidade para 15 toneladas.

Na FIG. 3.6 é mostrado o compósito fabricado com matriz de poliéster insaturado ortoftálico, reforçado com manta de curauá e tecido de poliaramida - Twaron®. Os valores médios das propriedades físicas dos materiais produzidos, estão apresentados na TAB. 3.3.



FIG. 3. 6 Compósito híbrido constituído de matriz poliéster reforçado com manta de curauá e Twaron®.

TAB. 3. 3 Valores médios das propriedades físicas dos compósitos obtidos.

PROPRIEDADES	
Massa	<i>244,76 g ± 19,82</i>
Área	<i>180 cm²</i>
Espessura	<i>1,23 cm ± 0,06</i>
Volume	<i>221,40 cm³ ± 10,56</i>
Densidade Volumétrica	<i>1,10 g/cm³ ± 0,06</i>
Densidade Areal ¹	<i>13,60 Kg/m²</i>

¹ Calculado segundo o método C da norma ASTM D 3776 (2009), por meio da fórmula:

$$\rho_A = 10^3 \cdot \frac{M}{W.L} . \quad \text{EQ.3.1}$$

Em que, M é a massa média dos compósitos em Kg; W e L, são respectivamente, largura e comprimento em metro.

3.4. GRUPOS DE AVALIAÇÃO

Os corpos de prova fabricados, foram separados em 5 (cinco) grupos de avaliação, de acordo com as condições de ensaio, “como recebido” ou degradado, conforme apresentado na TAB 3.4.

TAB. 3. 4 Grupos de avaliação do compósito no presente estudo.

GRUPOS DE AVALIAÇÃO	CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO
CR	<i>Como recebido</i>
UV 150	<i>Irradiado com 150 horas de UV-B em cada face</i>
UV 300	<i>Irradiado com 300 horas de UV-B em cada face</i>
GAMA 150	<i>Irradiado com dose de 150 kGy de radiação gama</i>
GAMA 300	<i>Irradiado com dose de 300 kGy de radiação gama</i>

A influência das irradiações (UV 150, UV 300, GAMA 150 e GAMA 300) nos corpos de prova foi avaliada, comparando-a ao material conforme recebido (CR).

A saber, para a avaliação dos ensaios físico-químicos (espectroscopia na região do infravermelho, FTIR, análise termogravimétrica, TGA, calorimetria diferencial de varredura, DSC), foi preparado para cada grupo de avaliação uma amostra da matriz (poliéster), uma amostra dos reforços (curauá e poliaramida) e uma amostra dos compósitos. No caso dos materiais compósitos, as análises foram feitas nas superfícies em que houve a incidência da radiação, assim como, nas interfaces dos reforços no compósito; como mostra a FIG.3.7.

Por conseguinte, foram realizados os ensaios mecânicos (flexão, impacto Charpy) e o ensaio balístico; a microscopia eletrônica de varredura - MEV, foi realizada para a análise fratográfica dos corpos de provas.

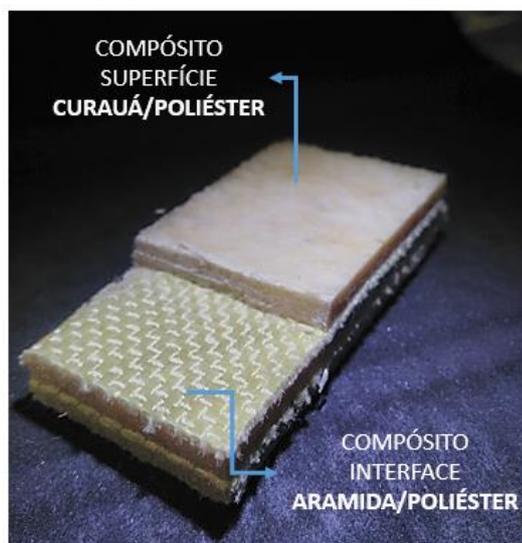


FIG. 3.7 Regiões onde foram retiradas do compósito as amostras para as análises físico-químicas.

3.5. EXPOSIÇÃO AOS AGENTES DE ENVELHECIMENTO AMBIENTAIS

Os compósitos foram expostos aos agentes de degradação, ambicionando analisar os efeitos sobre as propriedades físico-químicas, mecânicas e balísticas.

3.5.1. IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA UV-B

A exposição à radiação ultravioleta foi realizada no Laboratório de Ensaio Ambientais em Polímeros- IME/RJ, de acordo com a norma ASTM G154 (American Society for Testing and Materials, 2006). Esse ensaio foi feito em uma câmara de sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos – Ultravioleta “B” marca Comexim modelo C-UV (FIG.3.7); com controle automático da temperatura. As lâmpadas fluorescentes utilizadas como fonte de radiação UV foram da marca Comexim com intensidade de 40 W, operando numa faixa de 280/320 nm, com pico em 313 nm.



FIG. 3. 8 Fotografia da câmara marca Comexim modelo C-UV.

Os grupos de compósitos UV 150 e UV 300, contendo 9 (nove) placas em cada, foram expostos à radiação ultravioleta com períodos diferentes de 150 e 300 horas ininterruptas, em ambas as faces respectivamente, a uma temperatura de $\sim 50^{\circ}\text{C}$. Totalizando 300 horas para o grupo UV 150 e 600 horas para o grupo UV 300.

Esse sistema objetiva simular os efeitos destrutivos da radiação solar no material, reproduzindo os efeitos fotoquímicos que acarretam a degradação dos materiais orgânicos sujeitos às intempéries.

3.5.2. IRRADIAÇÃO GAMA

A exposição à radiação gama foi realizada no laboratório do Instituto de Defesa Química, Radiológica e Nuclear (IDQBRN), localizado no Centro Tecnológico do Exército (CTEx). As amostras foram irradiadas em um irradiador de pesquisa, marca Brookhaven (FIG. 3.8), dotado de uma fonte de ^{137}Cs , com atividade de 43 kCi (Quilo Curie). A irradiação gama foi realizada com uma taxa de dose de aproximadamente 1,3 kGy/h, incidente em duas câmeras de irradiação, em um volume total útil de 100 litros.



FIG. 3. 9 Fotografia do irradiador gama do IPE (IGIPE), marca Brookhaven.

Para esse estudo, foram submetidos a irradiação 2 (dois) grupos de compósitos com 9 placas cada um. O primeiro grupo (GAMA 150) foi exposto às doses de radiação total de 150 kGy; as amostras do segundo (GAMA 300) receberam doses de radiação total de 300 kGy.

O objetivo desse processo, foi de investigar a possível melhora da resistência mecânica e balística do compósito após as diferentes doses de irradiação gama. Pois, recentes estudos (SHAO, et al. 2017; RAVHAVENDRA SUPREETH, et al. 2015; AYMA, 2017) têm mostrado que a radiação ionizante, dependendo da quantidade de dose, pode melhorar as propriedades de materiais macromoleculares (polímeros e fibras naturais), como resultado da reticulação e cisão de processos nos quais os radicais são formados ao longo das cadeias (LOPES, 2011).

3.6. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A caracterização físico-química objetivou verificar as mudanças estruturais no material em face da degradação produzida pela exposição às radiações UV-B e gama. Os materiais de cada Grupo de Avaliação foram caracterizados, antes e após irradiações.

3.6.1. ANÁLISE DA SUPERFÍCIE

Foi realizado um exame com o auxílio de uma lente, marca CARSON com aumento de 10x, para que fosse identificado as possíveis alterações no compósito causadas pelas irradiações ultravioleta e gama. Os resultados do exame visual, foi registrado por meio de fotografias.

3.6.2. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO E TEOR DE INCHAMENTO

O grau de reticulação e o teor de inchamento da resina poliéster para cada condição de tratamento, foi determinado a partir do ensaio de teor de gel. A técnica de extração da fase não reticulada por solvente, foi adaptada para a análise do poliéster a partir da Norma ASTM D-2765, em um extrator Soxhlet (FIG 3.10), existente no Laboratório de Ensaio Ambientais em Polímeros-IME/RJ.

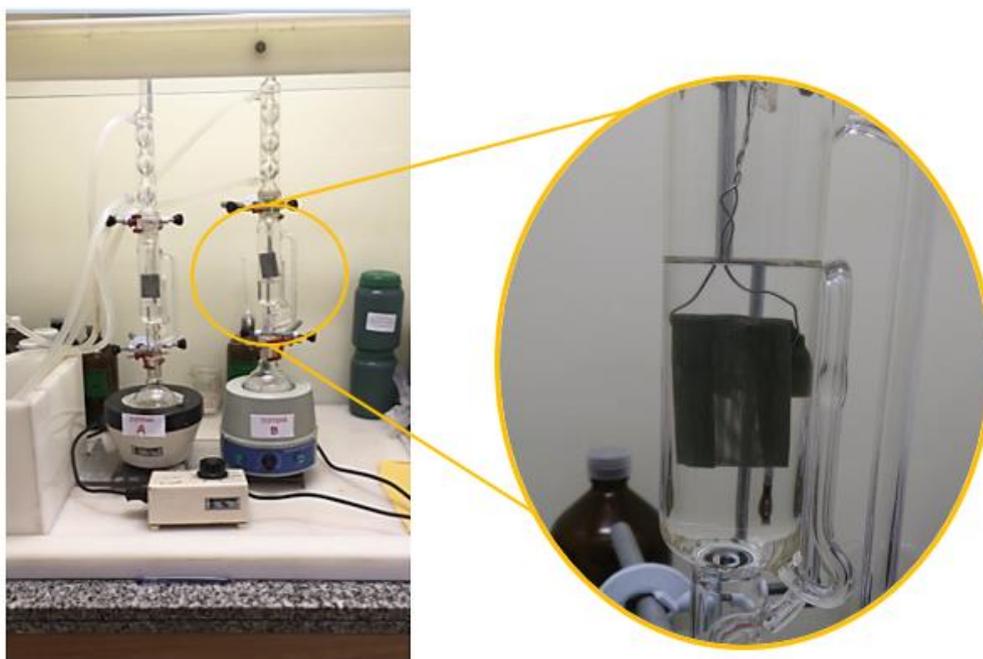


FIG. 3. 10 Fotografia dos extratores de Soxhlet.

Foram utilizadas para cada grupo de avaliação amostras com massas entre 0,25 e 0,35 gramas. Essas foram submetidas a um processo sob refluxo, em Tetrahidrofurano, P.A. (THF), por um período de 6 (seis) horas. Após este período, as amostras foram secas até peso constante. Todo o procedimento foi realizado em triplicata. O grau de reticulação foi obtido através da EQ 3.2:

$$\text{Grau de Reticulação (\%)} = \frac{W_s - W_o}{W_i - W_o} \times 100 \quad \text{EQ 3.2}$$

Em que: W_s = Massa da amostra com a gaiola (g), não solúvel após secagem;

W_i = Massa inicial da amostra com a gaiola (g);

W_o = Massa da gaiola (g).

Também foi determinado o teor de inchamento da matriz polimérica conforme a EQ. 3.3. O teor de Inchamento corresponde a absorção do solvente pelo polímero, que está diretamente relacionado a quantidade de ligações cruzadas presentes no polímero reticulado (LUCAS, et al., 2001).

$$\text{Teor de Inchamento} = \frac{W_u - W_o}{W_s - W_o} \quad \text{EQ 3.3}$$

Em que: W_u = Massa da amostra úmida com a gaiola (g); após ensaio.

Este ensaio objetivou determinar a influência do grau de reticulação e do teor de inchamento da matriz, nas propriedades finais dos compósitos antes e após degradação.

3.6.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia FTIR foi realizada por meio de um espectrômetro modelo Thermo Scientific Smart ITR is50 FT-IR, modelo Nicolet, na região entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , empregando-se a técnica de refletância total atenuada (ATR). Os espectros em transmissão foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e

64 varreduras em cada ensaio, para se obter uma boa razão sinal/ruído. Os espectros obtidos foram processados no programa de análise Origin Pro-8, e suas linhas bases foram ajustadas para um mesmo patamar.

A análise por FTIR foi utilizada para verificar a existência de alterações na estrutura das amostras irradiadas, servindo como uma ferramenta para a identificação de possíveis variações no comprimento de onda e absorções características. Para a determinação da degradação ocasionada por meio das radiações ionizantes no compósito, foi calculado o índice de oxidação (IO) em cada constituinte.

A saber, as degradações ocasionadas na matriz de poliéster, e nos reforços (poliamida e curauá) pelas radiações UV e gama, foram acompanhadas por meio dos cálculos (IO) das variações nas intensidades das bandas características e atípicas desses materiais. A TAB. 3.5 mostra as bandas estudadas para cada constituinte.

TAB. 3. 5 Bandas características estudadas em cada componente do compósito.

MATRIZ: Poliéster		
	Grupo funcional	Número de onda (cm⁻¹)
C=O	<i>Carbonila (éster)</i>	1715
C-H	<i>Estiramento do grupo C-H</i>	2961
REFORÇO: Poliamida		
	Grupo funcional	Número de onda (cm⁻¹)
C=O	<i>Amida I</i>	1639
C-N e N-H	<i>Amida II</i>	1537
C-H	<i>Vibração fora do plano</i>	821
REFORÇO: Curauá		
	Grupo funcional	Número de onda (cm⁻¹)
C=O	<i>Estiramento dos grupos éster ou carboxílicos</i>	1727
C=O e O-H	<i>Estiramento de Polissacarídeos</i>	1033
C-H	<i>Hidrocarbonetos saturados</i>	2917

3.6.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) do compósito e de cada constituinte, foi realizada em um analisador termogravimétrico da marca TA Instruments, modelo TGA-Q500 do Laboratório de Apoio Instrumental (LAPINI) do Instituto de Macromolécula Eloísa Mano (IMA-UFRJ), dispondo de um termopar de cromel-alumel e de um sistema computadorizado de análise.

As amostras de poliéster, curauá e poliaramida, foram retiradas de cada grupo de avaliação pesando cerca de 5,0 mg; assim como, também foram retiradas das camadas externas e das interfaces dos compósitos, amostras pesando cerca de 6,0 mg. Todas as amostras foram colocadas em cadinhos de platina e aquecidas de 25°C a 500°C, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 40 mL/min, na velocidade de 10°C/min.

Foram determinadas, para grupo de avaliação, a perda de massa, a temperatura de início da perda de massa por extrapolação do “onset” e a temperatura de máxima taxa de perda de massa (T_d), considerada igual à do “pico” de máxima intensidade na primeira derivada da curva termogravimétrica (TGA).

3.6.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As análises de DSC dos constituintes e do compósito foram realizadas, antes e após irradiação segundo a norma ASTM D 3418-82. O Equipamento TA Instruments, modelo DSC-1000 (IMA-UFRJ), com um sistema computadorizado de análise, foi utilizado. As amostras, com massa aproximada de 4,5 mg, colocadas em cadinhos de alumínio, foram submetidas, sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min, a um ciclo de aquecimento de 25 °C até 300 °C, nas velocidades de 10 °C/min.

3.7. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Segundo (Mano 2000), as propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas. Neste trabalho, os compósitos antes e após irradiações foram submetidos aos ensaios de flexão e impacto. A partir desses ensaios, foi possível verificar a resistência mecânica dos materiais após os tratamentos com as radiações ionizantes, assim como, foi possível analisar o modo de falha ocorrido no compósito laminado.

3.7.1. ENSAIO DE FLEXÃO

O comportamento sob ensaio de flexão a três pontos foi realizado em temperatura ambiente, em uma máquina EMIC DL10000 (FIG.3.11), pertencente ao LNDC-Coppe/UFRJ. Os parâmetros utilizados seguiram o previsto no método B da norma ASTM D790. A velocidade de deformação foi 0,25 mm/min, tendo a distância entre os suportes de 90 mm.

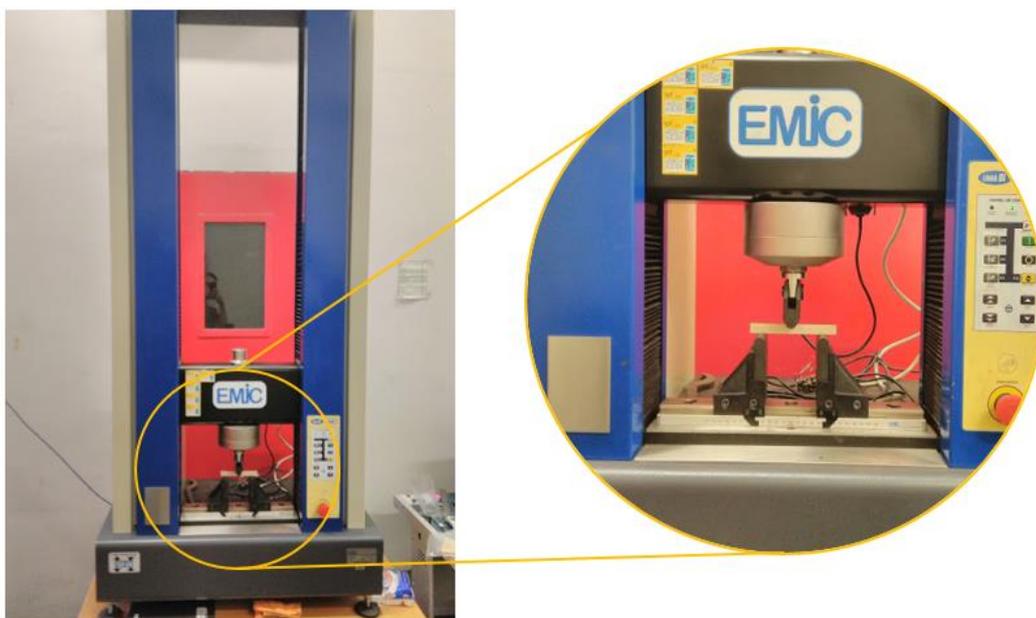


FIG. 3. 11 Fotografia da máquina de ensaio universal EMIC DL10000.

Foram utilizados 5 (cinco) corpos de prova para cada grupo de avaliação. Esses foram usinados com dimensões médias de 127x12,5x11,5 mm (FIG. 3.12).

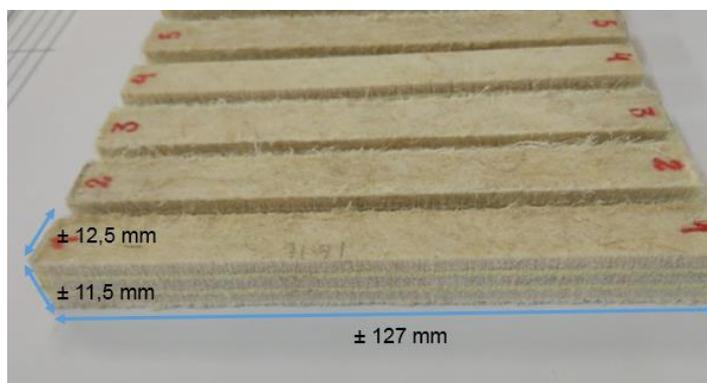


FIG. 3. 12 Fotografia dos corpos de provas usinados para ensaio de Flexão; adaptados da norma ASTM D 790.

A tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) foi calculada segundo a EQ. 3.4, em que, L é a distância entre os suportes, P a carga máxima aplicada no corpo de prova até a ruptura, b a largura e d a espessura. O módulo de elasticidade foi calculado pela EQ. 3.5, em que, Δ_y corresponde a deflexão em (mm).

$$\sigma_{\text{máx.}} = \frac{3LP}{2bd^2} \quad \text{EQ 3.4}$$

$$E = \frac{P.L^3}{4bd\Delta_y} \quad \text{EQ 3.5}$$

3.7.2. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

Neste trabalho foi avaliado o comportamento sob impacto Charpy dos compósitos antes e após as irradiações, na temperatura ambiente, em uma máquina de ensaios de impacto da marca Tinius Olsen, modelo IT542M com uma tela de exibição para unidades em Joules, Modelo 104 (FIG. 3.13) e com capacidade de 543,28 J; localizada no LNDC- Coppe/UFRJ.



FIG. 3. 13 Fotografia da máquina de impacto Tinus Olsen, modelo IT542M.

Para cada condição, foram utilizados 5 (cinco) corpos de prova entalhados perpendicularmente a disposição dos reforços com profundidade de $2,54 \pm 0,1$ mm, segundo a norma ASTM D 256, buscando proporcionar a todos os materiais a mesma condição de impacto; eles foram obtidos a partir de usinagem mecânica, com dimensões médias de 61x12x11,5 mm (FIG. 3.14). A energia absorvida (kJ/m^2) no impacto foi determinada para os corpos de prova com o entalhe através de sua divisão pela seção transversal dos mesmos.

A resistência ao impacto do compósito, antes e após radiações foi determinado usando a EQ. 3.6 (YOUNG, et al. 2015).

$$\text{Resistência a Impacto.} = \frac{E}{w.t} \quad \text{EQ 3.6}$$

Em que: $E = E_r - E_o$, sendo E_r a energia absorvida no impacto por uma amostra, e E_o é a energia de correção na perda de atrito do pêndulo (11 semi-ciclos = 17,769 J); w e t são respectivamente, largura e espessura.

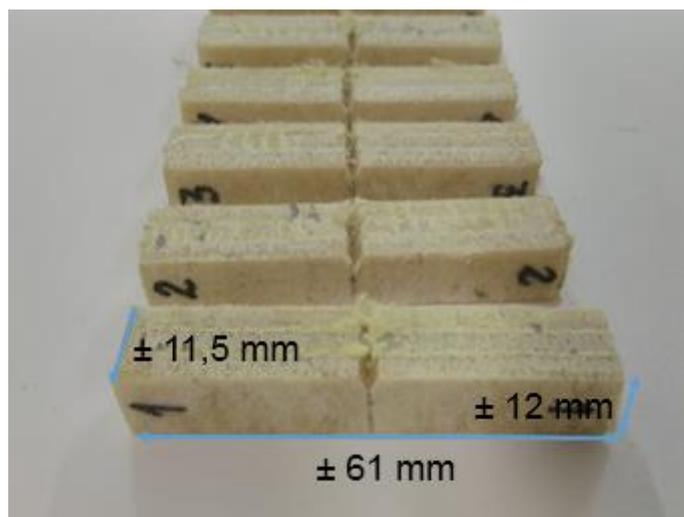


FIG. 3. 14 Fotografia dos corpos de provas usinados para ensaio de impacto Charpy; adaptados da norma ASTM D 256.

3.8. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO BALÍSTICO

Os ensaios balísticos objetivaram verificar a capacidade de absorção da energia cinética de um projétil em movimento pelo sistema estudado, antes e após radiação UV e gama. Os ensaios foram realizados segundo a NIJ Standard 0108.01, apoiados de um radar Doppler WEIBEL SL-520P pertencente ao Centro de Avaliações do Exército (CAEx) – Rio de Janeiro/RJ. Foram utilizados projéteis com massa de 8,0 g, da munição 9 mm, nos quais foram disparados de um provete fixo em uma base inercial à 5 (cinco) metros de distância da boca do provete, em um ângulo de incidência de 90° (FIG. 3.15).

Para cada grupo de avaliação (CR, UV 150, UV 300, GAMA 150 e GAMA 300) foram feitos 8 disparos, sendo efetuado um disparo em cada compósito CR e dois disparos nos materiais irradiados. A velocidade dos projéteis no impacto e logo após a perfuração do compósito (velocidade residual) foi medida por meio do Radar Doppler. O cálculo da energia impacto (E_s) e da energia residual (E_R) foi realizado por meio das equações EQ. 2.2 e EQ.2.3.

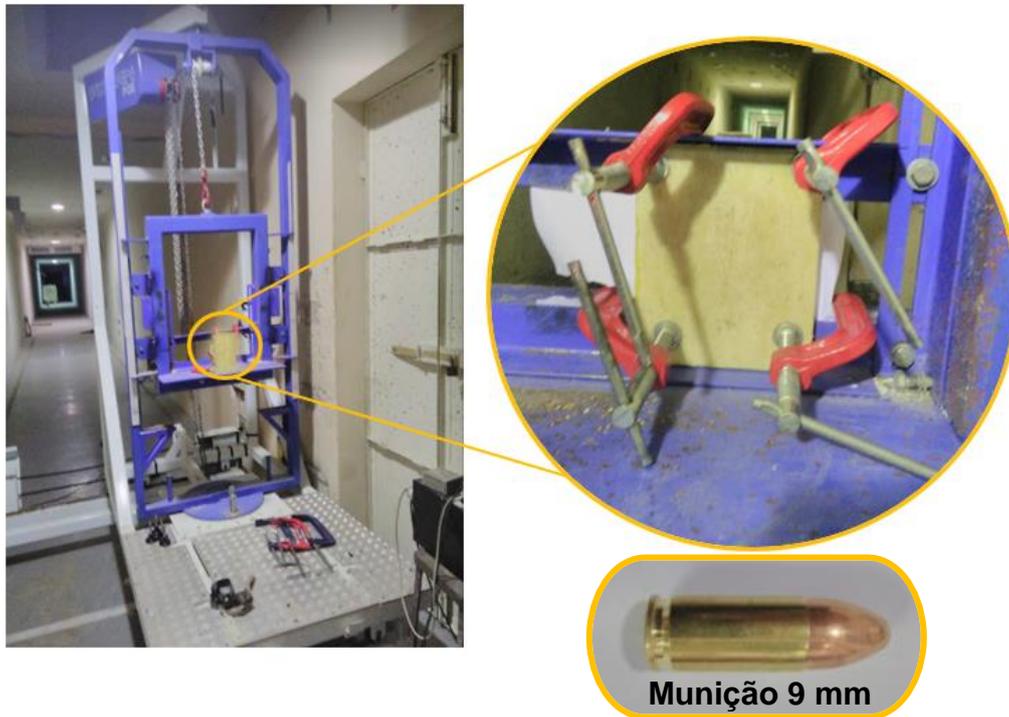


FIG. 3. 15 Fotografia do túnel balístico e do compósito “como recebido” no aparato utilizado para o ensaio balístico realizado no CAEx; e munição utilizada no ensaio.

3.9. AVALIAÇÃO DOS DANOS NOS ENSAIOS MECÂNICOS E BALÍSTICO

A caracterização visual e microscópica dos compósitos, ante e após irradiações, objetivou determinar os mecanismos de fratura que atuaram nos ensaios mecânicos e balístico. Verificando a ocorrência ou não de mudanças no comportamento em virtude da exposição às radiações UV e gama.

A análise fratográfica foi executada em um microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM 5800LV (IME), utilizando-se energia do feixe de elétrons de 20 e 30 kV. A análise objetivou verificar a topografia das superfícies dos compósitos antes e após irradiações, identificando as mudanças estruturais nas superfícies irradiadas, assim como, a topografia da superfície de fratura dos corpos de provas ensaiados em flexão, impacto e balístico. Para isso, as amostras foram recobertas com platina, em uma câmara de vácuo.

3.10. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada com nível de significância de 5%, para verificar se ocorreram diferenças significativas dentre as médias dos resultados obtidos no ensaio de grau de reticulação, nos ensaios mecânicos e balístico. A finalidade foi comparar os resultados após os diferentes tempos e doses de radiações ultravioleta e gama, em relação ao material “como recebido”.

As análises por meio da ANOVA foram complementadas, por meio do teste de comparação de médias Tukey. Essa técnica objetiva avaliar quantitativamente a amplitude das diferenças significativas dos tratamentos obtidos pela ANOVA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos ensaios são apresentados e discutidos neste capítulo, considerando as modificações estruturais no compósito em face da degradação produzida pela exposição às radiações UV-B e gama. Para avaliar o comportamento físico-químico, mecânico e balístico, os valores encontrados foram comparados aos dos materiais “como recebido”.

4.1 CARACTERIZAÇÃO VISUAL DO COMPÓSITO

A FIG 4.1 mostra as mudanças na coloração das superfícies dos compósitos antes e após as radiações.

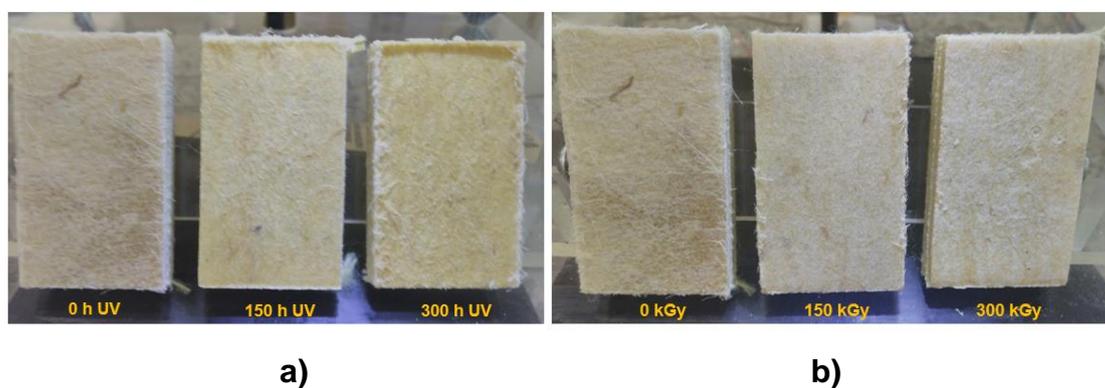


FIG. 4. 1 Compósitos “como recebido” e irradiado (ultravioleta e gama).

Observa-se que a radiação ultravioleta provoca um amarelamento na superfície do compósito, conforme mostrado na FIG. 4.1a), independentemente da quantidade de horas de exposição empregada. Essa modificação na coloração superficial do compósito está provavelmente relacionada a modificações nos grupamentos cromóforos da lignina presentes na manta de curauá nas camadas mais externas (PASTORE, et al. 2004). Esses grupamentos químicos pertencentes a lignina (C=C, radical fenóxi, grupo fenólico, α -carbonil) sofrem transições eletrônicas ao absorverem luz (fótons) na

faixa do ultravioleta (abaixo de 350 nm), acarretando a degradação na superfície do material (DE PAOLI, 2009; MOHANTY, et al. 2005).

Ao contrário do que ocorreu com a radiação UV (FIG 4.1 b); amarelamento), após a radiação gama não se observou qualquer mudança de coloração, provavelmente porque esta radiação, de alta energia e alto poder de penetração, não interage com os grupos cromóforos, mas sim de forma a produzir outros tipos de mudanças nas propriedades físicas e mecânica (DE PAOLI, 2009).

4.2 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

As análises físico químicas (FTIR, TGA e DSC) foram realizadas nos materiais individualmente, bem como, no compósito; antes e após a exposição as radiações ultravioleta e gama, buscando identificar as modificações estruturais em cada material e no compósito. As amostras para as análises no compósito, foram retiradas tanto na camada externa (Curauá/Poliéster) quanto na camada interna (Poliaramida/Poliéster) dos materiais não irradiados e irradiados, buscando avaliar o efeito das radiações, quanto da interação entre os diferentes materiais.

Será apresentado e discutido os resultados individuais em cada condição.

4.2.1 ANALÍSES FÍSICO-QUÍMICAS DA MATRIZ POLIÉSTER

4.2.1.1 GRAU DE RETICULAÇÃO E TEOR DE INCHAMENTO

A variação do grau de reticulação (expresso como percentual de gel) e do teor de inchamento da resina de poliéster ortoftálica, em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta e das diferentes doses de radiação gama, estão apresentados na TAB.4.1.

TAB. 4. 1 Grau de reticulação e teor de inchamento da resina de poliéster ortoftálica, antes e após radiações.

Grupo de Avaliação	Amostras	Grau de Reticulação (%)	Média (%)	Teor de Inchamento	Média
CR	01	94,54	96,37 ± 1,7	1,46	1,41
	02	96,78		1,49	
	03	97,78		1,28	
UV 150	01	97,40	95,55 ± 2,1	1,48	1,41
	02	93,24		1,30	
	03	96,02		1,47	
UV 300	01	97,57	97,07 ± 0,6	1,27	1,34
	02	96,44		1,39	
	03	97,19		1,37	
GAMA 150	01	96,47	96,3 ± 2,3	1,08	1,37
	02	98,52		1,69	
	03	93,93		1,35	
GAMA 300	01	93,10	93,97 ± 1,9	1,40	1,48
	02	92,65		1,55	
	03	96,15		1,51	

Pode-se observar que o poliéster “como recebido” (CR), após o processo de cura ou seja após a formação das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, apresentou um grau de reticulação em torno de 96%, indicando que 4% do material não produziu ligações cruzadas entre as cadeias durante o processo de cura, provavelmente devido à falta de interação entre o agente de cura (PMEK) e a resina líquida.

A TAB 4.1 mostra uma pequena variação do grau de reticulação da resina após as radiações UV-B e gama. Entretanto, essa variação em relação ao material CR não é significativa, como demonstrado pela análise estatística de variância realizada (APÊNDICE 1.1), para o nível de significância de 5%, demonstrando estar dentro do erro.

Pode-se também observar que, a resina “como recebida” apresentou um grau de inchamento de 41%, indicando que a quantidade de ligações cruzadas produzidas pelo processo de cura foi relativamente significativa. Observa-se que após 150 horas de radiação ultravioleta, a quantidade de ligações cruzadas não variou, porém, após 300 horas de exposição, o material apresentou um aumento dessas ligações, como demonstrado pela diminuição da capacidade de inchamento (MAHMOUD, TAY, ROZMAN, 2011).

Esse comportamento foi similar ao relatado por Vivas (2013) no estudo da degradação do UHMWPE por radiação ultravioleta.

Os resultados apresentados na TAB. 4.1 mostram que para a dose de 150 kGy, ocorreu um aumento na quantidade de ligações cruzadas, como demonstrado pelo decréscimo da capacidade de inchamento do polímero quando comparado ao “como recebido”, porém, nota-se um efeito contrário para doses de 300 kGy; ou seja, uma diminuição na quantidade de ligações cruzadas (aumento da capacidade de inchamento), provavelmente devido a quantidade de cisões ocorridas nesta dose ter sido superior a quantidade de reticulações promovidas pela radiação (LUCAS, et al 2001).

4.2.1.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

A FIG. 4.2 mostra o espectro de FTIR do poliéster ortoftálico “como recebido” e suas bandas características de absorbância. Os espectros referentes aos materiais degradados nas condições estudada estão apresentados no APÊNDICE 1.2.

De acordo com Dholakiya (2012) e Zhao et al. (2010), o pico de absorção em 2961 cm^{-1} é atribuído ao estiramento assimétrico do grupo metil (C-H) e o pico em 1715 cm^{-1} é atribuído ao estiramento do grupo C=O, confirmando que em 1715 cm^{-1} há a presença do grupo éster. A região entre os picos $\sim 1004\text{ cm}^{-1}$ e 745 cm^{-1} correspondem presumivelmente a flexão dos grupos C-H fora do plano (ZHAO et al., 2010) decorrente da posição 1 e 3 no anel benzênico, assim como, da flexão -C=CH resultante da isomerização do anidrido maleico para

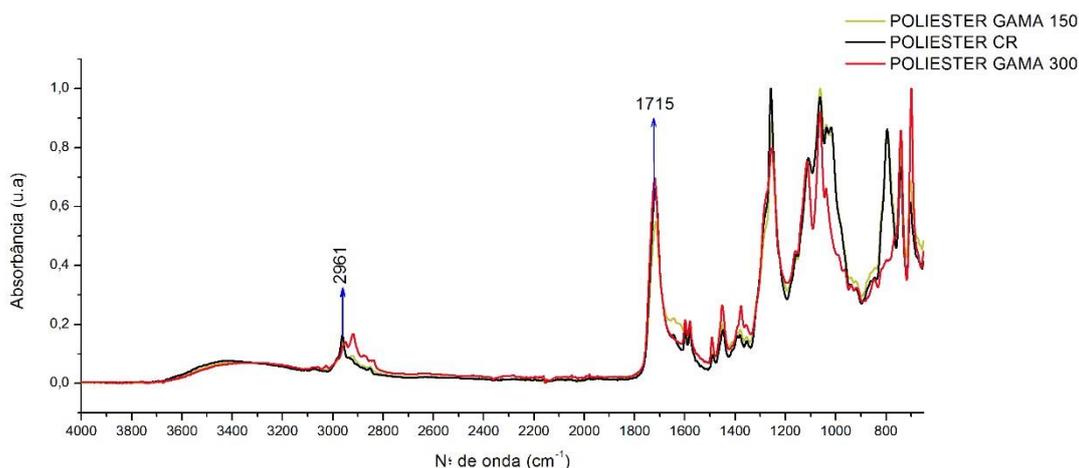


FIG. 4. 4 Sobreposição dos espectros de FTIR do poliéster ortoftálico, antes e após as doses de 150 e 300 kGy sob radiação gama.

Observa-se através dos espectrogramas apresentados que as radiações ultravioleta e gama não produziram novos grupos funcionais após as degradações.

A carbonila é considerado o grupo funcional mais propício a ocorrer tanto os processos oxidativos, bem como a reticulação deste material; ou seja, ao se estudar a variação deste grupo funcional durante a degradação, pode se prever que tipo de processo ocorreu no material, reticulação ou oxidação (DE PAOLI, 2009; GHENO et al. 2016).

Desse modo, utilizou-se o pico de 1715 cm^{-1} da resina de poliéster, atribuído ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ para estudar a variação da quantidade de ligações cruzadas na resina após o processo de degradação (ZHAO et al., 2010; GHENO et al. 2016). Caso a intensidade deste pico diminua após a degradação, isso significará um decréscimo deste grupo funcional, indicando um possível aumento das ligações cruzadas no material.

Para a análise quantitativa, normalizou-se o pico da carbonila através do pico referente ao estiramento assimétrico do grupo metil ($-\text{CH}_3$) adjacente à ligação $\text{C}=\text{C}$ na cadeia polimérica (2961 cm^{-1}), considerado invariável após degradação (DELAHAYE et al., 1998; MALANOWSKI, 2009). Esse procedimento foi realizado para neutralizar a interferência nos resultados das diferentes espessuras de amostras utilizadas.

Assim, foi determinado por meio da EQ. 4.1, o índice de reticulação (quantidade de macromoléculas reticuladas no material) na matriz antes e após radiações UV-B e gama.

$$IR = \frac{I(1715)}{I(2961)} \quad \text{EQ. 4.1}$$

A TAB. 4.2 apresenta os valores do índice de reticulação nas 5 (cinco) condições estudadas.

TAB. 4. 2 Intensidade do “pico” da banda característica da resina de poliéster normalizado pela banda 2961 cm⁻¹, antes e após radiações ionizantes.

Condições	Intensidades dos Picos		Índice de Reticulação
	1715	2961	(IR) 1715/2961
Poliéster CR	0,04273	0,01094	3,90585
Poliéster UV 150	0,01363	0,00623	2,18780
Poliéster UV 300	0,00924	0,00409	2,25917
Poliéster Gama 150	0,07282	0,01968	3,70020
Poliéster Gama 300	0,04163	0,00824	5,05218

Os resultados obtidos para o índice de reticulação após a degradação da resina de poliéster, mostram que a quantidade de ligações cruzadas na matriz após os diferentes tempos de radiação UV-B é maior em relação ao material “como recebido” (esse pode ser observado pelo decréscimo dos índices de C=O na TAB.4.2), confirmando a tendência dos resultados obtidos no grau de inchamento.

Observa-se também que nas doses de 150 kGy, o índice de reticulação foi menor em relação ao material “como recebido”, porém, em 300 kGy esse índice aumentou. Os valores sugerem que a dose de 300 kGy acarretou maior quantidade de cisões na cadeia polimérica do que, de reticulações, quando comparado aos materiais irradiados com doses de 150 kGy e “como recebido”;

confirmando os resultados do ensaio do grau de inchamento, bem como, a literatura (MAHMOUD, et al., 2011; ZHAO, et al. 2010).

4.2.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A FIG 4.5 apresenta uma sobreposição dos termogramas da resina de poliéster ortoftálica, antes e após irradiações UV-B e gama (o APÊNDICE 1.3 apresenta estes termogramas individualmente). Observa-se dois pontos de inflexão em todas as curvas.

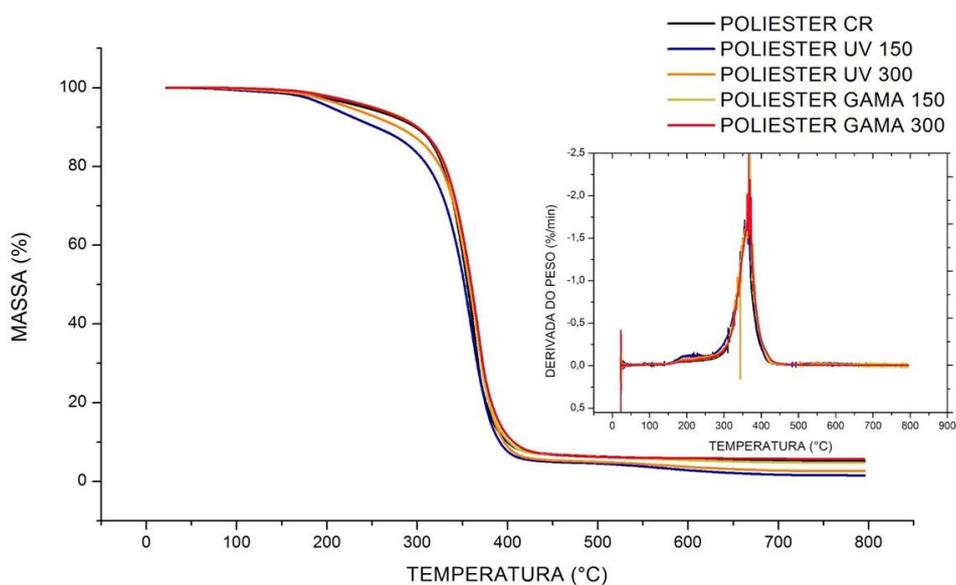


FIG. 4.5 Sobreposição dos termogramas de TGA da resina de poliéster ortoftálico, antes e após radiações.

Na TAB. 4.3 apresente o primeiro estágio de perda de massa que se inicia em torno de 25°C e termina próximo de 200°C para todas as condições de estudo. Essa perda mássica média, de aproximadamente de 4,3% em peso, é atribuída a perda de monômeros não reticulados e de produtos gasosos (DE PAOLI 2009; VASCO et al. 2017; ORLANDO et al. 2017; PATEL et al., 2014). Esses valores mostram que a resina mesmo após às radiações UV-B e gama, apresenta uma boa estabilidade térmica para aplicações de até 290 °C ($T_{0-onset}$) (DHOLAKIYA, 2012).

O segundo estágio ocorre na faixa de 330 e 380 °C, onde se pode notar o aumento rápido da decomposição do material, com perda mássica próxima de 92% em peso. Essa perda pode ser atribuída à cisão homolítica de fragmentos do polímero, correspondendo a um pico forte nas curvas de DTG (T_d) em torno de 365 °C (LIN, et al. 2016; MANFREDI, et al., 2006).

Pode-se observar na TAB. 4.3 que a decomposição térmica da resina gerou uma pequena quantidade de resíduos, atribuídos a subprodutos em forma de carvão sólido (NEUMEYER, et al., 1976; MOURITZ, et al., 2006; LAOUBI, et al. 2014).

TAB. 4.3 Parâmetros obtidos na análise termogravimétrica para o Poliéster.

Condições	Perda de Massa (%)				Temperaturas (°C)	
	Faixa de Temperaturas (°C)				(T ₀)	(T _d)
	25-200	330-380	TOTAL	Resíduo Total (%)		
POLIESTER CR	4,02	90,98	95,0	5,0	297,0	366,16
POLIESTER UV 150	6,56	92,10	98,69	1,4	287,4	358,45
POLIESTER UV 300	4,77	92,93	97,7	2,6	293,1	356,60
POLIESTER GAMA 150	3,2	92,50	95,7	4,6	295,1	372,04
POLIESTER GAMA 300	3,22	91,48	94,5	5,6	297,0	368,19

Observa-se que a quantidade de material decomposto na faixa de 25 a 200 °C é similar, exceto na resina após 150 horas de radiação UV; comparado ao material não reticulado obtido no ensaio do teor de gel (4%). Verifica-se que as curvas irradiadas por UV e gama se mostram bastante similares a não irradiada, sugerindo que não ocorreu variações significativas na estabilidade térmica da resina.

4.2.1.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As análises calorimétricas da resina de poliéster, antes e após radiações UV-B e gama, obtiveram os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) do material. As mudanças na T_g do material dependeram da quantidade de ligações cruzadas que o mesmo teve após a cura (HUSSEIN; TAY; ROZMAN, 2012).

A FIG. 4.6 apresenta a curva típica para a resina “como recebida” e a TAB. 4.4 apresenta os valores obtidos da T_g antes e após radiações. As curvas individuais estão apresentadas no APÊNDICE 1.4.

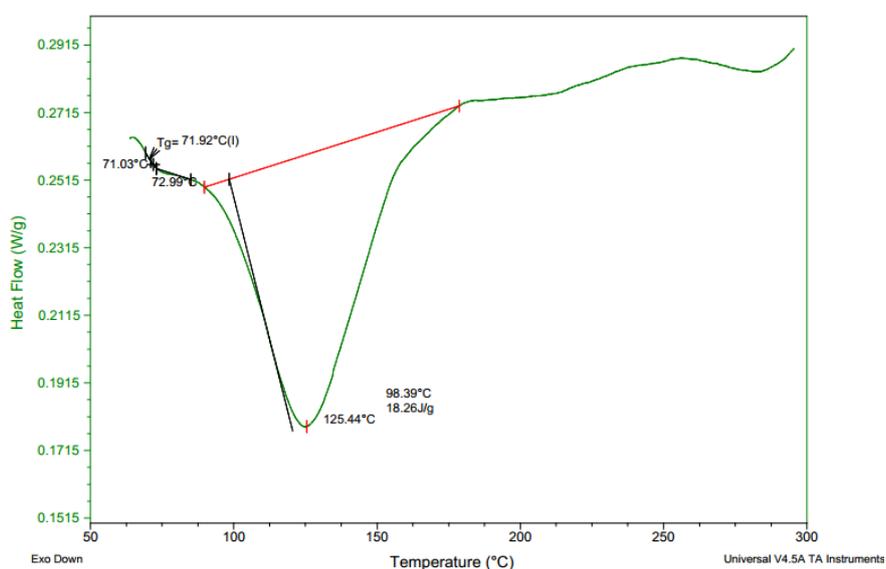


FIG. 4. 6 Curva de DSC do poliéster insaturado “como recebido”.

TAB. 4. 4 Valores das temperaturas de transição vítrea da resina de poliéster ortoftálica, antes e após radiações.

Grupo de Avaliação	Transição vítrea- T_g (°C)
Poliéster CR	71,92
Poliéster UV 150	70,92
Poliéster UV 300	72,30
Poliéster GAMA 150	71,41
Poliéster GAMA 300	71,80

Verificou-se que os valores da Tg variaram em torno de 71,5°C (GRENET, et al. 2000), observando uma variação pouco significativa para os diferentes tempos e doses de radiação UV-B e gama. Entretanto, os resultados sugerem que o aumento da temperatura de transição vítrea (por exemplo, UV 300), está relacionado a diminuição da quantidade de ligações cruzadas na matriz polimérica. Os resultados da TAB. 4.4 confirmam a tendência daqueles encontrados na TAB. 4.1.

Por fim, a decomposição térmica da resina de poliéster ortoftálica ocorre por um processo exotérmico, apresentando um pico acentuado (~125°C) na curva correspondente a perda mássica de produtos gasosos do material (HUSSEIN, et al. 2012; MARAIS, et al. 2000).

4.2.2 ANALÍSES FÍSICO-QUÍMICAS DO TECIDO DE POLIARAMIDA

4.2.2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

A FIG. 4.7 mostra o espectro de FTIR da poliaramida “como recebido” e suas bandas características de absorbância. Os espectros obtidos após as irradiações estão apresentados no APÊNDICE 2.1.

Pode-se observar que a poliaramida possui bandas de absorção que estão diretamente relacionadas aos grupamentos amidas e ao anel aromático da macromolécula. A configuração trans do C=O e N-H produz a banda 3313 cm⁻¹ correspondente ao estiramento N-H, bem como, a banda em 1639 cm⁻¹, atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) (NASCIMENTO, 2015).

Na região entre as bandas 1537 e 1303 cm⁻¹ têm-se respectivamente a Amida II e a Amida III, que são atribuídas a combinação do estiramento C-N e flexão N-H. A região entre 1500 cm⁻¹ e 1401 cm⁻¹ correspondem as bandas absorventes dos grupos aromáticos, referenciadas a flexão no plano C-H. Em 821 cm⁻¹ observa-se a flexão fora do plano C-H (NASCIMENTO, 2015; ZHANG, et al., 2006; BITTENCOURT, 2011).

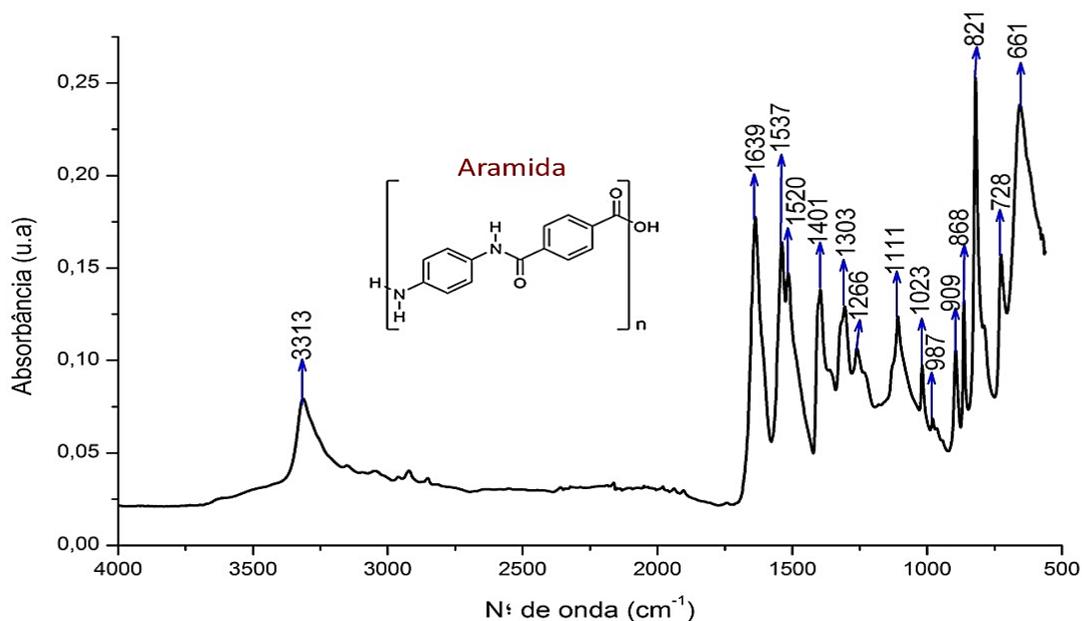


FIG. 4. 7 Espectrograma em absorbância obtido no ensaio de FTIR da fibra de poliaramida “como recebido”.

As alterações produzidas pelas radiações ionizantes no tecido de poliaramida aromática também foram estudadas por comparação ao espectro do tecido “como recebido”. Estas estão apresentadas na superposição dos espectros nas FIG.4.8 e FIG. 4.9.

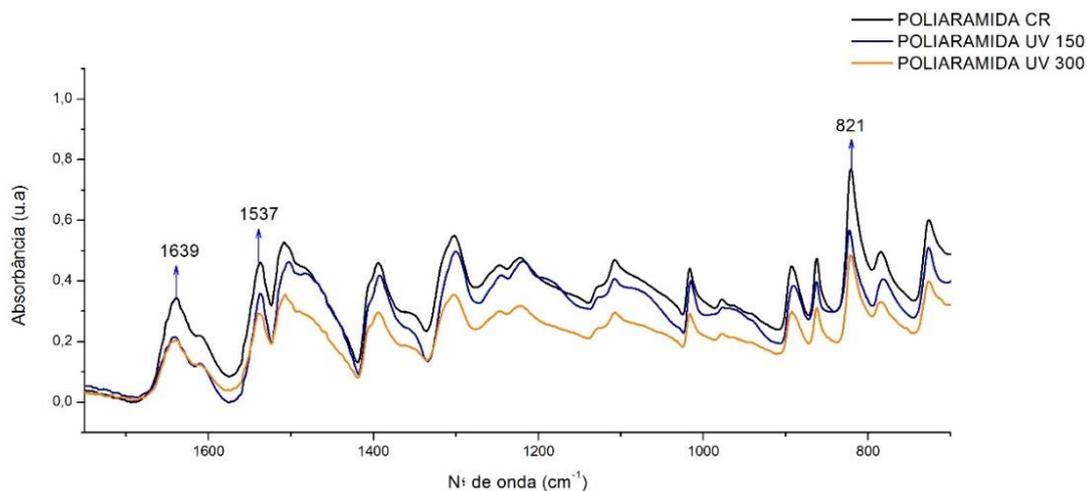


FIG. 4. 8 Sobreposição dos espectros de FTIR da poliaramida antes e após os tempos de 150 e 300 horas sob radiação ultravioleta; região entre 1750 – 700 cm^{-1} .

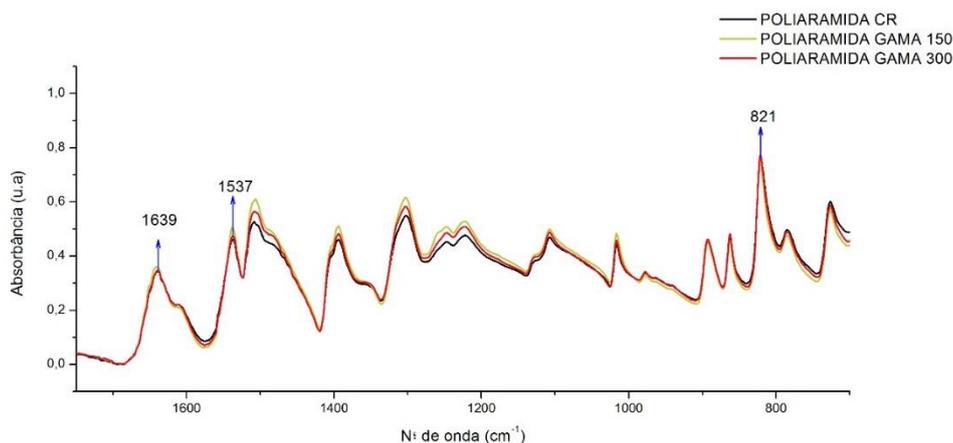


FIG. 4. 9 Sobreposição dos espectros de FTIR da poliaramida antes e após as doses de 150 e 300 kGy sob radiação gama; região entre 1750 – 700 cm⁻¹.

Os espectrogramas mostram que as radiações ultravioleta e gama não produziram novos grupos funcionais após as degradações.

Os picos 1639 e 1537 cm⁻¹ foram normalizados através do pico referência em 821 cm⁻¹ correspondente à vibração fora do plano do grupo C-H, que é considerado praticamente inalterado após exposição a radiações (NASCIMENTO, 2015; BITTENCOURT, 2011; RODRIGUEZ-UICAB, et al. 2016; JIA, et al. 2010). Para a avaliação das alterações estruturais nas fibras de poliaramida após as degradações, foi utilizado o índice de oxidação, apresentado pela EQ. 4.2:

$$IO = \frac{I(1639 \text{ ou } 1537)}{I(821)} \quad \text{EQ. 4.2}$$

A TAB. 4.5 apresenta as intensidades dos picos bem como os índices de oxidação para cada condição estudada. Observa-se que as intensidades normalizadas dos picos para a Amida I (1639 cm⁻¹) variaram quando comparados ao material CR, apresentando um leve aumento da intensidade nas condições UV 150 e Gama 150, indicando que possíveis carboxilas e/ou grupos aldeídos foram gerados após cisão (C-N) da cadeia principal. Observa-se que as intensidades dos picos apresentaram uma redução nas condições UV 300 e Gama 300, indicando cisão da cadeia principal, sendo que na condição UV 300 por foto-oxidação (BITTENCOURT, 2011; NASCIMENTO, 2015).

TAB. 4. 5 Intensidade dos “picos” das bandas características da poliamida aromática normalizados pela banda 821 cm⁻¹, antes e após radiações ionizantes.

Condições	Intensidades dos Picos			Índice de Oxidação	
	1639	1537	821	(IO) 1639 / 821	(IO) 1537 / 821
Aramida CR	0,02252	0,02811	0,04268	0,527	0,659
Aramida UV 150	0,02119	0,02924	0,03918	0,541	0,746
Aramida UV 300	0,00914	0,01176	0,01785	0,512	0,659
Aramida Gama 150	0,07068	0,09066	0,12368	0,571	0,733
Aramida Gama 300	0,03161	0,04021	0,06039	0,523	0,666

No caso da banda 1537 cm⁻¹ (Amida II), observa-se um aumento da intensidade normalizada após a exposição aos agentes de envelhecimento, indicando uma possível oxidação da poliaramida por meio da formação de radicais livres (NASCIMENTO,2015). Isso sugere que, a radiação produz na fibra de poliaramida aromática, uma redução no peso molecular, associada à cisão da cadeia principal e da degradação oxidativa, ocorrendo predominantemente, nas moléculas da superfície da fibra. Essas observações estão coerentes com a literatura (BITTENCOURT, 2011).

4.2.2.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA POLIARAMIDA

A FIG. 4.10 mostra as curvas obtidas pelas análises de TGA da poliaramida, antes e após às radiações UV-B e gama (as curvas individuais para cada condição de estudo, se encontram no APÊNDICE 2.2. Pode-se observar que para todas as condições de estudo, as curvas apresentaram dois pontos de inflexão correspondentes a perda de massa do material.

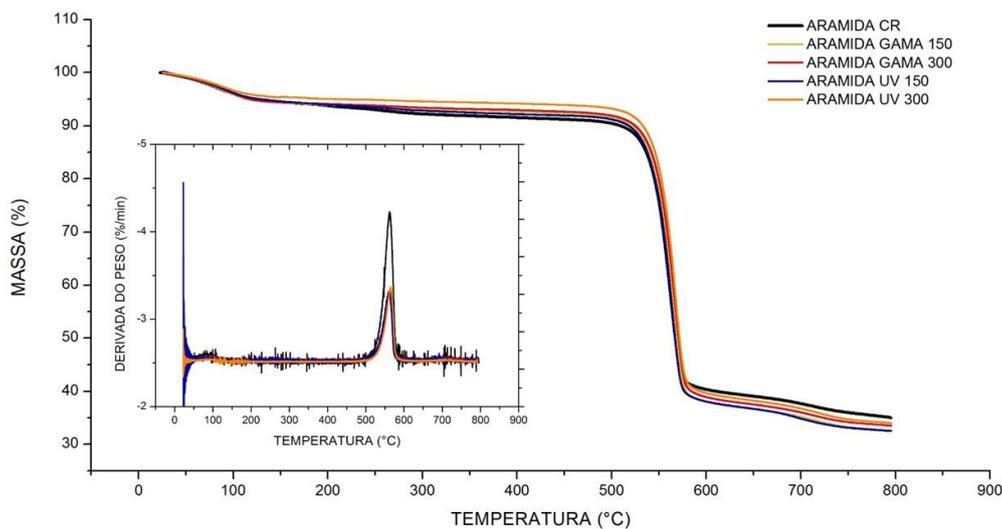


FIG. 4. 10 Sobreposição dos termogramas de TGA da poliaramida, antes e após radiações.

O primeiro estágio de perda mássica ocorre na faixa de 25 a 115 °C e é atribuído a eliminação da umidade (água) adsorvida nas fibras. Esse tem uma perda média de massa de aproximadamente 6% em peso.

A partir de 500 °C inicia-se o segundo estágio de decomposição da fibra. Pode-se observar na TAB. 4.6 que a T_0 (*onset*) varia de 507 – 514°C, com um pico máximo de degradação (T_d) próximo de 565 °C. Essa perda mássica é resultante da quebra homolítica das ligações (anel benzênico, amidas e N-H) na cadeia da macromolécula (BITTENCOURT, 2011).

Os resultados mostram que uma quantidade relativa (~33,5%) de resíduos gerados após o ensaio de TGA em todos os materiais avaliados. Segundo Nascimento (2015), esse resíduo é geralmente composto por benzenonitrila e benzeno, devido a boa estabilidade térmica do anel aromático.

TAB. 4. 6 Parâmetros obtidos na análise termogravimétrica para a Poliaramida.

Condições	Perda de Massa (%)				Temperaturas (°C)	
	Faixa de Temperaturas (°C)				(T ₀)	(T _d)
	25-115	540-575	TOTAL	Resíduo Total (%)		
ARAMIDA CR	7,85	56,11	63,96	35,05	507,9	562,9
ARAMIDA UV 150	7,28	54,94	62,22	32,53	508,9	562,4
ARAMIDA UV 300	5,27	55,71	60,98	34,04	514,3	568,3
ARAMIDA GAMA 150	6,80	55,86	62,66	32,59	508,6	564,4
ARAMIDA GAMA 300	5,53	55,23	60,76	33,51	514,3	568,3

Dessa maneira, os resultados experimentais mostram que as curvas termogravimétricas para o tecido de poliaramida, antes e após radiações estão de acordo com os trabalhos de Nascimento (2015) e Bittencourt (2011); nos quais afirmam que, as radiações UV-B e Gama (com tempos e doses próximos aos encontrados no presente trabalho) não produzem alterações significativas na estabilidade térmica do material estudado.

4.2.2.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A análise por Calorimetria Diferencial de Varredura ficou limitada devido a temperatura de fusão cristalina ser muito próxima a temperatura de decomposição do material, onde gera produtos voláteis corrosivos e conseqüentemente, colocando em risco a integridade física do forno do equipamento utilizado (YANG, 1993). As curvas obtidas, antes e após radiações UV e gama (APÊNDICE 2.3), mostram uma perda de umidade em torno de 117 °C, conforme previsto na análise termogravimétrica.

4.2.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA MANTA DE CURAUÁ

4.2.3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

O espectro de FTIR mostrado na FIG. 4.11 apresenta as bandas de absorvância características para a fibra de curauá “como recebido”. Os espectros obtidos após as radiações estão apresentados no APÊNDICE 3.1.

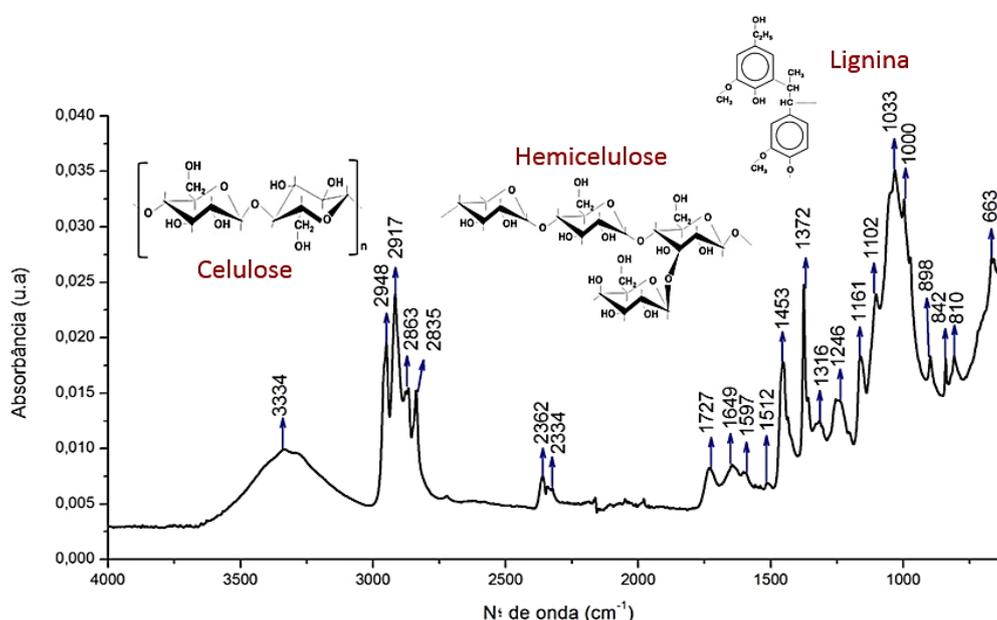


FIG. 4. 11 Espectrograma de FTIR da manta de curauá “como recebido”.

O pico referente a banda 3334 cm^{-1} é atribuído ao estiramento de grupos -OH (álcoois) na celulose e água; a banda de absorção em 2917 cm^{-1} está relacionada ao alongamento assimétrico de hidrocarbonetos saturados (C-H_n), também constituintes da celulose (TOMCZAK, et al. (2007), HOUAREAU, et al. (2004)). Os picos próximos a banda 1727 cm^{-1} referem-se ao estiramento e às vibrações dos grupos carbonila (C=O) e acetila encontrados nos componentes da hemicelulose (SPINACÉ, DE PAOLI, 2017; BOISOI, et al. 2013).

Entre as bandas 1512 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} encontra-se a região aromática da lignina, ressaltando as bandas 1453 , 1372 e 1246 cm^{-1} , características do dobramento ou estiramento das vibrações dos grupos C-H e C-O , e de outros grupos encontrados nela (por exemplo, a acetila). A região espectral entre 1102

cm^{-1} e 1000 cm^{-1} é atribuída ao estiramento dos grupos C-O-C (éteres), sendo a banda em 1033 cm^{-1} (C-O e OH álcool secundário) referida ao estiramento de polissacarídeos presentes na celulose (SPINACÉ e DE PAOLI, (2017); ELIAS et a. (2015); TOMCZACK, et al. (2007)). Os picos compreendidos entre 898 cm^{-1} e 663 cm^{-1} são característicos da cisão do hidrogênio (no grupo O-H) fora do plano do anel aromático (ELIAS et a., 2015).

Os espectrogramas da manta de curauá submetida às radiações ionizantes, são mostrados nas FIG. 4.12 e FIG. 4.13. Pode-se observar que na região espectral entre as bandas 1727 e 633 cm^{-1} , houve uma redução das intensidades após os tempos de radiações UV (principalmente após 300 horas de exposição) e das doses de radiação gama.

Para avaliar as alterações nos constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) do curauá antes e após radiações, foi determinado por meio da EQ. 4.3 o índice de oxidação (IO) através da razão das bandas 1727 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} com o pico referência 2917 cm^{-1} correspondente as vibrações do grupo metil (STARK, 2003; FAN, et al., 2012).

$$IO = \frac{I(1727 \text{ ou } 1033)}{I(2917)} \quad \text{EQ. 4.3}$$

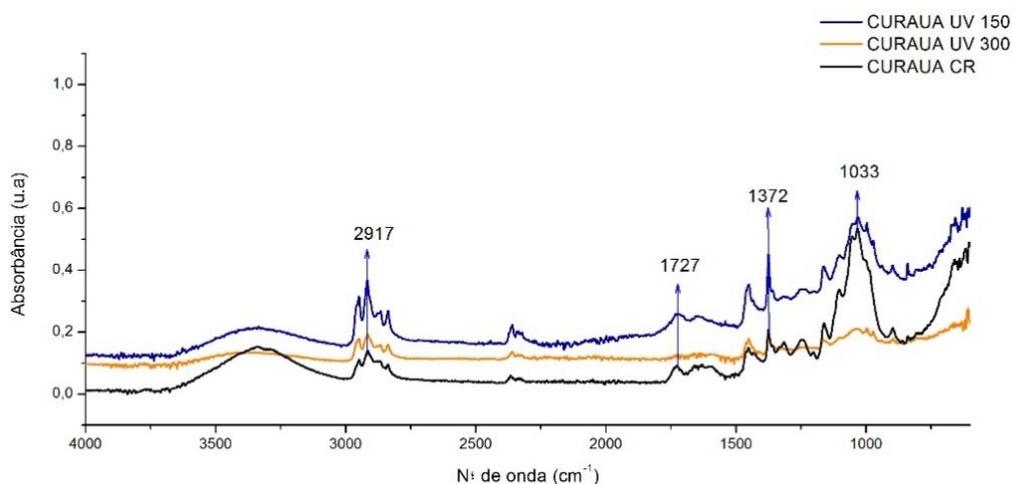


FIG. 4. 12 Espectrogramas de FTIR normalizados da manta de curauá antes e após os tempos de 150 e 300 horas sob radiação ultravioleta.

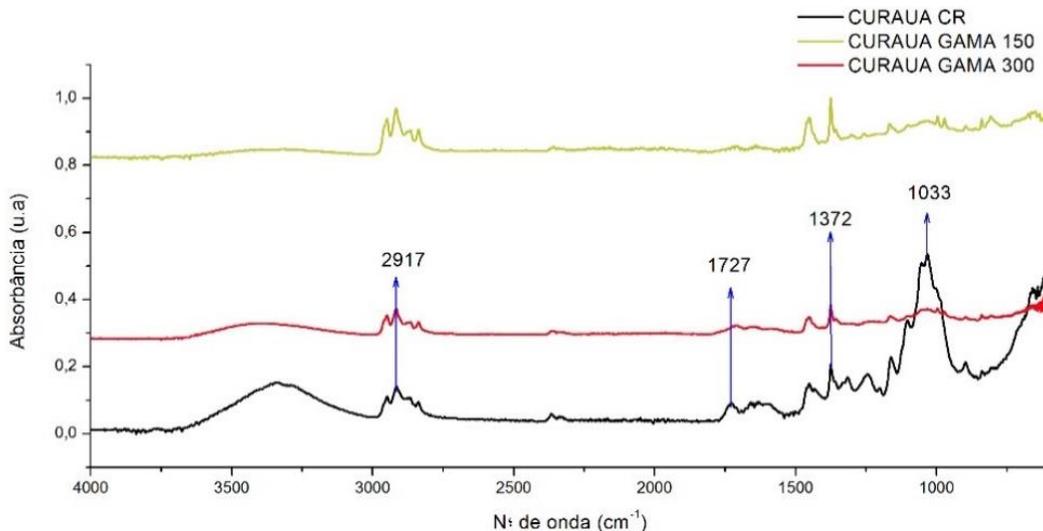


FIG. 4. 13 Espectrogramas de FTIR normalizados da manta de curauá antes e após as doses de 150 e 300 kGy sob radiação gama.

A TAB. 4.7 apresenta os valores do índice de oxidação das intensidades dos picos de absorvância normalizados (1727 e 1033 cm^{-1}), provenientes do estiramento dos grupos C=O, C-O-C, C-O e OH. Ela confirma uma redução no IO para as amostras irradiadas em todas as condições, corroborando com a literatura (STARK, 2003; GÜVEN, et al. 2016).

TAB. 4. 7 Intensidade dos “picos” das bandas características da manta de curauá normalizados pela banda 2917 cm^{-1} , antes e após radiações ionizantes.

Condições	Intensidades dos Picos			Índice de Oxidação	
	1727	1033	2917	(IO) 1727 / 2917	(IO) 1033 / 2917
Curauá CR	0,00227	0,01335	0,00345	0,658	3,870
Curauá UV 150	0,00129	0,00551	0,00276	0,467	1,996
Curauá UV 300	0,00119	0,0033	0,00286	0,416	1,154
Curauá Gama 150	0,00297	0,00613	0,00767	0,387	0,799
Curauá Gama 300	0,00368	0,00941	0,00945	0,389	0,996

Os resultados demonstram que ocorreu uma redução proporcional do IO com o tempo de exposição da radiação UV na manta de curauá, sugerindo a ocorrência de cisões no grupo C-O-C e nos álcoois secundários da cadeia molecular da celulose, promovendo uma diminuição da massa molar do material (SPINACÉ e DE PAOLI, 2017; ELIAS et al. 2015).

Observa-se uma redução do IO bem mais significativa do material quando exposto às radiações gama. Essa redução está provavelmente relacionada a cisão e produção de radicais livres na cadeia principal principalmente nas ligações entre carbono-carbono, carbono-oxigênio, carbono-hidrogênio ou devido a clivagem na ligação oxigênio-hidrogênio. Estes resultados sugerem que os efeitos da radiação gama na celulose é predominantemente, a degradação pela cisão da sua cadeia macromolecular, com redução na massa molar do material (GÜVEN et al. 2016).

4.2.3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

São apresentados na FIG 4.14 as curvas de TGA obtidas para a manta de curauá, antes e após irradiações UV-B e gama. Os termogramas de cada condição são apresentados no APÊNDICE 3.2. Os parâmetros obtidos nas análises são mostrados na TAB. 4.8.

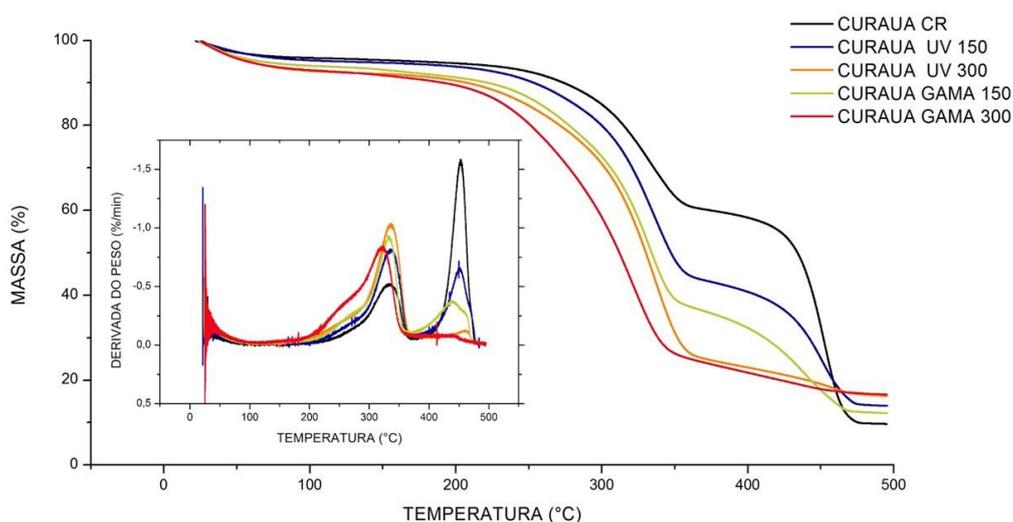


FIG. 4. 14 Sobreposição dos termogramas de TGA da manta de curauá, antes e após radiações.

TAB. 4. 8 Parâmetros obtidos na análise termogravimétrica para o Curauá.

Condições	Perda de Massa (%)				Resíduo Total (%)	Temperaturas (°C)		
	Faixa de Temperaturas (°C)					(T ₀)	(T _d) ₁	(T _d) ₂
	25-115	115-380	380-460	Total				
CURAUÁ CR	3,92	36,69	49,90	90,51	09,50	237,2	334,3	453,4
CURAUÁ UV 150	4,81	53,35	28,71	86,87	13,13	210,9	336,8	451,1
CURAUÁ UV 300	7,35	69,60	08,06	85,01	15,00	204,4	335,6	459,5
CURAUÁ GAMA 150	6,0	59,07	22,68	87,75	12,25	216,6	331,9	438,9
CURAUÁ GAMA 300	7,1	69,61	06,61	83,34	16,64	203,1	323,4	436,6

Verifica-se que em todas as condições de estudo, a decomposição da manta de curauá se inicia em aproximadamente em 25 °C, terminando na faixa de 115 °C e com uma perda mássica média de 6% em peso. Esse estágio é atribuído a perda de água adsorvida nas fibras.

O segundo estágio ocorre entre 115 e 380 °C, sendo atribuído a degradação térmica da hemicelulose presente nas fibras naturais (ELIAS, et al.,

2015; ORLANDO et al. 2017). Esse estágio tem a temperatura de degradação máxima (T_{d1}) média de 332,4 °C e perda mássica de ~58%. Os valores são maiores que os encontrados na literatura (ORLANDO et al., 2017), e se explicam pela diferença de morfologias dos reforços, o que pode diferir nos meios de transferência térmica no interior dos materiais (VASCO et al. 2017).

Os estágios finais de decomposição ocorreram na faixa de 380 – 460 °C, sendo esses atribuídos a degradação das frações celulósicas (~350 °C) na fibra de curauá, assim como, da degradação da lignina (~300-400 °C). Os valores obtidos para o TGA, mostram que as radiações com tempos e doses maiores (300 hs e 300 kGy), ocasionaram uma menor perda de massa na região 380 – 460 °C em relação aos outros grupos de avaliação. Essa perda é atribuída às cisões da lignina na cadeia macromolecular, observadas na região espectral de 1512 - 1000 cm^{-1} .

As análises de TGA para a manta de curauá CR e irradiadas, mostram que as temperaturas de início de decomposição (T_0) diminuem à medida que se aumenta os tempos e doses de radiação UV-B e gama. Assim sendo, os resultados mostram que os tempos e doses de radiação UV-B e gama, produzem alterações significativas na estabilidade térmica do material estudado. Por fim, é importante notar que a decomposição por calor da hemicelulose e da celulose nas fibras lignocelulósicas, ocorrem muito antes da lignina (MOHANTY, et al. 2005).

4.2.3.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A FIG. 4.15 apresenta a curva característica do ensaio de DSC da manta de curauá “como recebida”. As curvas dos materiais expostos às radiações são apresentadas no APÊNDICE 3.3. A curva característica apresenta dois picos endotérmicos, sendo o primeiro (~94,0 °C) atribuído a perda de umidade adsorvida no material; conforme mostrado na análise de TGA.

O segundo pico ocorre na região 169 °C, possivelmente relacionado a temperatura de fusão cristalina do material, já que a decomposição das frações celulósicas ocorre em torno de 237 °C como apresentado no ensaio de TGA

(SPNACÉ, et al. 2009). Porém, essa suposição não pode ser confirmada por não haver estudo anterior nestas condições.

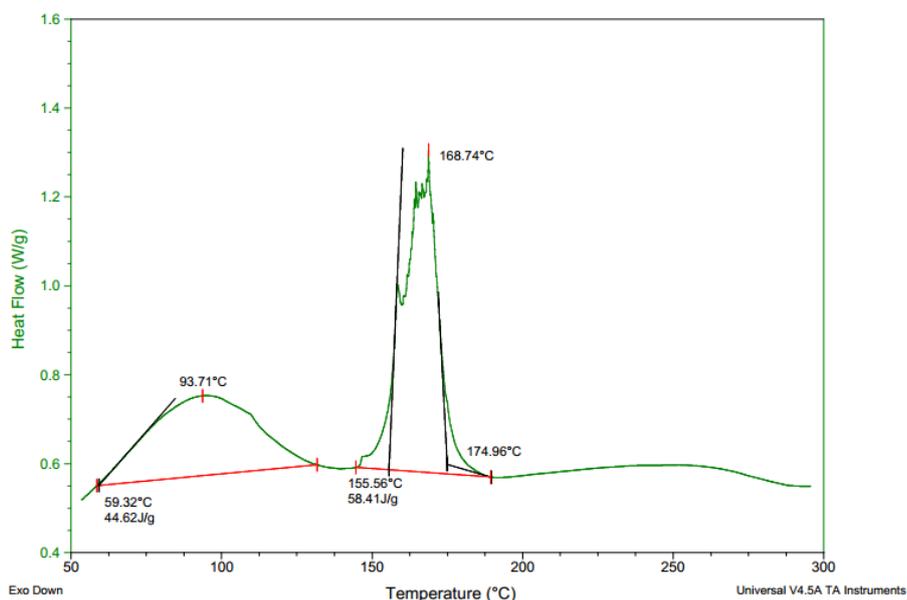


FIG. 4. 15 Curvas de DSC da manta de curauá “como recebido”.

4.2.4 ANALÍSES FÍSICO-QUÍMICAS DO COMPÓSITO

Com o objetivo de analisar a influência das radiações ionizantes no compósito e compará-las as análises realizadas anteriormente em cada constituinte do compósito, os ensaios foram repetidos em todas as condições estudadas na superfície externa e na camada interna do compósito. Essa análise busca avaliar se o comportamento dos reforços com a matriz polimérica, tenderá ao mesmo comportamento de cada um individualmente.

4.2.4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

A FIG. 4.16 apresenta o espectrograma de FTIR da superfície (curauá/poliéster) do material compósito “como recebido” com suas principais

bandas características de absorção. Os espectrogramas dos irradiados por UV e gama, estão apresentados no APÊNDICE 4.1.

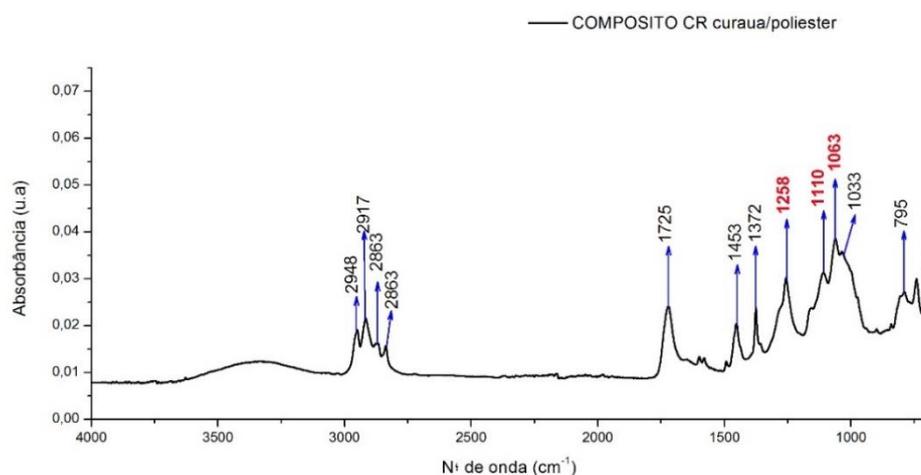


FIG. 4. 16 Espectrograma de FTIR da superfície (Curauá/Poliéster) do compósito CR.

Observa-se que a maioria das intensidades dos picos de absorbância correspondem a manta de curauá, porém, somente três dos picos (1258, 1110 e 1063 cm⁻¹) da resina são observados.

As intensidades dos picos e os índices de oxidação a serem avaliados, serão os mesmos para o material isoladamente. Assim, a TAB. 4.9 apresenta os valores do índice de oxidação das intensidades dos picos de absorbância normalizados (1725 e 1033 cm⁻¹) conforme descrito no item 4.2.3.1.

Pode-se observar que o efeito combinado dos componentes do compósito na superfície aumentou o índice de oxidação em todas as condições estudadas. Isso indica que os processos de envelhecimento na superfície do compósito provocaram cisões nas cadeias macromoleculares dos constituintes (regidas principalmente pela manta de curauá, devido essa apresentar maior fração volumétrica), acarretando nestes uma provável diminuição do seu peso molecular e, conseqüentemente, um aumento da sua fragilização. Esses resultados confirmam a tendência observada nas análises de FTIR para ambos materiais isolados.

TAB. 4. 9 Intensidade dos “picos” das bandas características da superfície (Curauá/Poliéster) do compósito normalizados pela banda 2917 cm^{-1} (estiramento do C-H_n da manta de Curauá), antes e após radiações ionizantes.

Condições	Intensidades dos Picos			Índice de Oxidação	
	1725	1033	2917	(IO) 1725/2917	(IO) 1033/2917
Compósito CR (curauá/poliéster)	0,0238	0,03546	0,02153	1,105	1,647
Compósito UV 150 (curauá/poliéster)	0,01771	0,0338	0,01169	1,515	2,891
Compósito UV 300 (curauá/poliéster)	0,01426	0,03091	0,00835	1,708	3,702
Compósito Gama 150 (curauá/poliéster)	0,02128	0,03867	0,01135	1,875	3,407
Compósito Gama 300 (curauá/poliéster)	0,01485	0,02541	0,00803	1,849	3,164

Com relação ao interior do compósito (poliamida e resina), a FIG. 4.17 mostra as intensidades dos picos característicos da poliamida (descrito no item 4.2.2.1), os espectrogramas irradiados por UV e gama, estão apresentados no APÊNDICE 4.1. Observa-se três novos picos (2918, 2362 e 1727 cm^{-1}) que provavelmente correspondem a resíduos da manta de curauá na superfície da poliamida.

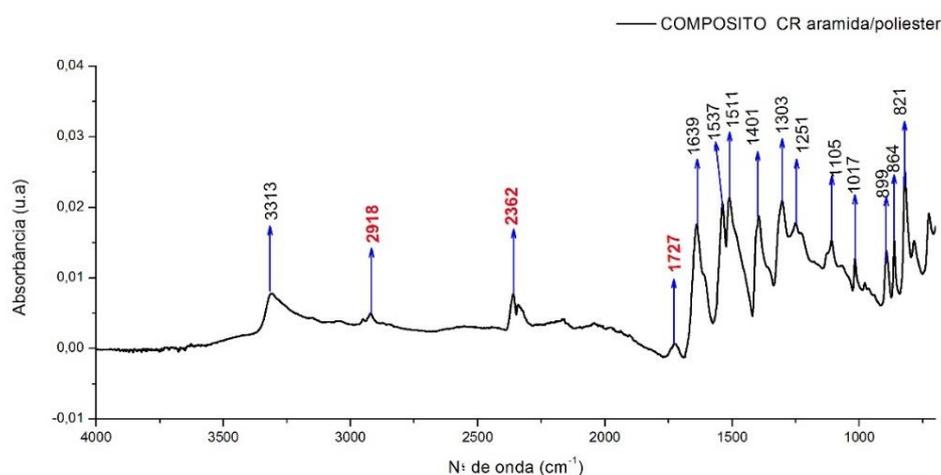


FIG. 4. 17 Espectrograma de FTIR do interior (Poliamida/Poliéster) do compósito CR.

Novamente, as alterações produzidas pelas radiações ionizantes foram estudadas por comparação ao espectro do compósito “como recebido”. A TAB. 4.10 apresenta os valores do IO das intensidades dos picos 1639 e 1537 cm^{-1} , normalizados pelo pico 821 cm^{-1} ; conforme descrito no item 4.2.2.1.

TAB. 4. 10 Intensidade dos “picos” das bandas características da camada (Poliaramida/Poliéster) no interior do compósito normalizados pela banda 821 cm^{-1} (correspondente à vibração fora do plano do grupo C-H).

Condições	Intensidades dos Picos			Índice de Oxidação	
	1639	1537	821	(IO) 1639 / 821	(IO) 1537 / 821
Compósito CR (poliaramida/poliéster)	0,0176	0,02045	0,0252	0,698	0,812
Compósito UV 150 (poliaramida/poliéster)	0,06097	0,08182	0,09629	0,633	0,850
Compósito UV 300 (poliaramida/poliéster)	0,01437	0,019	0,0259	0,555	0,734
Compósito Gama 150 (poliaramida/poliéster)	0,04297	0,05386	0,06381	0,673	0,844
Compósito Gama 300 (poliaramida/poliéster)	0,00717	0,00749	0,01168	0,614	0,641

Verifica-se que o efeito combinado da poliaramida com a resina (camada interior do compósito), variou semelhantemente ao discutido no item 4.2.2.1. As variações das intensidades na Amida I (1639 cm^{-1}), indicam a formação de possíveis carboxilas e/ou grupos aldeídos gerados pela cisão (C-N) da cadeia principal. Na banda 1537 cm^{-1} (Amida II), o aumento das intensidades nos grupos UV 150 e Gama 150, indicam que houve a degradação oxidativa da poliaramida por meio da formação de radicais livres (NASCIMENTO,2011).

As análises dos resultados de FTIR para o compósito, sugerem que às degradações ocasionadas pelas radiações ultravioleta e gama, acarretaram na superfície e na camada interior do mesmo, mudanças estruturais (por exemplo, diminuição do peso molecular) provenientes das cisões nas cadeias macromoleculares de seus constituintes. Esses resultados sugerem que o desempenho mecânico e balístico do compósito, pode ser afetado pela

degradação ocorrida na superfície (curauá/poliéster), por apresentarem maior oxidação dos seus materiais em comparação com material CR.

4.2.4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Neste item, apresenta-se os termogramas obtidos para a superfície (poliéster/curauá) e interior (poliéster/aramida) do compósito nas mesmas condições.

Na FIG. 4.18 é mostrado uma sobreposição dos termogramas de TGA obtidos para a superfície (curauá/poliéster) do compósito antes e após os diferentes tempos e doses de radiação UV-B e gama. Os termogramas de cada condição estão apresentados no APÊNDICE 4.2. Os parâmetros obtidos para as 5 (cinco) condições estudadas, é mostrado na TAB. 4.11.

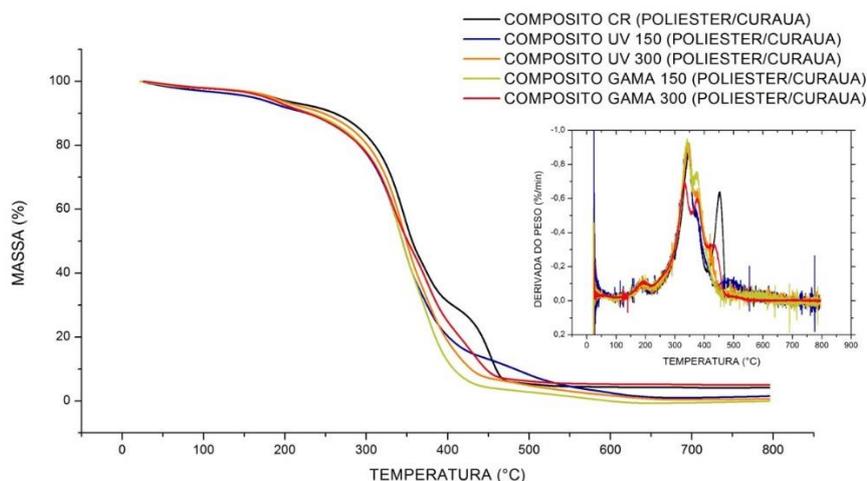


FIG. 4. 18 Sobreposição dos termogramas de TGA da superfície (poliéster/curauá) do compósito, antes e após radiações.

Os eventos térmicos na superfície do compósito se iniciam em torno de 25°C e terminam próximo de 200°C, tendo perda mássica de aproximadamente de 8,3% em peso, correspondendo ao estágio de perda de água adsorvida nos materiais, bem como, a perda de produtos gasosos atribuídos a cura insuficiente da resina (ORLANDO et al. 2017; PATEL et al., 2014).

TAB. 4. 11 Parâmetros obtidos na análise termogravimétrica da superfície do compósito (Poliéster/Curauá).

Condições COMPÓSITO SUPERFÍCIE	Perda de Massa (%)				Temperaturas (°C)	
	Faixa de Temperaturas (°C)				(T₀)	(T_d)
	25-200	200-400	Total	Resíduo Total (%)		
Compósito CR	7,2	88,61	95,81	4,15	247,0	347,08
Compósito UV 150	9,12	89,36	98,49	1,51	241,2	341,20
Compósito UV 300	7,15	92,17	99,32	0,66	248,3	345,06
Compósito GAMA 150	8,58	91,48	100	0	243,2	341,20
Compósito GAMA 300	9,37	85,95	95,3	4,97	240,0	333,49

O segundo estágio de degradação foi analisado na faixa de 200 - 400°C, apresentando uma perda mássica média de 89,5% em peso. Nessa região, a decomposição térmica da manta de curauá e da resina de poliéster ocorrem simultaneamente, iniciada pela degradação térmica da hemicelulose presente na fibra de curauá (ELIAS et al. 2015), seguida da degradação atribuída as frações celulósicas (~350 °C), bem como, da degradação da resina atribuída à cisão homolítica de seus fragmentos (FERREIRA, et al. 2017).

Observa-se que o início de degradação térmica da manta de curauá ocorre antes da matriz, demonstrando que as propriedades finais do compósito são influenciadas pela energia superficial entre ambos materiais. Essa energia está relacionada com as possíveis ligações intermoleculares (atribuídas as ligações de hidrogênios entre os grupos de álcoois secundários das fibras com os grupos C=O da resina) que ocorrem entre as superfícies das fibras com a matriz após serem expostas as radiações ultravioleta e gama (ABDULLAH-AL-KAFI et al., 2006; HUSSEIN, et al. 2012; BLEDZKI; GASSAN, 1999; AYMA, 2017).

De acordo com De Paoli (2009), a formação desses grupos polares (O-H, C=O) deteriora a adesão entre a fibra e a matriz. Os pontos de inflexão mostrados na FIG. 4.19 demonstram o momento em que os constituintes se

degradam individualmente, de modo que, essa região indica o momento da diminuição da adesão entre as fibras e a matriz após as radiações.

Pode-se observar na FIG. 4.19 que as temperaturas de degradação nos pontos de inflexão variaram para os diferentes tempos e doses de radiação ultravioleta e gama. Os valores mostrados na FIG.4.19 indicam que para o tempo de 150 h de irradiação UV, a interação fibra/matriz diminuiu, ao contrário do tempo de 300 h, quando comparados ao material como recebido. No caso dos materiais irradiados por diferentes doses de radiação gama, essa adesão decresce ao passo que, a dose de radiação é aumentada.

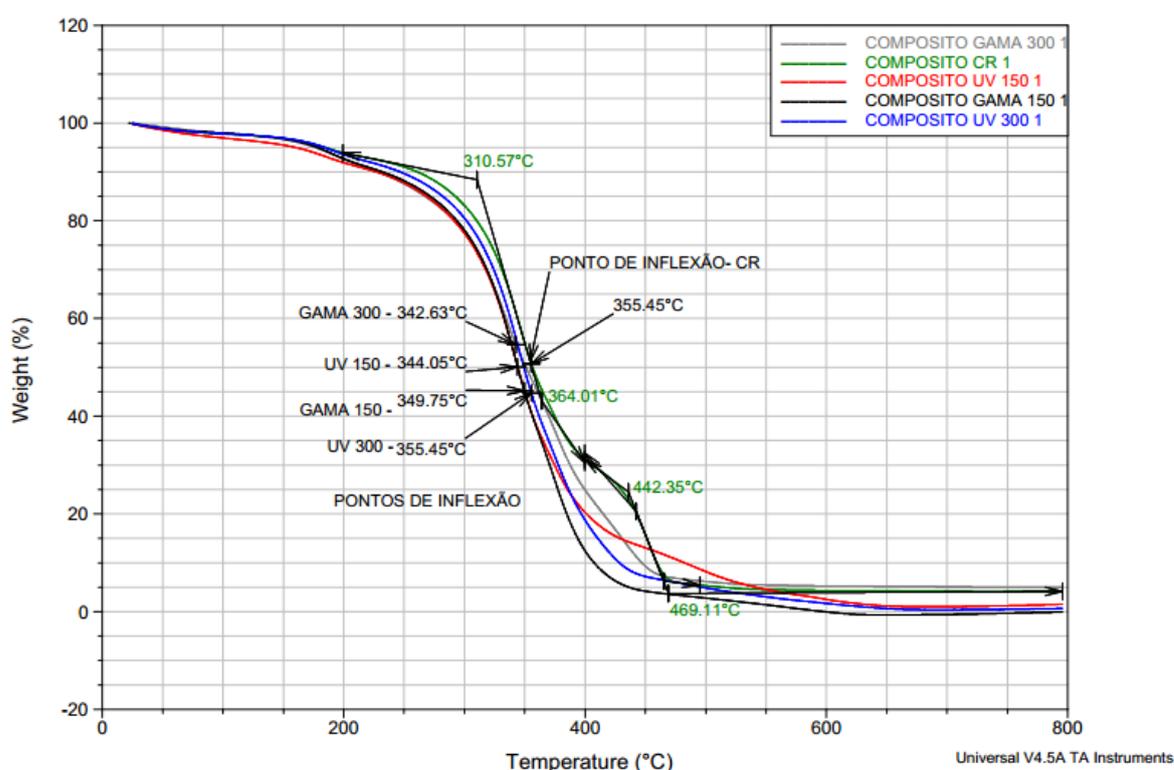


FIG. 4. 19 Termogramas da superfície (poliéster/curauá) do compósito, mostrando os pontos de inflexão em que há uma menor interação fibra/matriz, após os diferentes tempos e doses de irradiações.

Pode-se observar no espectrograma do compósito CR, uma inflexão que se inicia em média a 415 °C e termina em 452,80 °C, atribuído à presença da lignina na fibra de curauá, com aproximadamente 15% em perda de massa (ORLANDO et al. 2017). Para os materiais irradiados, a inflexão correspondente a degradação da lignina basicamente desaparece, sugerindo que às radiações

eliminaram os grupos aromáticos, bem como, os possíveis polissacarídeos presentes nas fibras (componentes cristalinos) (KHAN, 2006).

Em relação a estabilidade térmica das camadas poliaramida/poliéster no interior do compósito, a FIG 4.20 e a TAB. 4.12 mostram respectivamente, os termogramas e os parâmetros obtidos antes e após as radiações UV-B e gama para o material. Os termogramas individuais estão apresentados no APÊNDICE 4.2.

Diferentemente dos constituintes isolados (poliéster e poliaramida), os termogramas apresentam 3 (três) pontos de inflexão, que correspondem aos estágios de perda de massa do material. Os eventos térmicos iniciam próximos de 25°C, referentes a perda de produtos gasosos (água e monômeros não reticulados) presentes no material. Esses terminam próximos de 220 C° com perda mássica média em torno de 6,7% em peso.

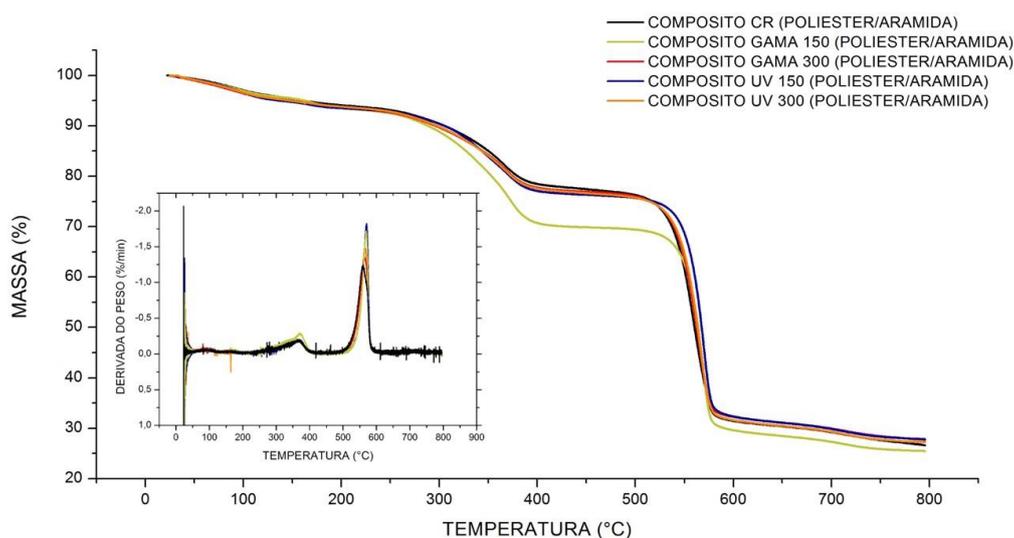


FIG. 4. 20 Sobreposição dos termogramas de TGA do interior (poliéster/poliaramida) do compósito, antes e após radiações.

Na faixa de 230°C e 430°C, ocorre a degradação da resina de poliéster, conferindo também uma redução no início de decomposição ($T_0 \sim 245^\circ\text{C}$) do interior do compósito. O terceiro estágio ocorre entre a faixa de 440°C e 630°C, com perda de massa média em torno de 45% em peso. A taxa máxima de degradação ($(T_d)_2$), corresponde principalmente à formação de produtos resultantes da quebra homolítica das ligações da cadeia macromolecular da

aramida (BITTENCOURT, 2011). Pode-se observar uma redução de aproximadamente 19% nos resíduos para a combinação do poliaramida/poliéster, em relação ao obtido para o tecido isolado (TAB. 4.9).

TAB. 4. 12 Parâmetros obtidos na análise termogravimétrica do interior do compósito (Poliéster/Aramida).

Condições COMPÓSITO INTERIOR	Perda de Massa (%)					Temperaturas (°C)			
	Faixa de Temperaturas (°C)					Resíduo (%)	(T ₀)	(T _d) ₁	(T _d) ₂
	25-220	230-430	440-630	Total					
Poliéster + Poliaramida									
Compósito CR	6,40	15,88	47,11	69,39	26,61	247,1	368,2	580,5	
Compósito UV 150	6,71	16,81	45,01	68,53	27,82	250,7	372,0	570,1	
Compósito UV 300	6,56	16,65	46,03	72,24	27,23	243,2	366,8	564,7	
Compósito GAMA 150	6,92	23,21	41,17	71,30	25,50	241,2	370,0	570,1	
Compósito GAMA 300	6,73	16,22	45,60	68,55	27,69	242,2	366,2	566,2	

Os resultados obtidos para a superfície do compósito mostram que, sua T₀ e T_d decrescem após as radiações UV-B e gama, indicando que a estabilidade térmica do mesmo diminui. Todavia, a faixa de T₀ indica que o compósito ainda possui uma boa estabilidade térmica (ELIAS et al., 2015); PATEL et al., 2014). Os resultados demonstram que as radiações ocasionam uma redução da adesão fibra/matriz após os diferentes tempos e doses de radiação UV-B e gama, influenciando as propriedades mecânicas e balística do compósito. Já os valores obtidos de T₀ e T_d para a camada poliaramida/poliéster, indicam que as radiações não produzem variações significativas na estabilidade térmica e nem a perda da integridade estrutural da camada interna do compósito (BITTENCOURT, 2011; ORLANDO, et al., 2017; VASCO, et al., 2017).

4.2.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Nesta seção são discutidos os valores correspondentes a temperatura de transição vítrea (T_g) da superfície do compósito, uma vez que, devido a limitação encontrada durante os ensaios, não foi possível detectar a T_g na camada (poliéster/aramida) no interior do compósito. Na FIG. 4.21 é mostrada a curva calorimétrica correspondente a superfície do compósito “como recebido”; as curvas para os materiais expostos às radiações estão no APÊNDICE 4.3. A curva mostra dois picos endotérmicos, sendo o primeiro ($\sim 100,0$ °C) atribuído a perda de umidade e de monômeros não reticulados da resina adsorvida no material (conforme mostrado na análise de TGA); no segundo sugere-se o início da degradação da fibra de curauá.

Os valores apresentados na TAB 4.13 demonstram um leve aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) da superfície do compósito, em comparação com a resina de poliéster pura. O efeito da interação entre fibra/matriz mostra que para os tempos e doses menores a temperatura de transição vítrea diminui, ao contrário dos tempo e dose maiores. Os valores apresentam um efeito similar àqueles encontrados para a resina pura. Por estarem na mesma faixa de temperatura ($\sim 72^\circ\text{C}$), os valores sugerem que não houve uma mudança significativa na reação de entalpia do compósito em relação a matriz polimérica.

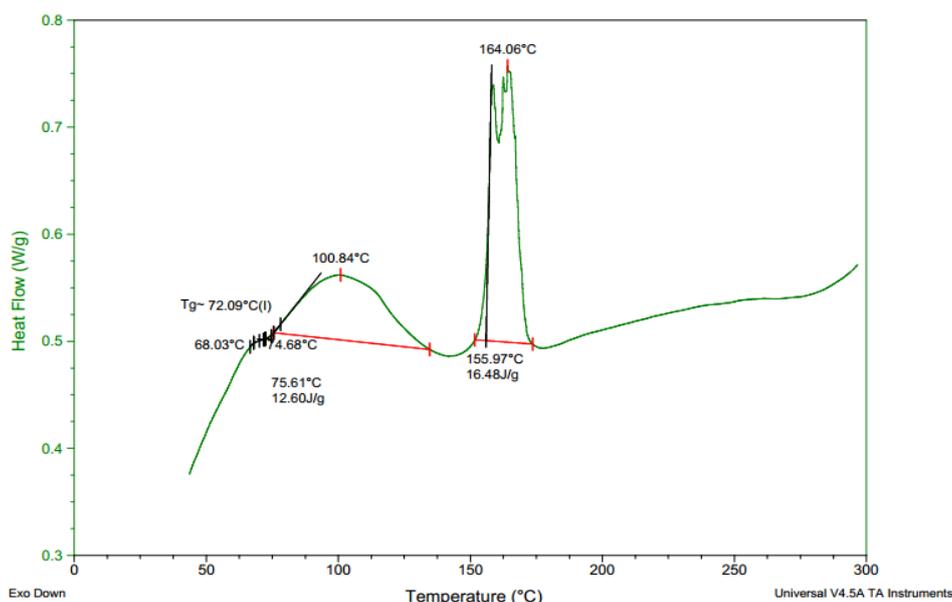


FIG. 4. 21 Curva de DSC da superfície do compósito “como recebido”.

TAB. 4. 13 Valores das temperaturas de transição vítrea da superfície do compósito, antes e após radiações.

Grupo de Avaliação	Transição vítrea- Tg (°C)
COMPÓSITO CR (Poliéster/curauá)	72,09
COMPÓSITO UV 150 (Poliéster/curauá)	71,24
COMPÓSITO UV 300 (Poliéster/curauá)	74,08
COMPÓSITO GAMA 150 (Poliéster/curauá)	71,08
COMPÓSITO GAMA 300 (Poliéster/curauá)	73,17

4.3 AVALIAÇÃO MECÂNICA

O comportamento mecânico do compósito foi avaliado por meio do ensaio de flexão e de impacto Charpy, antes e após as radiações UV-B e gama. Para identificar o modo de falha que ocorreu no compósito laminado, esses foram complementados por análises macroscópicas (fotografias) e microscópicas (microscopias por MEV).

4.3.1. ENSAIO DE FLEXÃO DE TRÊS PONTOS

Na TAB. 4.14 são mostrados os resultados obtidos para o ensaio de flexão em 3 pontos no compósito “como recebido” e para os compósitos irradiados com os diferentes tempos e doses de radiações UV-B e gama, respectivamente. Os resultados estão concordantes com a literatura, ao passo que, a resistência à flexão dos compósitos híbridos e laminados decrescem quando expostos aos agentes de envelhecimento ambientais estudados (BATISTA, et al. 2016; RODRIGUES, et al. 2012; LEÃO, et al. 2015; SPINACÉ, et al. 2017; SHAO, et al. 2017).

TAB. 4. 14 Valores médios para os resultados obtidos no ensaio de flexão em 3 pontos dos compósitos híbridos reforçados com manta de curauá e tecido de poliaramida, antes e após radiações UV-B e gama.

CONDIÇÕES	Resistência a flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
CR	$72,50 \pm 5,4$	$10,38 \pm 2,9$
UV 150	$50,67 \pm 2,2$	$5,70 \pm 1,4$
UV 300	$71,37 \pm 3,1$	$8,33 \pm 0,6$
GAMA 150	$33,02 \pm 3,1$	$3,65 \pm 0,7$
GAMA 300	$28,54 \pm 5,1$	$3,26 \pm 1,4$

Estudos (GEHLEN et al. 2014; ANGRIZANI et al. 2011) mostraram que os compósitos híbridos reforçados com fibras lignocelulósicas na superfície, apresentam menor resistência a flexão, em relação aos que possuem fibras sintéticas nas camadas externas de reforço. Assim, ao comparar os valores obtidos para o compósito “como recebido” em relação com a literatura supracitada, nota-se que o presente compósito exibe uma resistência média a flexão (72,50 MPa) superior aos materiais hibridizados com fibras de curauá e de vidro para a mesma matriz.

Neste estudo, presume-se que a diminuição do desempenho do compósito à flexão foi influenciada pela degradação da fibra de curauá, que, sendo a camada externa de reforço, está sujeita aos maiores esforços em flexão, bem como, aos maiores efeitos de envelhecimento causados por agentes ambientais; principalmente aqueles gerados por meio da radiação UV (RODRIGUES, et al. 2012).

As FIG. 4.22 e FIG. 4.23 mostram respectivamente, os gráficos de barras para os dados tabelados acima.

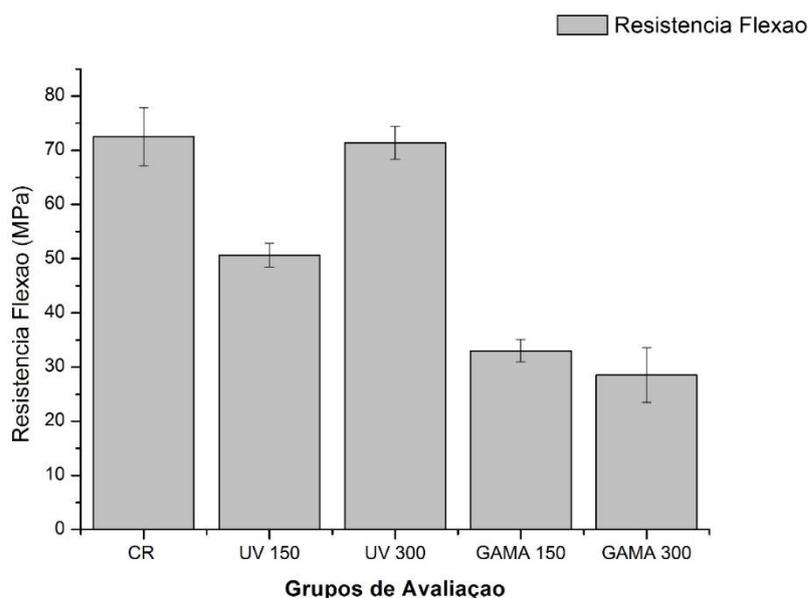


FIG. 4. 22 Resistência a flexão para o compósito “como recebido” e para os irradiados por UV-B (150 e 300 hs) e gama (150 e 300 kGy).

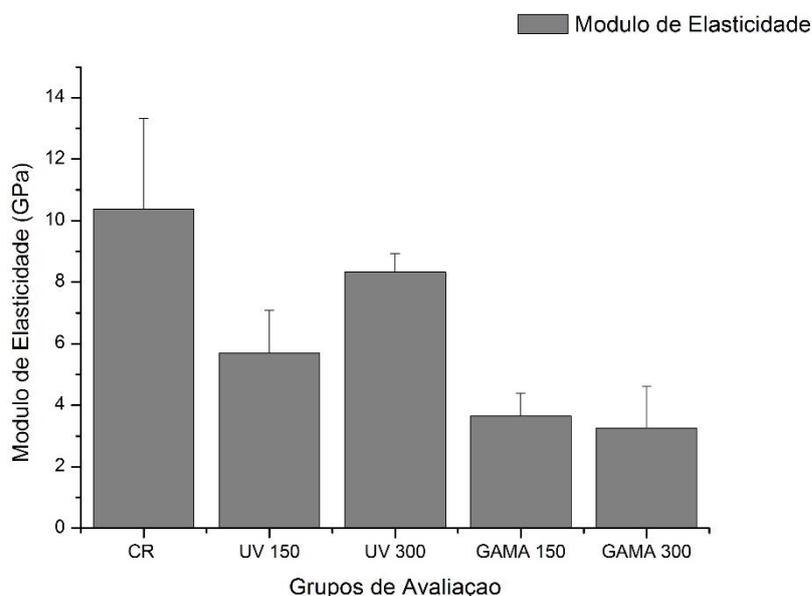


FIG. 4. 23 Módulos de elasticidade para o compósito “como recebido” e para os irradiados por UV-B (150 e 300 hs) e gama (150 e 300 kGy).

Pode-se observar que para a condição UV 300 a resistência a flexão reduziu somente 1,5% em relação ao material como recebido; diferentemente, da condição UV 150, que reduziu em média 30%. Esses valores sugerem que o

tempo maior de radiação ultravioleta, permitiu que os radicais livres gerados durante a radiação UV se recombinassem, gerando uma maior reticulação e rigidez na superfície do material. Esses valores são confirmados pela tendência do grau de reticulação da matriz, assim como, pela análise de TGA da superfície do compósito. Neste caso, o aumento da rigidez causada pela reticulação da matriz provavelmente foi compensado pela degradação das fibras de curauá (RODRIGUES, et al. 2012).

Esse “aumento” da resistência após degradação UV 300, pode ser atribuído a uma possível reticulação “*intercross-linking*” entre as moléculas vizinhas (da resina) à celulose, resultando numa maior resistência da fibra natural (AYMA, 2017).

Em relação às doses de radiações gama, nota-se que a resistência a flexão, assim como o módulo de elasticidade, decresce à medida que as doses de radiação aumentam. Segundo Ayma (2017) e Supreeth, et al. (2015), em altas radiações ocorre a cisão na cadeia macromolecular em todos os materiais constituintes do compósito, resultando na diminuição do peso molecular e, conseqüentemente, a diminuição de suas propriedades mecânicas.

Todavia, a análise dos efeitos de degradação nos compósitos é extremamente complexa. Neste sentido, segundo Rodrigues e colaboradores (2012), o estudo detalhado da fratura pode ser muito útil para esclarecer algumas questões.

Pode-se observar nas FIG. 4.24 – FIG. 4.28 que nenhuma das amostras, antes e após radiações, obtiveram completa ruptura das suas camadas após o ensaio de flexão. Nota-se que as fraturas nos compósitos se iniciam na face onde ocorre a tração nas fibras, e se propagam em sentido ao ponto de inércia (linha neutra) dos corpos de provas. Essa é uma característica típica de fratura por flexão em 3 (três) pontos (RODRIGUES, et al. 2012).

São apresentadas somente as microscopias para a superfície (curauá/poliéster) do compósito. As imagens obtidas por MEV para a camada poliaramida/poliéster estão apresentadas no APÊNDICE 5.

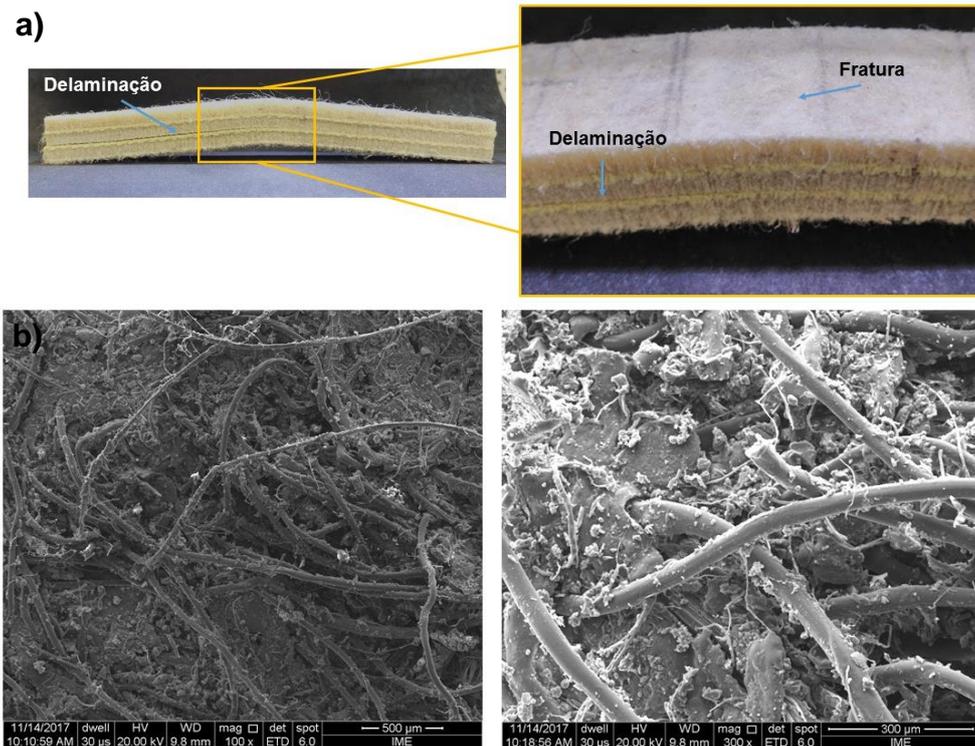


FIG. 4. 24 Corpo de prova “como recebido” após ensaio de flexão de 3 pontos. a) Fotografias do corpo de prova com ampliação na região de fratura; b) Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura (100 e 300x).

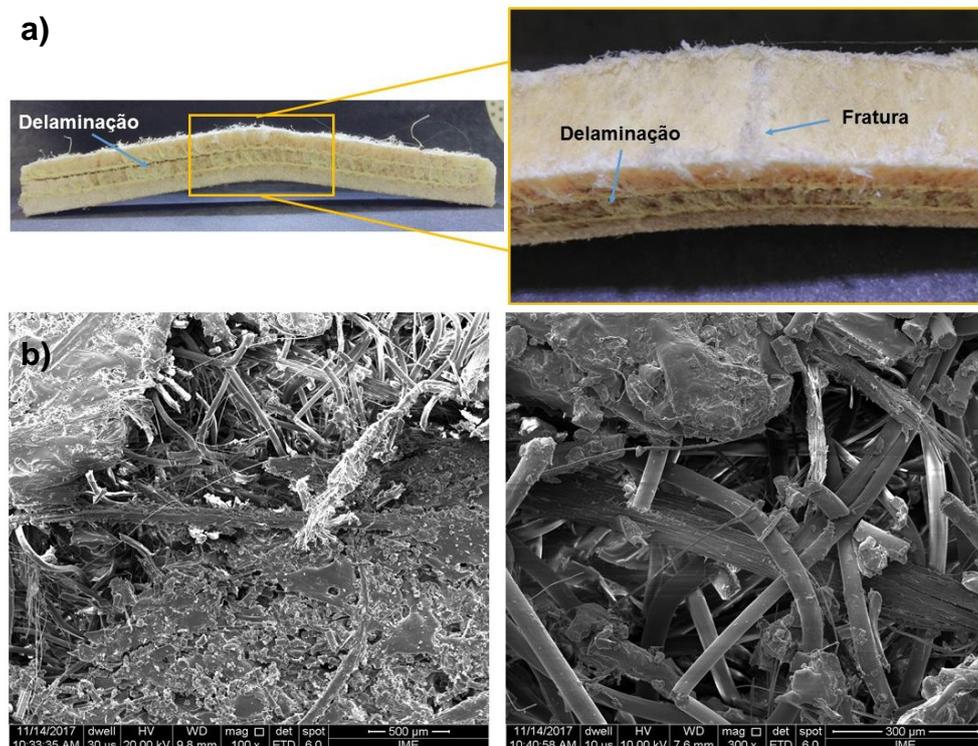


FIG. 4. 25 Corpo de prova irradiado por UV-B 300 horas totais após ensaio de flexão de 3 pontos. a) Fotografias do corpo de prova com ampliação na região de fratura; b) Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura (100 e 300x).

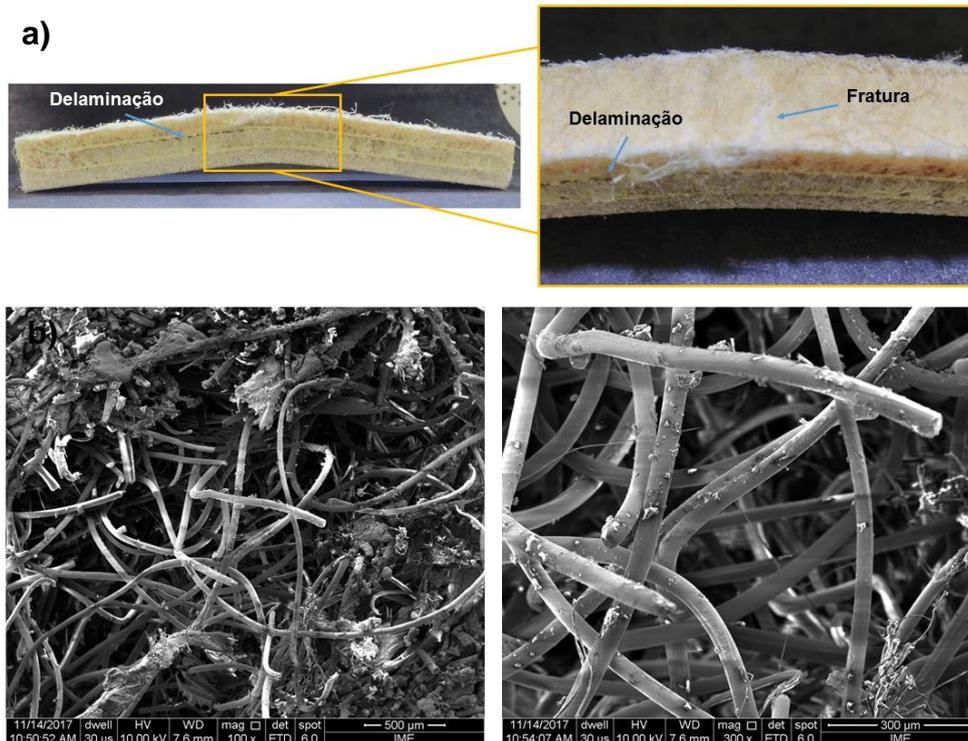


FIG. 4. 26 Corpo de prova irradiado por UV-B 600 horas totais após ensaio de flexão de 3 pontos. a) Fotografias do corpo de prova com ampliação na região de fratura; b) Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura (100 e 300x).

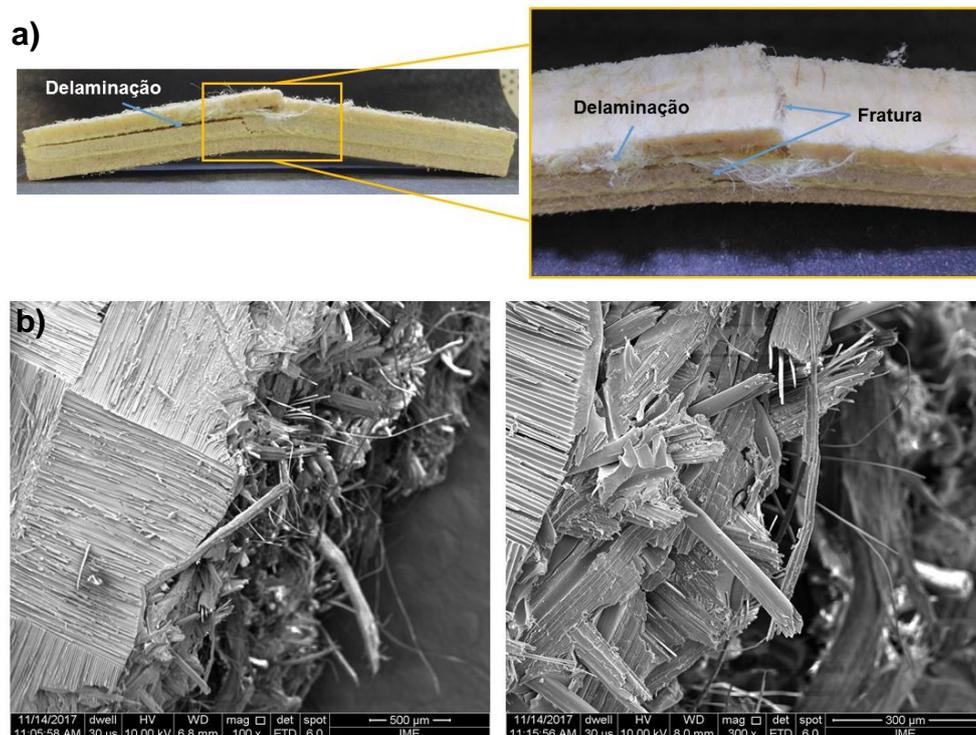


FIG. 4. 27 Corpo de prova irradiado por Gama 150 kGy após ensaio de flexão de 3 pontos. a) Fotografias do corpo de prova com ampliação na região de fratura; b) Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura (100 e 300x).

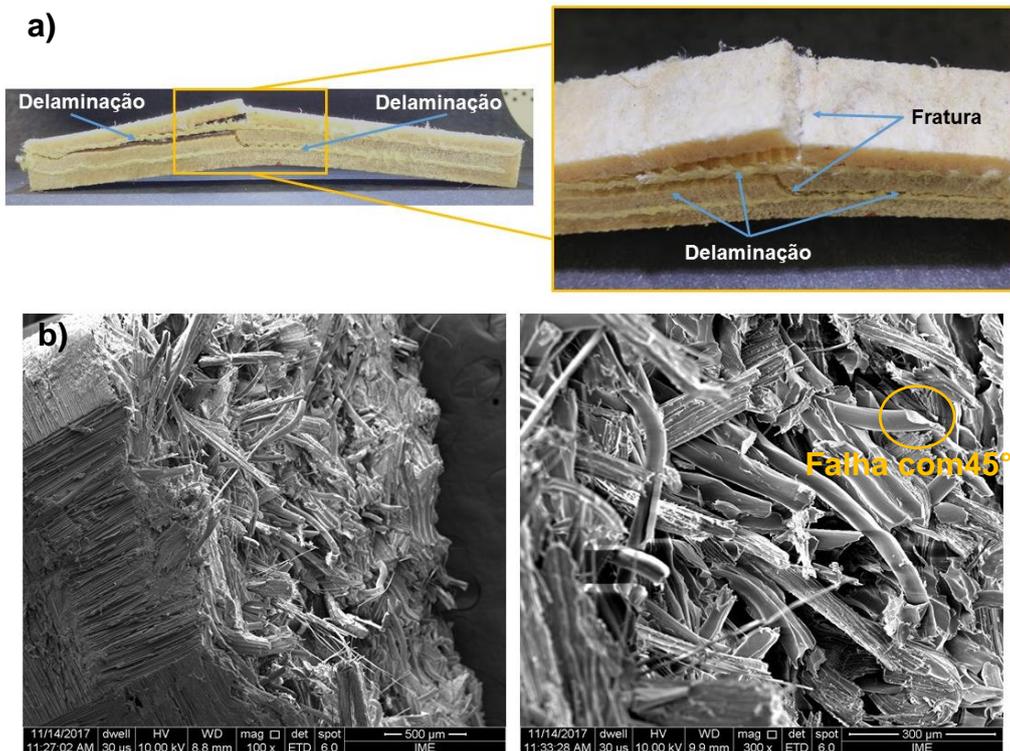


FIG. 4. 28 Corpo de prova irradiado por Gama 300 kGy após ensaio de flexão de 3 pontos. a) Fotografias do corpo de prova com ampliação na região de fratura; b) Imagens obtidas por MEV da superfície de fratura (100 e 300x).

As imagens macroscópicas mostram que o principal mecanismo de falha dos compósitos foi a ruptura por tração da camada externa de curauá, seguidas pelo descolamento interfacial matriz/fibras na camada de poliaramida. Esse comportamento sugere que há uma fraca interação interfacial entre os reforços, decorrentes de falhas interlaminares, caracterizando a região de fratura final em flexão dos compósitos em todas as condições de estudo. Em todos os casos, não foram observados danos nas camadas submetidas a compressão.

Observa-se que para o compósito CR (FIG.4.24-a), a resistência à flexão foi basicamente controlada pelo descolamento da camada de poliaramida, visto que, não é perceptível (macroscopicamente) uma fratura crítica na superfície sob tração. Por análise microscópica (FIG.4.24-b), observou-se que não houve uma fratura característica de uma trinca na superfície da camada externa no compósito, mas, pôde-se visualizar um efeito de pull-out (desprendimento) das fibras na matriz polimérica.

A FIG. 4.29 mostra duas microscopias para a camada de poliaramida no compósito CR. Nota-se que não há evidências de fraturas no tecido de poliaramida. Com um maior aumento de 2000x, visualiza-se que algumas fibras se deformaram plasticamente. Em consequência, essa contribui para uma melhor resistência do compósito, mesmo com a falha prematura por delaminação.

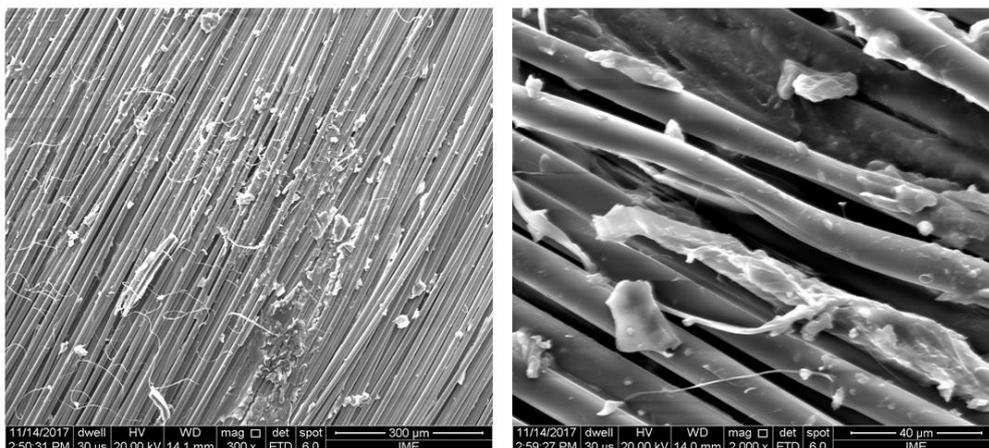


FIG. 4. 29 Microscopia eletrônica de varredura para a camada poliaramida/poliéster no compósito CR com aumento de 300x e 2000x.

Em relação aos materiais submetidos aos diferentes tempos de degradação UV-B (FIG. 4.25 e FIG. 4.26), nota-se que ocorreu uma fratura (trinca) transversal nas camadas sob tensão trativa (mas não caracterizando fratura total), seguidas pela delaminação (descolamento) entre as camadas de curauá e de aramida. Microscopicamente, observa-se que houve um efeito acentuado de pull-out das fibras, acompanhado de fraturas das mesmas.

No caso dos compósitos expostos a radiação gama (FIG.2.27 e FIG.2.28), observa-se que a fratura na face sob tração foi total e se propaga até a linha neutra (camada central) do compósito. Pode-se observar pela microscopia que o modo de falha das fibras (fibrilação e/ou rupturas com ângulo aparentes de 45°) caracteriza uma fratura frágil do material (FIG. 4.30). Em ambas as doses, observa-se que não houve um efeito pull-out das fibras como nas outras condições.

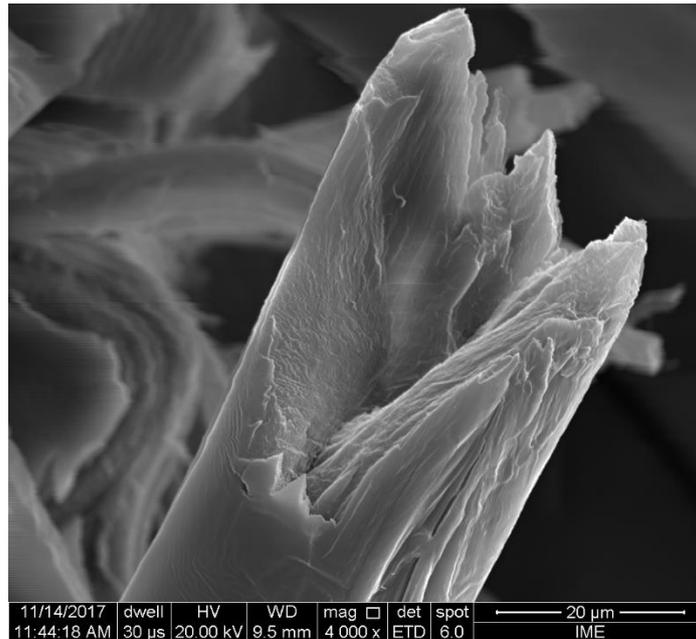


FIG. 4. 30 Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da fibra de curauá por flexão, após doses de 300 kGy em radiação gama (4000x).

Em contraste com a camada poliaramida/poliéster do compósito CR (FIG.4.29) que não houve fratura das fibras, na condição GAMA 300 observou-se regiões com fibras rompidas por tensão trativa (FIG.4.31). Essas falhas, demonstram que o compósito foi afetado pela alta taxa de radiação gama, acarretando uma fragilização e conseqüentemente, uma diminuição de sua resistência à flexão.

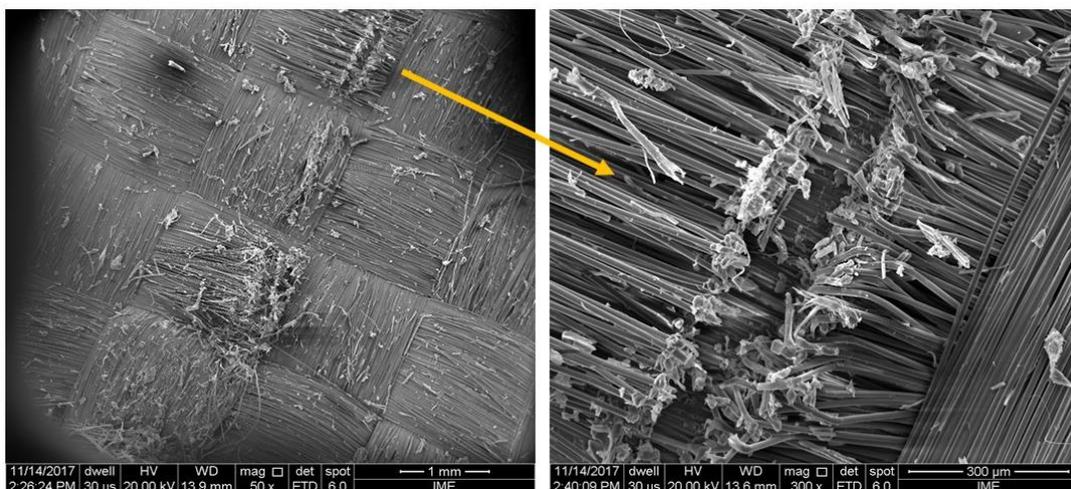


FIG. 4. 31 Microscopia eletrônica de varredura para a camada poliaramida/poliéster no compósito GAMA 300 com aumento de 50x e 300x.

4.3.2. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

O ensaio de impacto Charpy não é conclusivo, devido não ter ocorrido ruptura completa dos corpos de provas ensaiados. A TAB. 4.15 apresenta os resultados obtidos da energia dissipada no impacto para o compósito “como recebido” e para os irradiados com os diferentes tempos e doses de radiações UV-B e gama, respectivamente.

TAB. 4. 15 Resultados obtidos no ensaio de impacto Charpy dos compósitos híbridos reforçados com manta de curauá e tecido de poliaramida, antes e após radiações UV-B e gama.

CONDIÇÕES	ENERGIA DE IMPACTO (kJ/m ²)					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	MÉDIA
CR	53,72	64,18	44,23	50,93	43,73	51,36 ± 8,4
UV 150	82,60	71,39	79,33	72,35	85,05	78,14 ± 6,1
UV 300	90,00	89,14	83,45	94,45	78,02	87,01 ± 6,4
GAMA 150	126,62	120,53	130,13	124,07	153,65	131 ± 13,1
GAMA 300	121,18	121,28	112,66	128,11	115,82	119,8 ± 5,9

A FIG. 4.32 apresenta o gráfico de barras com os dados tabelados.

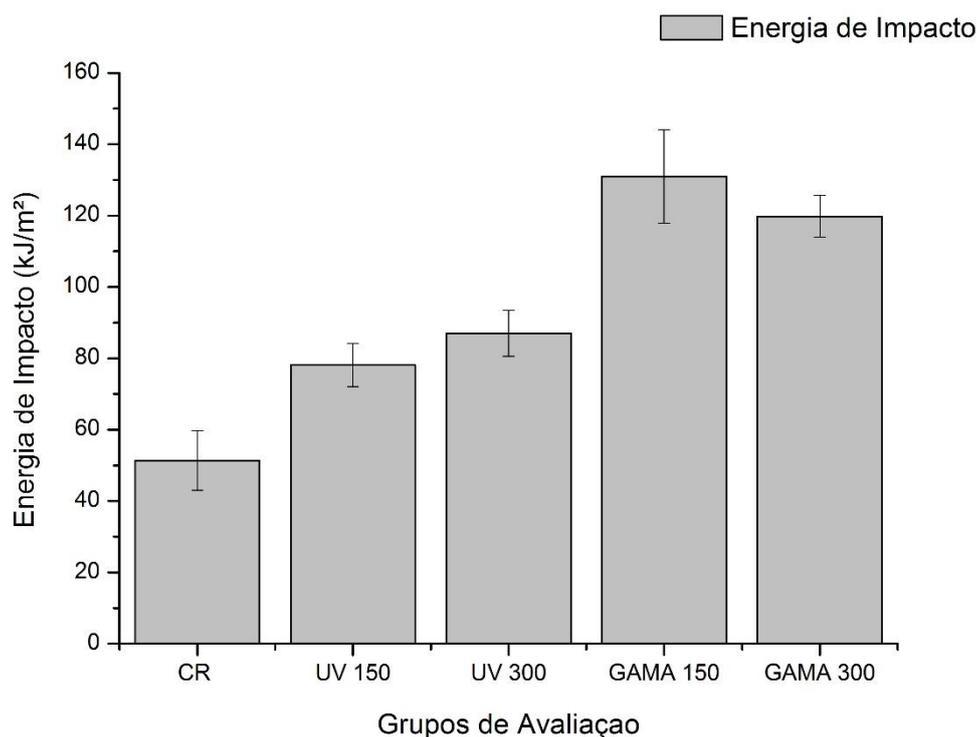


FIG. 4. 32 Resistência ao impacto Charpy para o compósito “como recebido” e para os irradiados por UV-B (150 e 300 hs) e gama (150 e 300 kGy).

Observou-se que da mesma maneira que a literatura, existiu uma tendência no aumento da resistência ao impacto à medida que os compósitos foram expostos aos diferentes tempos e doses de irradiação (ABDULLAH-AL-KAFI, et al, 2006; HUSSEIN, et al., 2012; SUPRETH, et al. 2015, AYMA, 2017). Dessa maneira, é realizada uma discussão acerca dos mecanismos que substancialmente, contribuíram para uma maior absorção de energia dos compósitos após as radiações.

Observa-se um aumento na resistência para os compósitos irradiados UV-B (~70%) quando comparados aos CR; assim como, para aqueles irradiados por gama (~130%). Os autores supracitados justificam que esse aumento é provavelmente atribuído ao fenômeno da reticulação, assim como, ao da cisão, quando esses decrescem após certa quantidade de radiação.

Segundo Cantwell e Morton (1991), isso é possível, ao passo que, se aumentar a força de ligação das fibras com a matriz, aumenta-se o cisalhamento interlaminar e, conseqüentemente, a dissipação de energia no material. Esses valores corroboram com o observado nas análises físico-químicas.

Esses valores também foram influenciados pelos tipos de entalhes feitos nos reforços (SIMONASSI, 2017), uma vez que, a capacidade relativa de absorção de energia depende do modo de falha do material e, principalmente do modo de carregamento empregado sobre ele (CANTWELL; MORTON, 1991).

Na FIG. 4.33 é mostrado que para todas as condições de estudo não houve fratura total das amostras quando submetidas ao ensaio de impacto, mas sim, uma falha não catastrófica por delaminação (CANTWELL; MORTON, 1991). Segundo Naglis e d’Almeida (1998) esse tipo de falha é atribuído a um mecanismo misto de cisalhamento ao longo da interface fibra/matriz e tensão normal atuando transversalmente às fibras de poliaramida.

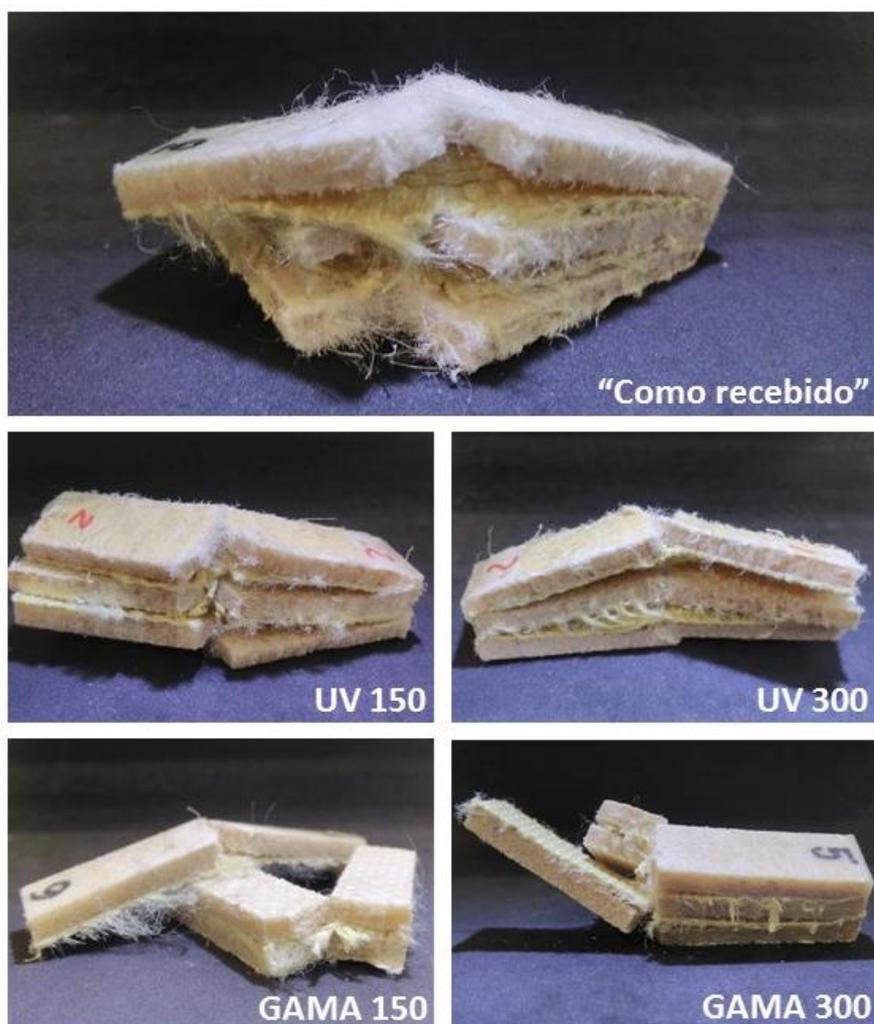


FIG. 4. 33 Corpos de prova após ensaio de impacto Charpy para o compósito “como recebido” e para os irradiados por UV-B (150 e 300 hs) e gama (150 e 300 kGy).

O mecanismo de falha de impacto em um material laminado, constitui-se de um processo muito complexo (SHYR et al., 2003). Dessa maneira, fez-se um estudo detalhado da região de fratura usando o microscópio eletrônico de varredura (FIG 4.34 – FIG. 4.36), no qual, pôde-se identificar mecanismos de falhas do compósito, que de modo geral incluíram: fissuramento da matriz (falha intralaminar), cisalhamento interfacial, pull-out e fratura das fibras.

Na FIG. 4.34 é mostrado a superfície de fratura para o compósito “como recebido”. Observa-se na FIG. 4.33-a) que ocorreu um efeito pull-out no grupo de fibras de curauá -b) e de poliaramida –c), em uma morfologia típica por tração (NAGLIS; d’ALMEIDA, 1998; SAWYER; GRUBB, 1994). Observa-se também que houve a ocorrência de falhas intralaminares, seguidas de cisalhamento entre as interfaces.

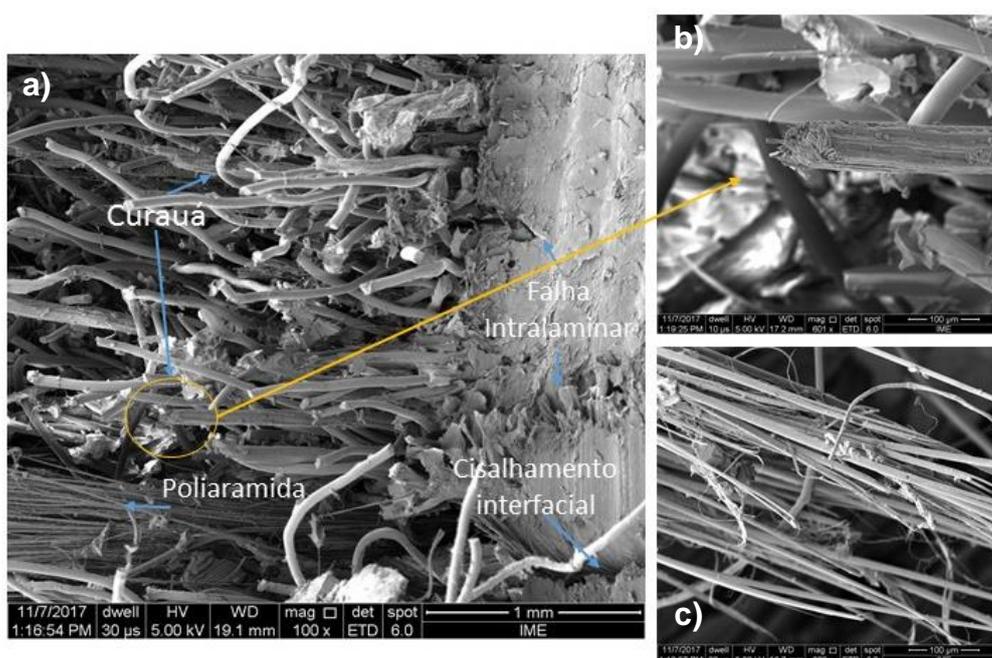


FIG. 4. 34 MEV na região de fratura dos reforços no compósito CR após ensaio de impacto Charpy.

Pode ser observado na FIG. 4.35 a região de fratura para o compósito na condição UV 300. Nota-se que o efeito pull-out nas fibras de curauá diminuiu após 300 horas de radiação. Esse efeito sugere que os tratamentos de radiação UV proporcionaram uma melhor adesão entre as fibras e matriz (ABDULLAH-AL-KAFI, et al., 2006). Essa adesão pode ser atribuída a uma melhor reticulação

da matriz e interação com as superfícies das fibras, conseqüentemente, ocorrerá uma maior rigidez da matriz, logo, a possibilidade de ocorrer falhas intralaminares seguidas de delaminação se torna maior. E como visto anteriormente, esses mecanismos contribuirão para a melhor dissipação de energia no compósito.

Verificou-se também que, as fibras de poliaramida fraturaram com maior quantidade microfibrilação, aumentando significativamente a capacidade de absorção de energia destes compósitos. Segundo Naglis e d'Almeida (1998) esse efeito na poliaramida contribui ao passo que, ao ocorrer delaminação, os vários filamentos resultantes do pull-out das fibras podem permanecer unindo as superfícies da trinca; esse mecanismo é conhecido como “bridging”.

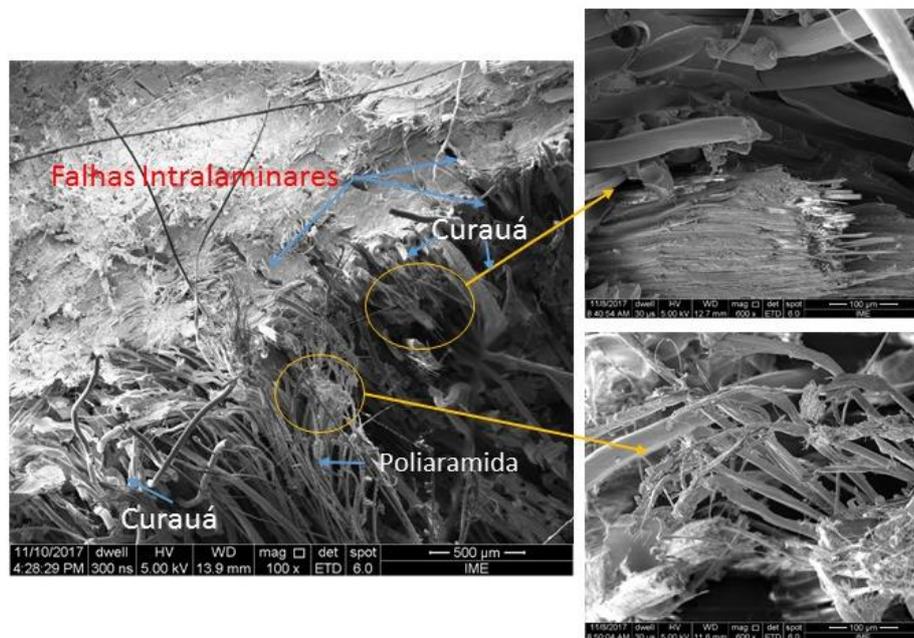


FIG. 4. 35 MEV na região de fratura dos reforços no compósito UV 300 após ensaio de impacto Charpy.

Na FIG 4.36 são apresentadas as imagens fratógráficas obtidas por MEV para os compósitos irradiados por gama (150 kGy).

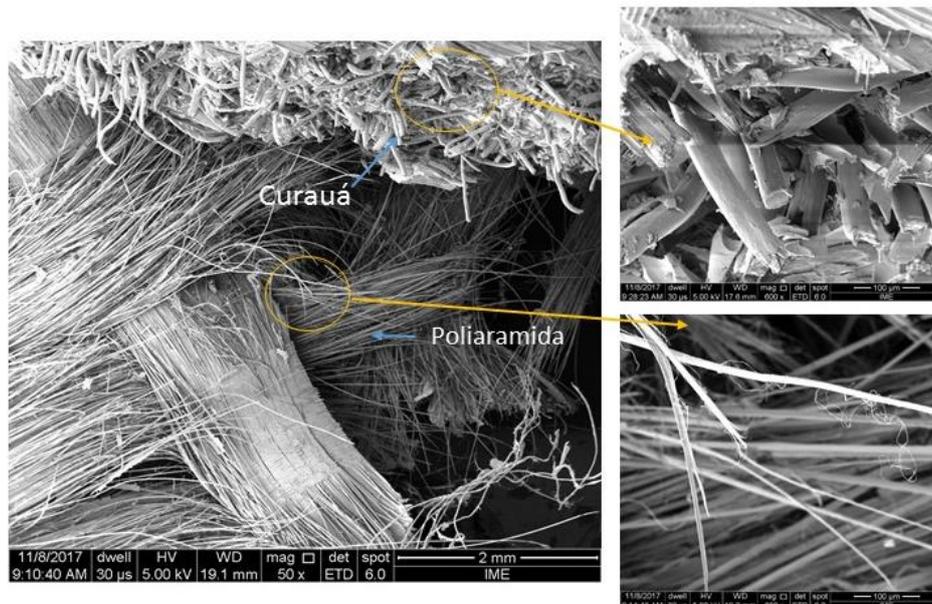


FIG. 4. 36 MEV na região de fratura dos reforços no compósito GAMA 150 após ensaio de impacto Charpy.

Conforme apontado pela literatura (SUPRETH, et al. 2015; AYMA, 2017), a radiação gama também propicia uma melhor adesão entre as fibras naturais e a matriz até uma certa quantidade de dose. Na FIG.4.36 pode ser observado que na superfície do compósito (curauá/poliéster) irradiado com dose de 150 kGy, o efeito pull-out das fibras quase não ocorreu. Por outro lado, verifica-se que a superfície morfológica de fratura das fibras caracteriza uma fratura frágil do material. Esse comportamento é atribuído a um aumento da rigidez do material, que submetido ao impacto, favorece a falha por delaminação (FIG 4.33).

Ayma (2017) sugere que os radicais livres são estabilizados por uma reação combinada e, como resultado, ocorre uma reticulação no material. Segundo o autor, o compósito reforçado com fibras naturais e tratado com radiação gama apresenta uma menor absorção de umidade na superfície das fibras, favorecendo a adesão entre fibra/matriz.

Pode-se observar que o compósito apresentou superfícies totalmente delaminadas, predominantemente devido à componente de tensão normal atuando transversalmente ao tecido. Nesse caso, ao analisar as fibras de poliaramida rompidas, nota-se que essas apresentaram maior microfibrilamento comparadas às outras condições estudadas. Na FIG. 4.37 pode-se observar melhor o mecanismo de fratura da poliaramida após radiação gama.

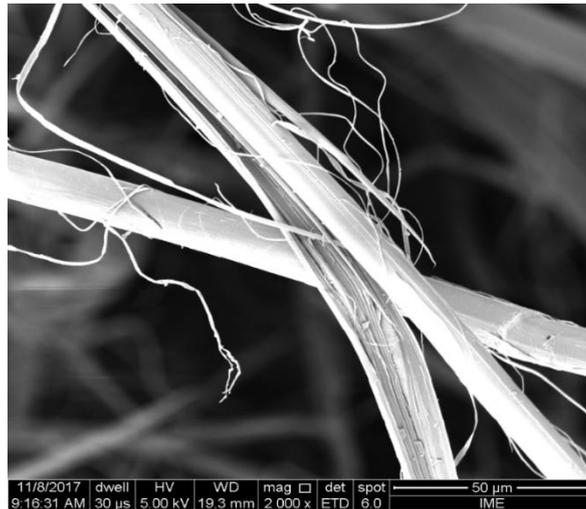


FIG. 4. 37 “*Peeling*” – estrutura microfibrilar no núcleo da fibra de poliaramida após ser irradiada com dose de 150 kGy e submetida ao ensaio de impacto Charpy.

Conforme Naglis e d’Almeida (1998), e Sawyer e Grubb (1994), esse mecanismo (FIG. 4.37) é conhecido como “*peeling*”, e ocorre devido a existência de um gradiente de propriedades (aumento da orientação cristalina) ao longo do diâmetro das fibras de poliaramida, que é inerente ao processo de fabricação da mesma. Esse mecanismo contribui significativamente para aumentar a dissipação de energia no compósito.

4.4 AVALIAÇÃO BALÍSTICA

A avaliação do comportamento balístico do compósito, antes e após a exposição às radiações estudadas, foi realizado utilizando-se a energia absorvida pelo material durante o ensaio. A energia absorvida (E_{abs}) foi calculada através da velocidade residual (V_r) do projétil após perfurar o compósito e da velocidade de impacto (V_i) no compósito obtido com o auxílio de um radar Doppler. As energias de impacto (E_s) e residual (E_r) foram calculadas por meio da EQ. 2.2 e os valores de energia absorvida (E_{abs}) foram calculados por meio da EQ. 2.3.

Como a velocidade de impacto do projétil no compósito não foi captada pelo radar Doppler, assumiu-se esta velocidade ser a mesma na saída do provete (YAHAYA, et al. 2014). Em todas as condições estudadas, as amostras

foram perfuradas (penetração completa) pelo projétil. Os valores médios de densidade areal (ρ_A) dos compósitos em cada condição, e das velocidades V_i e V_r , bem como, da E_{abs} são apresentados na TAB. 4.16.

TAB. 4. 16 Valores médios dos resultados obtidos no ensaio balístico dos compósitos híbridos reforçados com manta de curauá e tecido de poliaramida, antes e após as radiações UV-B e gama.

Condições	V_i (m/s)	V_r (m/s)	ρ_A (Kg/m ²)	Energia Absorvida (J)
CR	$337,98 \pm 6,7$	$280,99 \pm 11,7$	$13,36 \pm 0,18$	$140,01 \pm 18,16$
UV 150	$340,61 \pm 2,1$	$299,72 \pm 5,5$	$13,04 \pm 0,02$	$105,93 \pm 13,49$
UV 300	$338,39 \pm 2,1$	$290,42 \pm 6,3$	$12,58 \pm 0,20$	$120,51 \pm 09,91$
GAMA 150	$339,82 \pm 3,1$	$289,62 \pm 2,4$	$13,18 \pm 0,28$	$121,21 \pm 09,87$
GAMA 300	$340,37 \pm 1,7$	$296,71 \pm 6,8$	$13,72 \pm 1,57$	$111,10 \pm 14,48$

Observa-se que os materiais degradados absorveram menos energia do que o material “como recebido”, indicando que tanto a radiação ultravioleta como a radiação gama produziram modificações no comportamento balístico do compósito.

A FIG.4.38 apresenta tanto a energia absorvida como a energia absorvida específica (energia absorvida/densidade areal) de cada grupo de avaliação estudado.

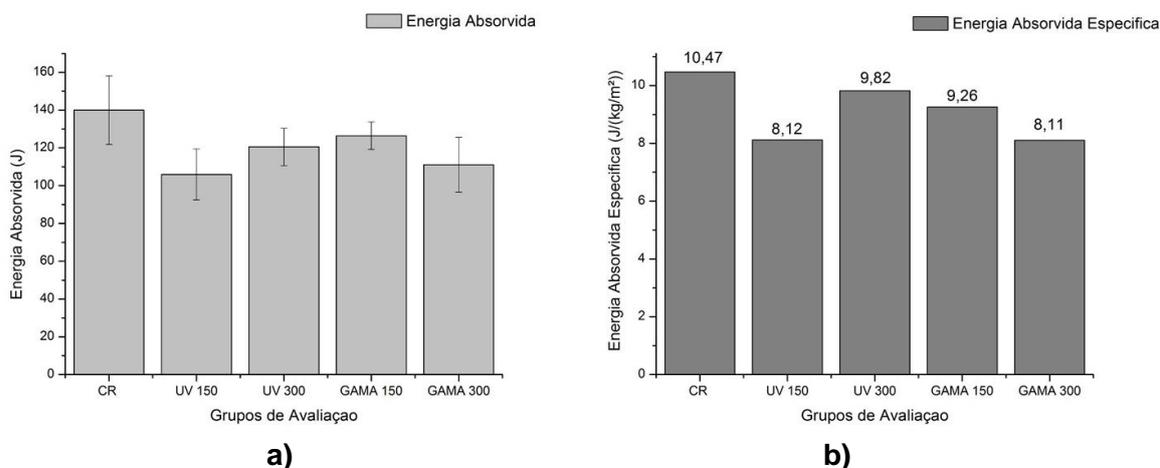


FIG. 4. 38 Gráficos de barras correspondentes às energias absorvidas pelos compósitos CR e irradiados após ensaio balístico. a) energia absorvida (TAB. 4.16); b) energia absorvida específica do compósito.

Para verificar se houve diferença significativa entre os valores obtidos da E_{abs} específica dos compósitos irradiados em relação ao material “como recebido”, fez-se o uso da análise de variância (ANOVA) e do teste de Tukey (APÊNDICE 6).

A análise de variância mostrou que há uma diferença significativa entre as médias dos grupos avaliados, com nível de significância de 5%. Aplicou-se o teste de Tukey para comparar as médias entre os grupos de avaliação com nível de significância de 95%. Os resultados mostraram que houve uma diminuição média significativa para a E_{abs} dos grupos de avaliação UV 150 (8,12 J/(kg/m²)) e GAMA 300 (8,11J/(kg/m²)), quando comparados ao material CR (10,47 J/(kg/m²)).

Pressupõe-se que a diminuição do desempenho balístico do compósito após a exposição às radiações estudadas, está diretamente relacionada com a diminuição do peso molecular dos reforços e com o aumento da quantidade de ligações cruzadas da matriz polimérica (como mostrado pelas análises FTIR, TGA, e de grau de inchamento para a resina), aumentando a rigidez do material e conseqüentemente, a possibilidade de ocorrer delaminação no compósito.

Observa-se que o compósito irradiado com 300 h de radiação ultravioleta, apresentou um desempenho balístico melhor do que o grupo irradiado com 150 h de exposição. Isso sugere que, as possíveis ligações intermoleculares (ligações de hidrogênio entre as superfícies fibra natural/matriz) geradas após a radiação (observadas no ensaio de TGA), promovem uma maior rigidez na superfície do material, propiciando a ocorrência de falhas intralaminares que se propagam pelo corpo do compósito e, conseqüentemente, a ocorrência de delaminação. Nesse caso, a reticulação da resina termofixa combinada com a fragilidade das fibras, deve estar melhorando a resistência balística do compósito (CROUCH, et al., 2017).

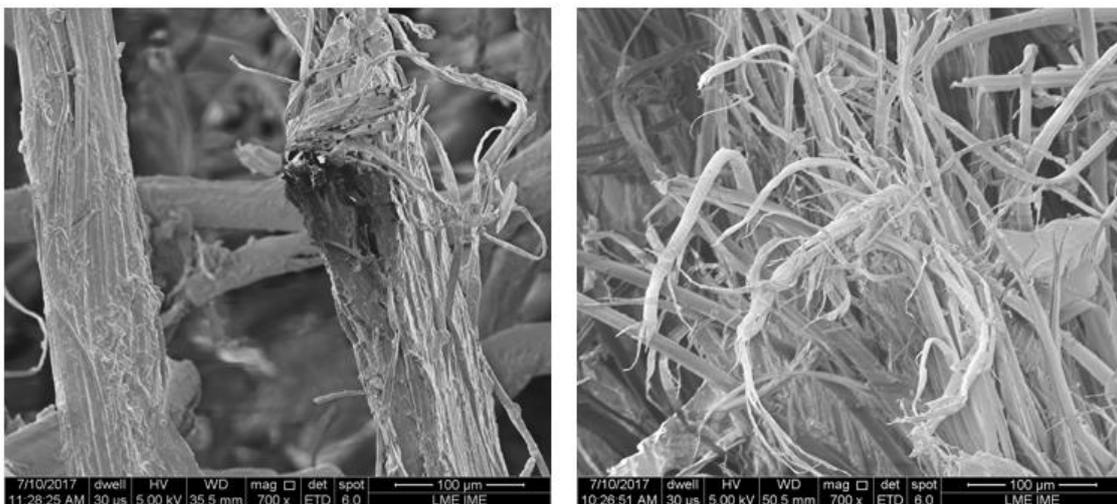
As análises macro- e microscópicas, possibilitaram identificar os mecanismos de falha do compósito laminado.

Observa-se na FIG.4.39 que o compósito “como recebido” absorve a energia de impacto através do abaulamento e ruptura das fibras, porém, sem apresentar aparente delaminação das camadas.



FIG. 4. 39 Fotografia do compósito “como recebido” após ensaio balístico.

O mecanismo de falha do compósito “como recebido” segue o modelo proposto para o mecanismo de falha de compósitos laminados em impactos com penetração total (FIG.2.29). Nota-se que a penetração completa produziu a ruptura das fibras (curauá e poliaramida), seguido pela deformação plástica das mesmas. A FIG. 4.40 apresenta, por microscopia eletrônica de varredura, a superfície de fratura dos reforços, mostrando as fibras rompidas com leve estiramentos em suas pontas (microfibrilas), confirmando o fato de que a deformação plástica das fibras e a tensão de ruptura das mesmas, controlam esse tipo de falha no material.



a)

b)

FIG. 4. 40 Microscopia eletrônica de varredura na região de fratura dos reforços no compósito CR após ensaio balístico. a) curauá; b) poliaramida.

A formação do cone na face distal pode ser explicada pela propagação de uma onda de tensão longitudinal que percorre o eixo das fibras na velocidade do som no material, estirando os fios enquanto uma deflexão transversal ocorre, acarretando o desenvolvimento de tensão de tração na fibra que se propagam radialmente à uma distância do ponto de contato. No estágio final do impacto, o grau de deflexão da fibra aumenta e o tecido, que não se encontrará mais horizontalmente, apresentará um componente de tração na direção de impacto que desacelera o projétil. Nesse caso, todo o material atrás da frente da onda é igualmente tensionado, absorvendo assim, a energia do impacto. No entanto, a interação das ondas de tensão longitudinal e transversal resulta no aumento da taxa de deformação local, “cônica” em sua superfície (SHAHKARAMI, et al., 2006; BITTENCOURT, et al., 2011; CROUCH et al., 2017).

A FIG.4.41 apresenta os impactos balísticos nos corpos de prova expostos às radiações ultravioleta e gama. Pode-se observar que os compósitos irradiados por UV, além de absorver a energia de impacto por ruptura das fibras, também absorve por meio do abaulamento das fibras, ao contrário dos corpos de provas irradiados por gama, que não apresentam uma região cônica na face distal.

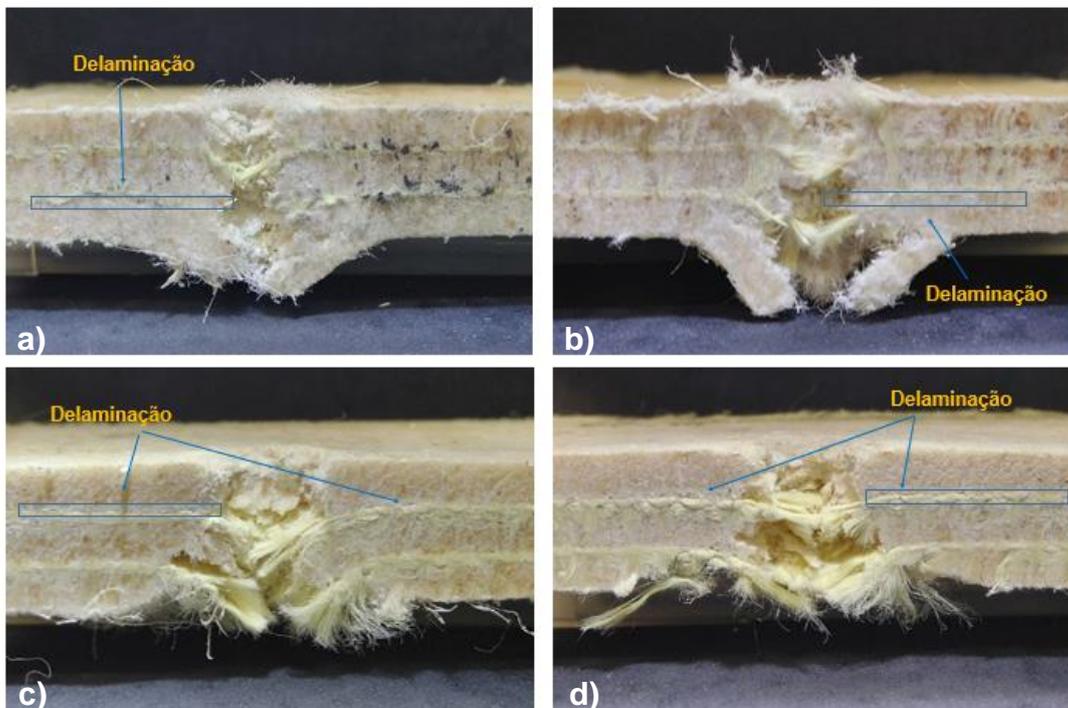


FIG. 4. 41 Fotografias dos corpos de provas irradiados por ultravioleta e gama, após ensaio balístico. a) UV 150 h; b) UV 300 h; c) GAMA 150 kGy; d) GAMA 300 kGy.

Observa-se que todos os compósitos irradiados apresentaram delaminação após o impacto balístico, diferentemente do material não irradiado que não apresentou delaminação. A delaminação produz uma maior absorção de energia durante o comportamento dinâmico do material (BOGETTI, et al., 2017). Esta delaminação está possivelmente relacionada a maior quantidade de ligações cruzadas das cadeias poliméricas após exposição às radiações ionizantes, como observado nos ensaios de FTIR e grau de inchamento, relatado anteriormente, o que produz uma resina mais rígida e menos tenaz. Esta rigidez, que pode ser traduzida em menor deformação plástica com relação às fibras, aumenta a probabilidade de ocorrência de delaminação no compósito (ABRATE, 2016; ROMARIZ, 2008), que tem como resultado um consumo da energia do impacto, não sendo, portanto, considerado prejudicial ao comportamento balístico do compósito.

Entretanto, a degradação ultravioleta e gama, como mostrado nos ensaios de FTIR anteriores, produziu diminuição do peso molecular dos materiais de reforço (curauá e poliaramida), fragilizando-os (como mostrado pelas micrografias na FIG. 4.42) e desta forma reduzindo a tensão de ruptura dos mesmos, o que resulta em diminuição da resistência balística do compósito.

Pode-se observar na FIG. 4.42 que as fibras de curauá - a) e b) se fundem com o atrito do projétil, em relação às não irradiadas - a), com regiões possivelmente degradadas por pirólise. Já, as fibras de poliaramida irradiadas - c) e d), apresentam em relação às não irradiadas (FIG. 4.40- b)), uma maior quantidade de fibrilação que aumenta com a dose de radiação, e conseqüentemente, reduz sua plasticidade (BITTENCOURT, 2011).

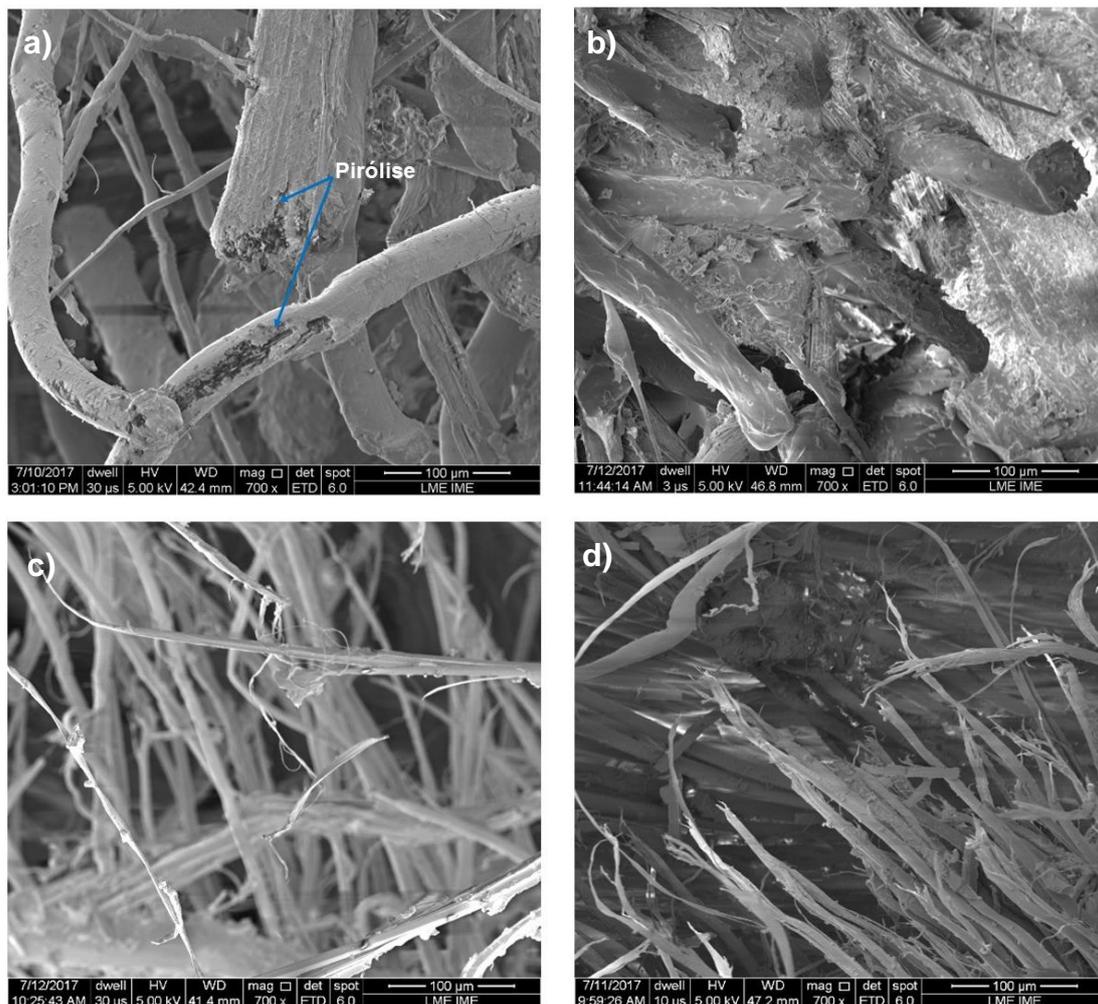


FIG. 4. 42 Microscopia eletrônica de varredura na região de fratura dos reforços no compósito após ensaio balístico. a) curauá UV 150; b) curauá GAMA 150; c) aramida GAMA 300 e d) aramida UV 300.

Este estudo demonstra a ocorrência da delaminação do compósito, que é favorável para a absorção de energia, e conseqüentemente, para o aumento da resistência balística. Todavia, o processo dinâmico foi governado pela fragilização dos reforços (principalmente das fibras de curauá) por meio da diminuição do seu peso molecular, o qual, corrobora com os autores Ayma (2017) e Supreeth, et al. (2015). Esse sinergismo, produziu o decréscimo da energia absorvida do impacto, e a diminuição da resistência balística do compósito no resultado final.

5. CONCLUSÕES

As análises dos resultados experimentais obtidos nessa dissertação, associada às informações presentes na literatura, permitiram inferir algumas conclusões:

- A exposição às radiações UV-B e gama, nos tempos e doses dotados neste estudo, demonstram uma tendência no comportamento da matriz (poliéster) e do tecido de poliaramida. Os resultados mostraram que os tempos empregados de radiação ultravioleta tendem a aumentar a quantidade de ligações cruzadas na cadeia macromolecular, seja por recombinação da formação de radicais livres ou pela cura de monômeros não reticulados pré-existentes no material. A radiação gama, promove maior cisões na cadeia polimérica à medida em que se aumenta as doses de radiação. Já para a poliaramida, os tempos e doses de radiações ultravioleta e gama não acarretam modificações estruturais significativas no reforço. Os resultados sugerem que as radiações produzem na fibra de poliaramida aromática, uma redução no peso molecular que está associada à cisão da cadeia principal e da degradação oxidativa, ocorrendo predominantemente, nas moléculas da superfície da fibra.
- As radiações UV-B e gama produziram nas fibras de curauá cisões na sua cadeia macromolecular, diminuindo o peso molecular das fibras e acarretando degradação de seus componentes cristalinos.
- Os resultados físico-químicos, mecânicos e balístico do compósito após irradiações, em função da hibridização, foram influenciados pelo teor e disposição das fibras de curauá nas camadas externas do compósito. As análises feitas na superfície do compósito demonstram que dependendo dos tempos e doses de exposição às radiações ultravioleta e gama, uma reticulação entre as superfícies das fibras naturais com a matriz pode ocorrer, provocando uma maior adesão entre fibra/matriz por meio da formação de ligações de hidrogênio, ou, uma menor, caso não ocorra essas ligações intermoleculares entre os materiais. Esses efeitos afetaram diretamente o desempenho mecânico e balístico do compósito estudado. Já para a camada poliaramida/poliéster mostraram que por

estar disposta nas camadas interiores do compósito, o reforço não sofreu mudanças significativas em sua estrutura molecular. Todavia, para a dose maior de radiação gama, notou-se uma tendência na diminuição do peso molecular do material, influenciando o comportamento em flexão, impacto e balístico do compósito final.

- A resistência à flexão em 3 pontos dos compósitos híbridos e laminados decrescem quando expostos aos agentes de envelhecimento ambientais estudados. Todavia, um ligeiro “aumento” da resistência após degradação UV 300, pode ser atribuído a uma possível reticulação “*intercross-linking*” entre as moléculas vizinhas (da resina) à celulose, resultando numa maior resistência da fibra natural. A falha em todas as condições de estudo foi atribuída principalmente a delaminação entre as camadas externas e internas. As análises macroscópicas e microscópicas mostraram que as fraturas nos compósitos se iniciam na face onde ocorre a tração nas fibras, e se propagam em sentido ao ponto de inércia (linha neutra) dos corpos de provas. Em todos os casos, não foram observados danos nas camadas submetidas a compressão.
- Os resultados para o ensaio de impacto Charpy, não foram considerados válidos perante a norma ASTM D 256, visto que não houve fratura total dos corpos de provas. Porém, os resultados demonstraram um aumento da resistência ao impacto dos compósitos após todas as condições de radiação. O aumento da capacidade relativa de absorção de energia foi atribuído a reticulação entre fibra/matriz após as radiações estudadas, bem como, ao entalhe transversal no corpo de prova. As fotografias e micrografias dos compósitos mostraram que os mecanismos de falhas dos compósitos, antes e após radiações UV-B e gama, foram: fissuramento da matriz (falha intralaminar), cisalhamento interfacial, pull-out e fratura das fibras.
- No ensaio balístico, todas as amostras foram totalmente perfuradas, e a resistência balística dos compósitos diminuiu após exposição aos tempos e doses de radiações estudadas. Os resultados mostraram que o mecanismo de falha macroscópico de perfuração do compósito estudado segue o mecanismo proposto, onde a quebra das fibras, tanto do tecido de poliaramida como da manta de curauá, ocorre de maneira análoga,

produzindo “tufos” de fibras na face frontal e distal dos compósitos, exceto àqueles irradiados por gama. De acordo com as análises estatísticas empregadas no estudo, somente o tempo de 150 h e a dose de 300 kGy geraram uma diminuição significativa na resistência balística do compósito. Essa diminuição está atrelada à diminuição do peso molecular dos reforços e com o aumento da quantidade de ligações cruzadas da matriz polimérica, aumentando a rigidez do material e conseqüentemente, a possibilidade de ocorrer delaminação no compósito. Entretanto, a redução do peso molecular da fibra de curauá prevalece sobre o processo de delaminação para os tempos e doses de radiação UV e gama estudados.

De modo geral, conclui-se que a quantidade de resina utilizada na composição do compósito, não foi suficiente para formar uma camada protetora na superfície do material contra os processos degradativos estudados. Sendo assim, é preciso que uma camada isolante seja empregada na superfície do compósito, para minimizar os efeitos que as radiações ultravioleta e gama promoveram no compósito.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas conclusões do trabalho, são feitas as seguintes sugestões:

- Estudar o comportamento balístico desse compósito modificado em um sistema de blindagem multicamada com munição calibre 7,62 x 51 mm.
- Estudar o comportamento balístico da blindagem híbrida e laminada com os reforços utilizados, mas, com o tecido de poliaramida disposto nas camadas externas do compósito.
- Estudar a adesão fibra/matriz de diferentes fibras lignocelulósicas com a matriz poliéster por meio do ensaio de pull-out.
- Estudar a adesão através do ensaio de pull-out desses materiais irradiados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH-AL-KAFI; ABEDIN, M. Z.; BEG, M. D. H.; PICKERING, K. L. Study on the mechanical properties of Jute/Glass fiber-reinforced unsaturated polyester hybrid composites: effects of surface modification by ultraviolet radiation. *Journal of Reinforced and composites*. Vol. 25, n.6: p. 575-588. 2006.
- ABRATE S. Damage in laminates from low-velocity impacts. In: Silberschmidt VV. *Dynamic Deformation, Damage and Fracture in Composites Materials and Structures*. Copyright: Woodhead Publishing, 2016; p. 35-69.
- ALABBAS, R., KHALIL, W., ALHARIRY, S. Synthesis and Characterization of unsaturated polyester resin and studying their thermo properties. *Chemistry and Materials Research*. 2017; 9(10): p. 15-20.
- ALVES, A. L. S.; NASCIMENTO, L. F. C.; SUAREZ, J. C. M. Comportamento balístico de compósito de polietileno de altíssimo peso molecular: efeito da radiação gama. *Polímeros [online]*. 2004, vol.14, n.2, pp. 105-111. ISSN 1678-5169.
- ANDRADY, A .L.; HAMID, S. H. HU, X.; TORIKAI, A. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 46: 96-103. 1998.
- ANGRIZANI, C. C. Compósitos Laminados híbridos de curauá/vidro: Análise mecânica experimental e teórica. 2011. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Escola de Engenharia. Porto Alegre. 2011.
- ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. *Engineering Materials 2: An introduction to microstructures and processing*. 4 ed. Elsevier, Cambridge, 2013.
- ASTM D 256-10. *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2010.
- ASTM D 2765-16, *Standard Test Method for Determination Gel Content and Swell Ratio of crosslinked Ethylene Plastics*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2016.
- ASTM D 3418-15. *Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2015.

- ASTM D 3776 - 09. Mass per Unit Area (Weight) of Fabric. Standard Test Method for, Philadelphia, PA, 2009.
- ASTM D 3878 – 95. Standard Terminology of high - modulus reinforcing fibers and their composites. 1995.
- ASTM D 790 - 90: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Philadelphia. 1990.
- ASTM G 154-16, Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2016. <https://doi.org/10.1520/g0154-16>.
- AYMA, Y. Effect of gamma radiation on the properties of jute reinforced polyester matrix composites. *Journal of Textile Science & Engineering*. (2017) 6: 294. doi: 10.4172/2165-8064.1000294.
- BATISTA, A. C. M. C.; OLIVEIRA, J. F. S.; AQUINO, E. M. F. Structural Degradation and Mechanical Fracture of Hybrid Fabric Reinforced Composites. *Polymer Engineering and Science*. p. 657-688. 2016. Doi: 10.1002/pen.
- BASKARAN, K. Unsaturated polyester/inorganic mineral nanocomposites – preparation and properties. Thesis (Doctor of Philosophy) – Faculty of Technology Anna University, Chennai, 2011.
- BHATNAGAR, A. Lightweight ballistic composites - Militar and low-enforcement applications. Boca Raton: editora CRC, 2006.
- BITTENCOURT, G. A. Efeito da radiação gama em blindagens balísticas compósitas de poliaramida. 2011. 175f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*. 24: 1999. p. 221-274.
- _____; SPERBER, V. E.; FARUK, O. Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers. *Rapra Review Reports*. Vol.13, n. 8: 2002. 158 p.
- BOGETTI, T. A.; WALTER, M.; STANISZEWSKI, J.; CLINE J. Interlaminar shear characterization of ultra-high molecular weight polyethylene composite laminate. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017; 98: 105-115.
- BOISOI, C.; BERWIG, K.H.; SCIENZA, L.C.; ZATTERA, A.J. The photodegradation and Biodegradation of rEPS/Curaua Fiber composites. *Polymer Composites*. 2013; p.967 - 977.

- BOLZAN, L. T.; MONTEIRO, S. N. Avaliação do comportamento balístico de um sistema de blindagem multicamada com compósitos de poliéster reforçado com fibra e tecido de sisal. 2016, 107f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.
- BRAGA, F. O.; MONTEIRO, S. N. Comportamento balístico de uma blindagem multicamada utilizando compósito poliéster-curauá como camada intermediária. 2015, 132f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.
- CÂNDIDO, G. M.; REZENDE, M. C.; DONADON, M. V.; ALMEIDA, S. F. M. Fratografia de Compósitos Estrutural Aeronáutico submetido à caracterização de Tenacidade à fratura interlaminar em Modo I. Polímeros. Vol. 22, n, 1, p. 41-53. 2012.
- CANEVAROLO JR. S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- CANTWELL, W. J.; MORTON, J. The impact resistance of composite materials – a review. Composites. Vol. 22, n.5: p. 347-362. 1991.
- CAROTHERS, W. H. Synthetic fiber. US. Pat. 2.130,948. April 9, 1937.
- CASTRO, A. J.; PIRES, A. T. N. Resina poliéster: Caracterização e estudo das condições de cura e propriedades mecânicas. 2003, 30f. Relatório de Estágio (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- CHAPIRO, A. Chemical modifications in irradiated polymers. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B32: p. 111-114. 1988.
- CHAWLA, K. K. Composite materials: Science and engineering. Springer. Verlag. 1987.
- _____. Composite materials: Science and engineering – 2 ed. Springer. Verlag. 1998.
- CROUCH I. G. The Science of Armour Materials. 1st. ed. Copyright: Woodhead Publishing: 2017. Chapter 4, Laminated materials and layered structures, p.167-201.
- DELAHAYE, N.; MARAIS, S. SAITER, J. M.; METAYER, M. Characterization of Unsaturated Polyester Resin Cured with Styrene. Journal of Applied Polymer Science. Vol.67; p. 695-708. 1998.
- DE PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros, São Paulo: Artliber Editora, 2009. 286 p.

- DHOLAKIYA, B. Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications. Polyester. SALEH, E.H. (Ed.), InTech. 2012; p.1-37. <http://dx.doi.org/10.5772/48479>.
- DOWNING, J. W. J.; NEWELL, J. A. Characterization of structural changes in thermally enhanced Kevlar-29 fiber. Journal of Applied Polymer Science, v. 91, p. 417-424, 2004.
- ELIAS, E.; COSTA, R.; MARQUES, F.; OLIVEIRA, G.; GUO, Q.; THOMAS, S.; SOUZA Jr., F.G. Oil-spill cleanup: The influence of acetylated curaua fibers on the oil-removal capability of magnetic composites. Journal of Applied Polymer Science. 2015; p. 41732(1-8). DOI:10.1002/APP.41732.
- ERENO, D. Fibras para toda obra. Pesquisa FAPESP 104. São Paulo, p. 70-74, out. 2004.
- FAN, M.; DAI D.; HUANG, B (2012). Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres, Fourier Transform - Materials Analysis, Dr Salih Salih (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/35482. Available from: <https://www.intechopen.com/books/fourier-transform-materials-analysis/fourier-transform-infrared-spectroscopy-for-natural-fibres>.
- FELIPE, R. C. T. S.; FELIPE, R. N. B.; MELO, A. C. Polymer composites reinforced with hybrid fiber fabrics. Materials Research. 20 (2): 555-567. 2017.
- FERREIRA, M. V. F.; NEES, A. C. C.; OLIVEIRA, C. G.; LOPES, F. P. D.; MARGEN, F. M.; VIEIRA, C. M. F. V.; MONTEIRO, S. N. Thermogravimetric characterization of polyester matrix composites reinforced with eucalyptus fibres. Journal of Materials Research and Technology. 6: 4: 396-400. 2017.
- FERRY, M.; NGONO-RAVACHE, Y.; AYMES-CHODUR, C.; et al. Ionizing radiation Effects in Polymers. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. (2016). doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.02095-6.
- GEHLEN, L. R. Efeito da utilização de fibras lignocelulósicas (açai e curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2014.
- GHENO, G.; GANZERLA, R.; BORTOLUZZI, M.; PAGANICA, R. Accelerated weathering degradation behaviour of polyester thermosetting poder coatings. Progress in Organic Coatings. 101: 90-99. 2016.
- GORNINSKI, J. P. Estudo da influência das resinas poliéster isoftálica e ortoftálica e do teor de cinza volante nas propriedades mecânicas e durabilidade do concreto polímero. 2002. 201 f. Tese (Doutorado em

Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

- GRENET, J.; MARAIS, S.; LEGRAS, M. T.; CHEVLIER, P. SAITER, J. M. DSC and TSDC study of unsaturated polyester resin: influence of the promoter content. *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*, vol.61: p. 719-730. 2000.
- GÜVEN, O.; MONTEIRO, S.N.; MOURA, E.A.B.; DRELICH, J.W. Re-Emerging Field of Lignocellulosic Fiber – Polymer Composites and Ionizing Radiation Technology in their Formulation. Taylor & Francis Group. 2016; 56 (4): p.702-736.
- HEARLE, J.W.S. High-performance Fibres. Boca Raton: Editora CRC Press, 2001.
- HERNANDES, N. K.; VITAL, H. C.; SABAA-SRUR, A. U. O. Irradiação de Alimentos: Vantagens e limitações. *Revista da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Vol.37, n .2; p. 154-159. 2003.
- HOAREAU, W.; TRINDADE, W. G.; SIEGMUND, B.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Sugar cane bagasse and curaua ligninis oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. *Polymer Degradation and Stability*. 2004; 86: p. 567-576.
- HUSSAIN, S.; YORUCU, C.; AHMED, I.; et al. Surface modification of aramid fibres by graphene oxide nano-sheets for multiscale polymer composites. *Surface & Coatings Technology*. 2014; 258: 458-466.
- HUSSEIN, M. A.; TAY, G. S.; ROZMAN, H. D. Real-time cure monitoring of unsaturated polyester resin from ultra-violet curing. *Journal of research updates in polymer science*. 1: 32-42. 2012.
- JIA, C.; CHEN, P.; LIU, W.; LI, B.; WANG, Q. Surface treatment of aramid fiber by air dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure. *Applied Surface Science*. 2011; 257: 4165-4170.
- _____; CHEN, P., Li, N., WANG, Q., LU, C., YU, Q. Effects of Twaron fiber surface treatment by air dielectric barrier discharge plasma on the interfacial adhesion in fiber reinforced composites. *Surface & Coatings Technology*. 2010; 204: 3668-3675.
- JURKIN, T., PUCIC, I. Post-irradiation crosslinking of partially cured unsaturated polyester resin. *Radiation Physics and Chemistry*. 2006; 75: p. 1060-2068.
- KABANOV, V. YA.; FELDMAN, V. I.; ERSHOV, B. G.; POLIKARPOV, A. I. KIRYUKHIN, D. P.; APEL, P. YU. Radiation Chemistry of Polymers. *High Energy Chemistry*. Vol.43, n.1, p. 1-18. 2009.

- KHAN, F.; AHMAD, S. R.; KRONFLI, E. γ -Radiation induced changes in the physical and chemical properties of lignocellulose. *Biomacromolecules*. 7: p. 2303-2309. 2006.
- KANITKAR, Y. M.; KULKARNI, A. P.; WANGIKAR, K. S. Investigation of Flexural properties of glass-kevlar hybrid composite. *European Journal of Engineering Research and Science*. Vol. 1, n.1, p. 25-29. 2016.
- KEINÄNEN, KARI.; WIGINGTON, GLENN. Unsaturated Polyester Resins. US. Pat. 6.268.464 B. Jul. 31, 2001. 9p.
- LAOUBI, K.; HAMADI, Z. BENYAHIA, A. A.; SERIER, A.; AZARI, Z. Thermal behavior of E-glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites. *Composites: Part B*: 56; 520-526. 2014.
- LEÃO, M. A.; TINÔ, S. R. L.; AQUINO, E. M. F. Accelerated environmental aging effects in structural integrity of licuri fiber reinforced plastics. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*. Vol. 34 (5): p. 351-363. 2015.
- LEVY-NETO F.; PARDINI, L. C. *Compósitos Estruturais, Ciência e Tecnologia – 1ª ed.*, Edgard Blücher, São Paulo, 2006.
- LIN, Y.; YU, B.; JIN, X.; SONG, L.; HU, Y. Study on thermal degradation and combustion behavior of flame retardant unsaturated polyester resin modified with a reactive phosphorus containing monomer. *Royal Society of Chemistry*. 2016; 6: p. 49633- 496442.
- LOPES, F.P.D. Estudos adicionais dos compósitos poliméricos reforçados por fibras de curauá. 2011. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos Goytacazes-RJ. 2011.
- LUCAS, E.F, SOARES, B.G, MONTEIRO, E. Livro: *Caracterização de polímeros*. Rio de Janeiro. Ed. e-papers, 2001.
- LUZ, S. M. Estudos das propriedades mecânicas, interface e morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana. 2008. 153 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo/ Escola de Engenharia de Lorena. Lorena, SP. 2008.
- LUZ, R. P.; MONTEIRO, S. N. Avaliação do comportamento balístico de blindagem multicamada com compósito de epóxi reforçado com fibra de juta. 2014. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- MA, S.; WEBSTER, D. C. Degradable thermosets based on labile bonds or linkages: a review. *Progress in polymer Science*. (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.07.008>.

- MALANOWSKI, P. Weathering of aromatic polyester coatings. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven; 2009: 1-145. DOI: 10.61100/IR639672.
- MAHMOULD, A.H.; TAY, G.S.; ROZMAN, H.D. A preliminary study on Ultraviolet Radiation-Cured Unsaturated Polyester Resin Based on Palm Oil. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2011; 50: p. 573 -580.
- MANFREDI, L. B.; RODRÍGUEZ, E. S.; WLADYKA-PRZYBYLAK, M.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. *Polymer Degradation and Stability*. 91; 255-261. 2006.
- MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: Edgar Blucher, 2 ed. 2000.
- _____; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros – 2 ed., ver. E ampl.* - Edgar Blücher, São Paulo, 2004.
- MANTIA, F. P.; MORREALE, M.; BOTTA, L.; MISTRETTA, M. C.; CERAULO, M.; SCAFFARO, R. Degradation of polymer blends: A brief review. *Polymer Degradation and Stability* (2017). doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.011.
- MARAIS, S.; METAYER, M. NGUYEN, T. Q. LABBE, M.; SAITER, J. M. Diffusion and permeation of water through unsaturated polyester resins – influence of resin curing. *European Polymer Journal*. 36: p. 453-462. 2000.
- MARINHO, J. R. D. *Macromoléculas e polímeros*. Editora Manole, Barueri – SP, 2005.
- MONTEIRO, S. N.; D'ALMEIDA, J. R. M. Ensaio de pullout em fibras lignocelulósicas – Uma metodologia de análise. *Revista Matéria*, v.11, n.3, p. 189-196, 2006.
- _____; LOPES, F. P. D.; BARBOSA, A. P.; BEVITORI, A. B.; SILVA, I. L. A.; COSTA, L. L. Natural Lignocellulosic Fibers as Engineering Materials – Na Overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Volume 42^a, 2011. 2963-2974 p.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. *Natural fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Taylor & Francis Group. 2005. 852 p.
- MORYE, S. S.; HINE, P. J.; DUCKETT, R. A.; CARR, D. J.; WARD, I. M. Modelling of the energy absorption by polymer composites upon ballistic impact. *Composites Science and Technology*, 2000; 60; 2631-2641.
- MOURITZ, A. P.; MATHYS, Z.; GIBSON, A. G. Heat release of polymer composites in fire. *Composites: Part A*: 37; p. 1040-1054. 2006.

- NAGLIS, M. M. M.; D'ALMEIDA, J. A. R. M. Avaliação dos modos de falha sob impacto de compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1998; p. 54-60.
- NAIK, N. K.; DOSHI, A. V. Ballistic impact behaviour of thick composites: Parametric studies. *Composite Structures*. 82: p. 447-464. 2008.
- NASCIMENTO, L. F. C. Caracterização do compósito epóxi-fibra de malva para emprego em blindagem balística multicamada. 2017. 179f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.
- NASCIMENTO, R. F. Influência do intemperismo no desempenho mecânico e balístico de tecido produzido com fibra de poliaramida. 2015. 141f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.
- NEUMEYER, J. P.; WADSWORTH, J. I.; KNOEPFLER, N. B.; MACK, C. H. Thermogravimetric analysis of polyester/cotton blends treated with Thpc-Urea-poly (vinil bromide). *Thermochimica Acta*: 16; p. 133-148. 1976.
- NIJ Standards-0101.06. Ballistic Resistance of Body Armor. U.S. Department of Justice/Office of Justice Programs - National Institute of Justice. 2008.
- ORLANDO, G. S. J.; MELO, R. P.; SALES, R. B. C.; AYRES, E.; PATRICIO, P. S. O. Processing and characterization of polyethylene/curauá composites: Pontencial for application as thermal insulated coating. *Journal of Building Engineering*. (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.job.2017.04.016>.
- PARK, W. H.; LENZ, R. W.; GOODWIN, S. Epoxidation of bacterial polyesters with unsaturated side chains: IV. Thermal degradation of initial and epoxidized polymers. *Polymer Degradation and Stability*. 63: p. 287-291. 1999.
- PASTORE, T. C. M. Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias Raman (FT-RAMAN), de refletância difusa no infravermelho (DRIFT) e no visível (CIE-L*a*b*). 2004. 131 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Brasília, 2004.
- PATEL, N. N.; PATEL, H. S. Interacting blends of Styrenated unsaturated poly (ester-amide)s with commercial unsaturated polyester resin (o-phthalic anhydride based). *Journal of Saudi Chemical Society*. 18; 728-734. 2014.
- PAUW, B. R. The nanostructure of high-performance fibres. Tese (Doutorado), Technical University of Denamak (DTU), Departamento de Engenharia Química e Bioquímica, Dinamarca, 2009.
- PEREIRA, F. F.; SUAREZ, J. C. M. Efeito da radiação gama no polietileno de altíssimo peso molecular (UHMWPE). Dissertação (Mestrado em

Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2002.

PERMATEC TRIANGEL DO BRASIL LTDA. Fazenda Curauá, Santarém-PA (2005). Disponível em: <<http://www.pematec.com.br>>. Acesso em 13 de setembro de 2017.

PINTO, C.; SILVA, L. G. A. Estudo do efeito da radiação ionizante sobre as propriedades da poliamida 6 com reforço de fibra de vidro. 2007. 70f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –USP, São Paulo, 2007.

RAVHAVENDRA SUPREETH, B. S.; VINOD, B.; SUDEV, L. J. Effect of gamma irradiation on mechanical properties of natural fibers reinforced hybrid composites. *International Journal of Science technology & Engineering*. Vol.2: 4; p. 15-23. 2015.

RODRIGUES L. P. S., SILVA R.V., AQUINO E. M. F. Effect of accelerated environmental aging on mechanical behavior of Curaua/glass hybrid composite. *Journal of Composite Materials*. 2012; 46(17): 2055-2064.

RODRÍGUEZ-UICAB, O., AVILÉS, F., GONZALEZ-CHI, P.I., CANCHÉ-ESCAMILLA, G., DUARTE-ARANDA, S., YAZDANI-PEDRAM, M., TORO, P., GAMBOA, F., MAZO, M.A., NISTAL, A., RUBIO, J. Deposition of carbon nanotubes onto aramid fibers using as-received and chemically modified fibers. *Applied Surface Science*. 2016; 385: 379-390.

ROMARIZ, A. L. Dano em placas laminadas devido ao impacto a baixa velocidades [M. Eng. Mec – dissertation]. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2008.

SANTOS, J. A. S. Métodos de Análise de Impactos Balísticos. 2016. 66 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia / Universidade do Porto. 2016.

SATYNARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – An overview. *Progress in Polymer Science* 34, 2009. 982-1021 p.

SAWYER, L. C.; GRUBB, D. T. *Polymer Microscopy*. Chapman & Hall. 2 ed. Cambridge. 1994; 303 p.

SCOTT, B. R. New Ballistic products and technologies. In: BHATNAGAR, A. *Lightweight ballistic composites - Militar and low-enforcement applications*. Boca Raton: editora CRC, p. 336 - 365, 2006.

SHAO, J.; WANG, J.; LONG, M.; LI, J.; MA, Y. 5000 h Multi-factor accelerated aging test of FRP made transmission tower: Characterization, Thermal

- Decomposition and Reaction kinetics study. *Polymers*. 9, 170. 2017. doi:10.3390/polym9050170.
- SHAHKARAMI A, CEPUS E, VAZIRI R, POURSARTIP A. Material responses to ballistic impact. In: Bhatnagar A. *Lightweight ballistic composites: Military and law-enforcement applications* 1st. ed. Boca Raton: CRC, 2006; p. 72-100.
- SHELDON, R. P. *Composite Polymeric Materials*. Applied Science Publishers LTD. New York – USA. 1982; 213 p.
- SHI, Y.; PINNA, C.; SOUTIS, C. Low-velocity impact of composite laminates: damage evolution. In: Silberschmidt VV. *Dynamic Deformation, Damage and Fracture in Composites Materials and Structures*. Copyright: Woodhead Publishing, 2016; p. 117-146.
- SHYR, T. W.; PAN, Y. H. Impact resistance and damage characteristics of composites laminates. *Composites Structures*. 62: p. 193-203. 2003.
- SILVA, H. S. P.; AMICO, S. C. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibra de vidro. 2010. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- SILVA, I. L. A. Propriedades e estrutura de compósitos poliméricos reforçados com fibras de juta. 2014. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes- RJ. 2014.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, Vol. 32; n. 32. 661-671, 2009.
- SIMONASSI, N.T.; CARREIRO, R.S.; LOYOLA, R.L.; MARGEM, F.M.; MONTEIRO, S.N. Weibull analysis of the density and elastic modulus of curauá fibers with different diameters. In: 67º Congresso Internacional da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2012, Rio de Janeiro, RJ. *Anais do 67º Congresso Internacional ABM*, Vol. 1. p. 2342-2351. 2012.
- _____. Estudo da resistência a tração e impacto Izod de compósitos de matriz poliéster reforçados com fibras naturais de curauá de alto desempenho. 2017. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.
- SONG, J. W. Fabrics and composites for the ballistic protection of personnel. In: BHATNAGAR, A. *Lightweight ballistic composites - Military and law-enforcement applications*. Boca Raton: editora CRC, p. 210 - 304, 2006.

- SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FRMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. Characterization of lignocellulosic curauá fibres. *Carbohydrate Polymers*. 77: p. 47-53. 2009.
- _____; DE PAOLI, M. A. Biocomposite of a multilayer film scrap and curauá fibers: preparation and environmental degradation. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2017; 30(2): p. 225- 240.
- STARK, N.M. Photodegradation and Photostabilization of weathered wood flour filled polyethylene composites. 2003. 223f. - Dissertation for the Degree of Ph.D. (School of Forestry Resources & Environmental Science) Michigan Technological University. 2003.
- STERN, P.; LIEBEIER, S. W.; ECKES, A. E. LODWICK, S. G.; ROHR, D. B.; BRUNSDALE, A. E. In the Matter of Certain Aramid Fiber. United States international Trade Commission. Washington- USA: 1986. 512 p.
- SUAREZ, J. C. M. Efeitos da Radiação em Polímeros. Cap. 2. [S.l.: s.n.]; [1999?].
- TEJIN ARAMID. *Ballistics material handbook*. 38-14-05 (2012). 11p.
- TOMCZAK, F. Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil. 2010. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2010.
- _____; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Composites: Part A*; 38: p. 2227-2236. 2007.
- VALENÇA, S. L.; GRIZA, S.; CUNHA, F. G. C. Estudo de envelhecimento e propriedades mecânicas de compósito epóxi reforçado com tecido plano de Kevlar e híbrido vidro/Kevlar. 2014, 93f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE, 2014.
- VASCO, M.C.; NETO, S.C.; NASCIMENTO, E.M.; AZEVEDO, E. Gamma radiation effect on sisal/polyurethane composites without coupling agents. *Polímeros*, 2017; 27(2): p.165-170.
- VIVAS, V.; SUAREZ, J. C. M.; WERBER, R. P. Influência da degradação ambiental no comportamento mecânico e balístico de compósitos produzidos com fibra de polietileno de ultra alto peso molecular. 2013, 216f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2013.
- ZHANG, Y.H., ZHANG, J., CHEN, J., HAO, X., WANG, S., FENG, X., GUO, Y. Effects of solar UV irradiation on the tensile properties and structure of PPTA fiber. *Polymer Degradation and Stability*. 2006; 91:2761- 2767.

- ZHAO, Q., JIA, Z., LI, X., YE, Z. Surface degradation of unsaturated polyester resin in Xe artificial weathering environment. *Materials and Design*. 2010; 31: p. 4457-4460.
- WAGNER, L. Introduction. In: BHATNAGAR, A. *Lightweight ballistic composites - Militar and low-enforcement applications*. Boca Raton: editora CRC, p. 01-25, 2006.
- WANG, L.; KANESALINGAM, S.; NAYAK, R.; PADHYE, R. Recent Trends in Ballistic Protection. *Textiles and Light Industrial Science and Technology - Vol. 3*, p. 37-47, 2014.
- WEBER, R. P.; SUAREZ, J. C. M. Comportamento mecânico e balístico de um compósito laminado de policarbonato. 2004. 145f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de engenharia*. São Paulo, Editora Artliber, 2005.
- WOO, S. C.; KIM, T. W. High-strain-rate impact in Kevlar-woven composites and fracture analysis using acoustic emission. *Composites: Part B* 60, p. 125-136, 2014.
- YAHAYA, R.; SAPUAN, S. M. JAWAID, M.; LEMAN, Z.; ZAINUDIN, E. S. Mechanical performance of woven kenaf-kevlar hybrid composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 0 (0): p. 1-13. 2014.
- YANG, H. H. *Kevlar Aramid Fiber*. John Wiley & Sons Ltda. Baffins Lane, Chichester West Sussex, England. 1993.
- YOUNG, R. A. Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications. In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. *Lignocellulosic - Plastics Composites*. São Paulo, USP & UNESP, p.1-21, 1997.

8. APÊNDICES

8.1. APÊNDICE 1: RESINA DE POLÍESTER

8.1.1. APÊNDICE 1.1: Resultados da análise de variância (ANOVA) para o grau de reticulação e teor de inchamento da resina poliéster.

Causas da variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado médio	F calculado	F (tabelado)	P-valor
Tratamentos	4	16,77211	4,1931	1,272	3,48	0,3436
Resíduo	10	32,97153	3,2972			
Total	14	49,74364				

Aceita-se a hipótese de que as médias são iguais, pois F (calculado) < F (tabelado).

8.1.2. APÊNDICE 1.2: ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

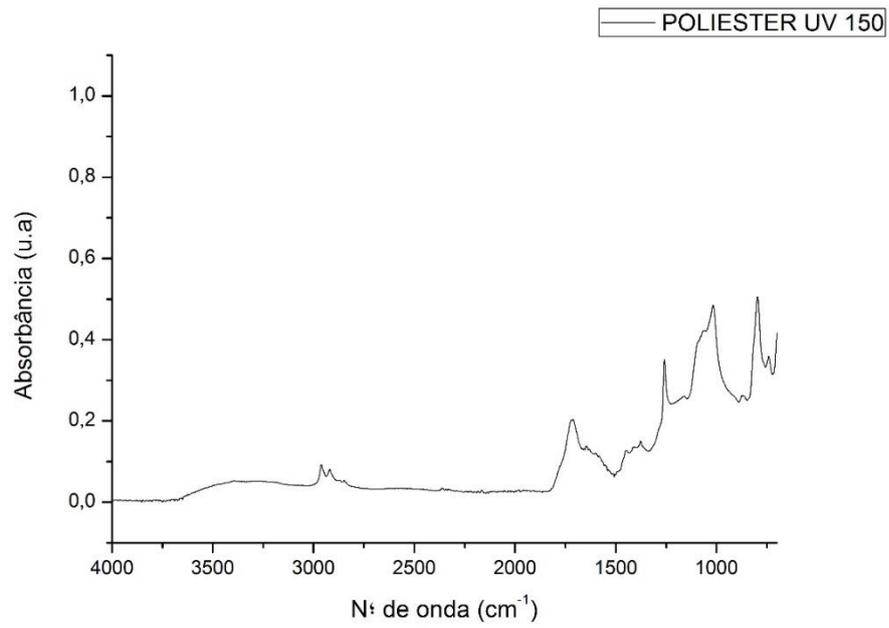


FIG. 8.1. Espectrograma em absorbância obtido no ensaio de FTIR do Poliéster ortoftálico “UV 150”.

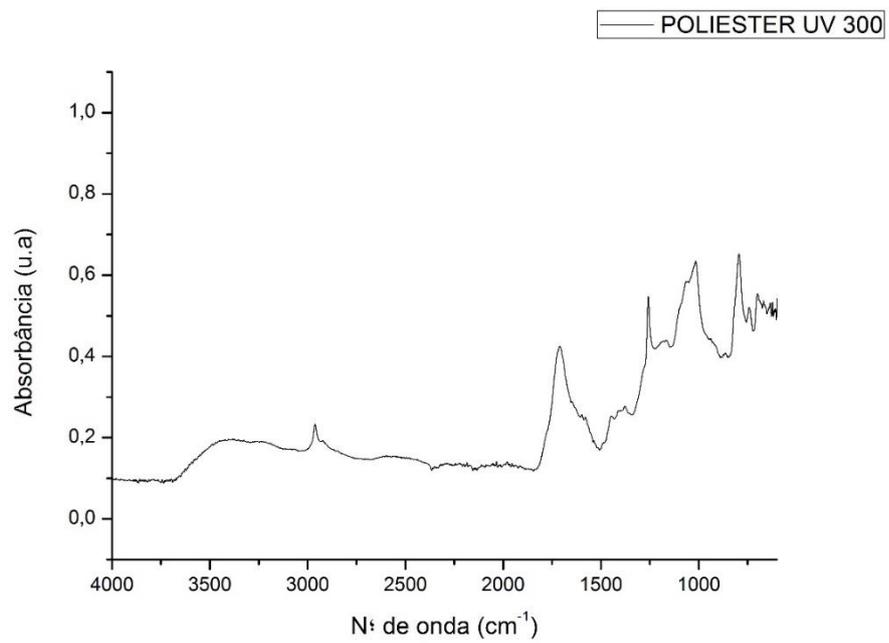


FIG. 8.2. Espectrograma em absorbância obtido no ensaio de FTIR do Poliéster ortoftálico “UV 300”.

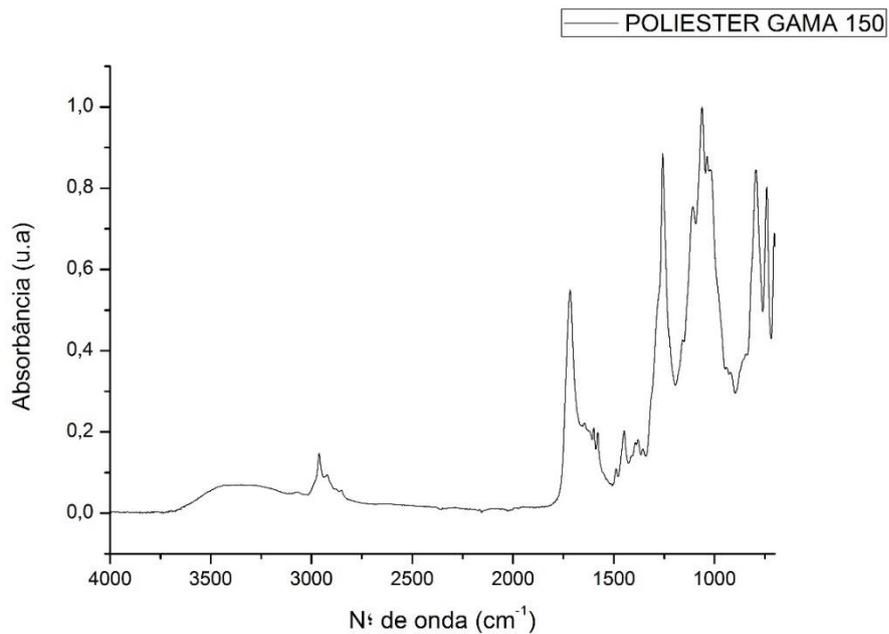


FIG. 8.3. Espectrograma em absorvância obtido no ensaio de FTIR do Poliéster ortoftálico “GAMA 150”.

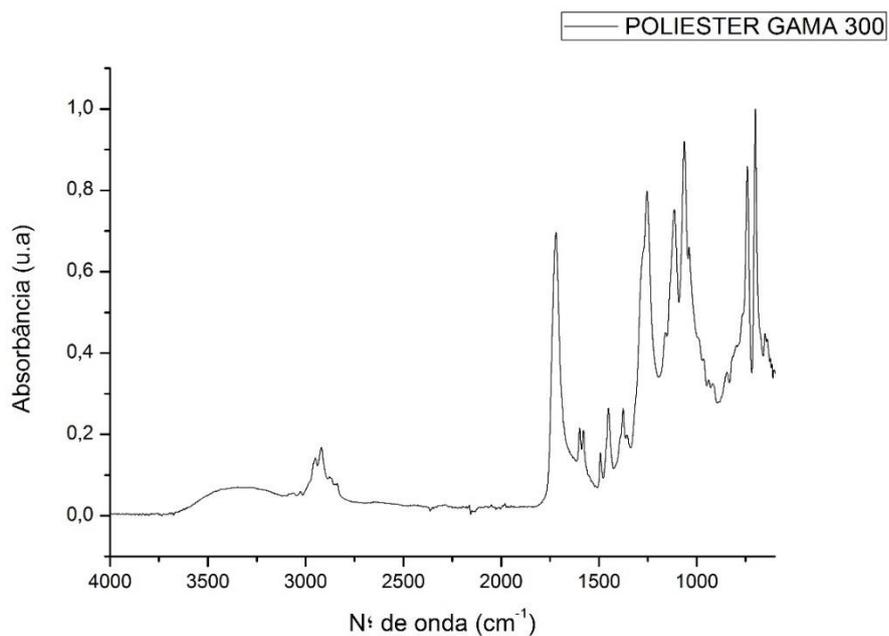


FIG. 8.4. Espectrograma em absorvância obtido no ensaio de FTIR do Poliéster ortoftálico “GAMA 300”.

8.1.3. APÊNDICE 1.3: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

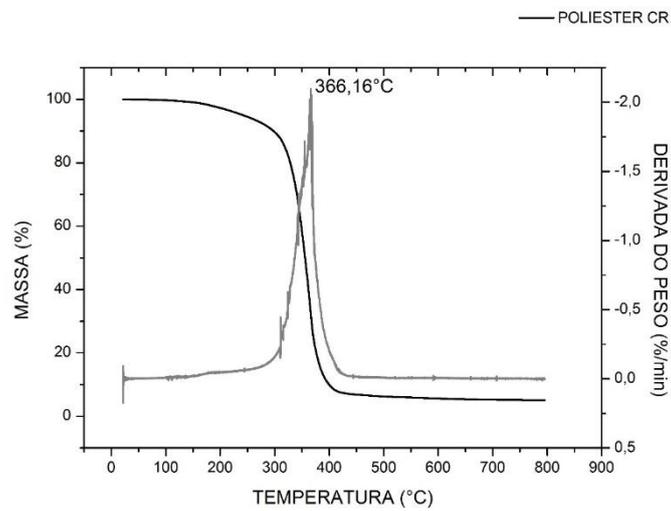


FIG. 8.5. TGA da resina de poliéster ortoftálico “como recebido”.

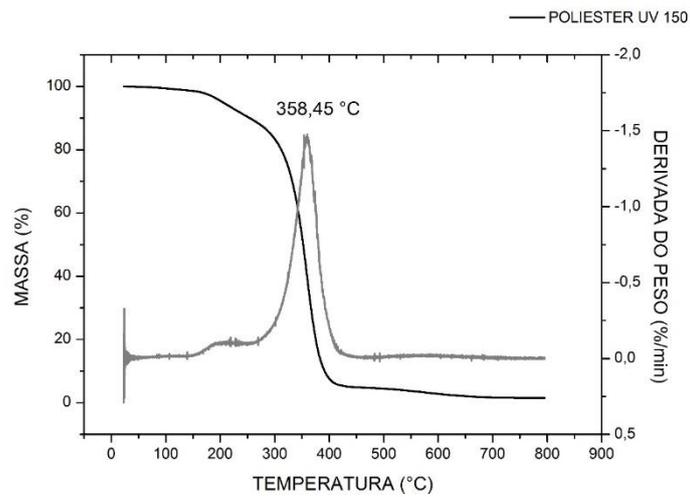


FIG. 8.6. TGA da resina de poliéster ortoftálico “UV 150”.

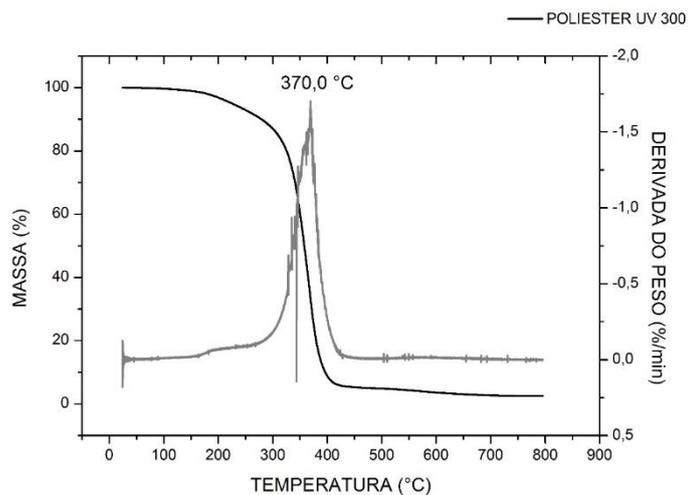


FIG. 8.7. TGA da resina de poliéster ortoftálico “UV 300”.

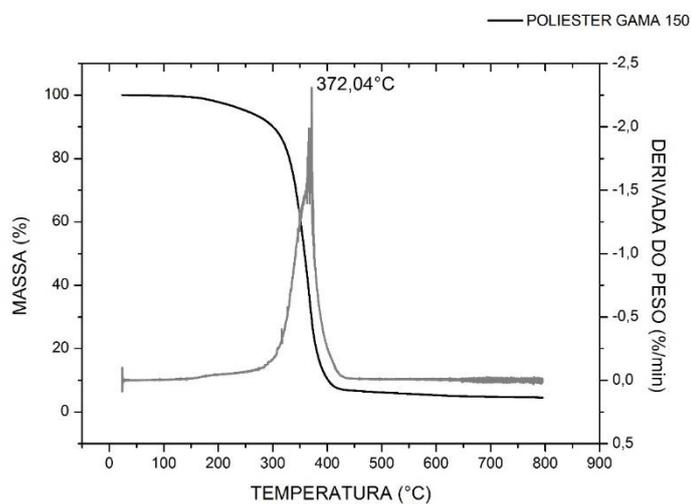


FIG. 8.8. TGA da resina de poliéster ortoftálico “GAMA 150”.

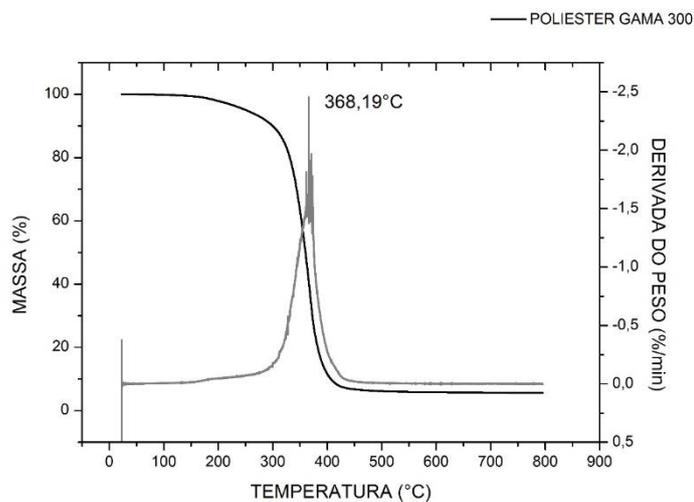


FIG. 8.9. TGA da resina de poliéster ortoftálico “GAMA 300”.

8.1.4. APÊNDICE 1.4: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

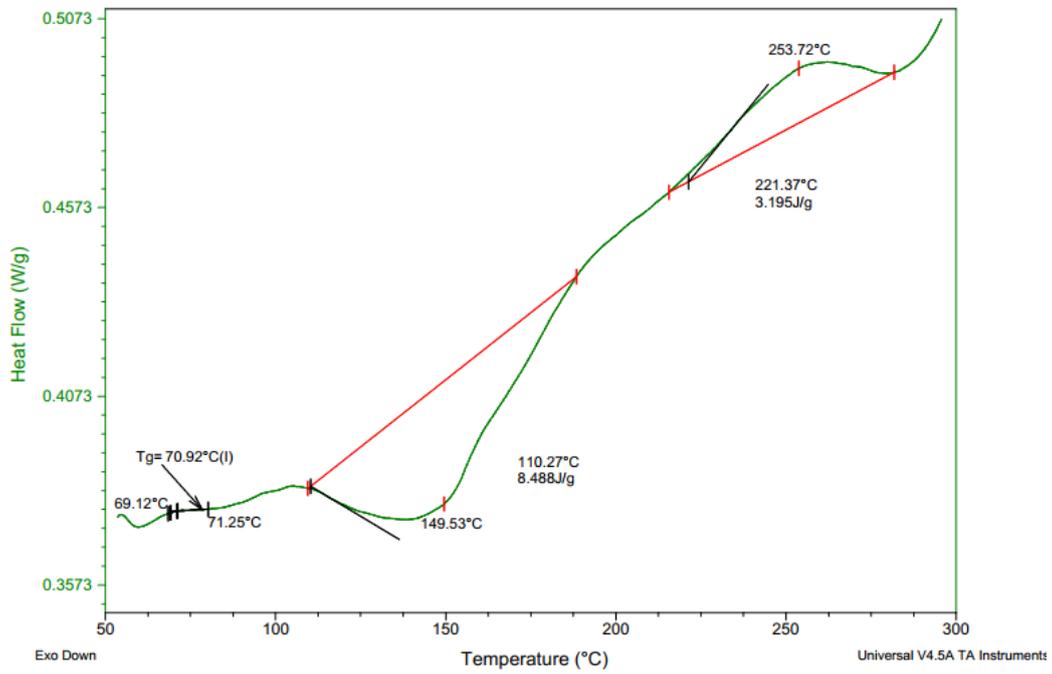


FIG. 8.10. Curva de DSC do poliéster insaturado "UV 150".

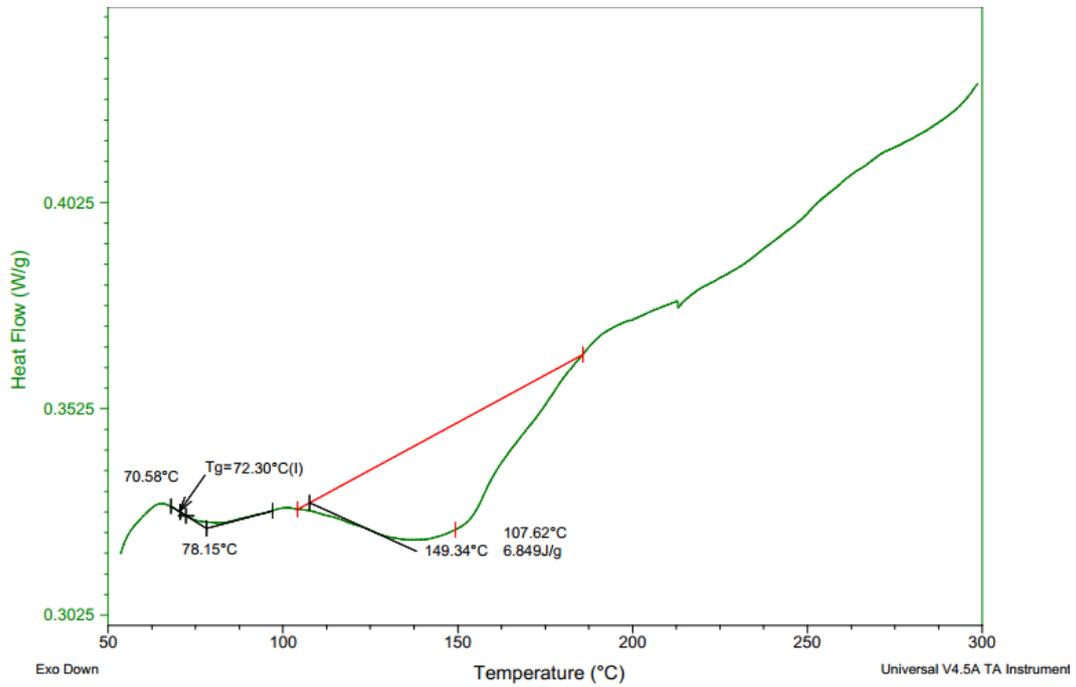


FIG. 8.11. Curva de DSC do poliéster insaturado "UV 300".

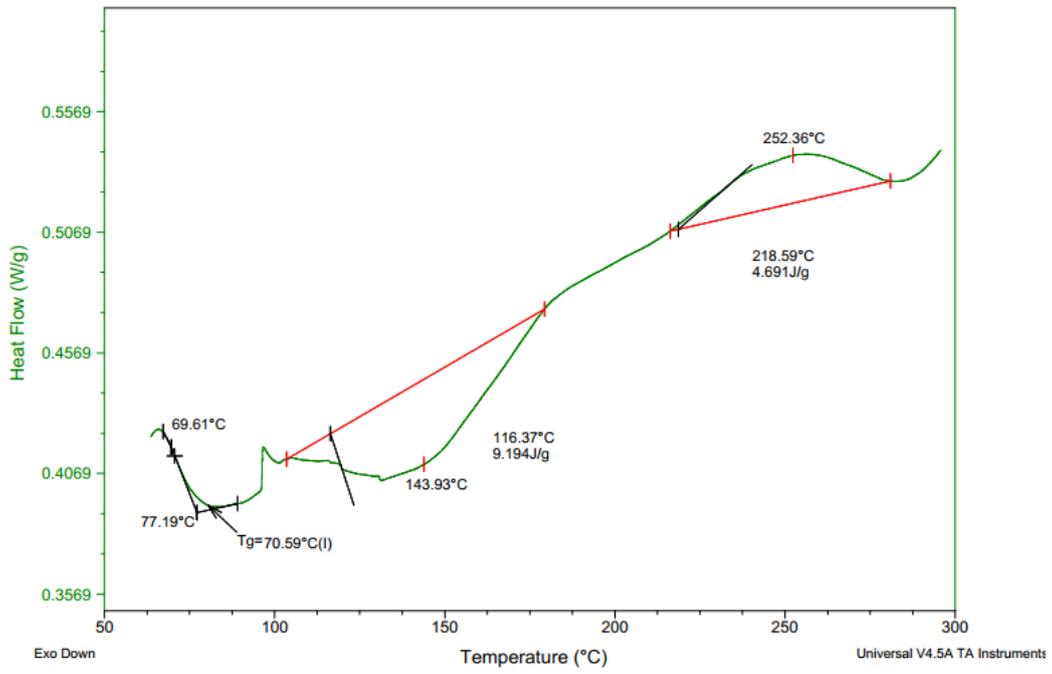


FIG. 8.12 Curva de DSC do poliéster insaturado "GAMA 150".

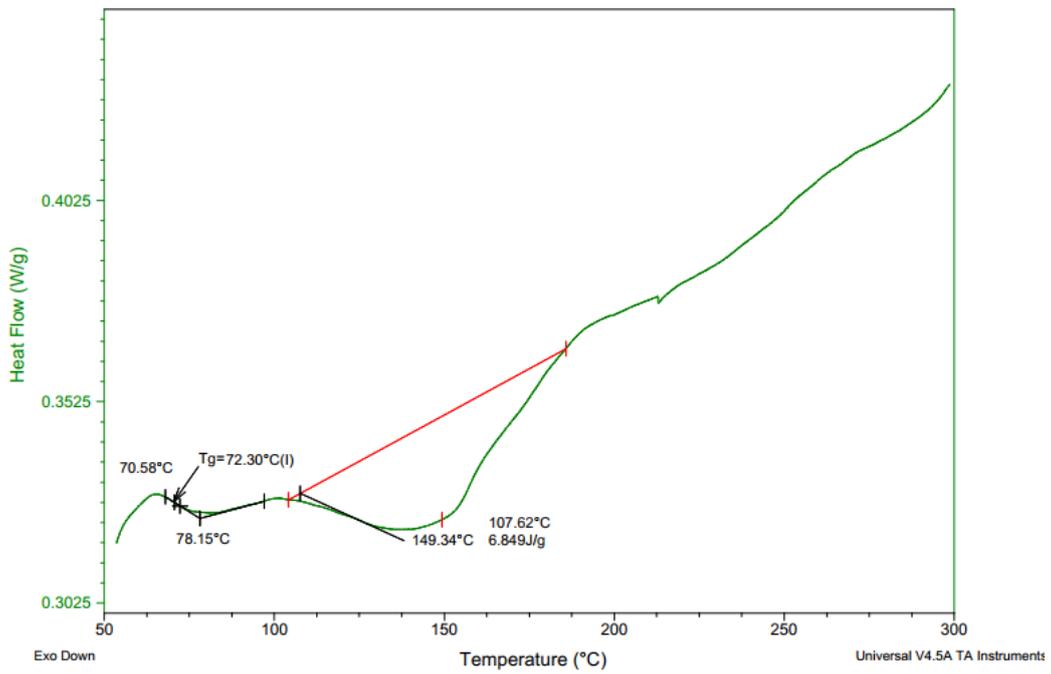


FIG. 8.13. Curva de DSC do poliéster insaturado "GAMA 300".

8.2. APÊNDICE 2: POLIARAMIDA

8.2.1. APÊNDICE 2.1: ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

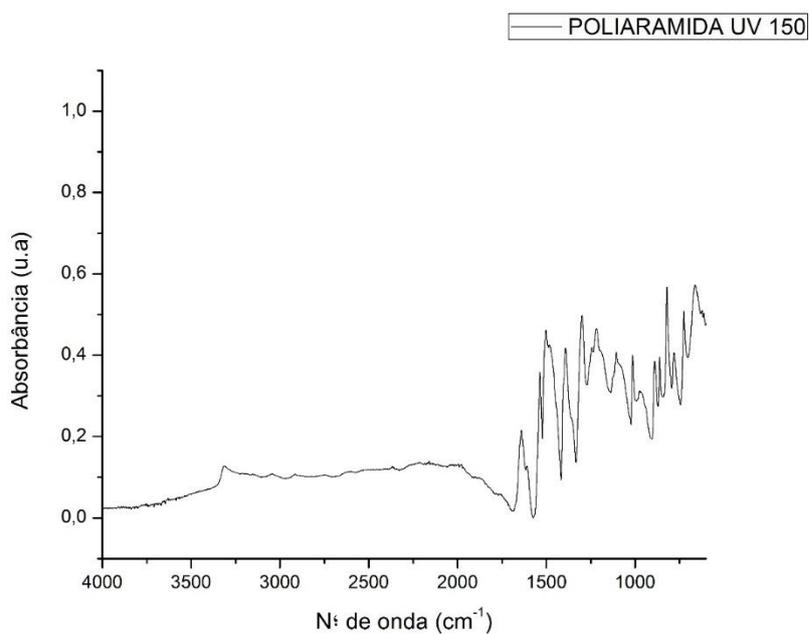


FIG. 8.14. Espectrograma em absorvância obtido no ensaio de FTIR da poliaramida “UV 150”.

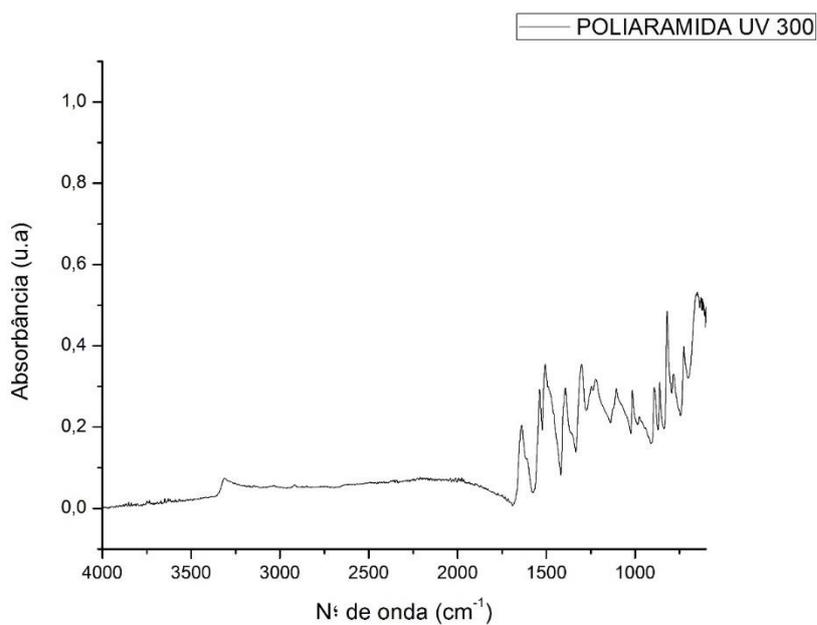


FIG. 8.15. Espectrograma em absorvância obtido no ensaio de FTIR da poliaramida “UV 300”.

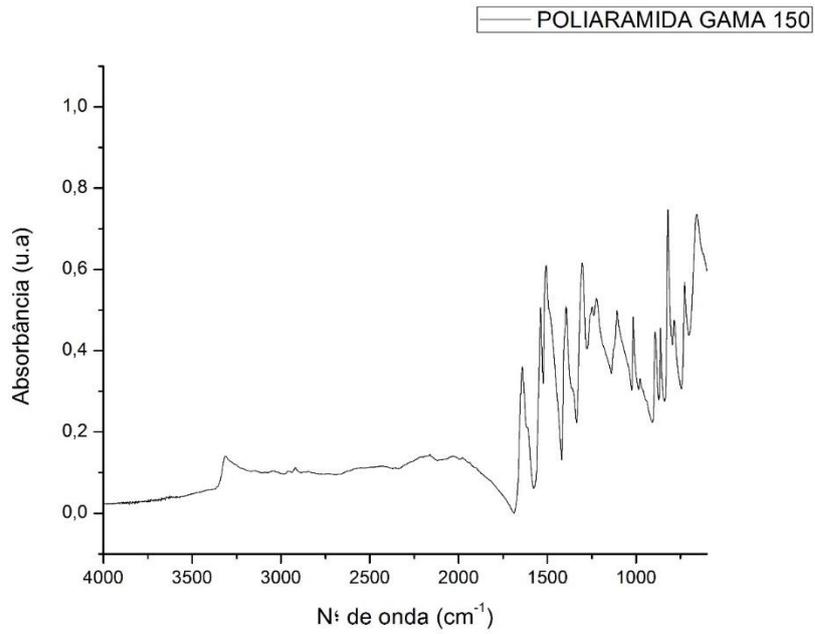


FIG. 8.16. Espectrograma em absorbância obtido no ensaio de FTIR da poliaramida “UV 300”.

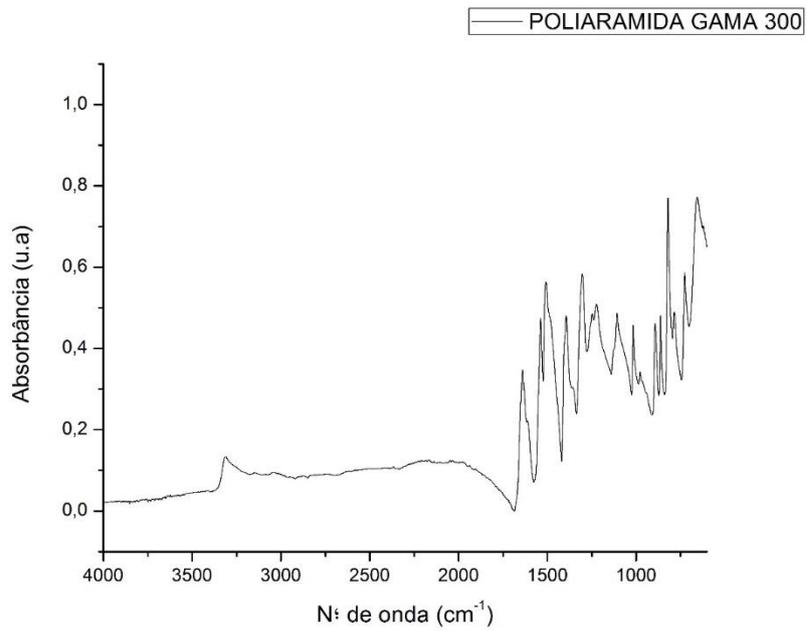


FIG. 8.17. Espectrograma em absorbância obtido no ensaio de FTIR da poliaramida “UV 300”.

8.2.2. APÊNDICE 2.2: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

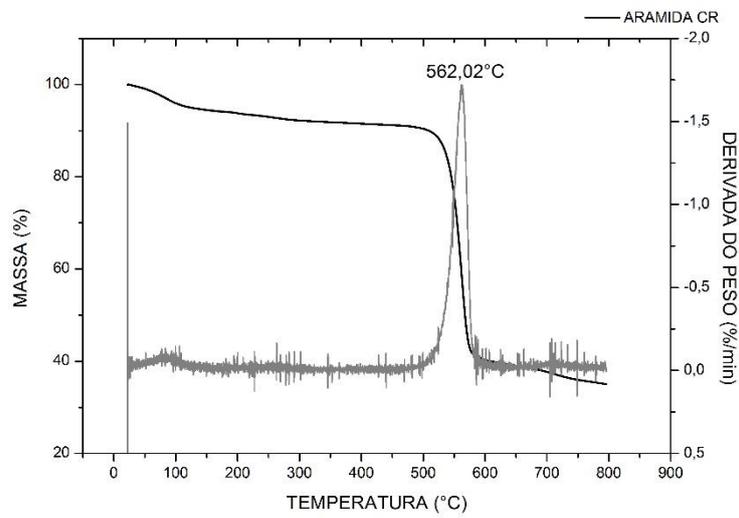


FIG. 8.18. Termograma e DTA para a poliaramida “como recebido”.

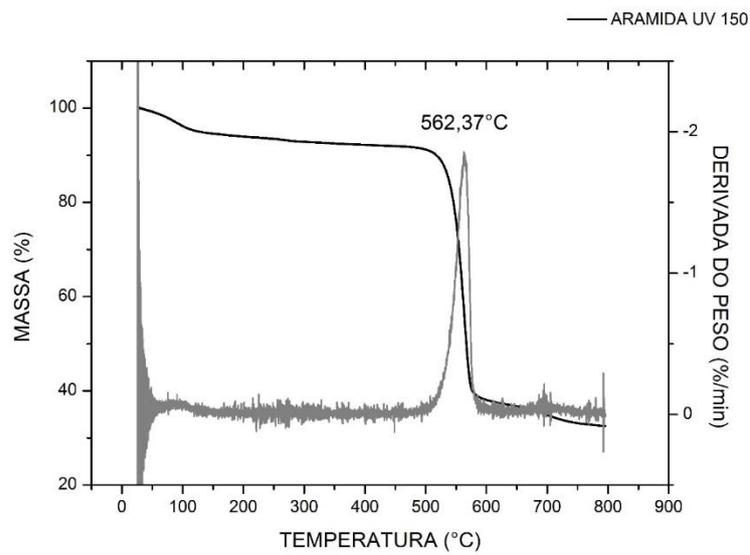


FIG. 8.19. Termograma e DTA para a poliaramida “UV 150”.

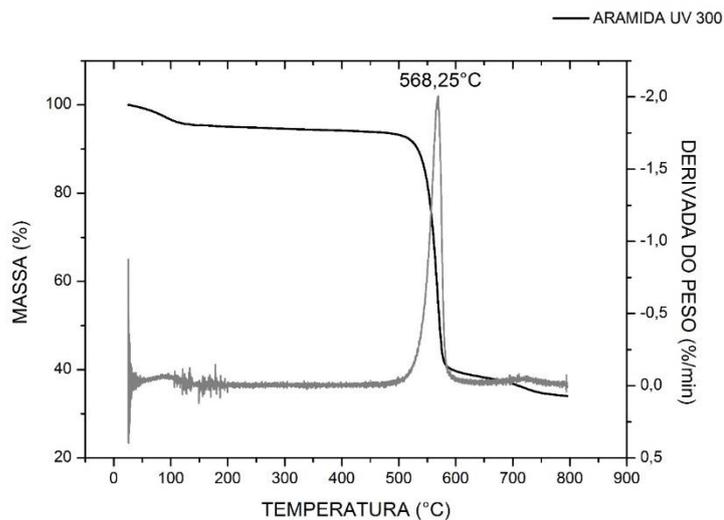


FIG. 8.20. Termograma e DTA para a poliaramida “UV 300”.

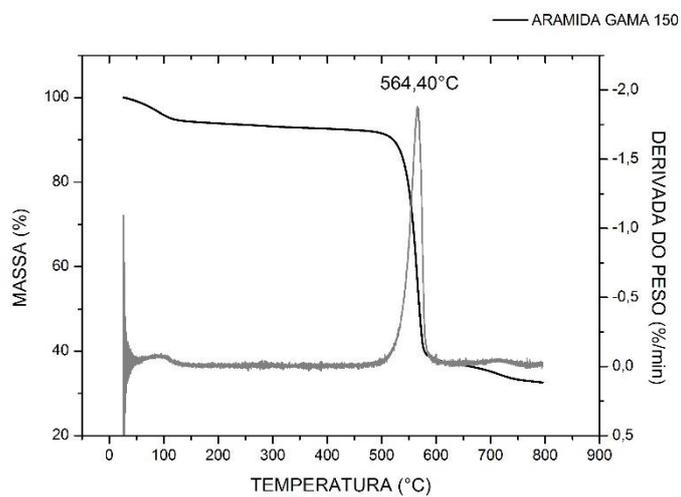


FIG. 8.21. Termograma e DTA para a poliaramida “GAMA 150”.

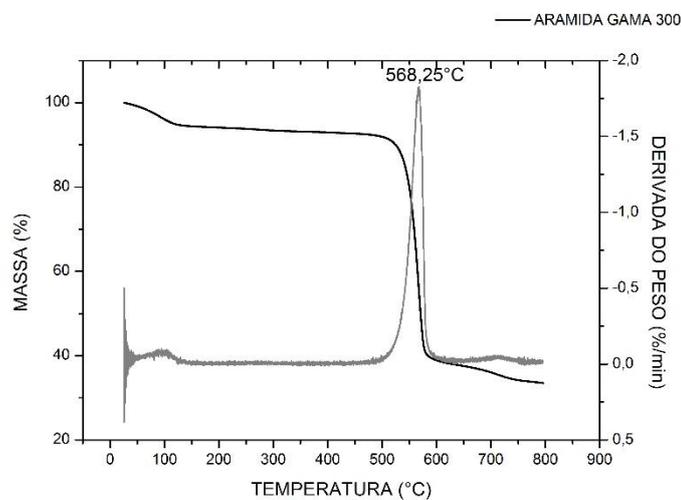


FIG. 8.22. Termograma e DTA para a poliaramida “GAMA 300”.

8.2.3. APÊNDICE 2.3: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

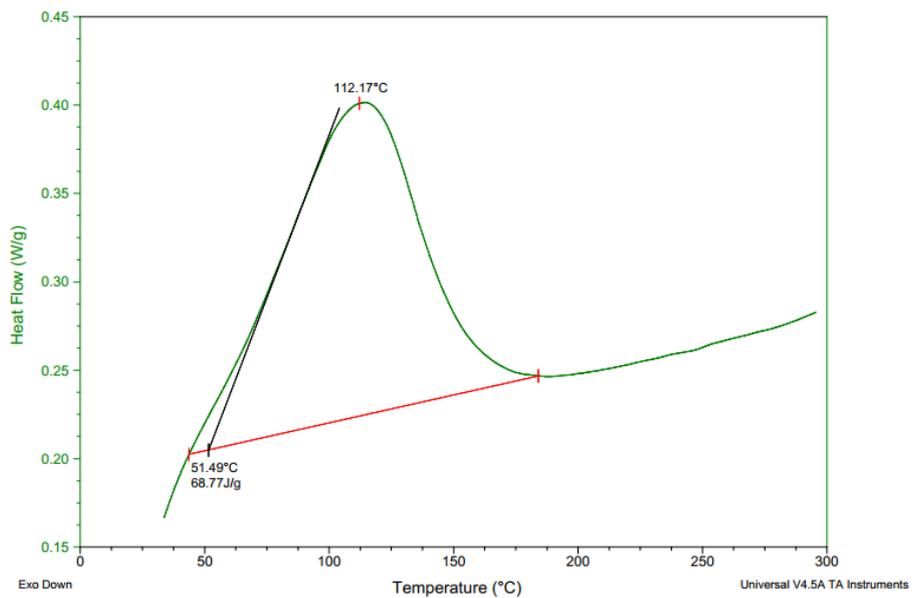


FIG. 8.23. Curva de DSC da poliaramida "como recebido".

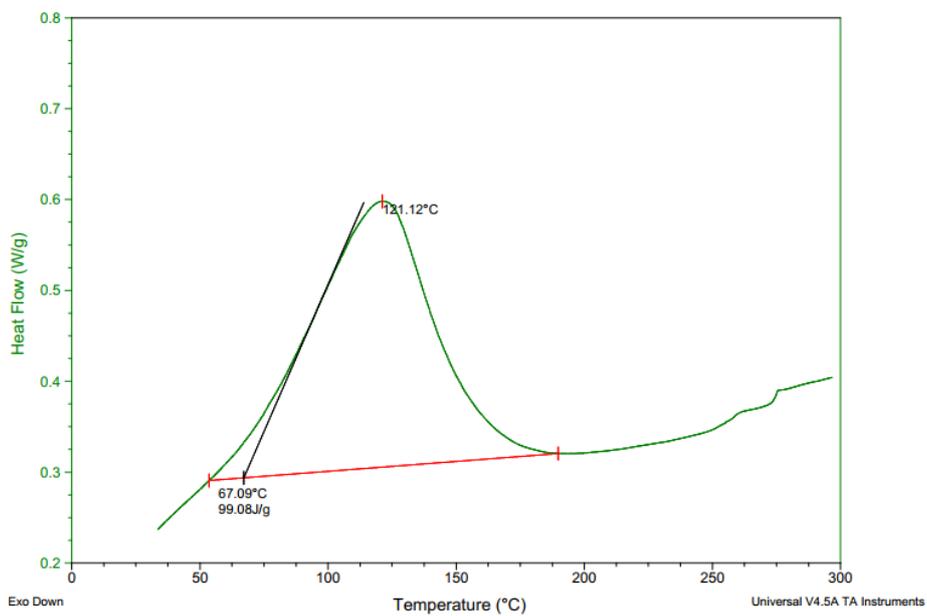


FIG. 8.24. Curva de DSC da poliaramida "UV 150".

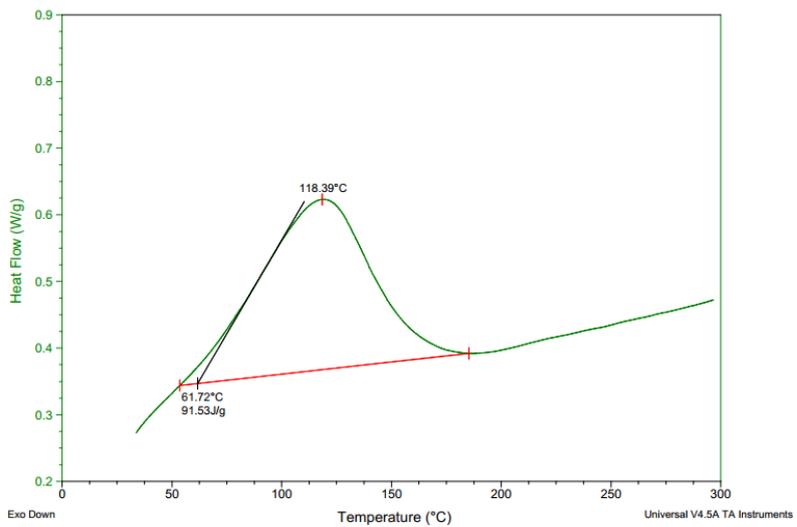


FIG. 8.25. Curva de DSC da poliaramida “UV 300”.

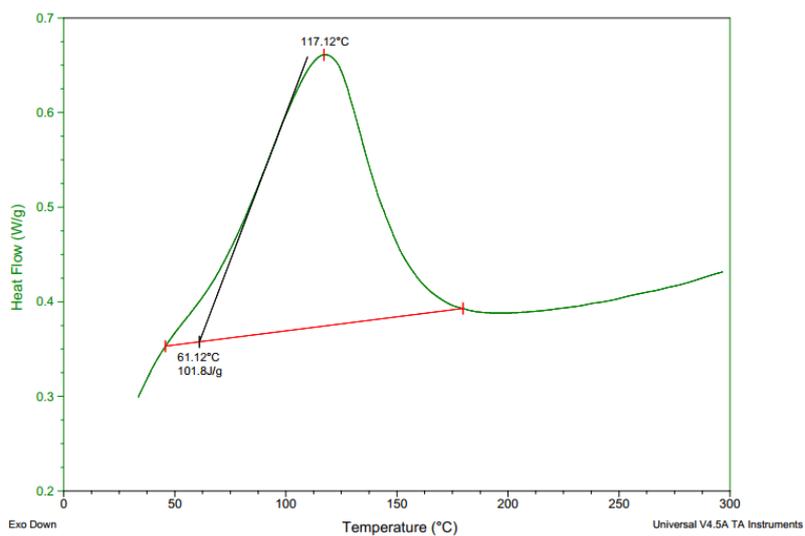


FIG. 8.26. Curva de DSC da poliaramida “GAMA 150”.

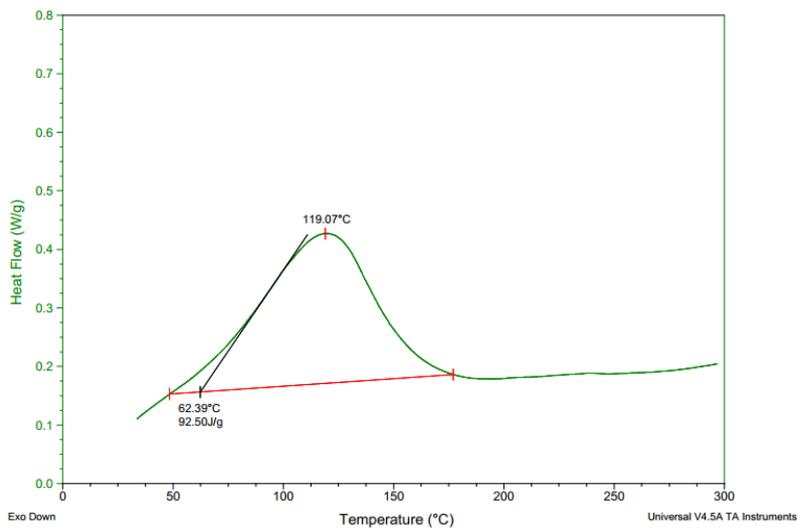


FIG. 8.27. Curva de DSC da poliaramida “GAMA 300”.

8.3. APÊNDICE 3: MANTA DE CURAUÁ

8.3.1. APÊNDICE 3.1: ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

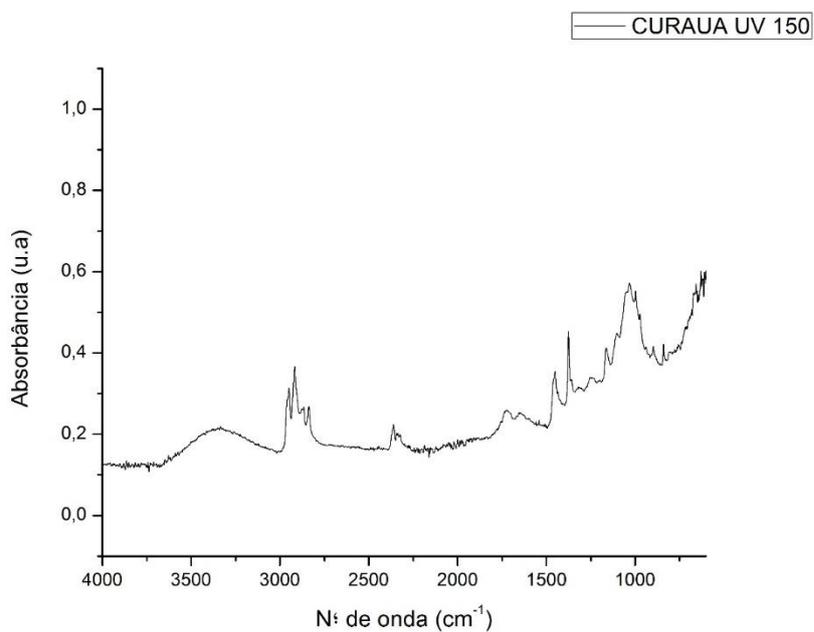


FIG. 8.28. Espectrograma em absorbância de FTIR do curauá “UV 150”.

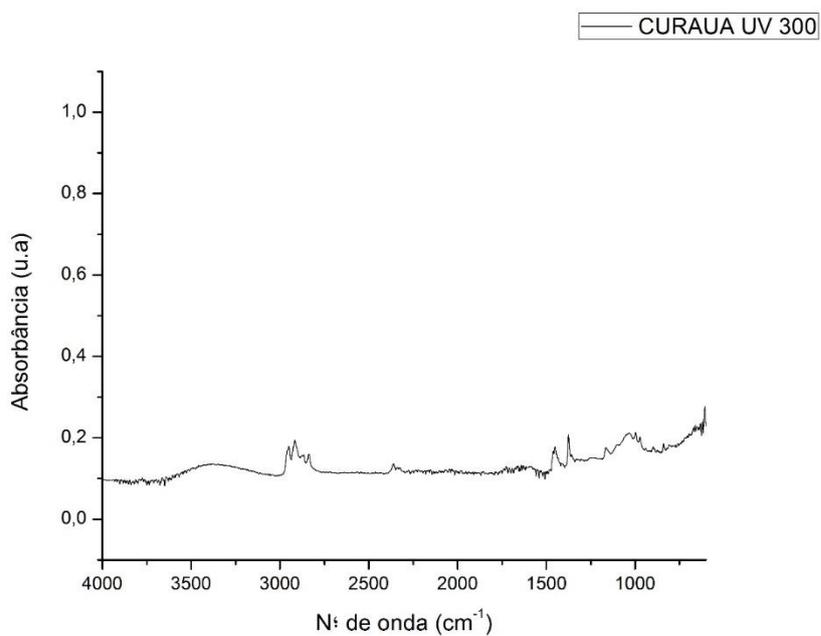


FIG. 8.29. Espectrograma em absorbância de FTIR do curauá “UV 300”.

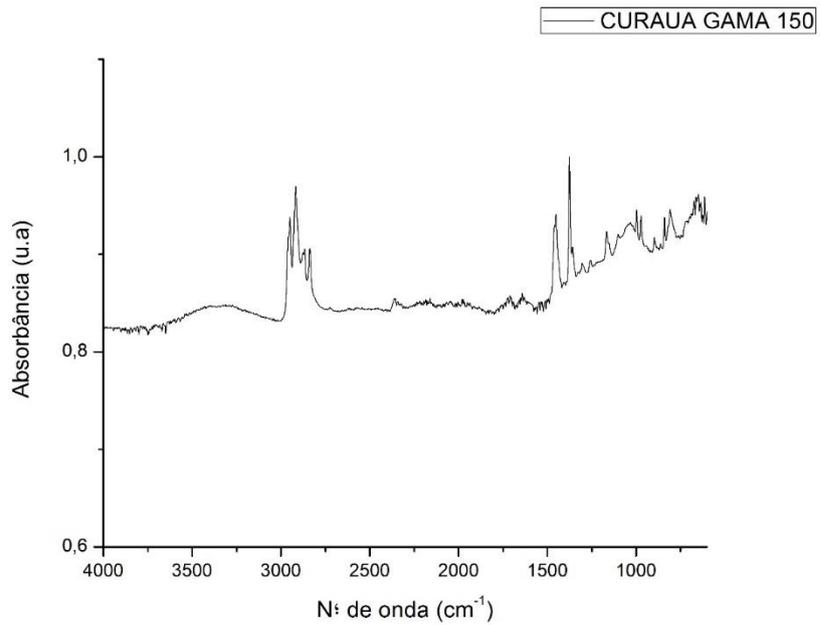


FIG. 8.30. Espectrograma em absorbância de FTIR do curauá “GAMA150”.

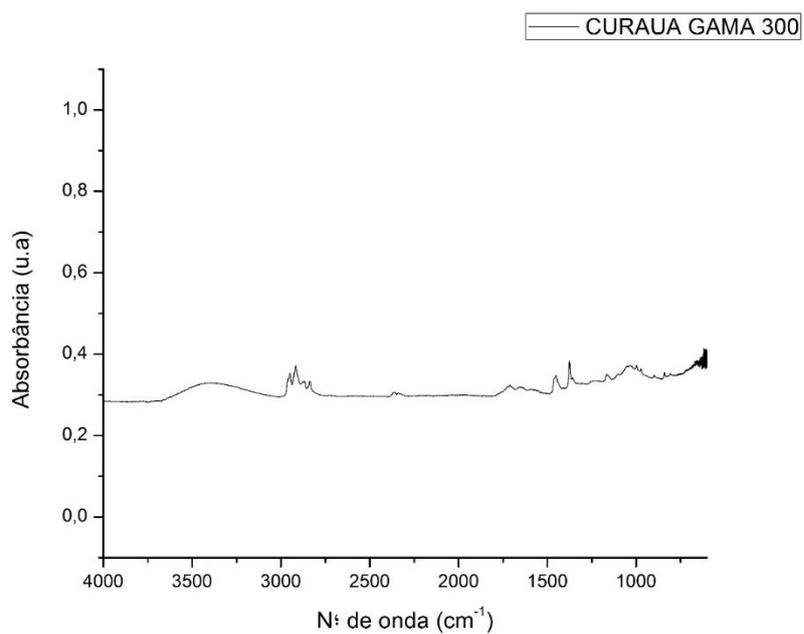


FIG. 8.31. Espectrograma em absorbância de FTIR do curauá “GAMA 300”.

8.3.2. APÊNDICE 3.2: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

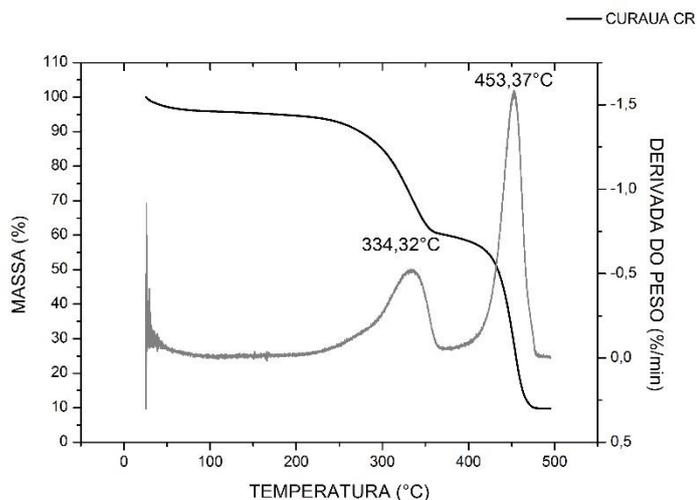


FIG. 8.32. Termograma e DTA para curauá “como recebido”.

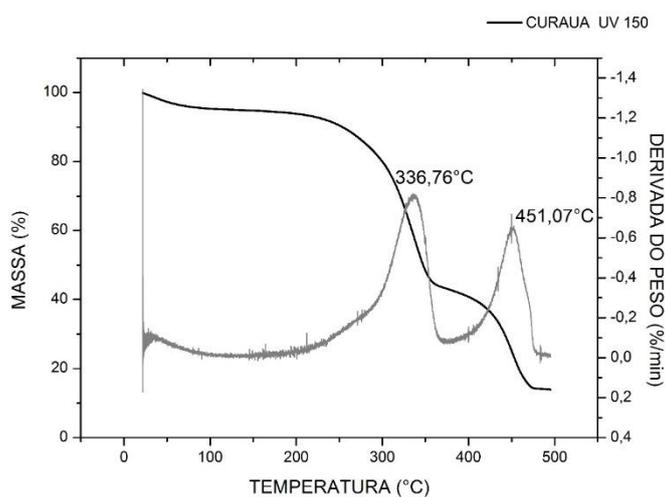


FIG. 8.33. Termograma e DTA para o curauá “UV 150”.

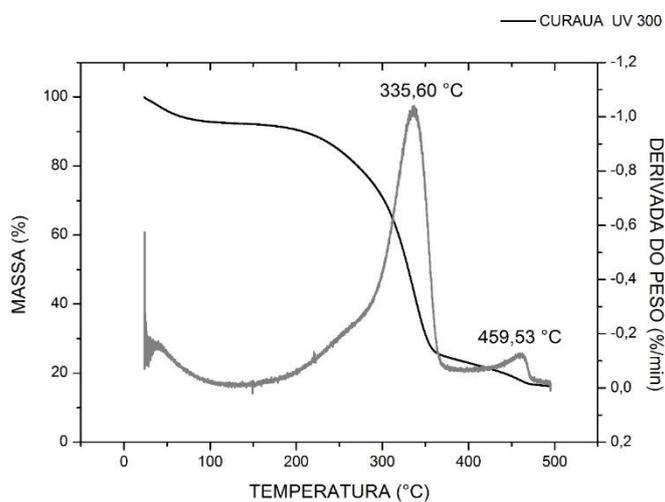


FIG. 8.34. Termograma e DTA para o curauá “UV 300”.

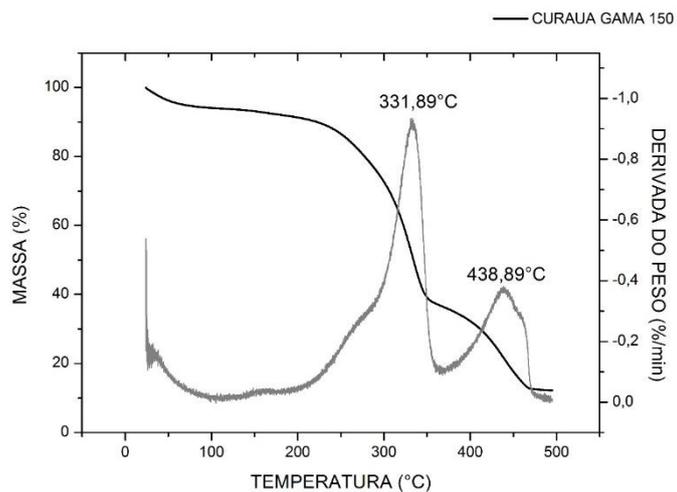


FIG. 8.35. Termograma e DTA para o curauá “GAMA150”.

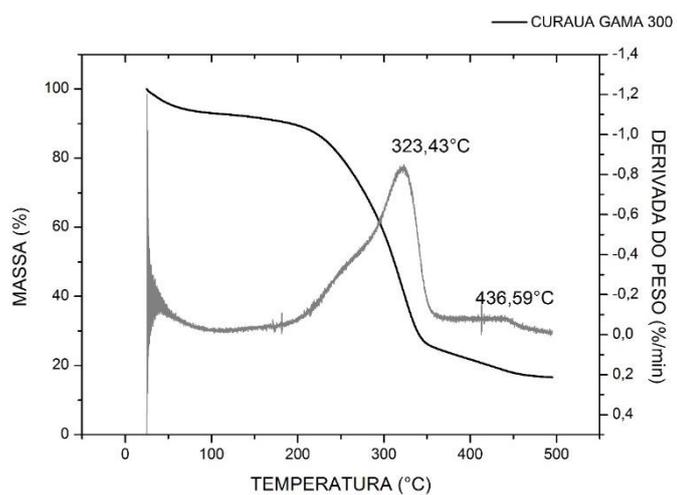


FIG. 8.36. Termograma e DTA para o curauá “GAMA 300”.

8.3.3. APÊNDICE 3.3: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

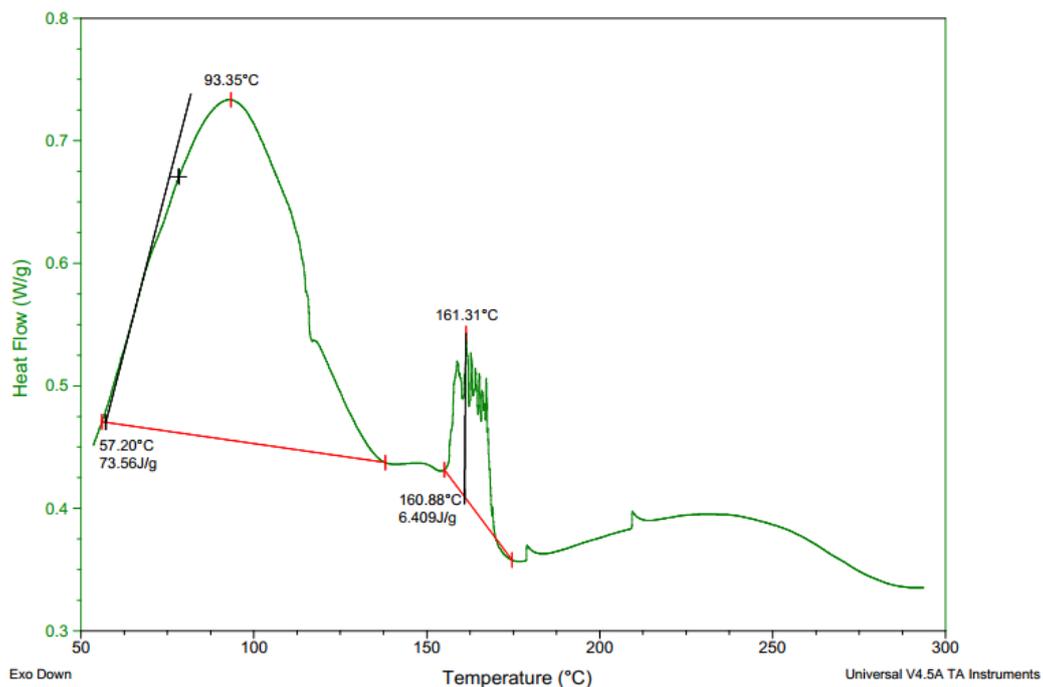


FIG. 8.37. Curva de DSC do curauá "UV 150".

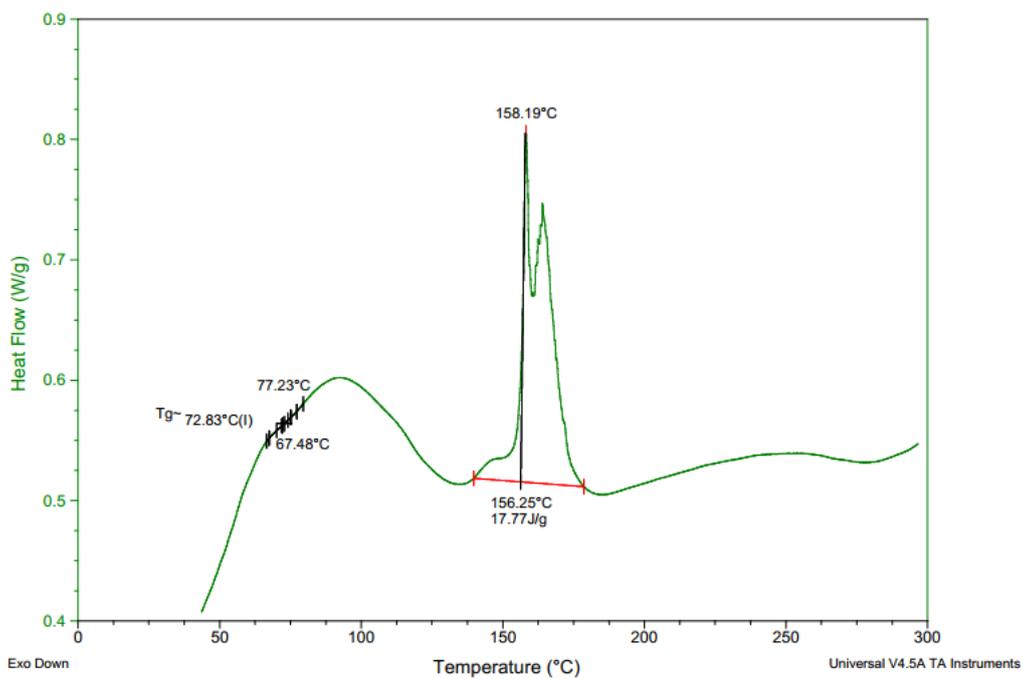


FIG. 8.38. Curva de DSC do curauá "UV 300".

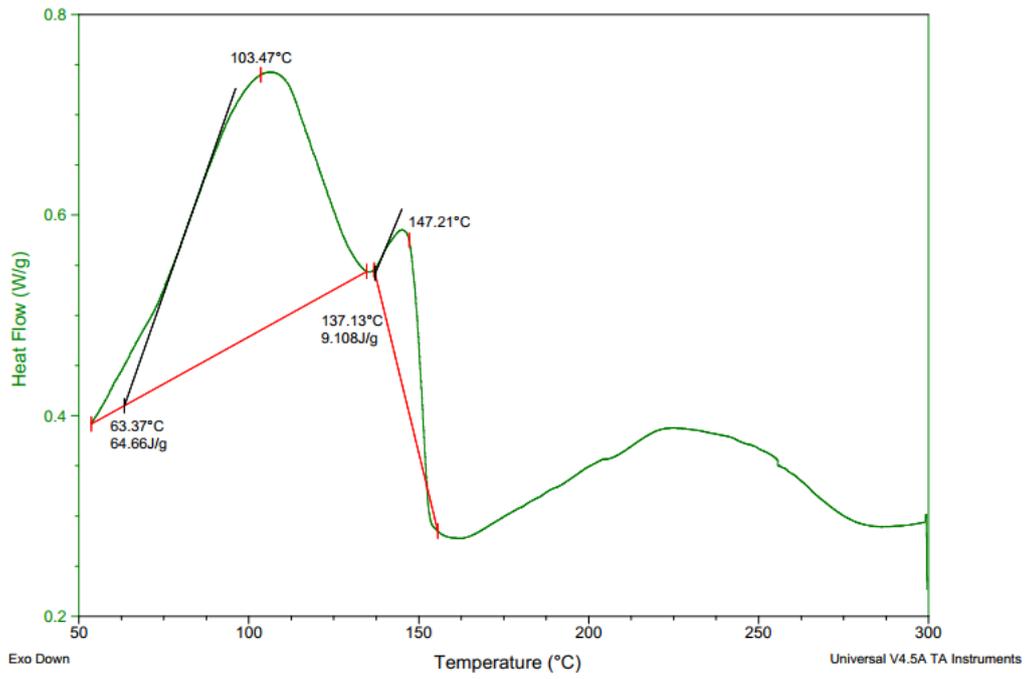


FIG. 8.39. Curva de DSC do curauá "GAMA 150".

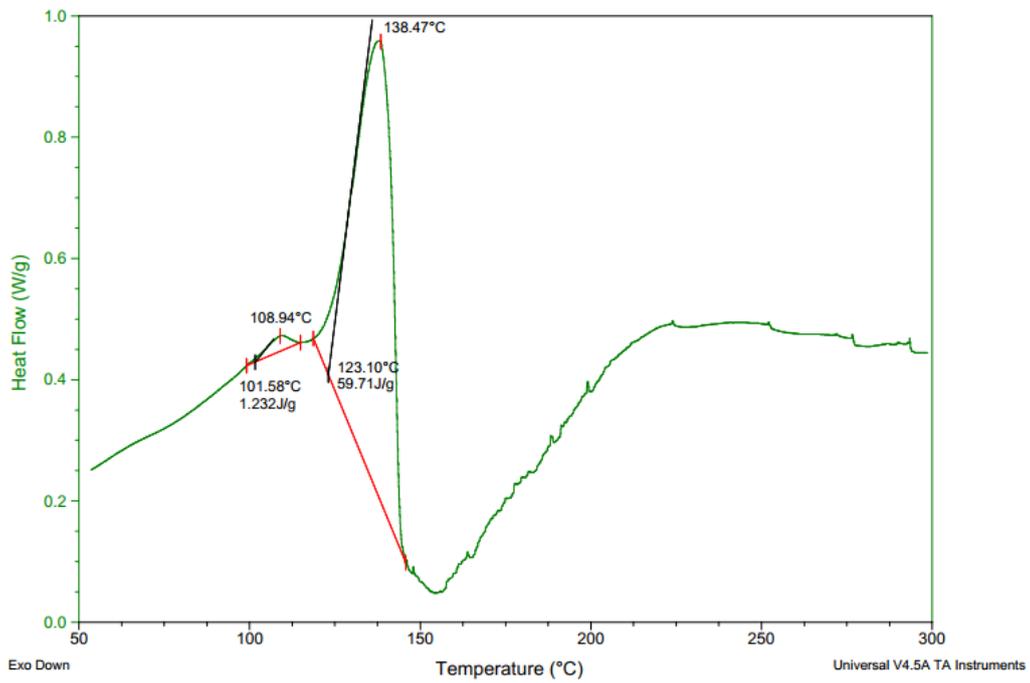


FIG. 8.40. Curva de DSC do curauá "GAMA 300".

8.4. APÊNDICE 4: COMPÓSITO HÍBRIDO LAMINADO

8.4.1. APÊNDICE 4.1: ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

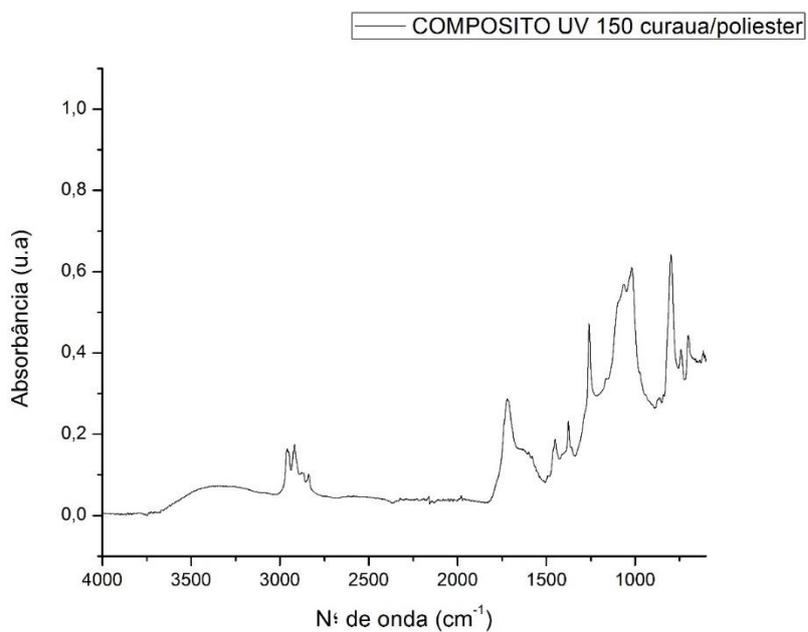


FIG. 8.41. Espectrograma em absorbância de FTIR da superfície do compósito (curauá/poliéster) “UV 150”.

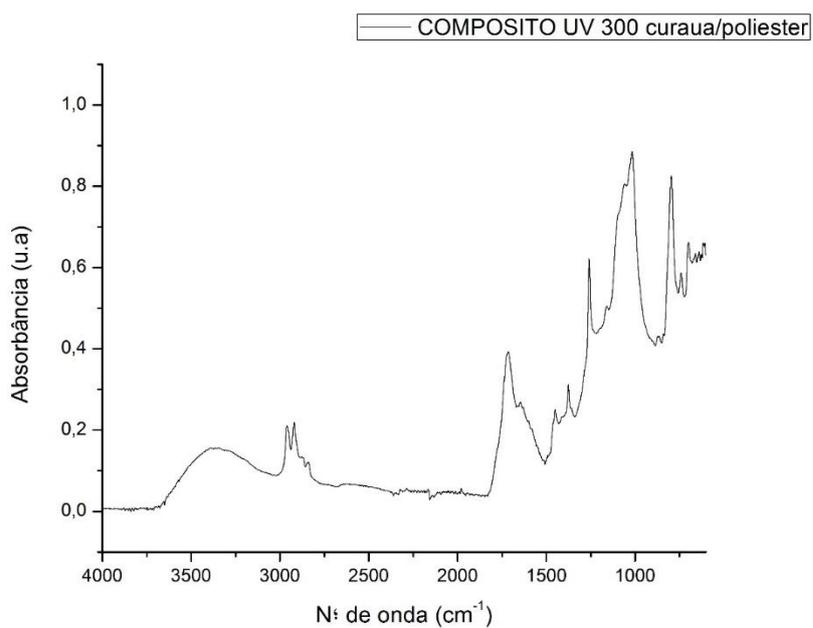


FIG. 8.42. Espectrograma em absorbância de FTIR da superfície do compósito (curauá/poliéster) “UV 300”.

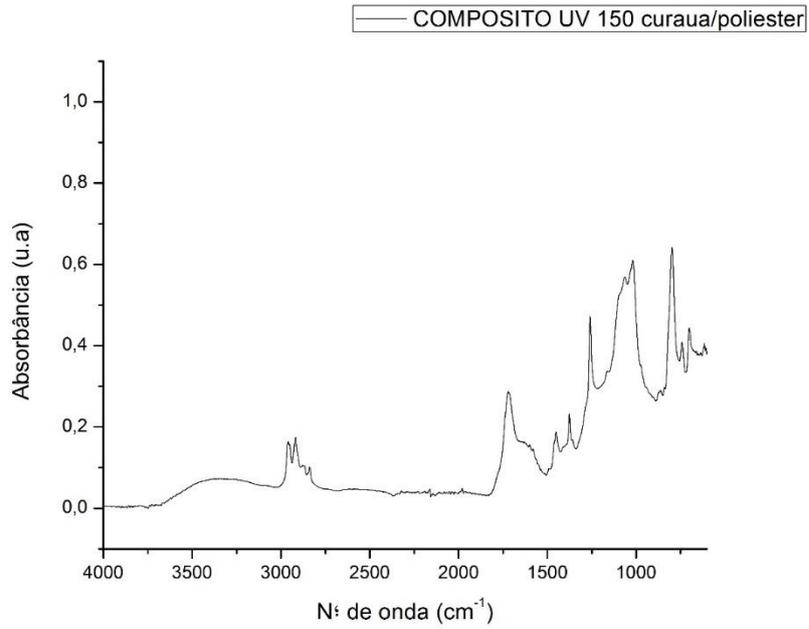


FIG. 8.43. Espectrograma em absorbância de FTIR da superfície do compósito (curauá/poliéster) “GAMA 150”.

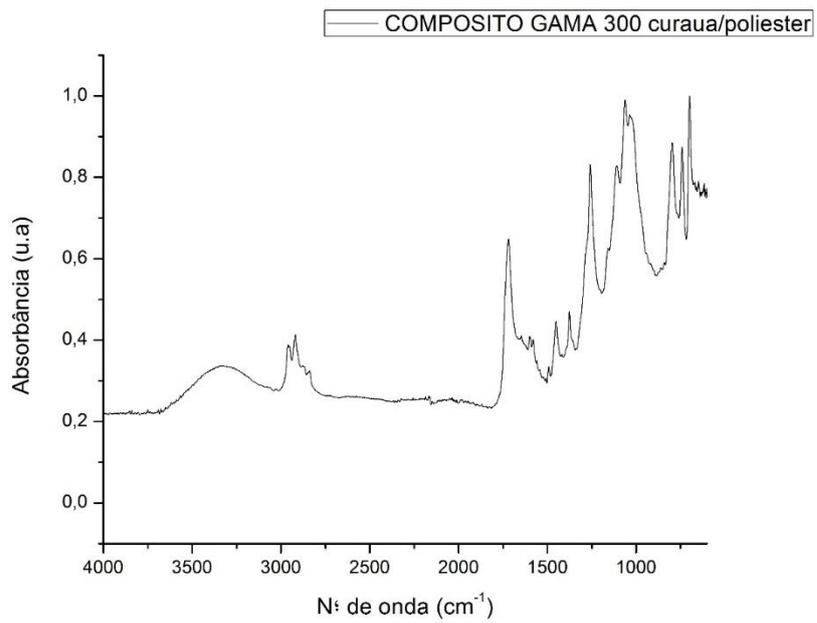


FIG. 8.44. Espectrograma em absorbância de FTIR da superfície do compósito (curauá/poliéster) “GAMA 300”.

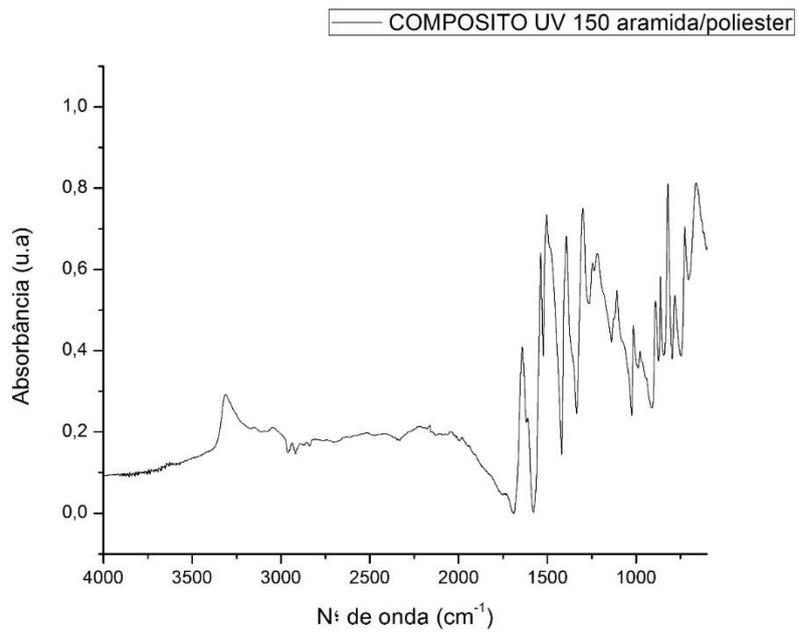


FIG. 8.45. Espectrograma em absorbância de FTIR do interior do compósito (poliaramida/poliéster) “UV150”.

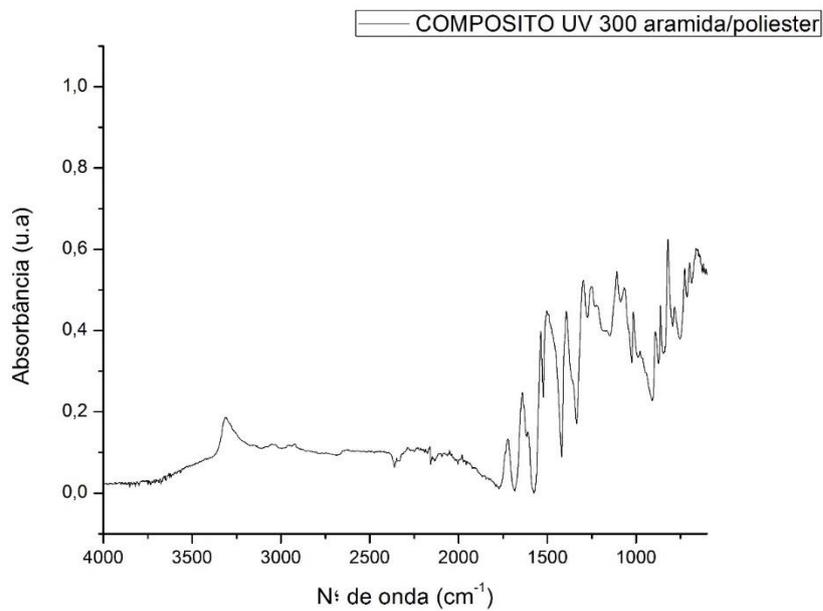


FIG. 8.46. Espectrograma em absorbância de FTIR do interior do compósito (poliaramida/poliéster) “UV 300”.

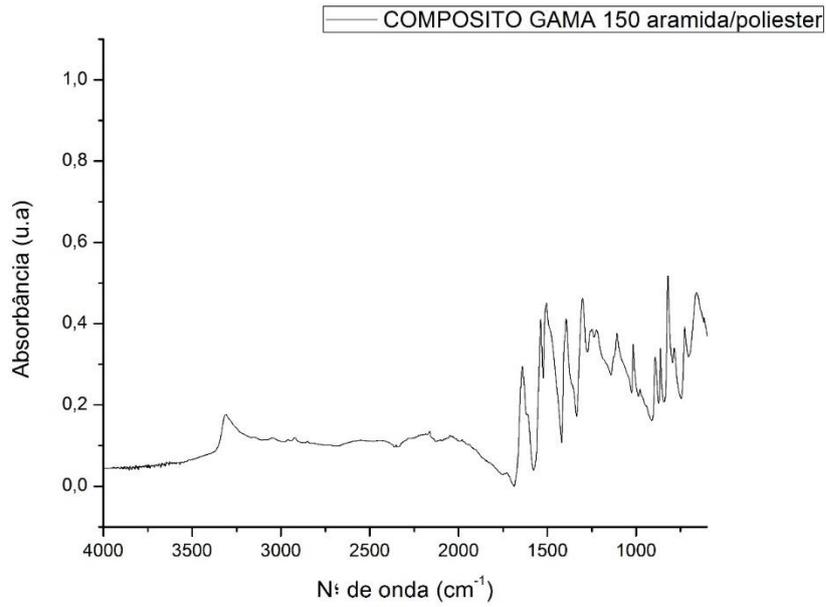


FIG. 8.47. Espectrograma em absorbância de FTIR do interior do compósito (poliaramida/poliéster) “GAMA 150”.

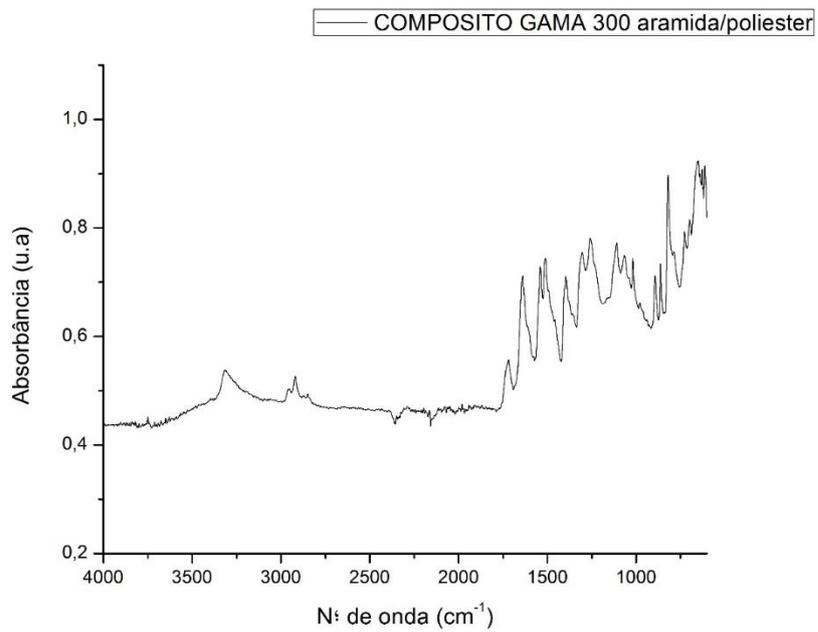


FIG. 8.48. Espectrograma em absorbância de FTIR do interior do compósito (poliaramida/poliéster) “GAMA 300”.

8.4.2. APÊNDICE 4.2: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

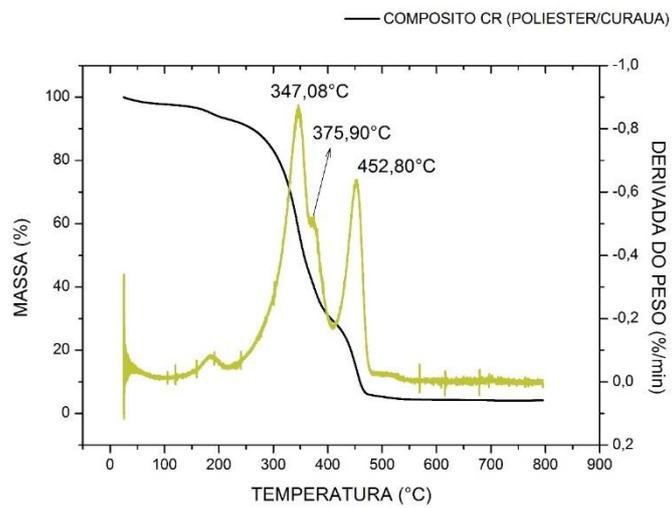


FIG. 8.49. Termograma e DTA da superfície do compósito (curauá/poliéster) “como recebido”.

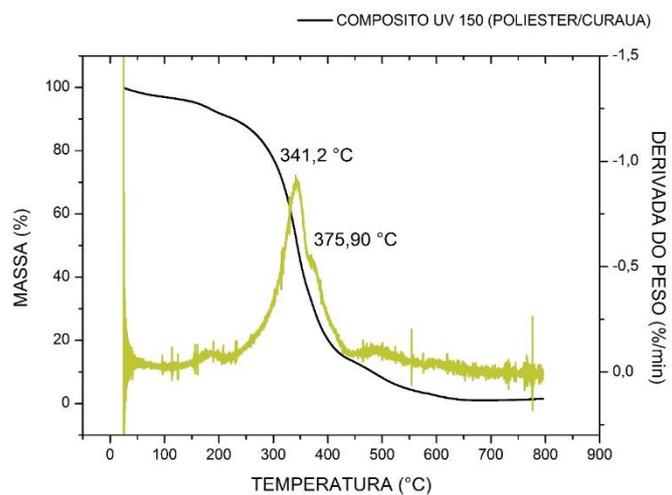


FIG. 8.50. Termograma e DTA da superfície do compósito (curauá/poliéster) -UV 150.

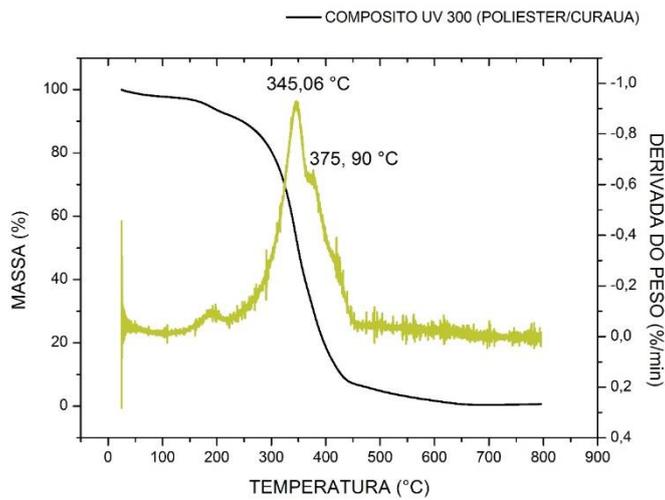


FIG. 8.51. Termograma e DTA da superfície do compósito (curauá/poliéster) -UV 300.

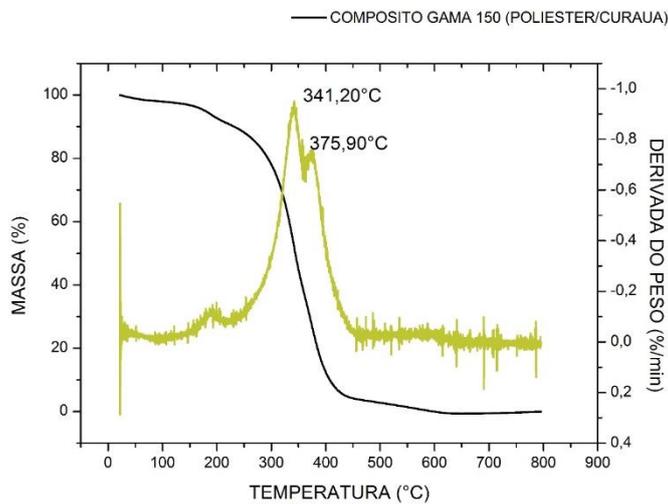


FIG. 8.52. Termograma e DTA da superfície do compósito (curauá/poliéster) - GAMA 150.

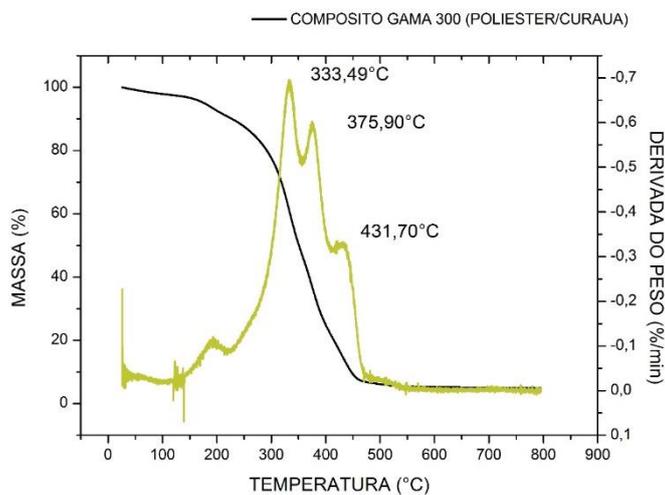


FIG. 8.53. Termograma e DTA da superfície do compósito (curauá/poliéster) –GAMA 300.

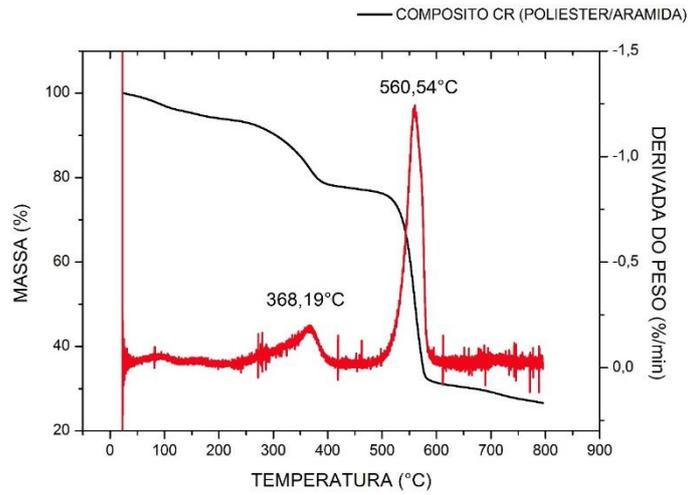


FIG. 8.54. Termograma e DTA do interior do compósito (poliamida/poliéster) – “como recebido”.

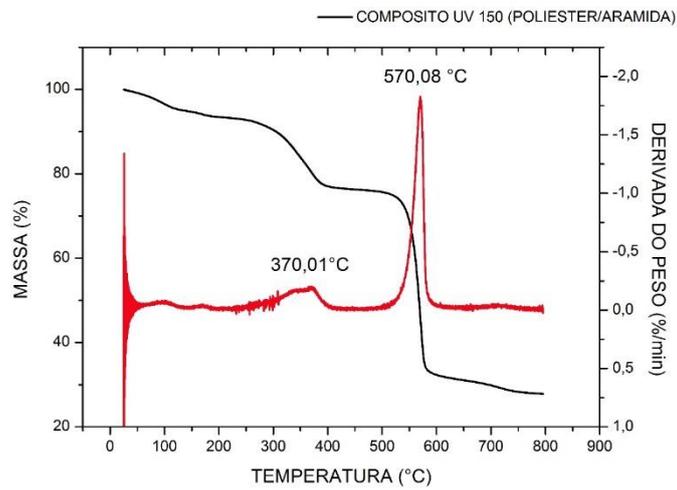


FIG. 8.55. Termograma e DTA do interior do compósito (poliamida/poliéster) – UV 150.

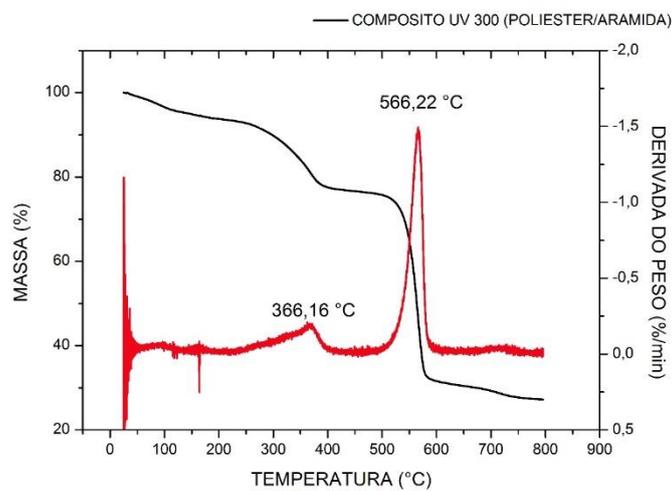


FIG. 8.56. Termograma e DTA do interior do compósito (poliamida/poliéster) – UV 300.

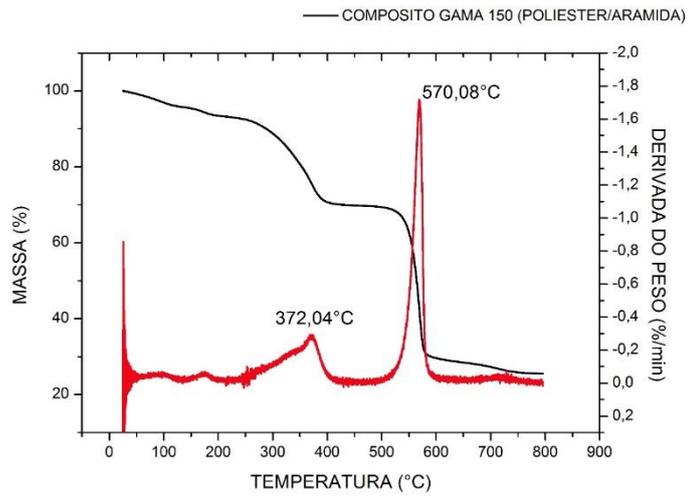


FIG. 8.57. Termograma e DTA do interior do compósito (poliamida/poliéster) – GAMA 150.

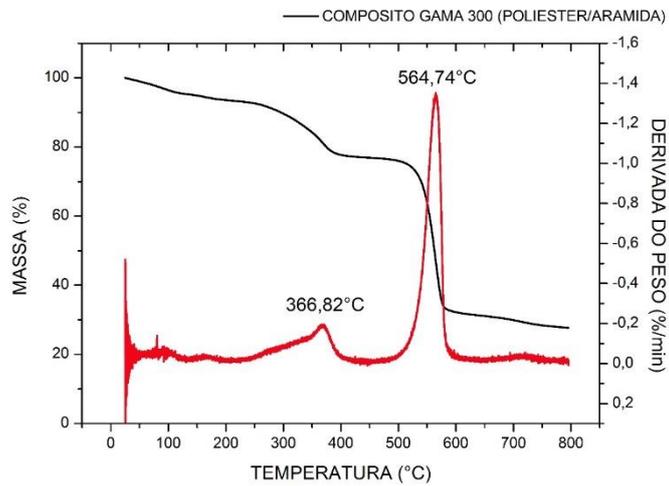


FIG. 8.58. Termograma e DTA do interior do compósito (poliamida/poliéster) – GAMA 300.

8.4.3. APÊNDICE 4.3: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

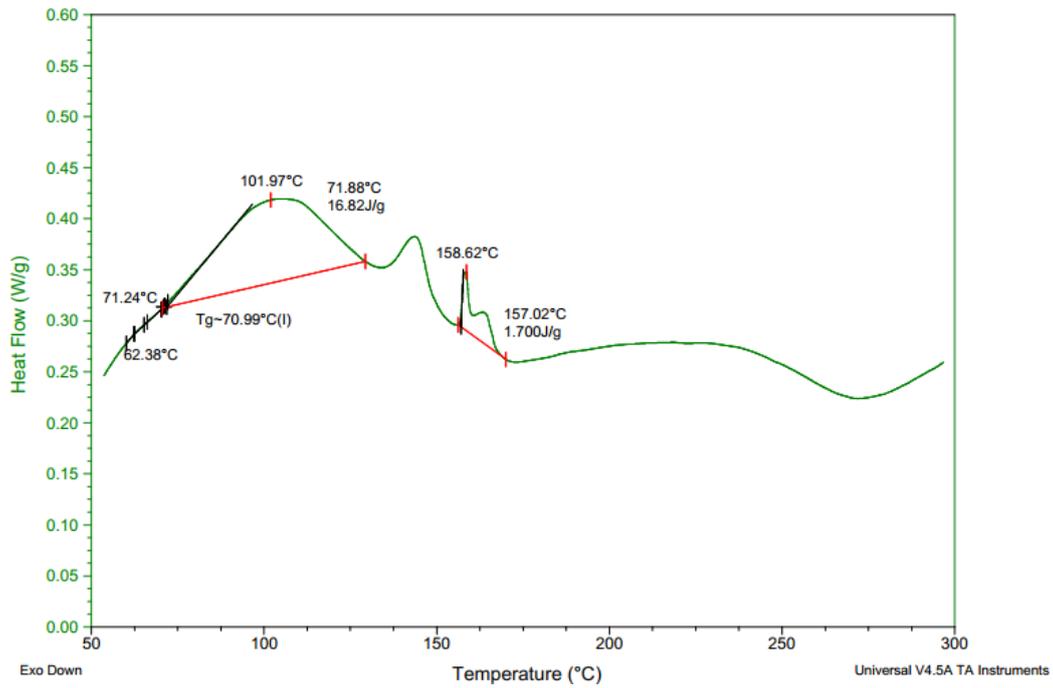


FIG. 8.59. Curva de DSC da superfície do compósito (curauá/poliéster) "UV 150".

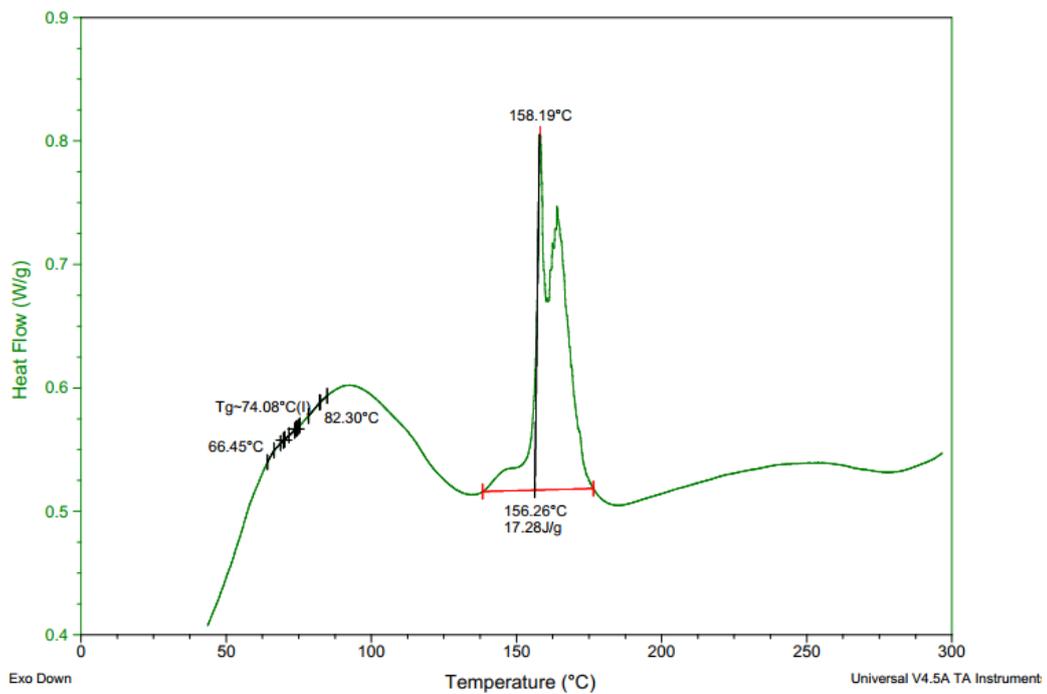


FIG. 8.60. Curva de DSC da superfície do compósito (curauá/poliéster) "UV 300".

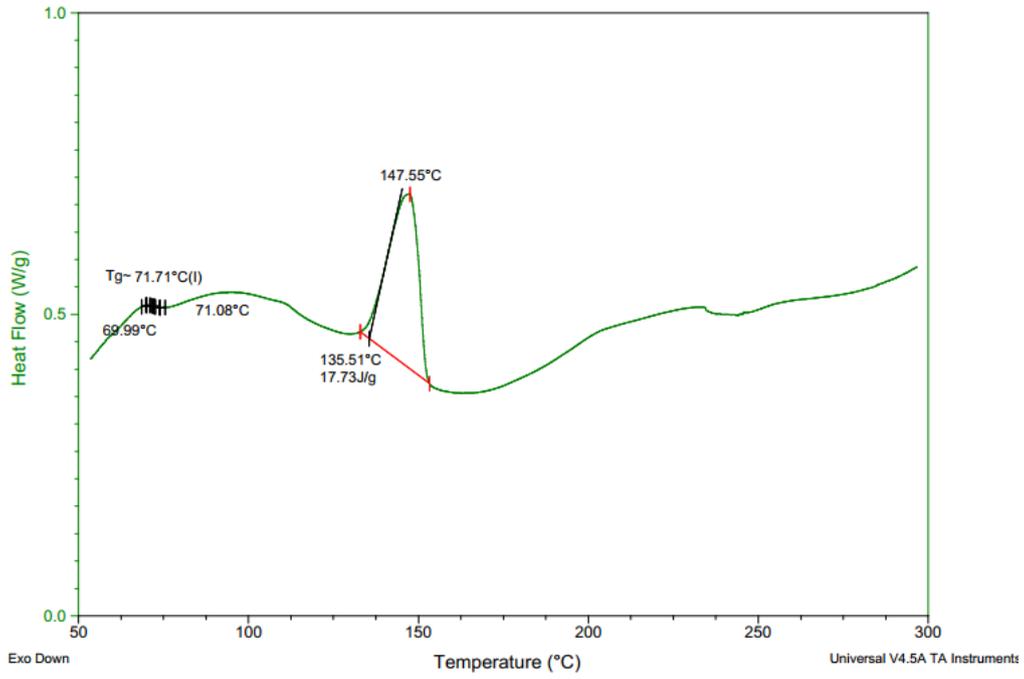


FIG. 8.61. Curva de DSC da superfície do compósito (curauá/poliéster) “GAMA 150”.

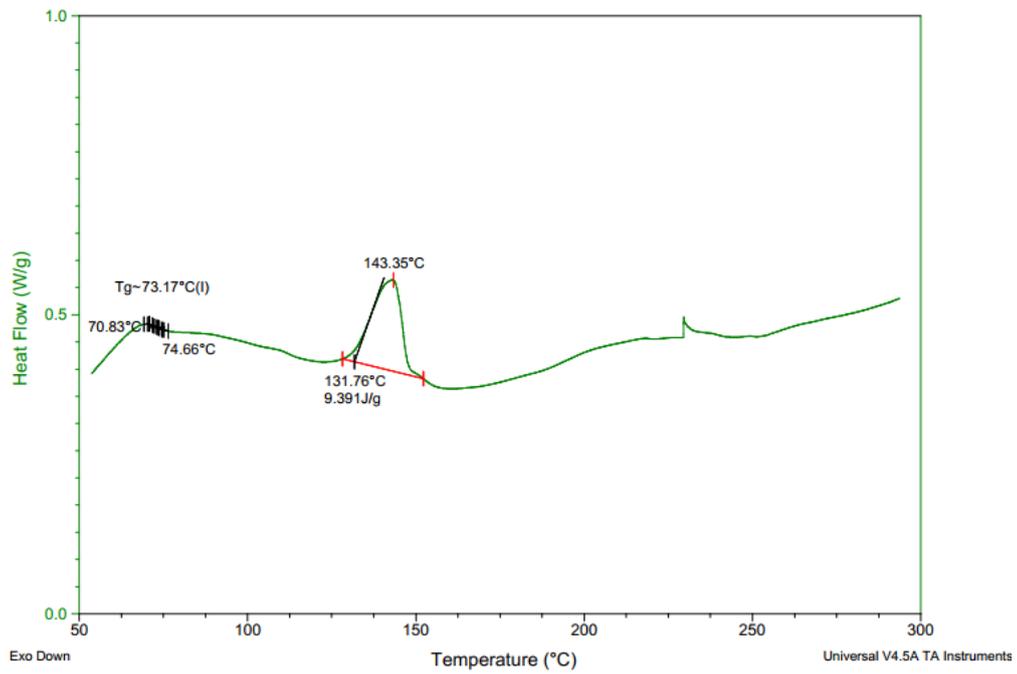


FIG. 8.62. Curva de DSC da superfície do compósito (curauá/poliéster) “GAMA 300”.

8.5. APÊNDICE 5: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

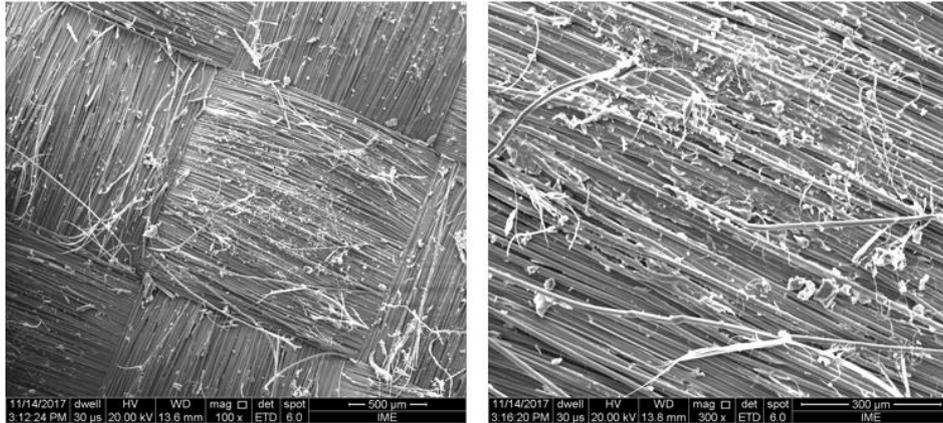


FIG. 8.63. Microscopia eletrônica de varredura para a camada poliaramida/poliéster no compósito UV 150 com aumento de 100x e 300x.

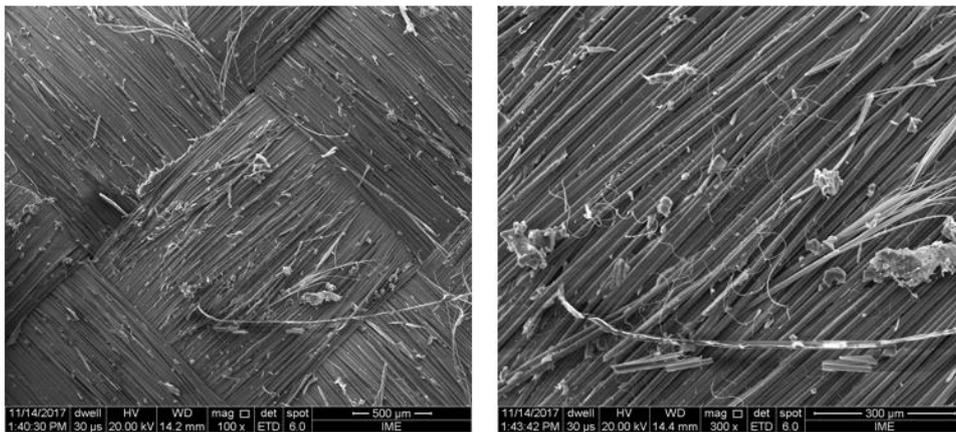


FIG.8.64. Microscopia eletrônica de varredura para a camada poliaramida/poliéster no compósito UV 300 com aumento de 100x e 300x.

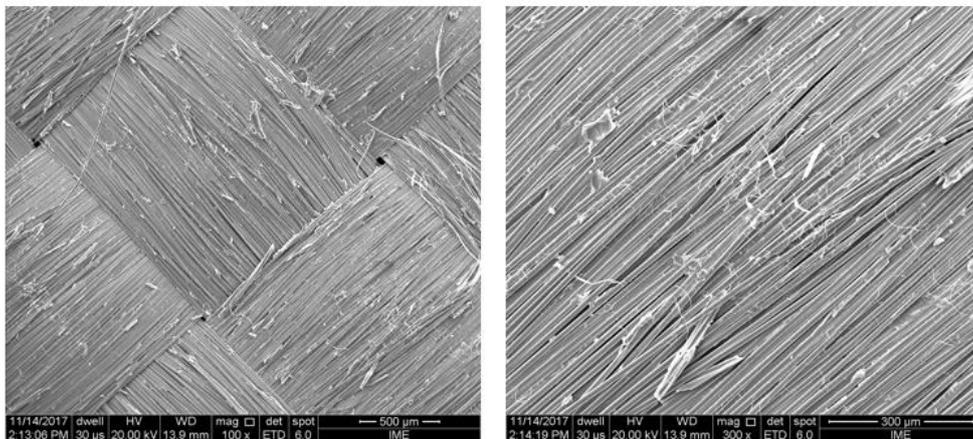


FIG. 8.65 Microscopia eletrônica de varredura para a camada poliaramida/poliéster no compósito GAMA 150 com aumento de 100x e 300x.

8.6. APÊNDICE 6: ANÁLISE ESTÁTISTICA DO ENSAIO BALÍSTICO

8.6.1. APÊNDICE 6.1: Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias da energia absorvida específica obtida no ensaio balístico para todos os grupos de avaliação.

Causas da variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado médio	F calculado	F (tabelado)	P-valor
Tratamentos	4	20,22	5,05	6,07	2,87	0,02147
Resíduo	20	16,65	0,83			
Total	24	36,87				

Aceita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) > F (tabelado).

8.6.2. APÊNDICE 6.2: Análise do teste de Tukey.

	CR	UV 150	UV 300	GAMA 150	GAMA 300
CR	0	0,004868	0,5487	0,2236	0,004682
UV 150	5,749	0	0,125	0,3617	1
UV 300	2,181	3,568	0	0,965	0,1211
GAMA 150	3,097	2,651	0,9165	0	0,353
GAMA 300	5,774	0,02451	3,593	2,676	0