

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

**CAP ÉDIO PEREIRA LIMA JÚNIOR**

**COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO  
MOLECULAR REFORÇADO POR NANOPARTÍCULAS DE  
CARBETO DE BORO PARA PROTEÇÃO BALÍSTICA**

**Rio de Janeiro**

**2017**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**Cap ÉDIO PEREIRA LIMA JÚNIOR**

**COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO  
MOLECULAR REFORÇADO POR NANOPARTÍCULAS DE CARBETO  
DE BORO PARA PROTEÇÃO BALÍSTICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

Orientadores: Professor D. C. Alaelson Vieira Gomes  
Professor Ph. D. Sérgio Neves Monteiro  
Professor D. C. Ricardo Pondé Weber

Rio de Janeiro

2017

c2017

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha  
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22.290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear 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 Lima Júnior, Édio Pereira  
L732c Compósito de polietileno de ultra-alto peso molecular reforçado por nanopartículas de carbeto de boro para proteção balística / Édio Pereira Lima Júnior; orientado por Alaelson Vieira Gomes, Sérgio Neves Monteiro, Ricardo Pondé Weber – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2017.

198p.: il., graf., tab.

Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

1. 1. Curso de Ciência dos materiais – teses e dissertações. 2. Carbeto de boro. 2. Balística. I. Gomes, Alaelson Vieira II. Monteiro, Sérgio Neves. III. Weber, Ricardo Pondé. IV. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 620.1

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**Cap ÉDIO PEREIRA LIMA JÚNIOR**

**COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO  
MOLECULAR REFORÇADO POR NANOPARTÍCULAS DE CARBETO  
DE BORO PARA PROTEÇÃO BALÍSTICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

Orientadores: Professor D.C. Alaelson Vieira Gomes  
Professor Ph.D. Sérgio Neves Monteiro  
Professor D.C. Ricardo Pondé Weber

Aprovada em 20 de dezembro de 2017 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof. Alaelson Vieira Gomes – D.C. do IME – Presidente

---

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

---

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

---

Prof. Flávio James Humberto Tommasini Vieira Ramos – D.C. do IME

---

Prof. Willian Trindade – D.C. da UEA

---

Profª. Maria de Fátima Vieira Marques – D.C. do IMA/UFRJ

Rio de Janeiro  
2017

A minha família.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde e oportunidade.

A minha família pela ajuda. Especialmente a minha esposa Carina e minha filha Ana Laura as sinceras desculpas pela ausência necessária durante o período. Aos meus pais pelo carinho e exemplo. Aqui tudo que se possa escrever como agradecimento seria insuficiente.

Ao Exército Brasileiro e ao Instituto Militar de Engenharia por possibilitar este novo aprendizado de vida.

Ao orientador Cel Alaelson Vieira Gomes, por todas as palavras de apoio e pelo auxílio nos momentos de dificuldade. Amizade que data dos primeiros meses do ano 2000, período que eu iniciava a graduação em Engenharia e ele ministrava aulas de física. Desde aquela época, repleto de ideias e motivado na busca de um objetivo que serviram de direção para este estudo.

Ao orientador Prof. Sérgio Neves, principal pessoa a me direcionar para um curso de Doutorado durante os ensaios balísticos do biênio 2013-14; lembro muito bem da expressão facial do professor e das palavras “como não” ao descobrir que eu não havia cursado um programa de Doutorado. Ensaio esses que perduram até hoje e resultaram em projetos de fim de curso, dissertações, teses e dezenas de artigos. Pessoa sempre prestativa e solícita, independente de dia e horário, me demonstrou que tudo é possível para aqueles que sabem buscar e como buscar. Na figura do professor Sérgio Neves Monteiro agradeço a todos os companheiros de jornada que trabalham com fibras naturais e aos que por lá passaram e estão em busca de novas realizações. Deste grupo destaco os amigos Fábio e Fernanda, de mais longa data, sem esquecer os demais.

Ao orientador Prof. Ricardo Pondé Weber por todo apoio prestado durante a pesquisa, as dúvidas esclarecidas e a motivação. Agradeço aos companheiros Karolynne, Anderson e Suzane que trabalham com o professor Ricardo Weber por todo apoio.

Ao Dr. Flávio James Humberto Tommasini Vieira Ramos que muito apoiou meu trabalho. Ajudou-me desde sua chegada ao IME até os dias atuais, sem o auxílio deste amigo sou capaz de dizer que este trabalho não se concretizaria.

Aos companheiros de farda os agradecimentos sinceros pela ajuda. Nesta hora não julgo prudente citar nomes, pois fatalmente cometeria a injustiça de esquecer vários. São amizades que datam de muitos anos e envolvem integrantes de diferentes Organizações Militares.

A toda a Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais (SE/4) pela motivação antes, durante e pensando no depois do curso, meus sinceros agradecimentos.

Ao programa de pós-graduação do IME por toda a dedicação e atenção ao longo de quase três anos. Podemos acrescentar mais dois anos se forem computados o período que antecedeu a minha entrada como aluno no programa e eu atuava no apoio administrativo da Seção. Na figura da estimada Prof<sup>a</sup>. Leila, que foi coordenadora do programa por longo período, os meus agradecimentos aos professores do programa.

Aos alunos de graduação que sempre apoiaram e principalmente me ensinaram; só estando em um tablado para compreender que o educador é quem realmente é educado. Na reta final de discussão dos resultados, onde tudo o que se precisa é o tempo de que não dispõem, me recordo dos alunos Assayag e Torres, a quem comumente chamamos de Beatriz, ambos do 3º ano do curso de graduação em Ciência dos Materiais, oferecendo ajuda no que eu precisasse. Esta atitude me marcou profundamente, dois jovens com o tempo comprometido nos seus cursos de graduação dispostos a ajudar o professor que semanas mais tardes submeteria a turma, incluindo as graduações em Engenharia Mecânica de Armamento e de Automóveis, a temível Verificação Final de Mecânica dos Sólidos II.

Aos amigos do Centro de Avaliações do Exército, onde tive a honra de trabalhar entre 2004 e 2011, agradeço a todo auxílio prestado durante os anos de curso e nos ensaios balísticos desta tese. Tive a oportunidade de trabalhar novamente com pessoas que me ensinaram sobre o assunto e outras que eu ensinei parte do que sabem. Antigos alunos que se tornaram engenheiros, graduados que trabalharam comigo trabalhando por mim; no fim se verificam a consolidação da amizade e da camaradagem típicos da caserna. Meus agradecimentos aos amigos do CAEx: TC Malizia, Cap D'Mengeon, Cap Kogake, Sgt Marcelo Alves, Sgt Santiago, Sgt Machado, Sgt Paiva, Sgt Santos e Sgt Dos Anjos.

Ao Centro Tecnológico do Exército pelo apoio nos ensaios dinâmicos de Barra Hopkinson. Meus agradecimentos a Maj Viviane Vivas, contemporânea dos bancos escolares, apenas uma turma mais antiga que a minha, ao Cap Rodriguez e ao Cap Craveiro, antigos alunos hoje engenheiros.

Meus agradecimentos ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano pelo apoio em diversos ensaios, sem os quais este trabalho estaria bastante deficiente. A Prof<sup>a</sup>. Maria de Fátima pelo auxílio em análises térmicas e espectroscopias.

## SUMÁRIO

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE TABELAS .....	15
LISTA DE SÍMBOLOS .....	17
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS .....	18
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO..... 22</b>
1.1	Considerações Iniciais..... 22
1.2	Motivações do estudo..... 22
1.3	Objetivo geral e objetivos específicos ..... 24
1.4	Organização do trabalho ..... 25
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 26</b>
2.1	Considerações preliminares ..... 26
2.2	Blindagens balísticas..... 26
2.2.1	Blindagens metálicas..... 27
2.2.2	Blindagens cerâmicas..... 28
2.2.3	Blindagens poliméricas ..... 29
2.3	Nanocompósitos..... 31
2.3.1	Aspectos gerais ..... 31
2.3.2	Nanocompósitos poliméricos ..... 33
2.3.2.1	Aspectos gerais dos polímeros ..... 33
2.3.2.2	Estado da arte em nanocompósitos poliméricos ..... 36
2.3.3	Nanocompósitos de UHMWPE ..... 39
2.3.3.1	Aspectos do polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE)..... 39
2.3.3.2	Estado da arte de nanocompósitos de UHMWPE..... 40
2.3.4	Nanocompósitos de B <sub>4</sub> C em UHMWPE..... 43
2.3.4.1	Carbeto de boro ..... 43
2.3.4.2	Estado da arte em nanocompósitos de B <sub>4</sub> C em UHMWPE..... 45
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS ..... 47</b>
3.1	Materiais..... 47
3.2	Metodologia ..... 49
3.2.1	Processo de mistura..... 49



3.2.2	Processamento dos nanocompósitos .....	50
3.2.3	Preparação dos corpos de prova .....	52
3.3	Técnicas de Caracterização .....	53
3.3.1	Fluorescência de Raios-x .....	53
3.3.2	Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho .....	53
3.3.3	Difração de Raios-X.....	54
3.3.4	Microscopia eletrônica .....	55
3.3.5	Densidade.....	56
3.3.6	Análises térmicas .....	56
3.3.6.1	Termogravimetria.....	56
3.3.6.2	Calorimetria de varredura diferencial .....	57
3.3.6.3	Análise termo dinâmico-mecânica.....	58
3.3.7	Ensaio mecânicos .....	58
3.3.7.1	Ensaio de tração .....	58
3.3.7.2	Impacto Charpy.....	59
3.3.7.3	Dureza .....	60
3.3.7.4	Barra Hopkinson .....	60
3.3.7.5	Ensaio Balístico.....	60
3.4	Análise estatística.....	63
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>64</b>
4.1	Caracterização da carga – carbetto de boro (B <sub>4</sub> C) .....	64
4.1.1	Fluorescência de raios-X (XRF) .....	64
4.1.2	Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR).....	66
4.1.3	Difração de Raios-X (XRD) .....	68
4.1.4	Microscopia eletrônica .....	72
4.2	Caracterização do UHMWPE e dos nanocompósitos.....	77
4.2.1	Fluorescência de raios-X (XRF) .....	77
4.2.2	Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR).....	79
4.2.3	Difração de Raios-X (XRD) .....	80
4.2.4	Densidade.....	84
4.2.5	Análises térmicas .....	86
4.2.5.1	Termogravimetria (TGA).....	86
4.2.5.2	Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	90
4.2.5.3	Análise termo dinâmico-mecânica (DMA).....	91
4.2.6	Microscopia eletrônica .....	94
4.3	Ensaio mecânicos .....	98
4.3.1	Tração.....	98
4.3.2	Impacto.....	105
4.3.3	Dureza .....	107

4.3.4	Barra Hopinkson (SHPB).....	109
4.3.5	Ensaio Balístico.....	112
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>115</b>
5.1	Conclusões .....	115
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	117
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>118</b>
<b>7</b>	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>129</b>
	Apêndice 1: Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho .....	130
	Apêndice 2: Difração de raios-X.....	137
	Apêndice 3: Densidade.....	141
	Apêndice 4: Termogravimetria .....	143
	Apêndice 5: Calorimetria de varredura diferencial .....	147
	Apêndice 6: Análise termo dinâmico-mecânica.....	151
	Apêndice 7: Ensaio de Tração.....	155
	Apêndice 8: Barra Hopkinson .....	160
	Apêndice 9: Ensaio balístico .....	181
<b>8</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>189</b>
	Anexo 1: Procedimento de cálculo em Barra Hopkinson .....	190
	Anexo 2: Análise de variância .....	193
	Anexo 3: Bandas de Transmitância do B <sub>4</sub> C e do UHMWPE .....	196
	Anexo 4: Picos de difração do B <sub>4</sub> C .....	198

## LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 Taxa crítica de cisalhamento em função do volume da fase dispersa .....	32
FIG. 2.2 Influência do tamanho da partícula na taxa crítica de cisalhamento .....	33
FIG. 2.3 Esquema de polimerização do etileno .....	34
FIG. 2.4 Propriedade em função da massa molecular .....	34
FIG. 2.5 Resposta do ensaio de tração: A - fibras, B - plástico e C - elastômeros .....	35
FIG. 2.6 Ensaio de tração em HDPE reforçado por nanopartículas de aluminossilicatos.....	37
FIG. 2.7 Módulo Elástico e tenacidade em função da carga: (a) argila motmorilonita e (b) hexaniobato de potássio .....	38
FIG. 2.9 (a) Grau de cristalinidade e (b) Limite de resistência .....	41
FIG. 2.10 Estrutura da molécula B <sub>12</sub> .....	44
FIG. 2.11 Estrutura atômica do B <sub>4</sub> C .....	45
FIG. 3.1 Micrografia eletrônica de varredura da amostra de UHMWPE .....	47
FIG. 3.2 Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de B <sub>4</sub> C .....	48
FIG. 3.3 Misturas: (a) NC6 no jarro após moagem e (b) NC5 no molde para ensaio de tração .....	52
FIG. 3.4 Regressão pela equação de Scherer modificada .....	55
FIG. 3.5 Instron 3365 durante ensaio do NC2: (a) início e (b) CP deformado .....	59
FIG. 3.6 Espectro da aquisição de dados pelo radar .....	61
FIG. 4.1 Resultados de XRF da amostra de B <sub>4</sub> C .....	64
FIG. 4.2 Resultado de FTIR da carga.....	66
FIG. 4.3 Difratoograma da carga (B <sub>4</sub> C) .....	68
FIG. 4.4 Análise de Rietveld na carga .....	70
FIG. 4.5 Resíduos da difração para as cartas empregadas no método de Rietveld.....	70
FIG. 4.6 Indexação dos picos da amostra de B <sub>4</sub> C .....	71
FIG. 4.7 Microscopia por FEG-SEM da carga: a) 100x e b) 3.000x .....	72
FIG. 4.8 Microscopia por FEG-SEM do B <sub>4</sub> C: a) 100.000x e b) 200.000x .....	73
FIG. 4.9 Microscopia por FEG-SEM do B <sub>4</sub> C: a) 250.000x e b) 500.000x .....	73
FIG. 4.10 Microscopia eletrônica de transmissão do B <sub>4</sub> C: a) 100.000x e b) 200.000x .....	74
FIG. 4.11 Pontos selecionados para EDS.....	75
FIG. 4.12 Espectros dos pontos selecionados .....	76
FIG. 4.13 Impurezas após moagem: (a) UHMWPE e (b) UHMWPE + 0,0625%p B <sub>4</sub> C.....	78

FIG. 4.14 EDS: (a) UHMWPE e (b) UHMWPE + 0,0625%p B <sub>4</sub> C .....	78
FIG. 4.15 Espectros de FTIR .....	79
FIG. 4.16 Difractogramas das amostras .....	81
FIG. 4.17 Tamanho do cristalito como função da fração de carga .....	83
FIG. 4.18 Micrografia do NC6: (a) 1.000x e (b) 100.000x .....	83
FIG. 4.19 Densidade como função da fração de carga.....	85
FIG. 4.20 TGA das amostras.....	87
FIG. 4.21 DTG das amostras.....	88
FIG. 4.22 Temperaturas características de degradação térmica dos compósitos .....	89
FIG. 4.23 DSC do primeiro aquecimento .....	90
FIG. 4.24 DMA: módulos de (a) armazenamento e (b) perda .....	92
FIG. 4.25 Gráfico de tan $\delta$ .....	93
FIG. 4.27 Micrografia do NC1 (0,0625 %p B <sub>4</sub> C): (a) 500x e (b) 1.000x .....	94
FIG. 4.28 Micrografia do NC2 (0,125 %p B <sub>4</sub> C): (a) 500x e (b) 1.000x .....	95
FIG. 4.29 Micrografia do NC3 (0,25 %p B <sub>4</sub> C): (a) 500x e (b) 1.000x .....	95
FIG. 4.30 Micrografia do NC4 (0,5 %p B <sub>4</sub> C): (a) 500x e (b) 1.000x .....	95
FIG. 4.31 Micrografia do NC5 (1,0 %p B <sub>4</sub> C): (a) 500x e (b) 1.000x .....	96
FIG. 4.32 Micrografia do NC6 ( 2,0 %p B <sub>4</sub> C): (a) 500x e (b) 1.000x .....	96
FIG. 4.33 Impurezas de alumina no NC6 ( 2,0 %p B <sub>4</sub> C): (a) 5.000x e (b) 10.000x .....	97
FIG. 4.34 EDS das impurezas de alumina no NC6 ( 2,0 %p B <sub>4</sub> C) .....	97
FIG. 4.35 Ensaio de tração .....	98
FIG. 4.36 Tensão máxima no ensaio de tração .....	99
FIG. 4.37 Fratura em tração do UH (UHMWPE): (a) 500x e (b) 5.000x .....	100
FIG. 4.39 Fratura em tração do NC2 (0,125 %p B <sub>4</sub> C): (a) 500x e (b) 5.000x.....	101
FIG. 4.40 Fratura em tração do NC3 (0,25 %p B <sub>4</sub> C): (a) 500x e (b) 5.000x.....	101
FIG. 4.41 Fratura em tração do NC4 (0,5 %p B <sub>4</sub> C): (a) 500x e (b) 5.000x .....	102
FIG. 4.42 Fratura em tração do NC5 (1,0 %p B <sub>4</sub> C): (a) 500x e (b) 5.000x .....	102
FIG. 4.43 Fratura em tração do NC6 ( 2,0 %p B <sub>4</sub> C): (a) 500x e (b) 5.000x .....	102
FIG. 4.44 Tendência do ensaio de impacto .....	106
FIG. 4.45 Ensaio de dureza Shore D .....	108
FIG. 4.46 Teste de barra Hopkinson .....	109
FIG. 4.47 Tendência do teste de barra Hopkinson .....	110

FIG. 4.48 Tendência do ensaio balístico: (a) quantidade de movimento e (b) variação de energia cinética do projétil .....	112
FIG. 7.1 Espectroscopia FTIR do UHMWPE processado .....	130
FIG. 7.2 Espectroscopia FTIR do NC com 0,0625%p B <sub>4</sub> C .....	131
FIG. 7.3 Espectroscopia FTIR do NC com 0,125%p B <sub>4</sub> C .....	132
FIG. 7.4 Espectroscopia FTIR do NC com 0,25%p B <sub>4</sub> C .....	133
FIG. 7.5 Espectroscopia FTIR do NC com 0,5%p B <sub>4</sub> C .....	134
FIG. 7.6 Espectroscopia FTIR do NC com 1,0%p B <sub>4</sub> C .....	135
FIG. 7.7 Espectroscopia FTIR do NC com 2,0%p B <sub>4</sub> C .....	136
FIG. 7.8 Difratoograma do UHMWPE processado .....	137
FIG. 7.9 Difratoograma do NC1 com 0,0625%p B <sub>4</sub> C .....	137
FIG. 7.10 Difratoograma do NC2 com 0,125%p B <sub>4</sub> C .....	138
FIG. 7.11 Difratoograma do NC3 com 0,025%p B <sub>4</sub> C .....	138
FIG. 7.12 Difratoograma do NC4 com 0,5%p B <sub>4</sub> C .....	139
FIG. 7.13 Difratoograma do NC5 com 1,0%p B <sub>4</sub> C .....	139
FIG. 7.14 Difratoograma do NC6 com 2,0%p B <sub>4</sub> C .....	140
FIG. 7.15 TGA/DTG do UHMWPE .....	143
FIG. 7.16 TGA/DTG do NC com 0,0625%p B <sub>4</sub> C .....	143
FIG. 7.17 TGA/DTG do NC com 0,125%p B <sub>4</sub> C .....	144
FIG. 7.18 TGA/DTG do NC com 0,25%p B <sub>4</sub> C .....	144
FIG. 7.19 TGA/DTG do NC com 0,5%p B <sub>4</sub> C .....	145
FIG. 7.20 TGA/DTG do NC com 1,0%p B <sub>4</sub> C .....	145
FIG. 7.21 TGA/DTG do NC com 2,0%p B <sub>4</sub> C .....	146
FIG. 7.22 DSC do UHMWPE .....	147
FIG. 7.23 DSC do NC1 com 0,0625%p B <sub>4</sub> C .....	147
FIG. 7.24 DSC do NC2 com 0,125%p B <sub>4</sub> C .....	148
FIG. 7.25 DSC do NC3 com 0,25%p B <sub>4</sub> C .....	148
FIG. 7.26 DSC do NC4 com 0,5%p B <sub>4</sub> C .....	149
FIG. 7.27 DSC do NC com 1,0%p B <sub>4</sub> C .....	149
FIG. 7.28 DSC do NC com 2,0%p B <sub>4</sub> C .....	150
FIG. 7.29 DMA do UHMWPE .....	151
FIG. 7.30 DMA do NC com 0,0625%p B <sub>4</sub> C .....	151
FIG. 7.31 DMA do NC com 0,125%p B <sub>4</sub> C .....	152

FIG. 7.32 DMA do NC com 0,25%p B <sub>4</sub> C.....	152
FIG. 7.33 DMA do NC com 0,5%p B <sub>4</sub> C.....	153
FIG. 7.34 DMA do NC com 1,0%p B <sub>4</sub> C.....	153
FIG. 7.35 DMA do NC com 2,0%p B <sub>4</sub> C.....	154
FIG. 7.36 Ensaio de tração do UHMWPE .....	155
FIG. 7.37 Ensaio de tração do NC com 0,0625%p B <sub>4</sub> C.....	155
FIG. 7.38 Ensaio de tração do NC com 0,125%p B <sub>4</sub> C.....	156
FIG. 7.39 Ensaio de tração do NC com 0,25%p B <sub>4</sub> C.....	156
FIG. 7.40 Ensaio de tração do NC com 0,5%p B <sub>4</sub> C.....	157
FIG. 7.41 Ensaio de tração do NC com 1,0%p B <sub>4</sub> C.....	157
FIG. 7.42 Ensaio de tração do NC com 2,0%p B <sub>4</sub> C.....	158
FIG. 7.43 Teste de SHPB no UH – Amostra 1 .....	160
FIG. 7.44 Teste de SHPB no UH – Amostra 2 .....	160
FIG. 7.45 Teste de SHPB no UH – Amostra 3 .....	161
FIG. 7.46 Teste de SHPB no UH – Amostra 4 .....	161
FIG. 7.47 Teste de SHPB no UH – Amostra 5 .....	162
FIG. 7.48 Teste de SHPB no NC1 – Amostra 1.....	163
FIG. 7.49 Teste de SHPB no NC1 – Amostra 2.....	163
FIG. 7.50 Teste de SHPB no NC1 – Amostra 3.....	164
FIG. 7.51 Teste de SHPB no NC1 – Amostra 4.....	164
FIG. 7.52 Teste de SHPB no NC1 – Amostra 5.....	165
FIG. 7.53 Teste de SHPB no NC2 – Amostra 1.....	166
FIG. 7.54 Teste de SHPB no NC2 – Amostra 2.....	166
FIG. 7.55 Teste de SHPB no NC2 – Amostra 3.....	167
FIG. 7.56 Teste de SHPB no NC2 – Amostra 4.....	167
FIG. 7.57 Teste de SHPB no NC2 – Amostra 5.....	168
FIG. 7.58 Teste de SHPB no NC3 – Amostra 1.....	169
FIG. 7.59 Teste de SHPB no NC3 – Amostra 2.....	169
FIG. 7.60 Teste de SHPB no NC3 – Amostra 3.....	170
FIG. 7.61 Teste de SHPB no NC3 – Amostra 4.....	170
FIG. 7.62 Teste de SHPB no NC3 – Amostra 5.....	171
FIG. 7.63 Teste de SHPB no NC4 – Amostra 1.....	172
FIG. 7.64 Teste de SHPB no NC4 – Amostra 2.....	172

FIG. 7.65 Teste de SHPB no NC4 – Amostra 3.....	173
FIG. 7.66 Teste de SHPB no NC4 – Amostra 4.....	173
FIG. 7.67 Teste de SHPB no NC4 – Amostra 5.....	174
FIG. 7.68 Teste de SHPB no NC5 – Amostra 1.....	175
FIG. 7.69 Teste de SHPB no NC5 – Amostra 2.....	175
FIG. 7.70 Teste de SHPB no NC5 – Amostra 3.....	176
FIG. 7.71 Teste de SHPB no NC5 – Amostra 4.....	176
FIG. 7.72 Teste de SHPB no NC5 – Amostra 5.....	177
FIG. 7.73 Teste de SHPB no NC6 – Amostra 1.....	178
FIG. 7.74 Teste de SHPB no NC6 – Amostra 2.....	178
FIG. 7.75 Teste de SHPB no NC6 – Amostra 3.....	179
FIG. 7.76 Ensaio balístico no UHMWPE .....	181
FIG. 7.77 Ensaio balístico no NC com 0,0625%p B <sub>4</sub> C.....	182
FIG. 7.78 Ensaio balístico no NC com 0,125%p B <sub>4</sub> C.....	183
FIG. 7.79 Ensaio balístico no NC com 0,25%p B <sub>4</sub> C.....	184
FIG. 7.80 Ensaio balístico no NC com 0,5%p B <sub>4</sub> C.....	185
FIG. 7.81 Ensaio balístico no NC com 1,0%p B <sub>4</sub> C.....	186
FIG. 7.82 Ensaio balístico no NC com 2,0%p B <sub>4</sub> C.....	187
FIG. 8.1 Esquema de ensaio de SHPB .....	190
FIG. 8.2 Espectro do B <sub>4</sub> C: a) antes da limpeza e b) após remoção de resíduos .....	196

## LISTA DE TABELAS

TAB. 3.1 Propriedades do UTEC 6540.....	48
TAB. 3.2 Propriedades das nanopartículas de B <sub>4</sub> C.....	49
TAB. 3.3 Proporções de mistura .....	49
TAB. 3.4 Etapas de processamento.....	51
TAB. 3.5 Variáveis de processamento para algumas referências da literatura .....	51
TAB. 3.6 Níveis de proteção balística.....	60
TAB. 4.1 Elementos detectado por XRF.....	65
TAB. 4.2 Compostos observados por XRF.....	65
TAB. 4.3 Bandas de transmitância identificadas no B <sub>4</sub> C.....	67
TAB. 4.4 Picos de difração da carga.....	69
TAB. 4.5 Resultados quantitativos pelo método de Rietveld .....	71
TAB. 4.6 Fração percentual de elementos detectados nas análises de XRF .....	77
TAB. 4.7 Consolidação dos resultados de XRD .....	81
TAB. 4.8 Estimativa de cristalinidade por DRX.....	84
TAB. 4.9 Densidade .....	84
TAB. 4.10 ANOVA aplicada à densidade calculada .....	85
TAB. 4.11 Teste de Tukey para densidade .....	86
TAB. 4.12 Resultados de TGA/DTG .....	87
TAB. 4.13 Resultados de DSC.....	90
TAB. 4.14 Relaxações $\gamma$ e $\alpha$ .....	93
TAB. 4.15 Resultados do ensaio de tração.....	99
TAB. 4.16 ANOVA aplicada ao ensaio de tração.....	104
TAB. 4.17 Teste de Tukey para o ensaio de tração.....	105
TAB. 4.18 Ensaio de impacto Charpy (J) .....	106
TAB. 4.19 ANOVA aplicada ao impacto Charpy.....	106
TAB. 4.20 Teste de Tukey para impacto Charpy.....	107
TAB. 4.21 Ensaio de dureza (Shore D).....	107
TAB. 4.22 ANOVA aplicada ao ensaio de dureza.....	108
TAB. 4.23 Teste de Tukey para o ensaio de dureza.....	108
TAB. 4.24 Resultados do ensaio de tração.....	109
TAB. 4.25 ANOVA aplicada ao teste SHPB .....	110



TAB. 4.26 Teste de Tukey para o teste de SHPB .....	111
TAB. 4.27 Resultados dos ensaios balísticos .....	112
TAB. 4.28 ANOVA para o ensaio balístico .....	113
TAB. 4.29 Teste de Tukey para o ensaio balístico.....	114
TAB. 7.1 Bandas de FTIR identificadas no UHMWPE .....	130
TAB. 7.2 Bandas de FTIR identificadas no NC com 0,0625%p B <sub>4</sub> C.....	131
TAB. 7.3 Bandas de FTIR identificadas no NC com 0,125%p B <sub>4</sub> C.....	132
TAB. 7.4 Bandas de FTIR identificadas no NC com 0,25%p B <sub>4</sub> C.....	133
TAB. 7.5 Bandas de FTIR identificadas no NC com 0,5%p B <sub>4</sub> C.....	134
TAB. 7.6 Bandas de FTIR identificadas no NC com 1,0%p B <sub>4</sub> C.....	135
TAB. 7.7 Bandas de FTIR identificadas no NC com 2,0%p B <sub>4</sub> C.....	136
TAB. 7.8 Áreas das curvas e cristalinidade .....	140
TAB. 7.9 Dados medidos para as amostras UHMWPE.....	141
TAB. 7.10 Dados medidos para os NC com 0,0625 %p B <sub>4</sub> C .....	141
TAB. 7.11 Dados medidos para os NC com 0,125 %p B <sub>4</sub> C .....	141
TAB. 7.12 Dados medidos para os NC com 0,25 %p B <sub>4</sub> C .....	141
TAB. 7.13 Dados medidos para os NC com 0,5 %p B <sub>4</sub> C .....	142
TAB. 7.14 Dados medidos para os NC com 1,0 %p B <sub>4</sub> C .....	142
TAB. 7.15 Dados obtidos para o NC com 2,0 %p B <sub>4</sub> C.....	142
TAB. 7.16 Dados obtidos no ensaio de tração .....	159
TAB. 7.17 Dados obtidos no teste de SHPB .....	180
TAB. 7.18 Dados obtidos no ensaio balístico .....	188
TAB. 8.1 tabela de cálculo - ANOVA .....	193
TAB. 8.2 Teste de Tukey .....	195
TAB. 8.3 Bandas de transmitância do B <sub>4</sub> C .....	197
TAB. 8.4 Bandas característica do UHMWPE .....	197
TAB. 8.5 Picos de difração do B <sub>4</sub> C.....	198

## LISTA DE SÍMBOLOS

### SÍMBOLOS

$\alpha$	–	probabilidade estatística
$\beta$	–	Largura do pico de difração a meia altura
$\delta$	–	Ângulo de fase de acoplamento da relação tensão x deformação por DMA
$\Delta E_{\text{cin}}$	–	Variação da energia cinética
$\Delta H_{\text{fusão}}$	–	Entalpia de fusão cristalina
$\Delta q$	–	Variação da quantidade de movimento
$\varepsilon$	–	Deformação
$f_P$	–	Fração em peso ou massa da amostra
K	–	Constante para estimativa do tamanho do cristalito por difração de raios-X
$k_\alpha$	–	Energia de transição eletrônica da camada L para a K, específica de cada elemento químico.
$\lambda$	–	Comprimento de onda
$\sigma$	–	Tensão
m	–	Massa
$\theta$	–	Metade do ângulo de difração
p-valor	–	menor valor de probabilidade para distinção de médias
$\rho$	–	Densidade
QM	–	Quadrado médio
SQ	–	Soma dos quadrados
$T_{\text{end}}$	–	Temperatura extrapolada de fim de evento térmico
$T_{\text{máx}}$	–	Temperatura de máxima taxa de variação em evento térmico, associada ao pico da derivada da análise DSC ou TGA
$T_{\text{onset}}$	–	Temperatura extrapolada de início de evento térmico
X	–	Grau de cristalinidade
xi	–	Medida
$\bar{x}$	–	Média
$V_{\text{imp}}$	–	Velocidade de impacto

$V_{res}$  – Velocidade residual

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	– <i>Analysis of variance</i> (Análise de variância)
CP	– Corpo de prova
CTEx	– Centro Tecnológico do Exército
DMA	– <i>Dynamic mechanical analysis</i> (Análise termo dinâmico-mecânica)
DSC	– <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimetria de varredura diferencial)
DTG	– <i>Derivative thermogravimetry</i> (termogravimetria derivativa)
EDS	– Espectroscopia por dispersão de energia de raio-X
FEG-SEM	– <i>Field Emission Gun – Scanning Electron Microscopy</i> (microscopia eletrônica de varredura empregando um canhão de emissão de campo)
FTIR	– <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> (Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho)
HDPE	– <i>High density polyethylene</i> (polietileno de alta densidade)
LDPE	– <i>Low density polyethylene</i> (polietileno de baixa densidade)
LLDPE	– <i>Linear low density polyethylene</i> (polietileno linear de baixa densidade)
IMA	– Instituto de Macromoléculas (Universidade Federal do Rio de Janeiro)
IME	– Instituto Militar de Engenharia
NC(s)	– Nanocompósito(s)
NIJ	– <i>National Institute of Justice</i> (Instituto Nacional de Justiça - Washington, EUA)
UENF	– Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
UFRJ	– Universidade Federal do Rio de Janeiro
UHMWPE	– <i>Ultra-high molecular weight polyethylene</i> (Polietileno de ultra-alto peso molecular)
ULDPE	– <i>Ultra low density polyethylene</i> (polietileno de ultra-baixa densidade)
SHPB	– <i>Split Hopkinson pressure bar</i> (barra Hopkinson)

- TGA – *Thermogravimetric analysis* (Análise termogravimétrica)
- XRD – *X-ray diffraction* (Difração de raios-X)
- XRF – *X-ray Fluorescence* (Fluorescência de raios-X)

## RESUMO

A presente tese avaliou a dispersão de carbeto de boro ( $B_4C$ ) nanoparticulado em uma matriz polimérica semicristalina de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) para fins de proteção balística. Foram preparados nanocompósitos (NCs) com 0,0625 %p, 0,125 %p, 0,25 %p, 0,5 %p, 1 %p e 2 %p de  $B_4C$ . As misturas foram obtidas em um moinho de bolas e processadas no estado fundido por prensagem na temperatura de 230°C.

A carga de  $B_4C$  foi caracterizada por fluorescência de raios-X (XRF), espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) e de transmissão. Os NCs foram avaliados pelas técnicas citadas XRF, FTIR, XRD e FEG-SEM; além de ter a densidade calculada foram submetidas à termogravimetria (TGA), calorimetria de varredura diferencial (DSC), análise termo dinâmico-mecânica (DMA), ensaio de tração, medição de dureza shore D, impacto Charpy, barra Hopkinson (SHPB) e submetidas ao ensaio balístico, este último avaliado pela variação da quantidade de movimento e da energia cinética do projétil, medida por radar Doppler.

Todos os resultados do ensaio de tração apontaram para melhoria nas propriedades mecânicas dos NCs. Sendo o com 1 %p de  $B_4C$  o que apresentou os melhores resultados. As elevadas dispersões dos resultados nos ensaios dinâmicos não embasaram conclusões por técnicas estatísticas. Mesmo assim, as curvas de tendência apontaram para o aumento na capacidade de variação da quantidade de movimento e absorção de energia cinética por ocasião dos impactos balísticos nos NCs. De acordo com os resultados, o NC com 1%p de  $B_4C$  foi capaz de absorver em média +8,2% de quantidade de movimento e +9,4% de energia cinética do projétil.

## ABSTRACT

The present thesis evaluated the dispersion of boron carbide ( $B_4C$ ) nanoparticles in a semi-crystalline polymer matrix of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) for ballistic protection. Nanocomposites (NCs) with 0.0625 %p, 0.125 %p, 0.25 %p, 0.5 %p, 1 %p and 2 %p amount of  $B_4C$  nanofillers were prepared. UHMWPE and  $B_4C$  were milled in a ball mill and processed in the molten state by heat pressing at 230 ° C.

The  $B_4C$  nanofillers were characterized by X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (FEG-SEM) and transmission electron microscopy. The NCs were evaluated by the mentioned techniques XRF, FTIR, XRD and FEG-SEM. Density calculations were also performed as well as other techniques such as thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), thermo dynamic-mechanical analysis (DMA), tensile test, shore D hardness, Charpy impact and split Hopkinson pressure bar (SHPB). The NCs were subjected to ballistic tests. The ballistic investigation was evaluated by the variation on projectile momentum and kinetic energy, with velocities measured by Doppler radar system.

The results of the tensile test showed an improvement in the mechanical properties of the NCs. The NC with 1% p of  $B_4C$  presents the best results. The high dispersions of the results in the dynamic tests did not support conclusions by statistical techniques. Even so, the tendency curves pointed to the increase in the capacity of momentum and kinetics' energy variation in NC ballistic impacts. According to the results, the NC with 1% p of  $B_4C$  absorbed an average of +8.2% momentum and +9.4% of kinetic energy of projectile.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Materiais para proteção balística contra impactos de projéteis disparados por armas de fogo caracterizam uma importante linha de estudo das propriedades dinâmicas dos materiais. No cenário atual, os conflitos armados frequentes motivam os estudos de novos materiais para proteção pessoal, das instalações e de materiais de emprego militar para este tipo de ameaça.

Em princípio, qualquer material pode ser empregado para prover proteção balística pessoal. O principal problema está associado à espessura necessária para que o produto obtenha conformidade de acordo com os ensaios previstos para os níveis de proteção estabelecidos em normas de ensaio como a NIJ 0101.04 (2000) ou NBR 15.000 (2005). O aumento da espessura, no mesmo material, está associado diretamente ao aumento do peso e pode provocar perda de mobilidade e/ou desempenho do usuário ou sistema que emprega o sistema de proteção. O guia para coletes balísticos NIJ *guide* 100–01 (2001) define como conforto a combinação de ajustagem do material (mobilidade para o usuário), distribuição de peso e conforto térmico. Estes fatores são motivadores para a redução de peso nos coletes balísticos e, em consequência, o emprego de materiais com menor massa específica.

## 1.2 MOTIVAÇÕES DO ESTUDO

Blindagens metálicas foram largamente estudadas por pesquisadores como BΦRVIK *et al.* (1999), TENG e WIERZBICKI (2005) e Flores-Johnson *et al.* (2011), dentre outros. Este tipo de blindagem, por apresentar alta impedância de choque, torna-se bastante efetiva para proteção balística. O maior problema dos materiais metálicos está relacionado à massa específica, comparativamente maior que a dos cerâmicos e polímeros, o que acarreta em excesso de peso comprometendo a mobilidade.

Blindagens constituídas de materiais cerâmicos são altamente eficientes na fragmentação e erosão dos projéteis. Representam materiais com bastante eficiência na absorção da energia cinética proveniente do impacto (MEDVEDOVSKI, 2006; LUZ *et al.*, 2015; MONTEIRO *et al.*, 2015; MONTEIRO *et al.*, 2016). O principal problema associado às blindagens cerâmicas

está na propagação da trinca e fragmentação do alvo, tornando-o incapaz de resistir a novos impactos nas vizinhanças do disparo anterior.

Em contrapartida, os materiais poliméricos, por apresentarem baixa massa específica têm sido cada vez mais utilizados em estruturas para absorver energia proveniente de impactos. Aspectos como baixo custo e facilidade de produção de peças complexas motivam o emprego em diversas áreas (MOHAGHEGHIAN *et al.*, 2015). Em polímeros semicristalinos com elevado grau de polimerização e conseqüente grande peso molecular, a longa cadeia polimérica aliada às propriedades viscoelásticas tornam estes polímeros os mais propícios para as solicitações dinâmicas características dos impactos balísticos. Desta forma, o polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE<sup>1</sup> – “*ultra-high molecular weight polyethylene*”) é atualmente um dos polímeros mais empregados para proteção balística (ZHANG *et al.*, 2015; GOLOVIN e Phoenix, 2016; MOHAGHEGHIAN *et al.*, 2015).

A combinação engenheirada de materiais de distintas classes com eficiente interface entre elas é definida como material compósito. Os compósitos à base de materiais poliméricos são constituídos por uma matriz de polímero e um reforço (carga) orgânico ou inorgânico. Nesta constituição, a matriz polimérica contínua é responsável pela maior deformação do compósito. A carga é denominada de fase descontínua e participa na resistência através da transmissão de esforço no compósito (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Os nanocompósitos poliméricos apresentam a fase descontínua com pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica, possibilitando maior área interfacial por unidade de volume, diminuindo a quantidade necessária para que o material alcance propriedades superiores às dos compósitos convencionais (GASPARELLI, 2013; TADAYYON *et al.*, 2011). Os resultados obtidos por estes e outros pesquisadores nesta área motivam o emprego dos nanocompósitos para aplicações distintas.

---

<sup>1</sup> A sigla UHMWPE é proveniente da língua inglesa. Entretanto, é um termo consagrado tanto na literatura internacional quanto na nacional. Alguns autores brasileiros empregam sigla PEUAPM para se referir a este polímero. Neste trabalho foi adotada a notação mais empregada UHMWPE. Termos provenientes da língua inglesa também foram empregados para as técnicas de caracterização.



### 1.3 OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho tem por objetivo geral avaliar o desempenho balístico de nanocompósitos constituídos de nanopartículas cerâmicas de carbeto de boro ( $B_4C$ ) em matriz polimérica de UHMWPE, processados no estado fundido utilizando prensagem entre placas aquecidas.

O principal ponto deste estudo está na resposta dinâmica do material quando submetido ao impacto de projéteis disparados por arma de fogo. Nos casos de blindagens monolíticas, obtém-se a resposta específica do material testado. Estes resultados são indispensáveis na confecção de futuras blindagens e na possível utilização em sistemas de blindagens multicamadas. A literatura apresenta poucos trabalhos que envolvam nanopartículas  $B_4C$  e UHMWPE. Para ensaios balísticos, o tema não foi encontrado na literatura específica nacional e internacional. Isto torna evidente o ineditismo desta pesquisa.

Os corpos de prova monolíticos tiveram seus desempenhos balísticos avaliados empregando munição 9 mm. As condições distância e a forma de medição previstas para este calibre no nível IIA da norma NIJ 0101.04 foram respeitadas. Esta norma representa a principal regulamentação na avaliação de proteções individuais. Com a finalidade específica da resposta particular do material em estudo, o teste não previsto na normatização de medição da velocidade residual foi conduzido para medir a variação da quantidade de movimento e da energia cinética do projétil ao transpassar o alvo, em função da concentração de carga das nanocompósitos.

Outros objetivos específicos foram:

- Caracterização dos materiais;
- Processar os nanocompósitos com os diferentes teores de carga;
- Caracterizar os nanocompósitos empregando as técnicas:
  1. Fluorescência de raios-X;
  2. Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho;
  3. Difração de raios-X;
  4. Densidade dos nanocompósitos;
  5. Termogravimetria;
  6. Calorimetria de varredura diferencial;
  7. Análise termo dinâmico-mecânica;
  8. Avaliação morfológica empregando microscopia eletrônica;

9. Ensaio de Tração;
10. Medição de dureza;
11. Ensaio de impacto;
12. Teste de barra Hopkinson;

A microscopia eletrônica foi bastante empregada na avaliação da influência das nanopartículas na matriz polimérica, bem como na observação dos corpos ensaiados para inferir e relacionar o efeito da carga (nanopartículas) na matriz de UHMWPE.

#### 1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho foi dividido em 7 (sete) capítulos, incluindo a introdução. O restante do trabalho foi organizado da seguinte forma:

a) Capítulo 2 (Revisão bibliográfica) – foi realizada uma pesquisa sobre o assunto, apontando trabalhos que deram suporte à preparação dos corpos de prova e interpretação dos resultados. Nanocompósito de matriz polimérica foi o principal assunto abordado;

b) Capítulo 3 (Materiais e métodos) – foram listados os materiais com as respectivas procedências e o aparato empregado para a preparação dos corpos de prova nas diversas composições em massa, ou em peso. Todas as etapas e parâmetros de mistura e processamento utilizados foram apresentados. As técnicas de caracterização empregadas para dar suporte às discussões e às conclusões foram apresentadas e discutidas;

c) Capítulo 4 (Resultados e discussões) – Com base nos ensaios realizados, os resultados foram comparados dentro das distintas composições analisadas com um grupo de controle, formado apenas pelo polímero processado com os mesmos parâmetros dos nanocompósitos;

d) Capítulo 5 (Conclusões e sugestões) – Como capítulo principal, foram resumidos os resultados mais relevantes obtidos nos testes. Sugestões para trabalhos futuros foram acrescentadas neste capítulo.

e) Capítulo 6 (Referências Bibliográficas) – apresenta a literatura científica empregada como base para o trabalho.

f) Capítulo 7 (Apêndices) – neste capítulo estão dispostos os resultados obtidos nas análises.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Este capítulo trata de uma revisão de bibliografia com foco nas bases teóricas e nos trabalhos encontrados na literatura específica, que fornecem embasamento para as conclusões da pesquisa realizada no corrente trabalho. Um dos principais objetivos deste capítulo é apresentar os principais trabalhos correlatos e a tendência atual de pesquisas afins, citando resultados e conclusões de interesse para o tema, em particular estudos realizados sobre os nanocompósitos (NCs) com matriz de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE).

### 2.2 BLINDAGENS BALÍSTICAS

A necessidade de proteção contra objetos lançados remonta a antiguidade. Vários dispositivos foram empregados tomando como base as possíveis ameaças características de cada período histórico. Com o advento das armas de fogo, os projéteis disparados começaram a apresentar riscos potenciais cada vez mais danosos contra seus alvos. A alta energia cinética dos projéteis em voo, com relativamente pouca massa, altera as taxas de deformação a que o alvo é submetido, alterando assim o mecanismo de interação entre alvo e projétil.

Dessa necessidade, define-se blindagem balística como os materiais destinados à proteção para o caso de impactos de projéteis disparados por armas de fogo. A norma NIJ 100-01 (2001), aplicável a coletes, evidencia que o mecanismo do sistema de proteção envolve a deformação do projétil e a dispersão de energia ao longo do material destinado à proteção para a completa parada do projétil em interação com o alvo.

No atual cenário, os conflitos armados frequentes impulsionam os estudos de novos materiais para este fim. Caracterizando assim, uma importante linha de estudo das respostas dinâmicas nos materiais de proteção pessoal.

### 2.2.1 BLINDAGENS METÁLICAS

Há muito se tem empregado materiais metálicos para o fim de proteção balística. O grupo de pesquisa de BØRVIK *et al.* descreve em alguns trabalhos (1999, 2002a e 2002b), dentre outros, a interação de diferentes tipos de projéteis com alvos de aço Weldox 460 E, abordando temas como modelos constitutivos viscoplásticos e fraturas dúcteis severas em abordagens experimentais e numéricas. Os resultados das simulações que obtiveram, apontam para a determinação do limite balístico 10% superiores aos obtidos experimentalmente.

Vários aspectos de processamento dos materiais metálicos foram avaliados com relação ao desempenho balístico. KUMAR *et al.* (2016) avaliaram os efeitos balísticos em função do tempo de têmpera nos aço 50CrV4 para impactos de projéteis 7,62 e .50 perfurantes. O aumento do tempo de têmpera aumenta a dureza e a tensão máxima dos aços, que são fatores importantes no desempenho balístico provocando aumento da profundidade de penetração, piorando o desempenho balístico do alvo.

Com o objetivo de redução de massa das blindagens metálicas, SHARMA *et al.* (2017) avaliaram os efeitos balísticos em alvos de ligas de alumínio 2014-T652 de 15 mm de espessura quando submetidos a projéteis rígidos e a projéteis deformáveis. Os alvos foram impactados por esferas de 10 mm de diâmetro, dureza de 830HV10 para os projéteis admitidos rígidos e 165HV10 para os deformáveis. Os resultados revelaram um comportamento quase-frágil da fratura provocando grande quantidade de fragmentos e perfis cônicos na face do alvo oposta ao impacto.

Com o objetivo de melhor prever o limite balístico de materiais metálicos, TAHENTI *et al.* (2017) avaliaram a penetração em placas de aço macio espaçadas, sem especificar efetivamente o material, contra disparos de projéteis 5,56 padrão OTAN (Organização do Tratado do Atlântico Norte). O objetivo foi de avaliar os resultados com base em equações diferenciais estocásticas baseadas nos modelos de Monte Carlo para se determinar probabilidades de penetração em função da velocidade de impacto. Sendo assim, foi possível prever a velocidade onde existe a probabilidade de 50% para ocorrer perfuração, que atualmente é calculada com base nas velocidades medidas dos projéteis que perfuram as blindagens e que são retidas pelas mesmas.

## 2.2.2 BLINDAGENS CERÂMICAS

A ação dos cerâmicos em blindagem conjugada é efetiva, porque o impacto do projétil com a face cerâmica cria ondas de choque compressivas associadas às elevadas pressões, que atravessam o projétil e o cerâmico nas respectivas velocidades de onda. A interação das ondas após reflexão ocorre no interior do projétil e ocasiona a fragmentação do mesmo. Além disso, quando a ponta do projétil atinge o alvo, uma região reduzida é submetida à alta compressão, com o surgimento de um cone de fraturas (REED, 1995 e GOMES, 2004).

Um fator que influencia a perda de energia cinética do projétil ao atravessar o cerâmico é a erosão do projétil pelas partículas geradas na fragmentação do cerâmico. Desta forma, é preciso que a face cerâmica tenha uma dureza elevada (REED, 1995 e GOMES, 2004).

A porosidade, quando excessiva, reduz o desempenho da blindagem cerâmica, pela queda da dureza e da densificação. Contudo, sua presença residual pode favorecer a proteção balística, por constituírem pontos de aquecimento localizado (MEYERS, 1994), onde parte da energia cinética do projétil é convertida em energia térmica. Sendo assim, é relevante um compromisso entre absorção de energia e dureza, pela importância desta para a quebra da ponta do projétil.

Cerâmicos (XAVIER e COSTA, 1984), como a alumina, são materiais consagrados para aplicação em blindagem balística, pela elevada dureza e baixa densidade, capazes de promover a fragmentação de projetis durante o impacto. Os cerâmicos apresentam uma baixa densidade superficial no quesito proteção balística.

ACCHAR (1985) verificou que a alumina contendo 4%p de nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), 0,8%p de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e 1,15%p de magnésia ( $\text{MgO}$ ) sinterizada a 1400 °C por 3h, apresenta um valor de resistência mecânica da mesma ordem de grandeza de uma alumina padrão com 0,15%p  $\text{MgO}$  sinterizada a 1600 °C por 1h.

GOMES (1999) e outros autores (JAMES, 2002; ASSIS, 2007; TRINDADE, 2012) verificaram que a adição isolada de 4%p de nióbia à alumina favorece o uso deste cerâmico em blindagem, após sinterização.

A pesquisa e o desenvolvimento de blindagens de  $\text{B}_4\text{C}$  são necessidades da indústria de defesa (COSENTINO, 2006). Estas blindagens são consideradas avançadas devido à elevada dureza, superior a da alumina, e a menor densidade, menor que a do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trata-se de uma blindagem altamente eficiente para velocidades relativamente baixas de impacto. Para projéteis perfurantes com alta energia cinética, quando a pressão gerada pela interação atinge

a ordem dos 20 GPa, este cerâmico passa por um processo de amorfização que provoca queda no desempenho balístico (RAHBK e JOHNSEN, 2015). O principal problema está associado ao elevado custo das blindagens produzidas com esta cerâmica (SILVA, 2014).

As blindagens de SiC, apresentam a vantagem de possuir menor custo de produção do que as de B<sub>4</sub>C. As propriedades mecânicas do carreto de silício são inferiores as do carreto de boro, porém são satisfatórias em muitas aplicações (SILVA, 2014). São indicadas como substitutas para as situações onde a amorfização do B<sub>4</sub>C possa ocorrer (RAHBK e JOHNSEN, 2015).

KAUFMANN *et al.* (2003) avaliaram o desempenho de blindagens de SiC, B<sub>4</sub>C e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submetidas a impactos de munição .50 perfurante pela profundidade de penetração. Das conclusões do trabalho, o SiC apresentou a melhor performance e a alumina a pior. O SiC em muitos casos apresentou comportamento similar ao B<sub>4</sub>C.

### 2.2.3 BLINDAGENS POLIMÉRICAS

Os materiais poliméricos apresentam emprego significativo no campo de proteção balística devido à flexibilidade e baixa massa específica. A fibra sintética de poli (p-fenileno tereftalamida), comumente chamadas de aramida, para-aramida ou Kevlar® constitui um dos principais polímeros empregados para a proteção balística. Constitui-se de uma cadeia com grupos amida ligados a dois anéis aromáticos, apresentando característica parcialmente alcalina e ácida devido aos grupos amida e carboxila, respectivamente. A facilidade de empilhamento dos grupos aromáticos com as cadeias adjacentes através de ligações secundárias do tipo pontes de hidrogênio tem como consequência um polímero com elevada cristalinidade e alta resistência à tração (YANG, 1993 e WIEBECK, 2005).

O policarbonato apresenta vasto emprego com blindagem transparente (WRIGHT *et al.*, 1993) outras aplicações da área envolvem capacetes e coletes (MULLAOĞLU *et al.*, 2016). Este polímero apresenta baixíssimo grau de cristalinidade (GEDLER *et al.*, 2013 e 2016), o que fornece a característica de translucidez necessária para este tipo de aplicação. Este polímero, juntamente com o poli (metil metacrilato), tem sido amplamente utilizado na linha de polímeros amorfos para proteção transparente, devido a resistência à compressão e a densidade apresentada por estes materiais (ROSENBERG e KOSITSKI, 2017).

As blindagens de policarbonato apresentam boa resistência a impactos e perfurações quando comparados com outros polímeros e alguns metais (WRIGHT *et al.*, 1993). Comumente, este polímero é arranjado em camadas alternadas com vidro para aplicações que envolvem impacto balístico (STRAßBURGER, 2009 e MULLAOĞLU *et al.*, 2016). QASIM e YOUSIF (2008) estudaram o mecanismo de penetração em blindagens de policarbonato. QASIM (2009) avaliou a resistência a impactos simples e múltiplos em placas de policarbonato. Ensaio de impacto com munição perfurante demonstraram que o núcleo perfurante sofreu forte processo de erosão sem quebra do projétil (STRAßBURGER, 2009).

ZHANG *et al.* (2014) avaliaram a utilização do tecido e da espessura de compostos laminares (formados por fios de UHMWPE) para estudo do comportamento balístico. Nesta análise, foram considerados aspectos da trama no comportamento balístico do material. Foram observadas boas performances do tecido contra impactos de componentes metálicos. Estas conclusões evidenciam que a combinação do material polimérico e da disposição (arquitetura - arrumação) também devem ser considerados para avaliação das respostas mecânicas.

Das conclusões, resulta que o UHMWPE representa um bom material para fins de proteção balística, visto que parâmetros como peso e eficiência foram observados. Sendo assim, o UHMWPE pode ser empregado para fins de proteção contra disparos, evidenciando a sua escolha para este trabalho.

A aplicação para uso em particular em capacetes empregados em combate, avaliada por ZHANG *et al.* (2015), caracterizou-se pela investigação da velocidade balística limite ( $V_{50}$ ) e da delaminação da superfície oposta ao impacto. Os resultados foram dispostos em uma curva de probabilidade para abranger toda a faixa de velocidades da investigação. Este trabalho evidencia, mais uma vez, o emprego do UHMWPE para fins de proteção balística.

Devido a redução no alongamento na ruptura provocado pela elevada cadeia da molécula do UHMWPE, a sua aplicação em balística vem ganhando espaço. Devido aos critérios de impressão geradas no material testemunho (material argiloso segundo normas de ensaio) em contato com a blindagem, que deve ser inferior a um dado limite; para coletes balísticos o limite é de 44 mm segundo a NIJ 0101.04 (2000). Outro fator a se considerar é a fricção entre as próprias cadeias poliméricas, responsável pela dissipação de energia. Devido ao grande comprimento das cadeias deste polímero, este deslizamento é cada vez mais restrito, servindo como bom atenuador de energia. A dificuldade de utilização dos painéis de

UHMWPE está relacionada ao empilhamento das camadas devido ao baixo coeficiente de atrito.

## 2.3 NANOCOMPÓSITOS

### 2.3.1 ASPECTOS GERAIS

Os materiais compósitos caracterizam uma classe de materiais obtidos pela combinação de elementos de classes distintas: metais, cerâmicos e polímeros. De uma maneira geral, o compósito é classificado como um material multifásico em que as respostas às solicitações sofrem influência das propriedades das fases que o constituem (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Os materiais poliméricos apresentam grande diversidade de composições e constituições químicas, de natureza termoplástica ou termorrígida, que aliados à baixa densidade, característica desta classe de materiais, propiciam vasto campo de aplicações. O polímero combinado com outros componentes pode apresentar uma melhoria de desempenho (CARREIRA, 2013).

Os compósitos com base em uma matriz polimérica caracterizam uma classe de materiais multifásicos provenientes da combinação de uma matriz (polímero) e de um reforço (carga). As cargas empregadas costumam ser de origem orgânica ou inorgânica. O polímero empregado nestes compósitos atua como fase contínua na transferência de tensões ou esforços. A carga ou reforço atua como elemento adicional de resistência devido a sua interação com a matriz, caracterizando assim a fase descontínua do compósito (CALLISTER e RETHWISCH, 2012 e RAZZINO, 2008).

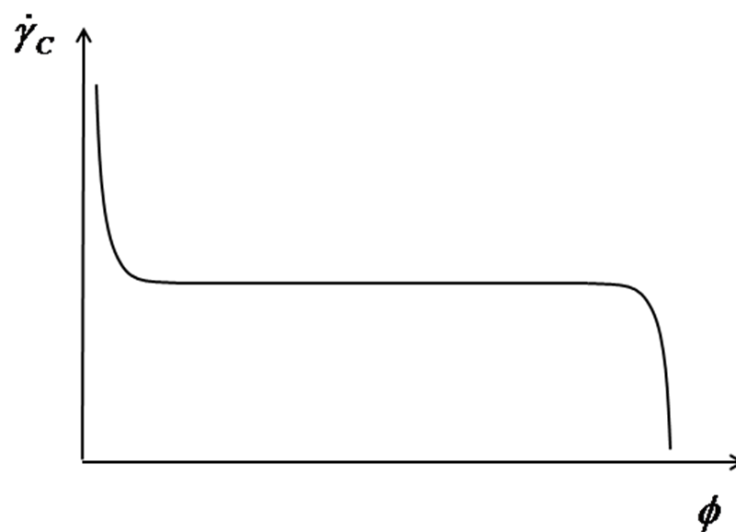
As propriedades mecânicas de qualquer material podem ser alteradas pela adição de um reforço por partículas. O compósito resultante da adição de partículas dispersas em uma matriz confere alteração na qualidade do produto final devido à restrição de movimento imposta à matriz nas proximidades do material particulado (reforço ou carga) (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Nos casos em que a carga empregada apresente uma das dimensões em escala nanométrica, os compósitos resultantes são comumente designados por NC. Ao se empregar cargas em escala nanométrica, aumenta-se a área superficial da carga para atuar na interface



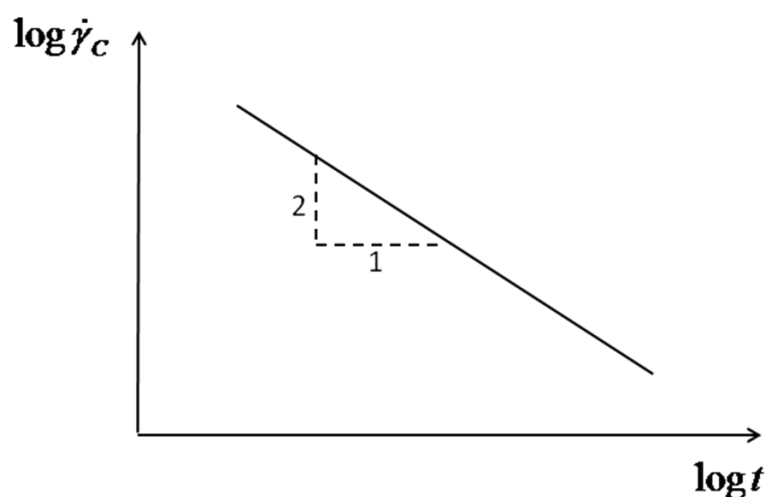
com a matriz polimérica, o que promove a redução da massa de reforço necessário no NC em relação ao compósito, podendo os NC apresentar propriedades superiores aos convencionais (RAY e OKAMOTO, 2003; PEGORETTI *et al.*, 2004).

Estudos relacionados à influência da adição de partículas de reforço para sistemas submetidos a elevadas taxas de carregamento vêm sendo realizados há algumas décadas. Esta adição propicia um aumento na viscosidade. BARNES (1989), em sua revisão sobre o assunto, observou aspectos gerais sobre o tema. A FIG. 2.1 apresenta esquematicamente a taxa crítica de cisalhamento ( $\dot{\gamma}_c$ ) em função do volume da fase dispersa ( $\phi$ ).



**FIG. 2.1 Taxa crítica de cisalhamento em função do volume da fase dispersa**  
**Adaptado de BARNES (1989)**

Pode-se observar que a resposta mais significativa ocorre para pequenas quantidades de material particulado disperso. O aumento da taxa de cisalhamento evidencia o enrijecimento do sistema. Outro fator importante está relacionado na FIG. 2.2, onde se observa que quanto menor o tamanho da partícula dispersa  $t$ , maior é a influência no aumento na taxa crítica de cisalhamento. A FIG. 2.2 representa uma adaptação da figura construída na revisão de BARNES (1989), montada com base em vários trabalhos envolvendo diferentes partículas e meios.

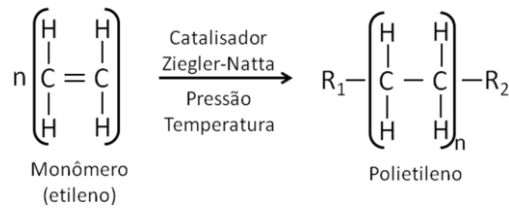


**FIG. 2.2 Influência do tamanho da partícula na taxa crítica de cisalhamento**  
**Adaptado de BARNES (1989)**

## 2.3.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

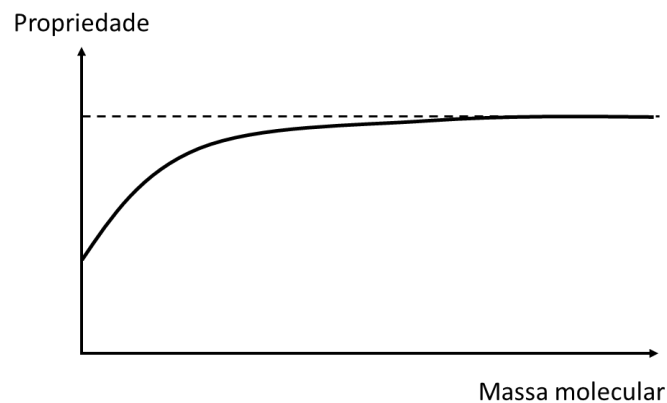
### 2.3.2.1 ASPECTOS GERAIS DOS POLÍMEROS

Os polímeros são macromoléculas constituídas pela repetição de uma unidade básica designada por mero. Esta unidade é proveniente de um elemento químico denominado de monômero. A reação química destinada a unir os meros por meio de ligações químicas é classificada como reação de polimerização. Esta reação é realizada, basicamente, em três estágios: iniciação, crescimento da cadeia e terminação. A iniciação da reação ocorre pela ação de catalisadores específicos atuando na funcionalização dos monômeros possibilitando o estágio de crescimento molecular. O segundo estágio é a etapa fundamental, pois define o tamanho médio das moléculas e a dispersão destes tamanhos (polidispersão). O comportamento geral de um polímero sofre grande influência do tamanho da cadeia molecular e da dispersão da mesma. O terceiro estágio corresponde ao término do processo de polimerização, interrompendo o crescimento da cadeia polimérica podendo ser realizada pela introdução de grupos terminais para as cadeias. A FIG. 2.3 apresenta esquematicamente a reação de polimerização do etileno (ROCHA, 2017).



**FIG. 2.3 Esquema de polimerização do etileno**

A massa molecular representa a massa em gramas de um mol de macromoléculas. Como as cadeias poliméricas não possuem um mesmo tamanho ou número de meros, a massa molecular corresponde a um valor médio medido para o polímero em análise. Esta medição pode ser realizada por distintos métodos dando origem a diferentes valores de massa molecular. Definida a forma de medição, o número médio de meros que está associado ao material polimérico caracteriza o grau de polimerização. Como a massa molecular é um reflexo do tamanho das macromoléculas conforme mencionado anteriormente, as propriedades de um material polimérico serão por ela influenciadas e, em geral, apresentam um comportamento assintótico de melhoria das respostas (CANEVAROLO, 2002). A FIG. 2.4 representa esta influência. Outro fator associado e relacionado à massa molecular é a distribuição da massa molecular na amostra em estudo.



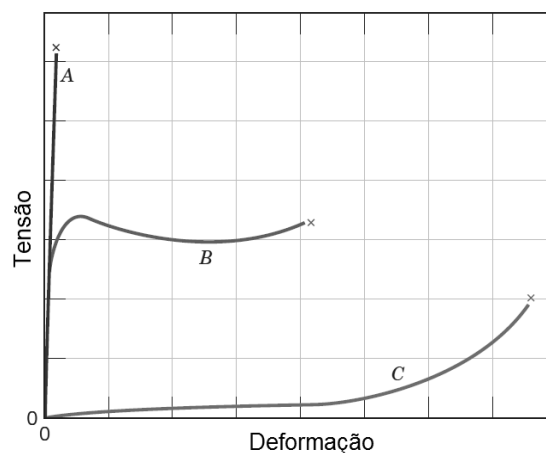
**FIG. 2.4 Propriedade em função da massa molecular**

**Adaptado de CANEVAROLO (2002)**

Partes das cadeias poliméricas podem estar dispostas de maneira ordenada no espaço, gerando regiões localizadas de massa específica mais elevada pelo empacotamento atômico mais eficiente, e regiões desordenadas de menor massa específica. Caracterizam as porções cristalina e amorfa, respectivamente; característica de materiais poliméricos. A fração ou grau de cristalinidade que a massa polimérica apresenta após o processamento tem influência direta no comportamento mecânico e nas demais propriedades (MANRICH, 2005).

Assim, as principais propriedades que determinam a resposta do polietileno são a massa molecular, o grau de cristalinidade e a distribuição da massa molecular.

De acordo com a classificação proposta por CANEVAROLO (2002), os materiais poliméricos são divididos em 3 (três) grandes classes: fibras, plástico e elastômeros. A FIG. 2.5 apresenta esquematicamente a resposta para o ensaio de tração destas três classes (CALLISTER e RETHWISCH, 2012). O UHMWPE se enquadra na classe dos plásticos, e mais especificamente trata-se de um polímero termoplástico, por apresentar a possibilidade de reprocessamentos no estado fundido com pouca variação nas suas propriedades básicas (MANRICH, 2005). Esta classificação do UHMWPE está representada na curva B da FIG. 2.5. Este polímero apresenta certa rigidez mecânica e uma região de deformação plástica considerável. A energia associada à deformação plástica é uma das formas de conversão da energia cinética dos projéteis, sendo assim um importante fator para desenvolvimento de blindagens balísticas em materiais que suportam baixos níveis de tensão.



**FIG. 2.5 Resposta do ensaio de tração: A - fibras, B - plástico e C - elastômeros**

**Adaptado de CALLISTER e RETHWISCH, 2012**

O comportamento dos polímeros termoplásticos é o que mais se assemelha ao comportamento geral dos materiais metálicos, sendo diferenciados por valores significativamente mais baixos de tensão e níveis bem mais elevados de deformação. No que tange ao objetivo deste trabalho, o material escolhido apresenta rigidez mecânica e ductilidade. A relação entre resistência mecânica e ductilidade influencia na absorção de energia responsável pela redução da velocidade dos projéteis. Sendo, portanto, de interesse empregar uma matriz polimérica termoplástica, que no caso deste trabalho foi o UHMWPE.

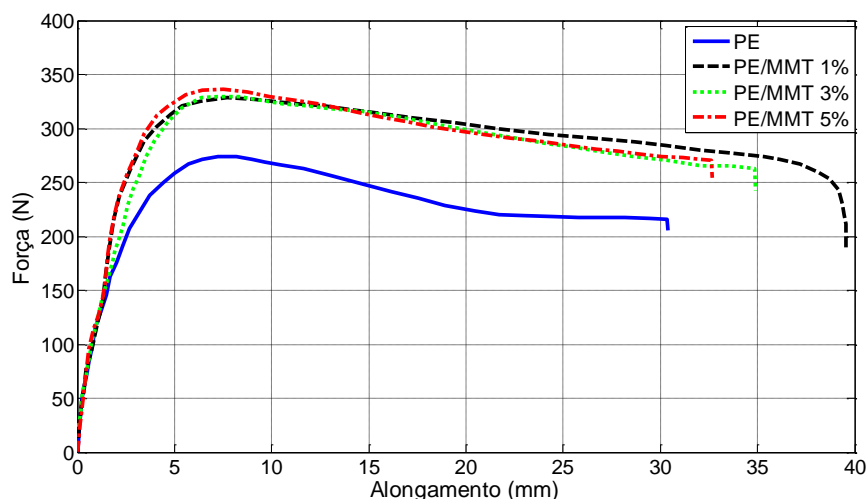
A família do polietileno caracteriza uma das poliolefinas mais empregadas na atualidade, devido à diversidade de aplicações e baixo custo (KOMATSU *et al.*, 2014). A natureza parafínica, cristalinidade e o peso molecular fornecem certa estabilidade química, baixa temperatura de processamento e características atóxicas ampliando as possibilidades de utilização destes polímeros (COUTINHO *et al.*, 2003). Podem ser classificados como:

- LDPE – polietileno de baixa densidade (“*low density polyethylene*”);
- HDPE – polietileno de alta densidade (“*high density polyethylene*”);
- LLDPE – polietileno linear de baixa densidade (“*linear low density polyethylene*”);
- UHMWPE – polietileno de ultra-alto peso molecular (“*ultra high molecular weight polyethylene*”);
- ULDPE – polietileno de ultra-baixa densidade (“*ultra low density polyethylene*”).

#### 2.3.2.2 ESTADO DA ARTE EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

DOBRZANSKI *et al.* (2012) avaliaram a influência do argilomineral montmorilonita nanoparticulado (15 Å) em uma matriz polimérica de HDPE. Nas caracterizações realizadas, observou-se o efeito do reforço nas propriedades mecânicas pelo ensaio de tração e pela dureza do compósito resultante. A FIG. 2.6 apresenta os resultados obtidos no trabalho para o caso de tração, onde se observa um aumento na força máxima, módulo de elasticidade e ductilidade.

RYU e CHANG (2005) avaliaram fatores que afetam a dispersão de nanoparticulados de montmorilonita em matriz polimérica de LLDPE em termos de compatibilidade e processamento. O processamento é essencial na dispersão para evitar aglomerados da fase dispersa, que resultaria em regiões ricas e pobres de reforço, e fatalmente afetariam o mecanismo de falha do material. Este trabalho é importante para aspectos de processamento e dispersão regular, que pode ser avaliado através de técnicas experimentais, como difração de raios-X.



**FIG. 2.6 Ensaio de tração em HDPE reforçado por nanopartículas de aluminossilicatos**  
**Adaptado de DOBRZANSKI *et al.* (2012)**

DURMUS *et al.* (2007) investigaram as propriedades mecânicas de NCs de argila de montmorilonita em LLDPE sob aspectos de módulo de elasticidade e relaxação entre as cadeias poliméricas e as camadas do cerâmico. Um aspecto importante foi a morfologia observada por microscopia eletrônica de transmissão das cerâmicas, que apresentaram esfoliação e empilhamento na região amorfa do polímero, como esperado. Este fato se deve as dimensões do reforço empregado. O principal ponto observado foi à influência de compatibilizantes para melhorar a dispersão.

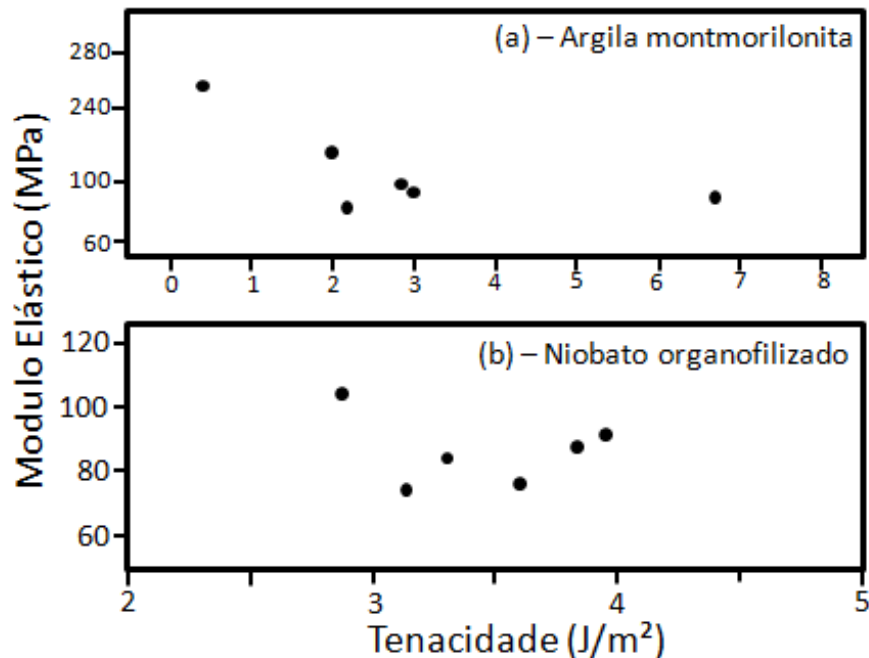
Os corpos de prova (CPs) foram confeccionados por uma extrusão empregando dupla rosca com recirculação a 180°C. As micrografias por transmissão dos NCs foram obtidas dos CPs empregando os compatibilizantes: polietileno graftizado anidrido maleico – PE-g-MA e polietileno oxidado – OxPE. Em todos os casos a fração de carga é de 5 %. Observa-se a melhor dispersão empregando o PE-g-MA.

O principal problema está associado à produção de CPs com dimensões maiores. No trabalho de DURMUS *et al.* (2007), a massa das amostras era de apenas 4 g, incompatível com as dimensões necessárias para impactos balísticos.

A presença de carga na porção cristalina da matriz polimérica é possível e caracteriza um defeito pontual na estrutura cristalina do material polimérico. A grande dificuldade de ocorrer está associada às dimensões do material particulado empregado como reforço que deveria ser da ordem de grandeza dos átomos da cadeia polimérica. A porção cristalina do polietileno

possui dimensões na faixa de 10 nm de espessura (CALLISTER e RETHWISCH, 2012), em geral menor que o material particulado disponível.

KOMATSU *et al.* (2012), compararam a adição de argila motmorilonita e hexaniobato de potássio em matrizes de LLDPE para caracterização das propriedades mecânicas e de transporte com variação de carga na faixa de 1,5 a 10 %p. Os NCs foram avaliados por ensaio de tração para determinação de módulo elástico e tenacidade. Das análises por microscopia eletrônica de varredura, foram constatadas que a dispersão da argila (união de estruturas octaédricas) foi melhor do que a do hexaniobato de potássio (união de estruturas octaédricas distorcidas), caracterizando que a estrutura do material de reforço exerce forte influência na dispersão. Na FIG. 2.7, verifica-se os resultados do módulo de elasticidade.



**FIG. 2.7 Módulo Elástico e tenacidade em função da carga: (a) argila motmorilonita e (b) hexaniobato de potássio**

**Adaptado de KOMATSU *et al.* (2012)**

ÁVILA *et al.* (2011) avaliaram a influência balística em NC de fibra de vidro, argila ou grafeno em matriz de epóxi, evidenciando um aumento na energia absorvida no impacto balístico pela disposição de camadas dos compósitos, alterando o limite balístico e o modo de falha, propiciando maior delaminação na parte traseira da proteção. Para matrizes não poliméricas, pode-se citar, por exemplo, o trabalho de HEKNER *et al.* (2013), formando

material compósito de alumínio com dispersão de cerâmica particulada, para fins distintos da aplicação balística.

### 2.3.3 NANOCOMPÓSITOS DE UHMWPE

#### 2.3.3.1 ASPECTOS DO POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR (UHMWPE)

O polietileno é um dos termoplásticos mais produzidos e comercializados e caracteriza uma classe de polímeros. Polietilenos de diferentes densidades, massas molares, polidispersões e índices de ramificações são obtidos de distintas condições de técnicas de polimerização. Podem-se citar temperatura, pressão, comonômeros, catalisadores e cocatalisador como principais fatores para se obter polietilenos com propriedades específicas (ROCHA, 2017). O recente aumento no uso dos polímeros se deve às boas propriedades mecânicas aliadas à baixa densidade e ao baixo custo em relações aos materiais convencionais como metais e cerâmicas (JONES *et al.*, 2010).

Os polietilenos empregados para fins comerciais são caracterizados por apresentar cadeias lineares ou com alto grau de ramificações. As massas moleculares destes polímeros podem variar da ordem de milhares a milhões de gramas por mol de moléculas, provocando alterações significativas nas propriedades (CHADWICK *et al.*, 2009).

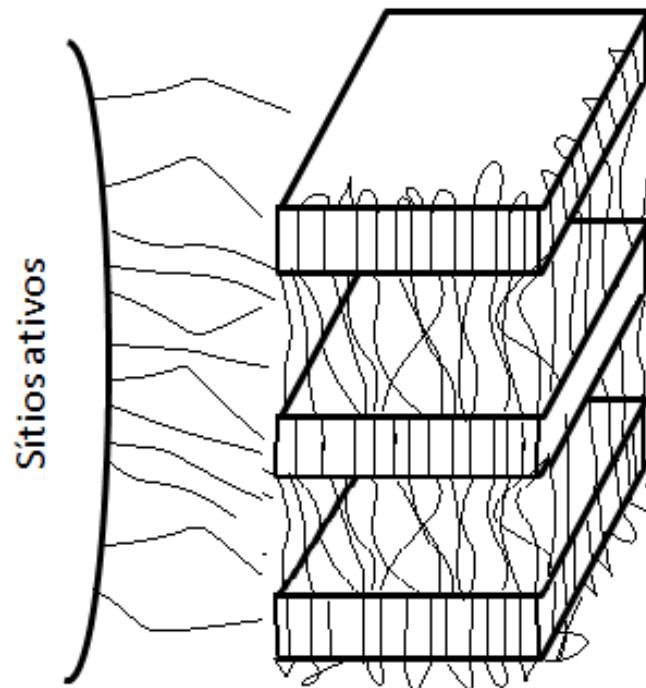
A família do polietileno apresenta, em geral, baixa resistência à tração (em relação a outros materiais poliméricos). Esta propriedade é fortemente afetada pelo grau de cristalinidade, massa molecular e ramificações devido às alterações microestruturais (QIU *et al.*, 2006).

O UHMWPE destaca-se pela elevada massa molecular, valores superiores à 1.000.000 g/mol. Trata-se de um polímero com boas propriedades físicas e resistência à abrasão. O UHMWPE é uma classe de polietileno de cadeia linear com baixo grau de ramificações (KURTZ, 2004). Como comparação, o HDPE que também apresenta baixo teor de ramificações possui massa molecular da ordem de 100.000 g/mol (QIU *et al.*, 2006).

O UHMWPE possui baixa fluidez no estado fundido devido à elevada massa molecular e o conseqüente emaranhamento das cadeias poliméricas. Tal fato é atribuído à síntese do polímero onde a taxa de cristalização é menor do que a taxa de crescimento da molécula,



resultando assim em alto grau de emaranhamento da estrutura molecular e menor grau de cristalinidade que o HDPE. A FIG. 2.8 apresenta esquematicamente a síntese do UHMWPE, onde o entrelaçamento nas cadeias moleculares ocorridos durante a síntese afetará os processamentos futuros deste polímero (LOOS *et al.*, 2002).



**FIG. 2.8 Alta densidade de sítios ativos, alta taxa de crescimento molecular e baixa taxa de cristalização**

**Adaptado de LOOS *et al.* (2002)**

#### 2.3.3.2 ESTADO DA ARTE DE NANOCOMPÓSITOS DE UHMWPE

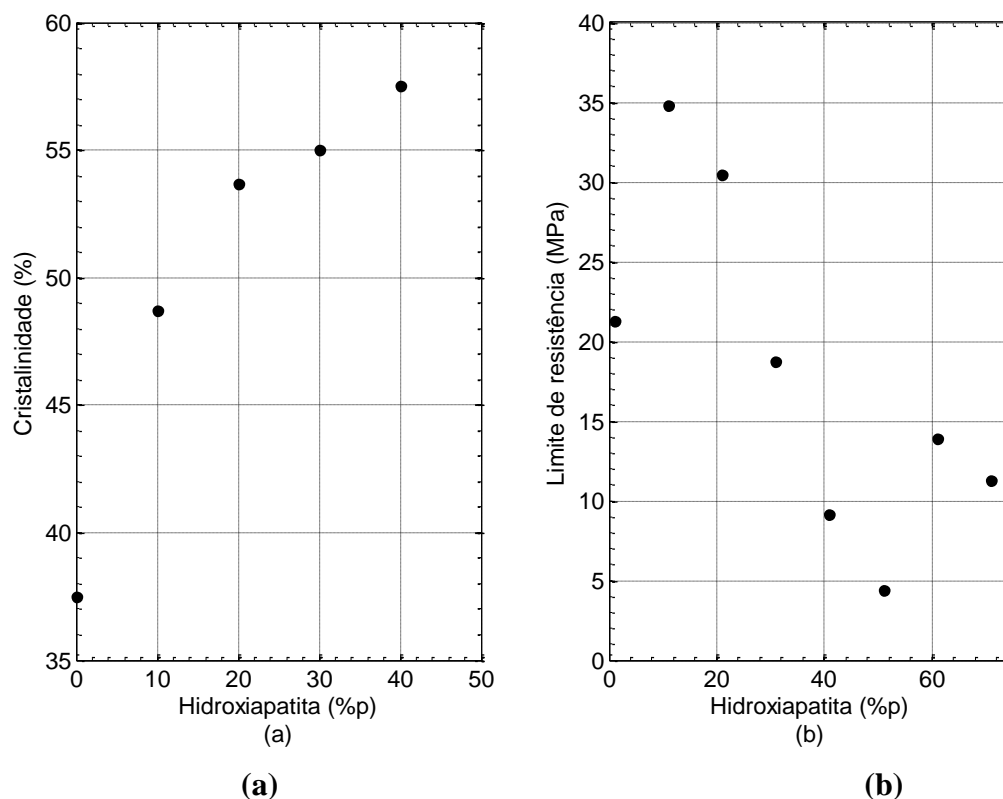
A influência do tecido de UHMWPE nos testes de absorção de energia, realizados por meio de impactos balísticos, e na determinação do limite balístico demonstra um aumento no quesito proteção (energia absorvida e aumento do limite balístico) pelo recobrimento de borracha ou carbonato de cálcio nas fibras do polímero (AHMAD *et al.*, 2013).

Para se aumentar a eficiência do conjunto, a adição de material particulado tem-se destacado atualmente para esse polímero. A ideia de restrição do movimento da matriz em torno do material particulado (CALLISTER e RETHWISCH, 2012) ganha força quando

aliado às longas cadeias poliméricas do UHMWPE, motivo pelo qual é largamente empregado para proteção balística.

FAHAD *et al.* (2015), com objetivo de aplicações biocompatíveis, estudaram a adição de partículas nanométricas de prata metálica (diâmetro de aproximadamente 20 nm) e/ou tubos de óxido de zinco (comprimento e diâmetro de 10 $\mu$ m e 2 $\mu$ m) tendo como resultado um aumento entre 11,22 % e 41,84 % na dureza em relação ao UHMWPE virgem. Embora as aplicações sejam distintas, a variação nesta propriedade mecânica desperta interesse para o fim a que este trabalho se destina.

A alteração no grau de cristalinidade do UHMWPE pela adição de hidroxiapatita foi estudada por MAKSIMKIN *et al.* (2012). Empregando o processamento por prensagem no estado fundido, verificou-se um aumento do grau de cristalinidade do compósito em função da quantidade da fase dispersa. Em contrapartida, houve uma redução na tensão de ruptura devido a alterações no mecanismo de fratura. Estas variações foram detectadas por técnicas de difração de raios-X e ensaio de tração. A FIG. 2.9 apresenta os resultados do estudo.



**FIG. 2.9 (a) Grau de cristalinidade e (b) Limite de resistência**

**Adaptado de MAKSIMKIN *et al.* (2012)**

Vale ressaltar que nos resultados apresentados na figura acima, o percentual de adição de material particulado foi consideravelmente elevado. Quando se observa a FIG. 2.1, página 32, que trata da quantificação do percentual de fase dispersa, os resultados são mais pronunciados para uma pequena quantidade em peso do material disperso. Ambas as figuras norteiam o trabalho para a adição em pequenas quantidades.

TAI *et al.* (2012) estudaram o efeito do envolvimento do UHMWPE por lâminas nanométricas de óxido de grafeno por prensagem no estado fundido. Embora a dureza do compósito aumente com o percentual de material adicionado, o coeficiente de fricção atinge um máximo para o valor de 0,7 % em peso. BARNES (1989) estimou na revisão sobre o tema que a fração ideal em peso estaria em torno deste valor.

KHAN *et al.* (2013) avaliaram a resposta do ensaio de tração em NC de UHMWPE com 2 %p de nanotubos de carbono. Verificou-se que as fibrilas da matriz polimérica apresentaram uma orientação molecular que resultou no enrijecimento por deformação e na estabilidade da estrutura, resultando em um NC com propriedades mecânicas melhores que o polímero. O material particulado promoveu uma considerável orientação no UHMWPE devido às características anisotrópicas das ligações químicas deste polímero. Os resultados observados para os nanotubos resultam em aumento de 120 % na tensão máxima e de 463 % no módulo de elasticidade.

Tais fatores podem ter sido afetados pela estrutura dos nanotubos na forma de fibras, diferentemente do material disposto na forma esférica. Nas fibras, uma maior porção da matriz atua no reforço gerando uma maior restrição ao alongamento da matriz. Para partículas esféricas, a área de contato com a matriz é maior, em contrapartida, a porção de matriz que se deforma seria menor. Tal fato pode ser explicado pelo comprimento crítico da fibra que afeta o resultado do compósito resultante (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

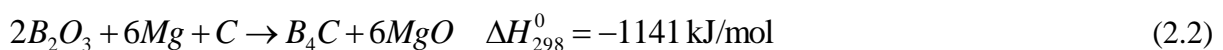
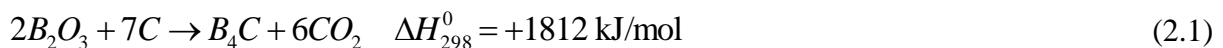
ROCHA *et al.* (2016) avaliaram o UHMWPE carregado com grafite oxidado ou expandido. Para melhorar a compatibilidade entre a carga e matriz, ao UHMWPE foi acrescentado o HDPE ou o polietileno maleatado, ambos com as respectivas cargas homogêneas por extrusão. O polímero e as blendas foram processados por extrusão. Por análises da difração de raios-X foram observadas alterações na estrutura cristalina do polímero como redução da distância interplanar e aumento do tamanho do cristalito. Resultados de DMTA sugerem que a carga ocupou o espaço livre na porção amorfa do polietileno pelo aumento da temperatura de transição vítrea.

## 2.3.4 NANOCOMPÓSITOS DE B<sub>4</sub>C EM UHMWPE

### 2.3.4.1 CARBETO DE BORO

O carbeto de boro (B<sub>4</sub>C) é o terceiro composto na escala de dureza, superado apenas pelo diamante e o nitreto cúbico de boro. Os sólidos covalentes constituídos de carbono, boro ou nitrogênio são os compostos com maiores valores de dureza que se tem conhecimento (HAN *et al.*, 1998). Em particular, o B<sub>4</sub>C ocupa posição de destaque na classe dos materiais superduros (SHIRAI, 2010). A elevada dureza faz com que este cerâmico seja bastante empregado como abrasivo, em blindagens balísticas ou em controle de reatores nucleares, este último devido ao isótopo <sup>10</sup>B (COSENTINO, 2006).

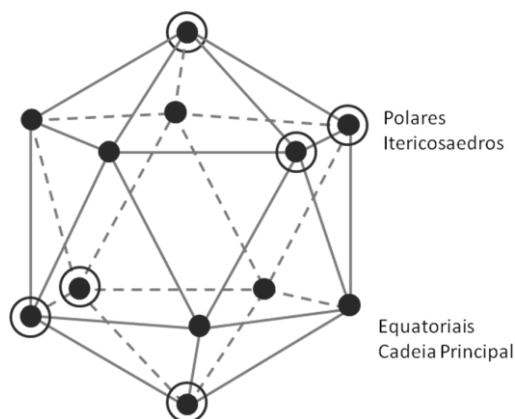
Na revisão de THÉVENOT (1990) sobre o carbeto de boro, a descoberta deste composto é datada de 1858, já os compostos B<sub>3</sub>C e B<sub>6</sub>C foram identificados em 1883 e 1894, respectivamente. A fórmula estequiométrica B<sub>4</sub>C foi verificada no ano de 1934. A obtenção do B<sub>4</sub>C em escala industrial ocorre pela redução do óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na presença de carbono, podendo o elemento químico magnésio ser empregado para reduzir a temperatura do forno na síntese do composto. As equações abaixo evidenciam duas possibilidades de obtenção do carbeto de boro:



Através a reação da Eq. 2.1, altamente endotérmica e custosa, o carbeto de boro é obtido na forma de um grão fino com tamanho entre 0,5 e 5 μm. Já a obtenção do B<sub>4</sub>C através da reação exotérmica da Eq. 2.2 resulta em uma granulometria da ordem de 0,1 a 5 μm (THÉVENOT, 1990). SHARIFI *et al.* (2011), empregando a Eq. 2.2, sintetizaram o B<sub>4</sub>C em escala nanométrica na faixa de 10-80 nm com ativação através de processos mecânicos.

A estrutura resultante do B<sub>4</sub>C é baseada na configuração espacial da unidade B<sub>12</sub> que se dispõem na forma de icosaedro, conforme esquematizado na FIG. 2.10. O elemento químico boro está localizado no grupo III da tabela periódica e a estrutura icosaédrica possuirá um total 36 elétrons para a formação dos pares eletrônicos, sendo 26 elétrons emparelhados em

13 orbitais intraicosaédricos e 10 elétrons disponíveis para ligações com outros icosaedros ou demais compostos. As ligações químicas dos boranos são classificadas como sistemas com deficiência de elétrons (SHIRAI, 2010).

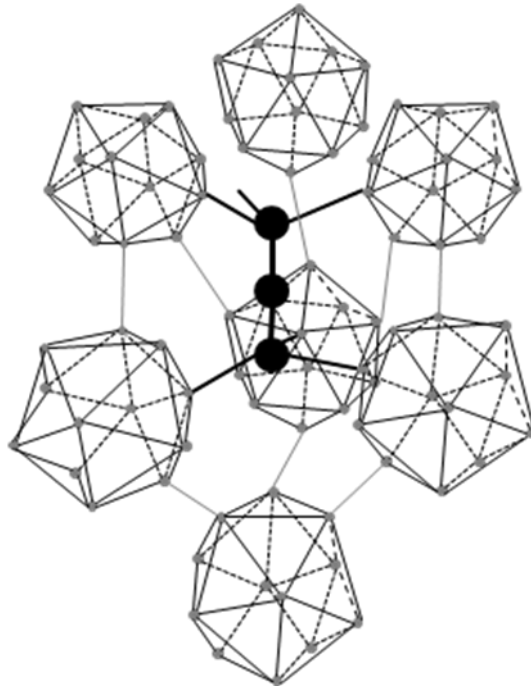


**FIG. 2.10 Estrutura da molécula B<sub>12</sub>**

Destacam-se na FIG. 2.10 os átomos identificados como polares, que são responsáveis pelas ligações entre icosaedros distintos e os átomos identificados como equatoriais, que são responsáveis pelas conexões dos icosaedros com as cadeias principais do carbeto de boro. A FIG. 2.11 apresenta a configuração espacial da forma estequiométrica do B<sub>12</sub>C<sub>3</sub> ou B<sub>4</sub>C. Trata-se de uma cadeia principal composta de 3 (três) átomos de carbono conectada a icosaedros (B<sub>12</sub>) constituídos de átomos de boro (MAURI *et al.*, 2001).

Outras combinações podem ser obtidas por substituições do carbono por boro na cadeia principal, bem como átomos de boro por carbono nas posições polares, obtendo-se assim outras variações deste carbeto (KONOVALIKHIN e PONOMAREV, 2009).

Uma vez que os átomos de carbono da cadeia principal se encontram espacialmente blindados pelos icosaedros B<sub>12</sub>, qualquer possível ligação ocorrerá, preferencialmente, entre os icosaedros e demais compostos na superfície do B<sub>4</sub>C.



**FIG. 2.11** Estrutura atômica do B<sub>4</sub>C  
Adaptado de MAURI *et al.* (2001)

#### 2.3.4.2 ESTADO DA ARTE EM NANOCOMPÓSITOS DE B<sub>4</sub>C EM UHMWPE

Estudos realizados por SHARMA *et al.* (2016) avaliaram os efeitos do carbeto de boro, micro e nanoparticulados (70 - 90 nm), para melhoria da resistência à abrasão do UHMWPE. Para homogeneizar a dispersão da carga, os autores fizeram uso da técnica de ultra-som em meio líquido apropriado seguido de agitação magnética. Foi observado que as nanopartículas apresentavam maior interação com a matriz de UHMWPE quando comparado às partículas de dimensões micrométricas. As intensas interações das nanopartículas com a matriz atuaram como reforços reais nas cadeias poliméricas. As alterações impostas nos mecanismos de falha para o desgaste provocado pelas nanopartículas quando comparado às partículas de dimensões micrométricas, provocaram aumento da dureza e, conseqüentemente, da resistência à abrasão.

BOYKOV *et al.* (2016) avaliaram NCs de UHMWPE reforçados por partículas de carbeto de boro na faixa de 50–100  $\mu\text{m}$  na presença de tungstênio nanoparticulado (60–80 nm) e negro de fumo (30  $\mu\text{m}$ ) para fins de proteção contra radiação e microondas. Neste trabalho, também foi avaliada a carga de nitreto de boro (5  $\mu\text{m}$ ) ao invés do B<sub>4</sub>C mantendo os demais materiais. Para mistura, foram empregadas duas técnicas de moagem: moinho de facas

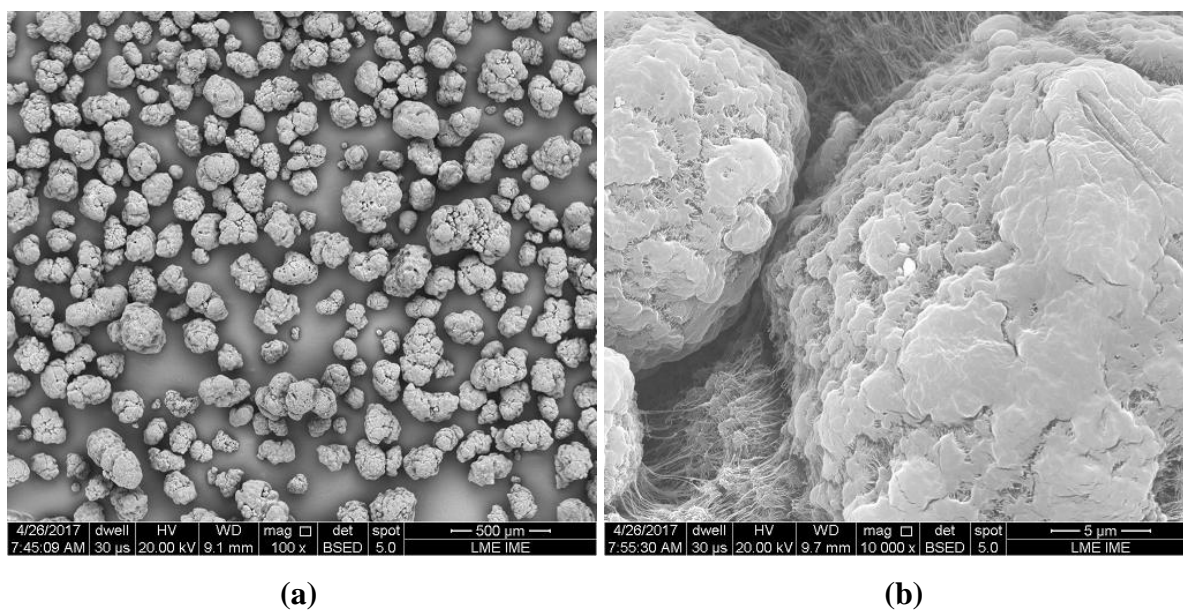
criogênico e moinho planetário de bolas. Os NCs obtidos com a mistura realizada no moinho planetário de bolas apresentaram aspectos mais homogêneos caracterizando este processo como uma boa técnica de homogeneização. Por esta técnica, também foram obtidas melhores propriedades mecânicas avaliadas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Nesta tese, empregaram-se os seguintes materiais:

1 - Polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) pulverizado, UTEC 6540 com tamanho médio de partícula de 205  $\mu\text{m}$  e peso molecular de  $8.10^6$  g/mol fornecido pela Braskem do Brasil. A FIG. 3.1 exibe imagens do UHMWPE pulverizado na forma como recebido em distintas magnificações, obtidas com o microscópio eletrônico de varredura Quanta FEG-250, da FEI (IME).



**FIG. 3.1** Micrografia eletrônica de varredura da amostra de UHMWPE

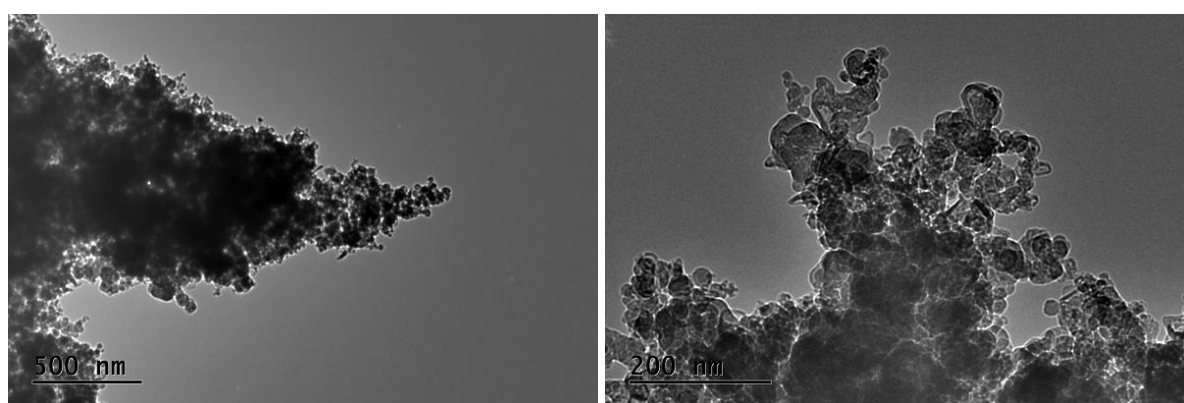
As principais propriedades deste polímero transcritas da folha de dados – UTEC 6540, revisão 6, de março de 2014, disponível no sítio eletrônico da Brakem (<http://www.braskem.com.br>), foram transcritas na TAB. 3.1.



**TAB. 3.1 Propriedades do UTEC 6540**

<b>Propriedade</b>	<b>Método</b>	<b>Valor típico</b>
Peso molecular médio	Interno	$8,0 \cdot 10^6$ g/mol
Densidade	ASTM D792	0,925
Tamanho médio de partícula	ASTM D1921	205 $\mu$ m
Resistência à tração na ruptura	ASTM D638 ISO 527	> 30 MPa
Alongamento final	ASTM D638 ISO 527	> 300 % > 350 %
Resistência ao impacto Charpy em corpos de duplo entalhe	ISO 11542-2	> 100 kJ/m <sup>2</sup>
Dureza Shore D	ASTM D2240 ISO 686	64
Dureza Shore D (após 15s)	ASTM D2240 ISO 686	59

2 - Nanopartículas de carbeto de boro ( $B_4C$ ), 99% de pureza e tamanho médio de 50 nm adquiridas da SkySpring Nanomaterials, Inc., Estados Unidos da América (EUA). A FIG. 3.2 exibe a micrografia deste material em distintas magnificações, obtidas com o microscópio eletrônico de transmissão JEM-2010, da JEOL (IME).

**(a)****(b)****FIG. 3.2 Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de  $B_4C$** 

Algumas das propriedades das nanopartículas de carbeto de boro obtidas no sítio eletrônico do fabricante (<http://www.ssnano.com>) constam na TAB. 3.2:

**TAB. 3.2 Propriedades das nanopartículas de B<sub>4</sub>C**

<b>Propriedade</b>	<b>Valor típico</b>
Pureza	99 %
Aparência	Pó de cor negra
Tamanho de partícula	50 nm
Área superficial específica	> 42 m <sup>2</sup> /g
Densidade do pulverizado	0,1 g/cm <sup>3</sup>

## 3.2 METODOLOGIA

Esta seção trata da metodologia adotada na preparação dos CPs, dos equipamentos e das caracterizações realizadas para embasar a discussão dos resultados e as conclusões.

### 3.2.1 PROCESSO DE MISTURA

O polímero pulverizado (UHMWPE) teve a massa medida empregando uma balança Pluris 6/15, da Filizola (IME), a massa da carga (B<sub>4</sub>C) foi determinada em uma balança AG-200, Gehaka (IME). Os materiais não passaram por pré-tratamentos, sendo utilizados na condição de recebimento. A TAB. 3.3 apresenta as proporções utilizadas neste trabalho e as frações em peso de carga para cada composição. As designações apresentadas nesta tabela foram utilizadas para identificação dos NCs após o processamento.

**TAB. 3.3 Proporções de mistura**

<b>Misturas Designações</b>	<b>UHMWPE (g)</b>	<b>B<sub>4</sub>C (g)</b>	<b>%p de carga</b>
UH0	600,000	0,000	0,0000
NC1	599,625	0,375	0,0625
NC2	599,250	0,750	0,1250
NC3	598,500	1,500	0,2500
NC4	597,000	3,000	0,5000
NC5	594,000	6,000	1,0000
NC6	588,000	12,000	2,0000

As massa de UHMWPE e B<sub>4</sub>C, totalizando 600 g para cada proporção, foram colocadas no jarro de alumina do moinho de bolas Marconi MA 500 (IME), juntamente com 500 g de esferas de alumina de diâmetro ¼". O objetivo da moagem era possibilitar uma melhor

dispersão da carga na amostra. Os grupos de materiais avaliados nesta tese foram moídos por 15 horas a 200 rpm. A FIG. 3.3 (a) exibe a mistura no jarro após a moagem. Embora o tempo de moagem seja uma variável importante no processo de preparação do compósito, ele não foi analisado neste trabalho. O foco foi a resposta balística dos NCs obtidos com as mesmas variáveis de processamento.

A literatura apresenta uma série de trabalhos empregando a moagem para a dispersão de nanocargas em uma matriz de UHMWPE. FAHAD *et al.* (2015) e KANG *et al.* (2016) empregaram moinhos de bolas para obtenção das misturas na preparação dos NCs. BOYKOV *et al.* (2016) fizeram uso de moinhos planetário e de facas criogênicos. MAKSIMKIN e colaboradores (2012) utilizaram moinho planetário de bolas.

### 3.2.2 PROCESSAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os NCs foram preparados por moldagem no estado fundido empregando uma prensa com aquecimento SL-11 (IME), Solab. Os materiais foram prensados em moldes por 30 minutos com as placas de aquecimento ajustadas para a temperatura de 230°C. Foram realizadas 10 degaseificações nos 10 primeiros minutos de processamento. O resfriamento foi realizado em 5 minutos empregando uma prensa hidráulica EVA (IME), tipo 15 – Augusto Salgado da Silva, com as placas mantidas na temperatura ambiente. A TAB. 3.4 apresenta as etapas de processamento utilizadas.

Os moldes foram preenchidos com excesso de material, dando origem a rebarbas que foram retirados após a desmoldagem. Mantas de teflon adquiridas no mercado comum foram empregadas como desmoldante. A FIG. 3.3 (b) apresenta uma foto do molde em fase de preenchimento com o NC5 para ensaio de tração.

A literatura não aponta valores específicos das variáveis para esta forma de processamento. A TAB. 3.5 exibe alguns dados como temperatura, pressão e tempo encontrados na literatura.

**TAB. 3.4 Etapas de processamento**

<b>Tempo (minutos)</b>	<b>Ação</b>
0	Colocação do molde preenchido com as misturas na prensa aquecida sem aplicação de carga. Mantendo contato com as placas aquecidas
2	Degaseificação. Mantendo contato com as placas aquecidas
3	Degaseificação. Carga no molde de 1 ton
4	Degaseificação. Carga no molde de 2 ton
5	Degaseificação. Carga no molde de 3 ton
5,5	Degaseificação. Carga no molde de 3 ton
6	Degaseificação. Carga no molde de 3 ton
7	Degaseificação. Carga no molde de 3 ton
8	Degaseificação. Carga no molde de 3 ton
9	Degaseificação. Carga no molde de 3 ton
10	Degaseificação. Carga no molde de 6 ton
30	Retirada da prensa aquecida e colocação na prensa fria. Carga no molde de 6 ton
35	Retirada da prensa fria e desmoldagem dos compósitos

**TAB. 3.5 Variáveis de processamento para algumas referências da literatura**

<b>Referência</b>	<b>Matriz</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão</b>	<b>Tempo (min)</b>
FAHAD <i>et al.</i> (2015)	UHMWPE	200	7,5 MPa	60 Permanência na temperatura
ELMKHARRAM (2013)	UHMWPE	230	3,0 ton (15x5 cm <sup>2</sup> )	- aquecimento do conjunto placas e molde - isoterma de 30 minutos na temperatura - Resfriamento do conjunto placas e molde
SHARMA <i>et al.</i> (2016)	UHMWPE	150	1,2 – 1,5 MPa	Não informado
PANIN <i>et al.</i> (2012)	UHMWPE	190	10 MPa	Não informado Resfriamento de 3 a 4°C/s
DOBRZANSKI <i>et al.</i> (2012)	HDPE	220	0,7 MPa	30 Resfriamento Injeção



**FIG. 3.3 Misturas: (a) NC6 no jarro após moagem e (b) NC5 no molde para ensaio de tração**

Os parâmetros empregados nesta tese foram norteados pelos trabalhos de Dobrzanski *et al.* (2012) e Elmkharram (2013). Dos resultados das análises térmicas (seção 4.2.5, capítulo 4 - Resultados e discussões, página 86), observa-se que a temperatura de trabalho foi situada entre a temperatura de fusão e a de degradação térmica do polímero.

### 3.2.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os CPs foram produzidos em sua maioria no formato de disco com as dimensões de usinagem negativa no molde de 51 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Quando necessário, estes discos foram cortados para se obter amostras para as caracterizações.

Os CPs para ensaio de tração foram moldados de acordo com o tipo 4 da ASTM D638-14.

Os CPs para ensaio de impacto foram moldados nas dimensões previstas na ASTM D6110-10.

Para análise termo dinâmico-mecânica, os CPs foram obtidos produzidos utilizando moldes para ensaio de tração do tipo 5 da ASTM D638-14. Posteriormente as dimensões foram reduzidas para as previstas na ASTM E1640-13.

Para ensaio dinâmico de barra Hopkinson foram preparados CPs em um molde de 5 mm de espessura com furos de 10 mm de diâmetro.

Os CPs para ensaio balístico foram confeccionados com o molde citado no início desta seção, 51 mm de diâmetro e 5 mm de espessura.

### 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção, a metodologia envolvida nas caracterizações e a base teórica particular de cada análise foram discutidas e serviram como base para a interpretação dos resultados.

#### 3.3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

As análises de fluorescência de raios-X (XRF – “*X-ray Fluorescence*”) foram realizadas com um espectrômetro Rigaku (IMA), modelo RIX 3100. O objetivo foi detectar impurezas na carga e nos NCs, considerando a característica específica do equipamento de não detectar a energia de transição eletrônica  $k_{\alpha}$  dos elementos químicos de baixo número atômico, como o carbono e o boro.

#### 3.3.2 ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR – “*Fourier-transform infrared spectroscopy*”) foi realizada em um espectrômetro de infravermelho médio Frontier FTIR/FIR (IMA), Perkin Elmer, com número de onda variando entre 4.000 e 500  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e um total de 60 varreduras. Foram registrados os espectros de transmitância das amostras. A amostra de  $\text{B}_4\text{C}$  nanoparticulada foi preparada na forma de pastilha com KBr. Buscou-se determinar as bandas características do composto, bem como outros compostos ou grupos funcionais como hidroxilas (OH), por exemplo. Os NCs após processamento foram avaliados por reflexão total atenuada (ATR – “*Attenuated total reflection*”).

A espectroscopia FTIR possibilita a identificação das ligações covalentes presentes na amostra, como função das bandas de absorvância ou transmitância, e o respectivo número de onda do evento. Possibilita ainda, determinar se houve indícios de interações entre a carga e a matriz polimérica, bem como os efeitos de agentes externos que possam reagir quimicamente durante o processamento.

### 3.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X (XRD – “X-ray diffraction” ) foi realizada em um difratômetro Panalytical (IME), X’Pert MPD, empregando radiação  $k_\alpha$  do cobre ( $\lambda=0,15405$  nm) com filtro de níquel. Para a carbetto de boro, o ângulo de varredura  $2\theta$  variou de 5 a  $90^\circ$ , com passo de  $0,04^\circ$  e 1,5 segundos por passo. A tensão de aceleração empregada foi de 40kV e corrente de 45mA. Para os materiais após processamento, o ângulo de varredura  $2\theta$  variou de 5 a  $40^\circ$  mantendo os demais parâmetros. Os resultados foram tratados empregando o programa *HighScore Plus* utilizando as cartas cristalográficas das bibliotecas do programa ou disponíveis no sítio da *crystallography open database* (COD - <http://www.crystallography.net>).

Para se calcular o tamanho do cristalito, a equação de Scherer foi empregada com a seguinte modificação (MONSHI *et al.*, 2012):

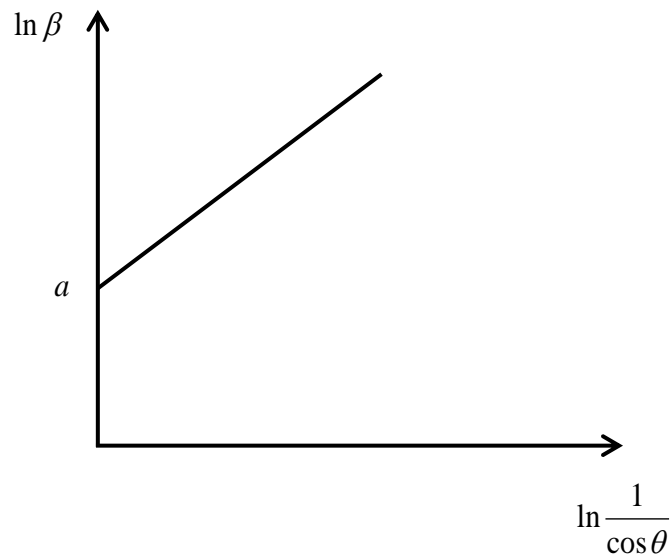
$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (3.1)$$

onde,  $K$  é uma constante,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $\beta$  é a largura do pico a meia altura e  $\theta$  é a metade do ângulo de difração. A EQ. 3.1 pode ser escrita como:

$$\ln \beta = \ln \frac{K\lambda}{L} + \ln \frac{1}{\cos \theta} \quad (3.2)$$

A equação acima permite uma estimativa única do tamanho do cristalito envolvendo todos os picos de difração. Ao se plotar a regressão para uma reta no plano cartesiano da FIG. 3.4, define-se o coeficiente linear da reta de ajuste ( $a$ ) que está relacionada ao tamanho do cristalito pela EQ. 3.3.

$$L = K \lambda e^{-a} \quad (3.3)$$



**FIG. 3.4 Regressão pela equação de Scherer modificada**  
**Adaptado de MONSHI *et al.* (2012)**

A cristalinidade da matriz polimérica foi calculada empregando a deconvolução dos difratogramas. O halo amorfo e os picos correspondentes às porções cristalinas foram representados por funções gaussianas, conforme EQ. 3.4. A cristalinidade foi estimada pela área das regressões dos picos cristalinos pela área total.

$$y = y_0 + \frac{A}{w \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}}} \exp \left[ -\frac{(x - x_c)^2 4 \ln 2}{w^2} \right] \quad (3.4)$$

Onde  $y$  e  $y_0$  correspondem à intensidade ou contagem dos difratogramas;  $A$  e  $w$  são os coeficientes de ajuste da regressão.

### 3.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

As micrografias foram obtidas em sua maioria por microscopia eletrônica de varredura empregando um canhão de emissão de campo (FEG-SEM – “*Field Emission Gun – Scanning Electron Microscopy*”) utilizando o microscópio eletrônico de varredura Quanta FEG-250 (IME), FEI, com Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS – “*Energy*



*Dispersive X-ray Spectrometry*”). A tensão de aceleração empregada variou na faixa de 1 a 30 kV e as ampliações de 100x a 500.000x. Algumas micrografias da carga foram obtidas com o microscópio eletrônico de transmissão JEM-2010 (IME), JEOL, com tensão de aceleração de 200.000 kV e ampliações de 10.000x a 200.000x. Estas análises permitiram determinar a forma espacial do B<sub>4</sub>C e estimar as suas dimensões.

### 3.3.5 DENSIDADE

As densidades (massas específicas) do UHMWPE processado e dos NCs foram determinadas de acordo com a ASTM D792-13, empregando como meio o álcool isopropílico (Tédia) com massa específica média de 0,7855 g/cm<sup>3</sup>. As massas secas e imersas foram medidas com uma balança BK300 (IME), Gehaka. As massas secas das amostras empregadas estavam entre 7,0 e 9,5g e as densidades foram calculadas de acordo com o princípio de Arquimedes (3.5):

$$\rho = \frac{m_{\text{seca}}}{m_{\text{seca}} - m_{\text{imersa}}} \rho_{\text{meio}} \quad (3.5)$$

### 3.3.6 ANÁLISES TÉRMICAS

#### 3.3.6.1 TERMOGRAVIMETRIA

As avaliações da estabilidade térmica por termogravimetria (TGA – “*thermogravimetric analysis*”) das amostras após o processamento no estado fundido foram realizadas em um TGA Q500 (IMA), TA Instruments. A degradação térmica foi conduzida da temperatura ambiente até 700° C, com taxa de 10°C/min, em cadinhos de platina sob fluxo de nitrogênio. As temperaturas de início e fim de degradação, T<sub>onset</sub> e T<sub>end</sub>, foram adotadas como sendo a do encontro da tangente a curva na linha de base com a tangente tomada no ponto de inflexão da curva. Com os resultados de TGA, pode-se obter a curva de derivada da perda de massa (DTG – “*derivative thermogravimetry*”) em relação ao tempo para determinação da temperatura de

máxima taxa de degradação,  $T_{m\acute{a}x}$ . Os resultados foram tratados empregando o programa TA Universal Analysis®, parte do sistema de análise.

A análise por termogravimetria (TGA) fornece informações sobre a estabilidade térmica por ocasião da degradação da matriz polimérica. A interação da carga de reforço com a matriz pode resultar em variações nas temperaturas características da degradação.

### 3.3.6.2 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL

Os valores de entalpia associada à fusão cristalina da matriz polimérica para o primeiro aquecimento dos materiais após processado foram determinadas por calorimetria de varredura diferencial (DSC – "*differential scanning calorimetry*") empregando o DSC 404 F1 Pegasus (IME), Netzsch. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 200°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em cadinhos de alumínio sob atmosfera de nitrogênio na vazão de 70 ml/min. Uma vez que o objetivo principal desta tese foi o de avaliar o desempenho balístico dos NCs, os ensaios de DSC foram conduzidos apenas para o primeiro aquecimento, pois caracteriza a condição efetiva de emprego dos CPs.

As temperaturas de início e fim de fusão foram admitidas de maneira análoga às adotadas na TGA. A máxima taxa de fusão foi determinada no pico da derivada da curva do DSC. As análises e cálculos foram realizadas no programa Proteus®, Netzsch, pertencente ao sistema do equipamento. A entalpia de fusão do polietileno 100 % cristalino foi adotada como 293 J/g, conforme consta no banco de dados do programa. O grau de cristalinidade foi estimado conforme a EQ. 3.6 que foi corrigida empregando a fração ( $f_p$ ) em massa de cada amostra.

$$X = \frac{\Delta H_{fus\tilde{a}o}}{(1 - f_p)\Delta H_{100\%cristalino}} \cdot 100 \% \quad (3.6)$$

O transdutor empregado foi calibrado para correção de temperatura e medição de entalpia utilizando padrões: índio, estanho, bismuto e zinco.

### 3.3.6.3 ANÁLISE TERMO DINÂMICO-MECÂNICA

As análises termo dinâmico-mecânica (DMA - “*Dynamic mechanical analysis*”) foram realizadas no DMA Q800 (IMA), TA Instruments. As amostras foram submetidas a ciclos de tração com amplitude de 0,2 mm, frequência de 1 Hz, na faixa de temperatura de -140 a 120 °C.

Esta técnica aplica na amostra ciclos de vibração aliados a um ciclo térmico definido. Informações sobre propriedades estruturais de compósitos com carga dispersa podem ser determinadas. A resposta deste ensaio baseia-se na viscoelasticidade característica dos polímeros e é definida pelo módulo de perda ( $E''$ ) e a tangente de perda ou fricção interna ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura. Uma vez que existe uma defasagem entre a tensão e a deformação aplicada, o fator  $\delta$  corresponde ao ângulo de fase de acoplamento da relação tensão x deformação, conforme EQs. 3.7 e 3.8.

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (3.7)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad (3.8)$$

Os picos do módulo de perda ou de  $\tan \delta$  são associáveis às relaxações de ordem molecular e alterações conformacionais, podendo-se associar os resultados à temperatura de transição vítrea (característica da região amorfa do polímero) e interface entre regiões amorfa e cristalina, por exemplo.

### 3.3.7 ENSAIOS MECÂNICOS

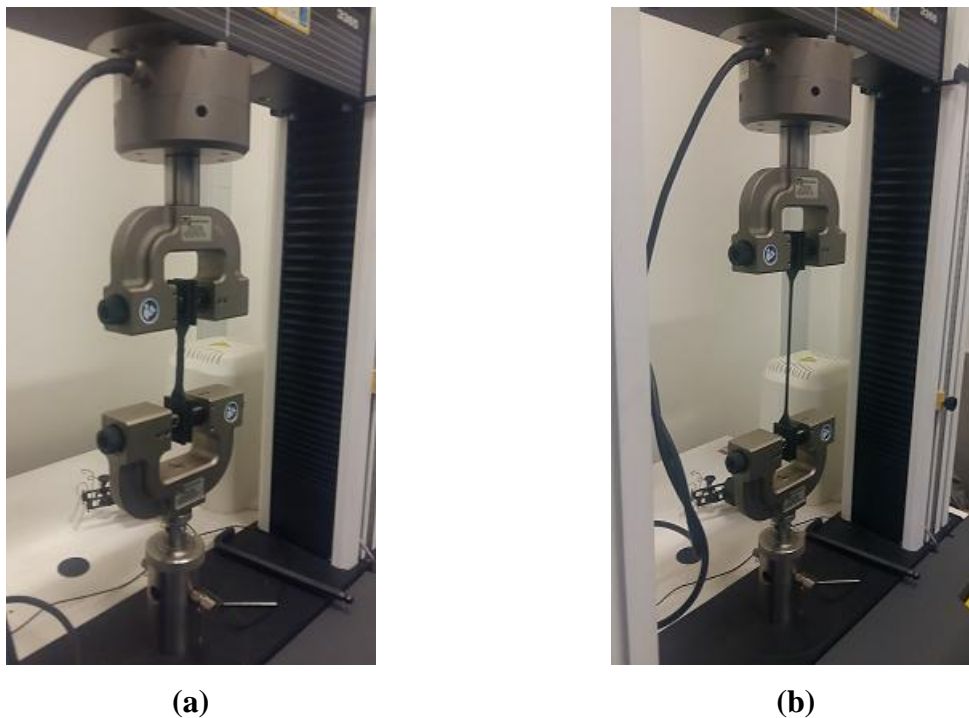
#### 3.3.7.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração determinou a resposta mecânica da amostra para o caso de carregamento uniaxial. Caracteriza um dos principais ensaios mecânicos com o objetivo de determinação da relação tensão x deformação das amostras. Uma vez que o trabalho tem por objetivo avaliar eventos dinâmicos, deve-se ter o conhecimento das alterações nas propriedades em baixas taxas de deformação. Objetivou-se pelo ensaio determinar valores de

tensão máximos e na ruptura, bem como as deformações associadas. As deformações e tensões de engenharia foram registradas e analisadas.

Os CPs do tipo 4 da ASTM D638-14 foram ensaiados em uma Instron 3365, do Laboratório de ensaios não destrutivos, corrosão e soldagem (UFRJ), com velocidade de deslocamento da trave superior de 50 mm/min e célula de carga com capacidade de 5 kN.

A FIG. 3.5 exibe fotos tomadas durante o ensaio de tração, observa-se a grande deformação do CP. A elevada deformação observada nos corpos de prova impossibilitou a utilização do *strainingage*.



**FIG. 3.5 Instron 3365 durante ensaio do NC2: (a) início e (b) CP deformado**

### 3.3.7.2 IMPACTO CHARPY

Os ensaios de impacto Charpy foram realizados no pêndulo da Pantec, Modelo XC-50, UENF, empregando martelo de 50J. Os ensaios foram executados de acordo com a ASTM D6110. Os valores de energia absorvidas em cada impacto foram anotadas e empregadas nos cálculos.

### 3.3.7.3 DUREZA

As medidas de dureza das amostras foram conduzidas com um durômetro TH210 shore D, da Panambra, para determinar a resposta à deformação plástica. Os valores máximos de dureza foram registrados.

### 3.3.7.4 BARRA HOPKINSON

Os ensaios foram realizados em uma barra Hopkinson (SHPB - “*Split Hopkinson pressure bar*”) pertencente ao CTE<sub>x</sub> e fabricada pela empresa America REL, empregando barras de alumínio. Pretendeu-se analisar as amostras aproximadamente em uma mesma taxa de deformação, mediante controle da pressão de disparo responsável pela velocidade do impactador. O procedimento de cálculo empregado encontra-se na seção 0 (Anexo 1: Procedimento de cálculo em Barra Hopkinson), página 190.

### 3.3.7.5 ENSAIO BALÍSTICO

Os ensaios balísticos foram realizados empregando Proвете 9x19 (mm) *parabellum* instalado em um Receptor universal, ambos da AVL. As velocidades foram medidas empregando um radar Doppler SL-520P, da Weibel. Todos os equipamentos citados nesta seção são do Centro de Avaliações do Exército.

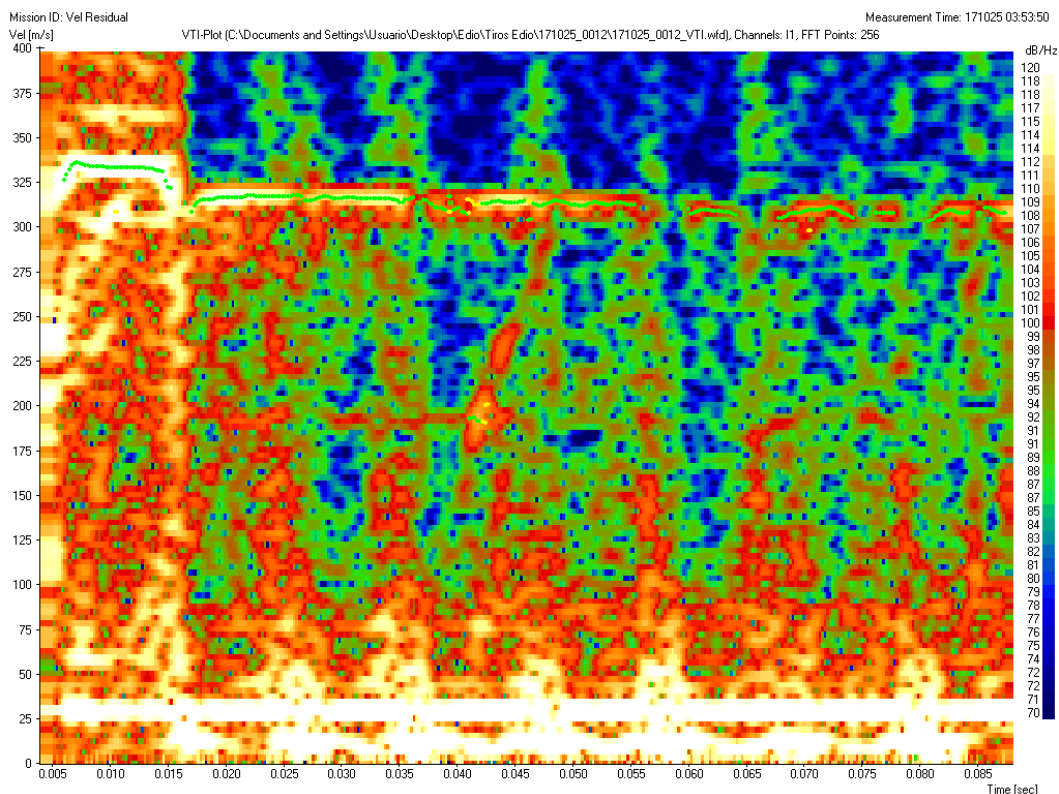
**TAB. 3.6 Níveis de proteção balística**

Nível	Teste	Munição	Massa (g)	Velocidade (m/s)
I	1	.22 LR	2,6	329
	2	.380 ACP	6,2	322
IIA	1	9 mm	8,0	341
	2	.40 S&W	11,7	322
II	1	9 mm	8,0	367
	2	.357 JSP	10,2	436
IIIA	1	9 mm	8,0	436

	2	.44 JHP	15,6	436
III	1	7,62x51 mm	9,6	838
IV	1	.30 M2 AP	10,8	869

**Adaptado de NIJ 0101.04**

A NIJ 0101.04 é umas das principais normas reguladoras para avaliação de coletes balísticos. De acordo com esta norma, o material de proteção balística aprovado nos ensaios será classificado de acordo com um dos níveis de proteção, conforme TAB. 3.6. As velocidades das munições no ensaio devem estar na faixa do valor tabelado  $\pm 9,1$  m/s. para os níveis III e IV, os alvos devem ser posicionados a 15 m da boca do provete e as velocidades medidas a 12 m, através de sistemas ópticos ou radar destinado a fins balísticos; para os demais níveis, o alvo é disposto a 5m e as medições feitas a 2,75 m.

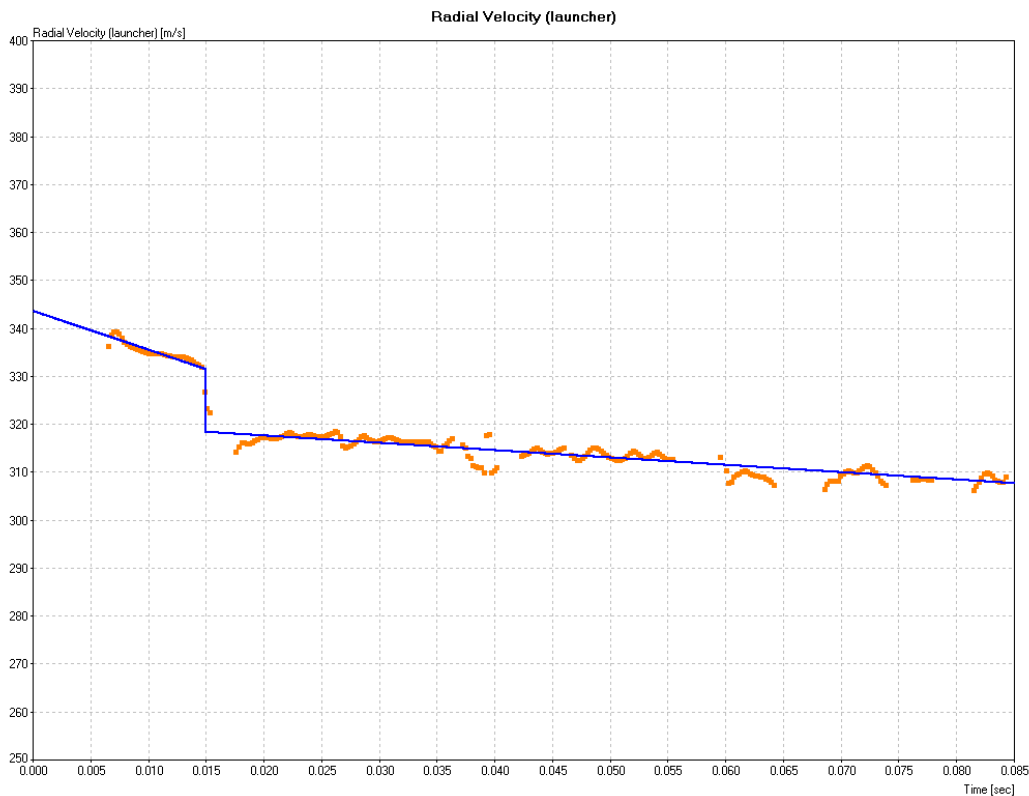


**FIG. 3.6 Espectro da aquisição de dados pelo radar**

No trabalho de MOHAGHEGHIAN *et al.* (2016), empregando placas extrusadas de LDPE, HDPE e UHMWPE com 3 mm de espessura, foi investigada a perfuração por impactadores com massa de 20,2 g e diâmetro 12,5 mm com três formatos de ponta. Para o UHMWPE, a energia absorvida para a ponta semi-esférica foi de 66,3 J. Ao se empregar

munição convencional de energia cinética superior as quantidades absorvidas no trabalho, e processados por moldagem no estado fundido, pode-se esperar que para parar um projétil com velocidade prevista na TAB. 3.6 devem ser necessárias espessuras bastante elevadas.

Para avaliar o desempenho balístico dos NCs, empregou-se o teste não previsto na NIJ de medição de velocidade residual. Empregando o radar Doppler, foram calculadas as velocidades de impacto e residual para cada tiro, bem como a 2,75 m empregando o programa WinDopp®, Weibel, como parte do sistema balístico. A aquisição de dados pela antena do radar gera um espectro de frequência no tempo (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) obtido para o tiro 2 do NC2, que relaciona intensidade com velocidade por transformada rápida de Fourier para obtenção da curva de velocidade da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**



**FIG. 3.7 Ajuste de velocidade**

Com as velocidades calculadas, pode-se determinar a variação da quantidade de movimento ( $\Delta q$ ) e da energia cinética ( $\Delta E_{cin}$ ) pelas equações abaixo:

$$\Delta q = m(V_{imp} - V_{res}) \quad (3.9)$$

$$\Delta E_{cin} = \frac{1}{2} m (V_{imp}^2 - V_{res}^2) \quad (3.10)$$

onde  $m$  é a massa do projétil,  $V_{imp}$  é a velocidade de impacto e  $V_{res}$  é a velocidade residual.

Os materiais avaliados neste trabalho foram testados com munição 9 mm *parabellum* de acordo com o previsto para o Nível IIA da TAB. 3.6.

### 3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise de variância (ANOVA - “*analysis of variance*”) foi utilizada para verificar se existem indícios significativos de diferenças entre as médias dos ensaios que envolveram grupos de amostragem. O teste de Tukey representa um teste independente da ANOVA e permite verificar valores estatisticamente diferentes para um dado nível de confiança.



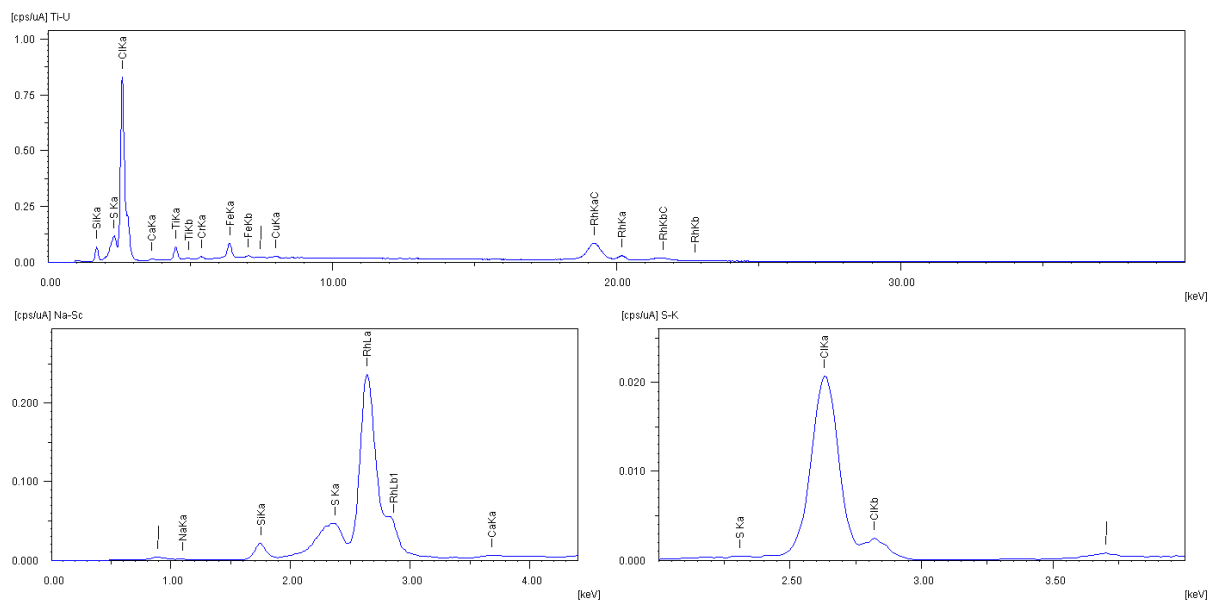
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CARGA – CARBETO DE BORO ( $B_4C$ )

Esta seção do presente capítulo trata apenas das técnicas empregadas na caracterização da carga de carbeto de boro ( $B_4C$ ) na forma como recebido. A carga foi utilizada diretamente nesta condição no processo de mistura com o polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) empregando um moinho de bolas.

#### 4.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF)

Os resultados da análise de XRF para a amostra de  $B_4C$  são apresentados na FIG. 4.1. A TAB. 4.1 exibe os elementos detectados com os respectivos percentuais. Na TAB. 4.2 são apresentados os possíveis óxidos presentes.



**FIG. 4.1 Resultados de XRF da amostra de  $B_4C$**

Analisando os produtos das reações químicas das Eqs. 2.1 e 2.2, observa-se que para a primeira equação o subproduto é um elemento gasoso e, conseqüentemente, se estivesse presente na amostra, seria em concentrações muito pequenas; já considerando a segunda

reação química, onde o óxido de magnésio é subproduto da síntese do carbetto de boro, os resultados desta análise não detectaram a presença do elemento magnésio e do respectivo óxido.

**TAB. 4.1 Elementos detectado por XRF**

<b>Elemento</b>	<b>Fração (%)</b>
Cl	70,588
Na	13,261
Si	7,665
Ti	3,619
Fe	1,684
Ca	1,674
S	0,970
Cr	0,435
Cu	0,104

**TAB. 4.2 Compostos observados por XRF**

<b>Elemento</b>	<b>Fração (%)</b>
Cl	58,397
Na <sub>2</sub> O	16,569
SiO <sub>2</sub>	14,354
TiO <sub>2</sub>	4,503
SO <sub>3</sub>	2,082
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,773
CaO	1,757
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,470
CuO	0,095

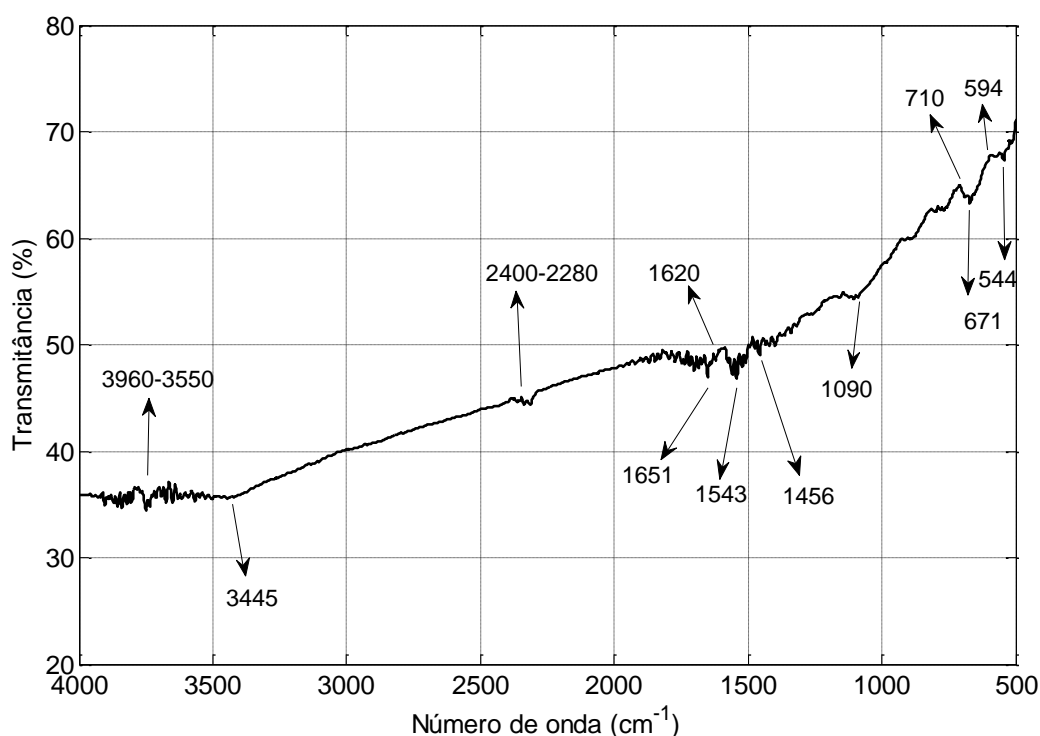
Levando-se em conta que o equipamento empregado não é capaz de detectar elementos químicos de pequena massa atômica tais como o carbono e boro, que seriam essenciais para a análise da carga, os resultados podem ser utilizados para amparar as conclusões a respeito de contaminantes na carga.

O elemento químico que aparece em destaque na TAB. 4.1 é o cloro. Embora este elemento não esteja presente como reagente na síntese deste carbetto, o ácido clorídrico em meio aquoso é empregado para remoção do óxido de magnésio por ser capaz de formar uma solução iônica, conforme metodologia empregada por SHARIFI *et al.* (2011). Outro fator que contribui para a utilização prévia de solução ácida é o odor característico verificado durante o manuseio da carga.

Os demais elementos detectados na análise são de procedência desconhecida e podem ser correlacionados com outra análise em que se empregou esta técnica: seção 4.2.1, página 77. Observa-se uma tendência de detecção destes mesmos elementos no UHMWPE após o processamento.

#### 4.1.2 ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

O resultado da espectroscopia FTIR da carga é apresentado na FIG. 4.2. RODRÍGUEZ *et al.* (2004) tomando por base outros trabalhos da literatura específica, consolidaram as principais bandas de transmitância da espectroscopia por FTIR do B<sub>4</sub>C que está apresentada na TAB. 8.3 do anexo 3, acrescentadas as bandas identificadas nos trabalhos de ROMANOS *et al.* (2013) e de FERREIRA (2011).



**FIG. 4.2 Resultado de FTIR da carga**

A primeira linha da TAB. 8.3 no trabalho de RODRÍGUEZ *et al.* (2004), divide-se em quatro bandas: 606, 625, 680 e 704 cm<sup>-1</sup> todas referentes as vibrações da ligação do átomo de boro com hidroxila ou com o hidrogênio. Observa-se na FIG. 4.2 que as bandas 594, 671 e

710  $\text{cm}^{-1}$  se aproximam dos valores previstos por trabalhos anteriores. Desta forma, é possível que os icosaedros de boro da superfície externa das nanopartícula apresentem algumas ligações químicas com o grupo hidroxila e/ou com átomos de hidrogênio para completar as ligações químicas da estrutura. A TAB. 4.3 consolida as bandas identificadas no corrente trabalho.

**TAB. 4.3 Bandas de transmitância identificadas no  $\text{B}_4\text{C}$**

<b>Banda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Grupos funcionais</b>
594, 671 e 710	Vibração B–O–H e B–H
1090	Vibrações intericosaédricas
1300-1950	efeitos cumulativos das ligações B–O e C–C
2280 - 2400	estiramento da ligação C–O da molécula $\text{CO}_2$
3445	alongamento B–OH (hidroxila ligada ao B)
3550 - 3960	Vibrações atribuídas ao estiramento O–H da umidade na amostra

Foi detectada uma banda de transmitância em 1090  $\text{cm}^{-1}$  que está associada a vibrações intericosaédricas. Na região compreendida entre as bandas 1300 e 1950  $\text{cm}^{-1}$ , verificou-se uma região de vibração no espectro. Basicamente esta oscilação está associada a efeitos cumulativos das ligações B–O e C–C, conforme verificado nos trabalhos citados. Nesta faixa, encontra-se a banda 1383  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser associada à ligação C–H do grupo metil  $\text{CH}_3$  (CARREIRA, 2013). Observa-se nos estudos de RODRÍGUEZ *et al.* (2004) que espectros com semelhantes oscilações foram identificadas nesta faixa de número de onda, letra b da FIG. 8.2.

Outras formas de carbeto de boro com diferentes percentuais atômicos de carbono podem estar presentes, fazendo com que átomos de carbono da cadeia principal da estrutura sejam substituídos por átomos de boro, afetando assim o espectro. Outro fator que afeta a resposta à radiação infravermelha está associada a possível substituição de átomos de boro polares por átomos de carbono (KUHLMANN e WERHEIT, 1992).

As bandas podem sofrer deslocamentos que variam entre -17 a +3  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente, em função da presença do isótopo  $^{13}\text{C}$ . Com relação ao isótopo  $^{10}\text{B}$ , os deslocamentos variam de aproximadamente -56 a -22  $\text{cm}^{-1}$  (DOMNICH *et al.*, 2011). Deve-se considerar que o isótopo  $^{10}\text{B}$  representa aproximadamente 19,8% dos átomos de boro (KUHLMANN e WERHEIT, 1992).

No trabalho de RODRÍGUEZ *et al.* (2004), foi verificada uma oscilação na faixa compreendida entre 2400 e 2200  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com os autores, esta resposta pode ser

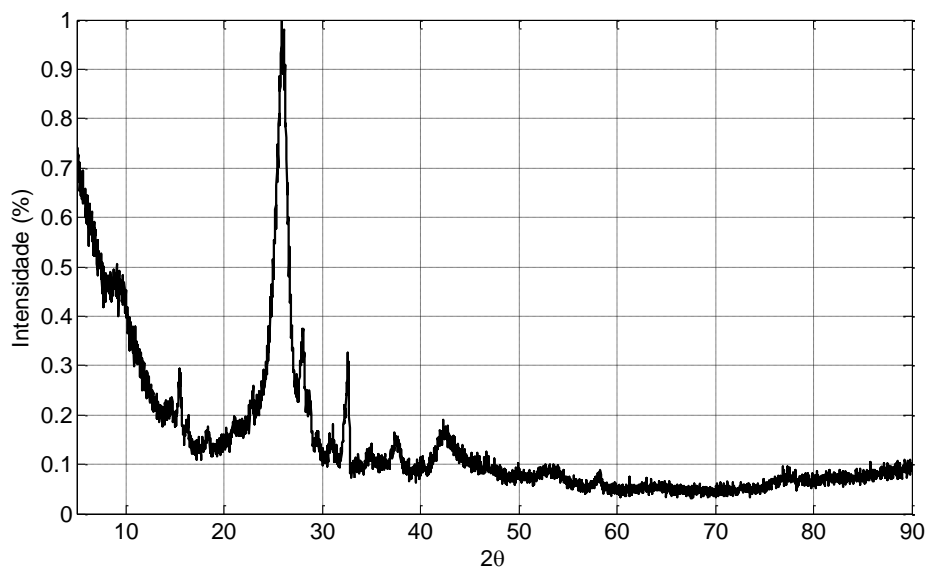
associada ao estiramento da ligação C–O da molécula CO<sub>2</sub> ou ruído do equipamento. Uma vez que na espectroscopia da amostra, FIG. 4.2, foi detectada uma oscilação na mesma faixa de frequência, a hipótese de ruído do equipamento deixa de ser provável e sugere que se trate da presença de ligações entre C e O.

Observa-se, ainda, na FIG. 4.2, que ocorre uma alteração na linha de base do espectro para números de onda superiores a 3445 cm<sup>-1</sup>, compatível com o alongamento da hidroxila ligada ao átomo de boro. Esta observação reforça a ideia da presença de grupos hidroxílicos conectados à superfície dos icosaedros de boro.

A vibração na faixa de 3960 a 3550 cm<sup>-1</sup> relaciona-se ao estiramento da ligação O–H da umidade presente na amostra.

#### 4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

A FIG. 4.3 apresenta o difratograma obtido para o B<sub>4</sub>C na forma como recebido. O resultado apresentado na figura abaixo foi normalizado pelo pico de difração de maior intensidade, que ocorreu para o ângulo de difração  $2\theta = 25,89^\circ$ .



**FIG. 4.3 Difratograma da carga (B<sub>4</sub>C)**

De acordo com a carta de difração ICOD 00-001-1163 (HANAWALT *et al.*, 1938) o sistema cristalino do B<sub>4</sub>C é o romboedral, grupo espacial  $R\bar{3}m$  com simetria hexagonal, resultando em picos de difração coincidentes ao de uma célula unitária hexagonal compacta

com parâmetros de rede  $a = 5,6500 \text{ \AA}$  e  $c = 12,1600 \text{ \AA}$  (ICOD 00-001-1163). A TAB. 8.5 do anexo 4 apresenta os ângulos de difração correspondentes aos picos previstos nesta carta de difração para o  $B_4C$  empregando radiação  $Cu\ k_\alpha$ . Nesta tabela constam a distância interplanar ( $d$ ) e os índices de Miller dos planos cristalográficos ( $hkl$ ). A TAB. 4.4 apresenta os picos de difração obtidos para o  $B_4C$ .

**TAB. 4.4 Picos de difração da carga**

<b><math>2\theta</math></b>	<b>Composto</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
15,5		Não indexado		
18,4	$B_4C$	1	0	1
21,0	$B_4C$	0	0	3
23,0	$B_4C$	0	1	2
25,9	Grafite	0	0	2
28,0		Não indexado		
31,0	$B_2O_3$	1	1	1
32,6	$B_4C$	1	1	0
35,0	$B_4C$	1	0	4
37,4	$B_4C$	0	2	1
42,3	Grafite	1	0	0
53,6	$B_4C$	2	0	5
58,3	$B_4C$	2	1	4
76,9	$B_4C$	2	1	7

Observa-se na FIG. 4.3 que o maior pico de difração foi obtido para o ângulo de  $2\theta = 25,89^\circ$  cujo valor não está presente na TAB. 8.5. Este pico, em particular, é compatível com o plano de cristalográfico (002) do grafite que ocorre mais precisamente em  $2\theta = 26,23^\circ$  (ICOD 01-075-1621), podendo-se inferir que se trata de uma impureza prevista na carga como recebida com uma pequena redução da distância interplanar (002) do grafite.

Nas Eqs. 2.1 e 2.2, correspondentes a síntese do  $B_4C$ , verifica-se a presença do elemento químico carbono nos reagentes das reações. Uma vez que a síntese pode ser iniciada com os reagentes em escala micrométrica, como se observa no trabalho de SHARIFI *et al.* (2011), é de se esperar que resíduos de carbono apresentem dimensões maiores que as nanopartículas de  $B_4C$  e que contribuam mais efetivamente na difração de raios-X. Pode-se, também esperar a presença de óxido de boro ( $B_2O_3$ ) nas impurezas. A possibilidade de óxido de magnésio (MgO) não se mostra viável por não haver sido detectada nos ensaios de fluorescência de raios-X.

Considerando que a carga de  $B_4C$  possua impurezas, o difratograma foi tratado no programa HighScore Plus inserindo as cartas ICOD 01-075-1621 e 01-076-0781, respectivamente do grafite e do  $B_2O_3$ . O resultado da análise quantitativa pelo método de

Rietveld é apresentado na FIG. 4.4. O gráfico residual da difração é mostrado na FIG. 4.5. Os resultados estão transcritos na TAB. 4.5.

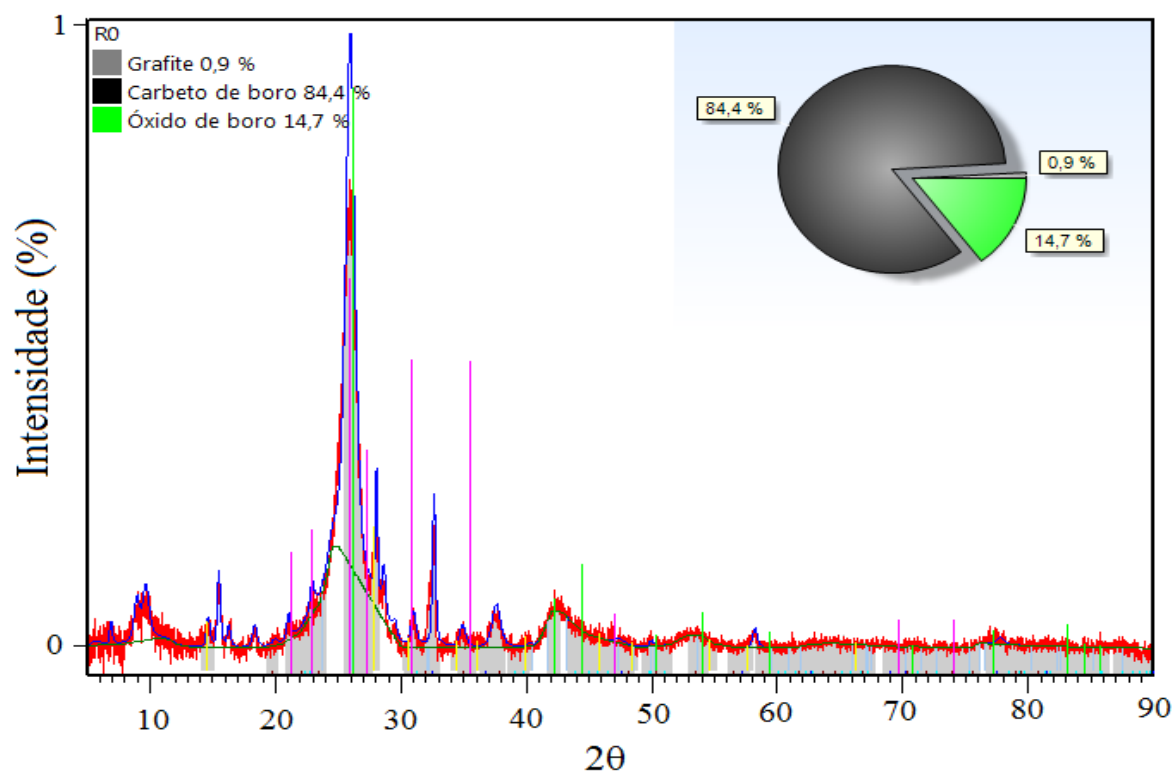


FIG. 4.4 Análise de Rietveld na carga

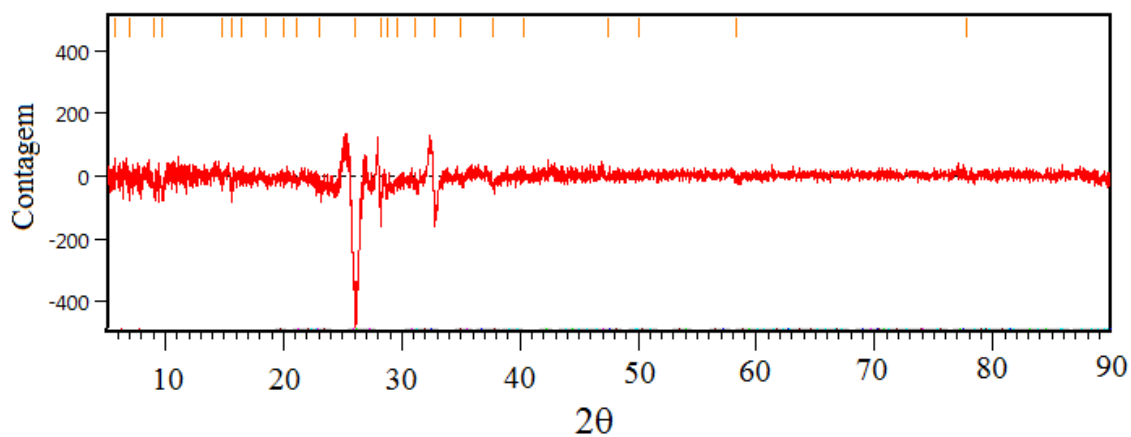


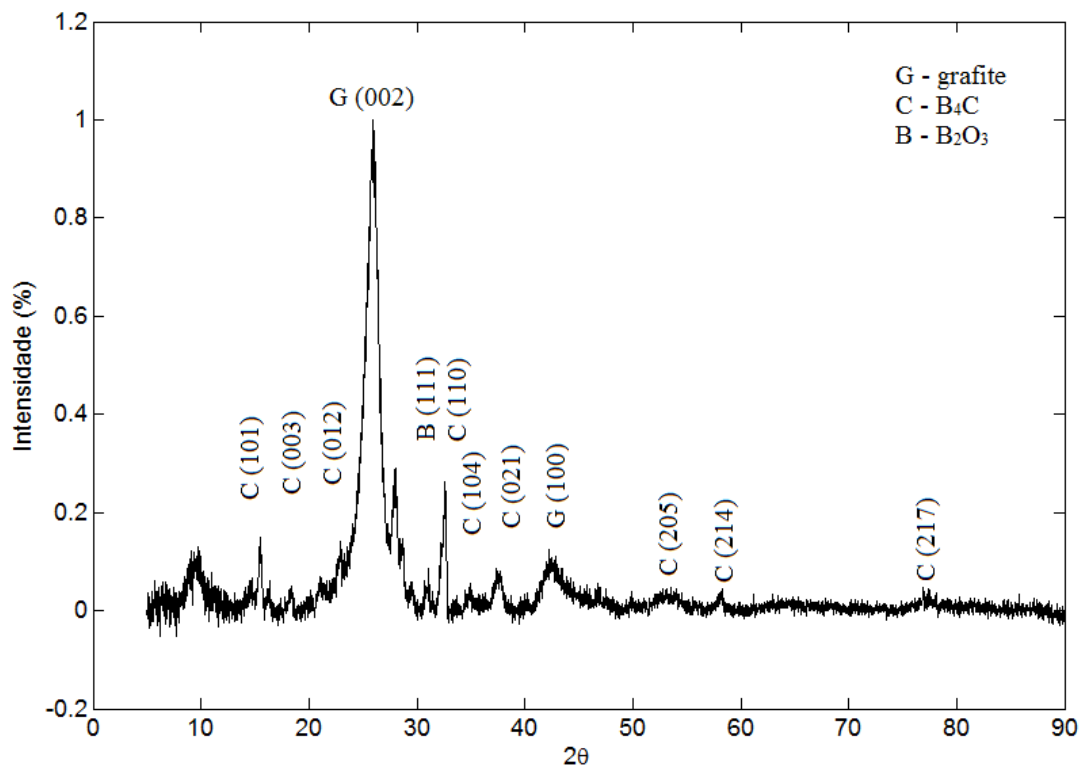
FIG. 4.5 Resíduos da difração para as cartas empregadas no método de Rietveld

**TAB. 4.5 Resultados quantitativos pelo método de Rietveld**

Composto/Elemento	Composição (%p)
B <sub>4</sub> C	84,4
Grafite	14,7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9

Pela análise de XRD, pode-se observar que a carga apresenta impurezas em níveis maiores do que os descritos em 3.1 Materiais, página 47. As quantificações realizadas provavelmente sofrem grande influência das distintas dimensões do material particulado na amostra em análise, o que pode alterar de maneira significativa os percentuais obtidos na quantificação. Esta análise um forte indicador da presença do composto B<sub>4</sub>C no material empregado como carga.

A FIG. 4.6 apresenta o difratograma da FIG. 4.3 com exclusão da linha de base e com os picos do grafite, carbeto de boro e óxido de boro indexados. Não foi possível realizar a indexação do pico que ocorre em aproximadamente  $2\theta=10^\circ$  com os dados disponíveis da literatura.

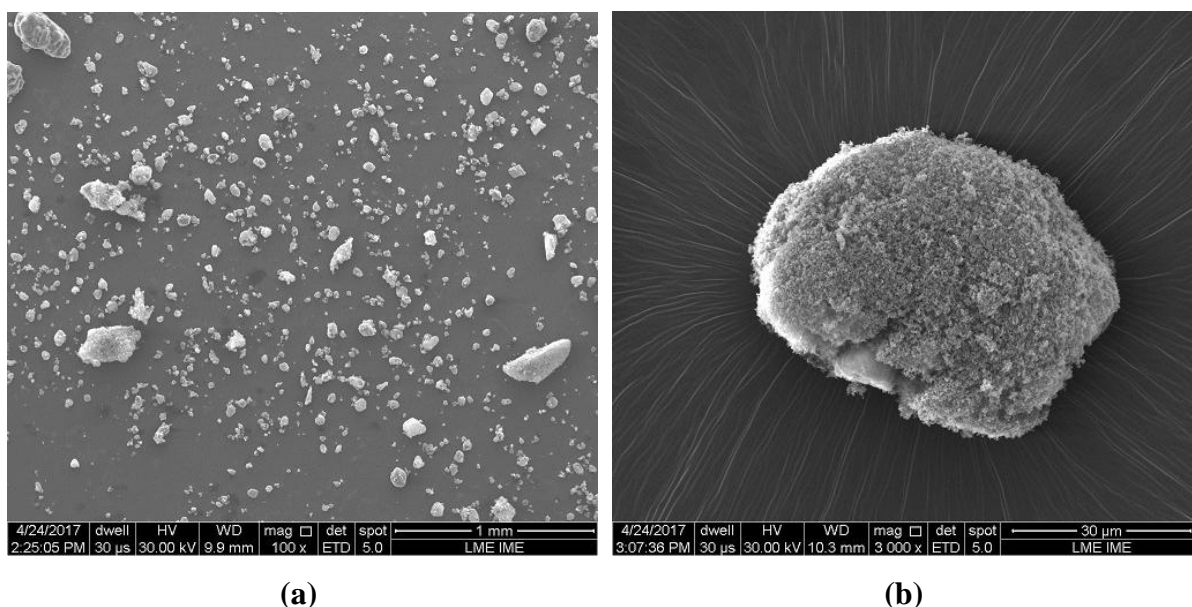


**FIG. 4.6 Indexação dos picos da amostra de B<sub>4</sub>C**



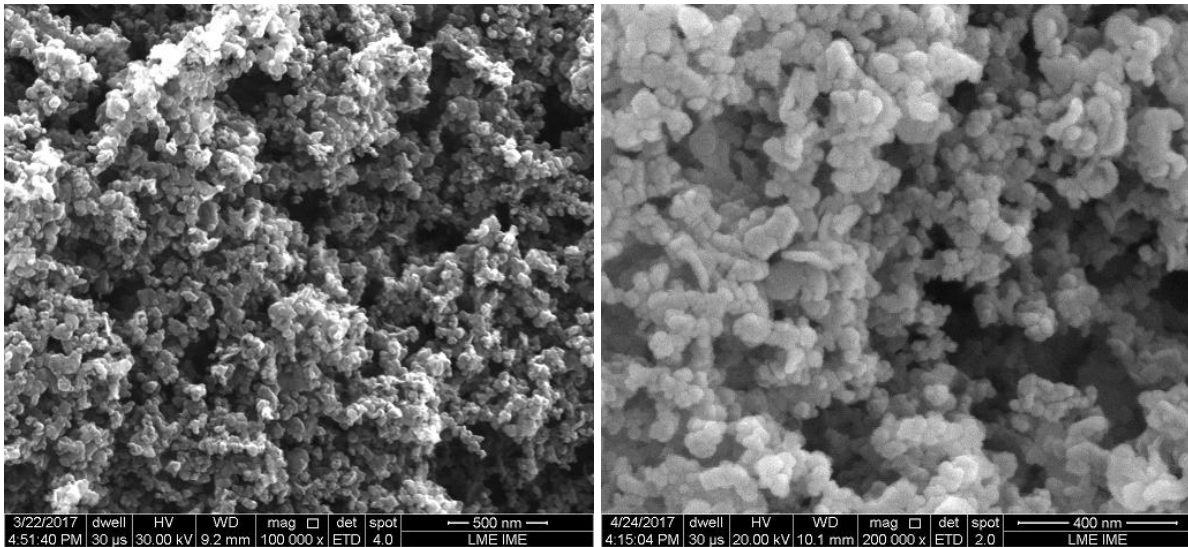
#### 4.1.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

As microscopias obtidas por FEG-SEM (“*field emission gun – scanning electronic microscopy*”) permitiram avaliar a superfície da carga bem como estimar as respectivas dimensões. Aliado a microscopia eletrônica de varredura, foi empregada a espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) como auxílio na determinação da composição química. A FIG. 4.7 exibe a amostra de B<sub>4</sub>C com baixas magnificações. Para aumento de 100x, FIG. 4.7 (a), observa-se o material particulado disperso na fita de carbono em pequenos aglomerados. Na FIG. 4.7 (b), magnificação de 3.000x, pode-se avaliar isoladamente um dos aglomerados. Observa-se que o material apresenta aspecto bem disperso com a presença de impureza em escala micrométrica.



**FIG. 4.7 Microscopia por FEG-SEM da carga: a) 100x e b) 3.000x**

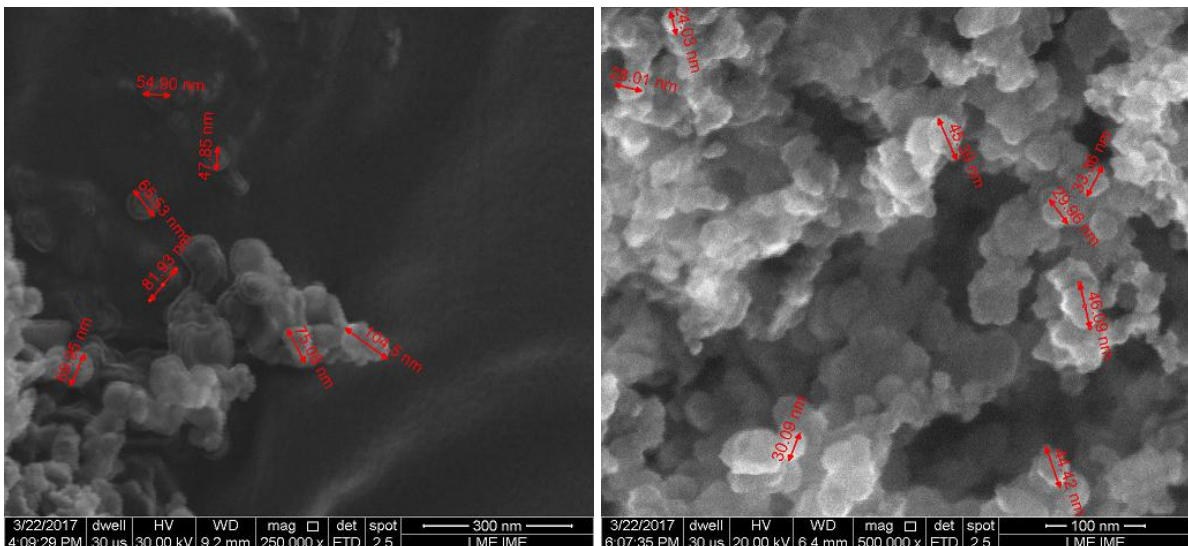
É observado na FIG. 4.8 (a) que as partículas ainda se apresentam como aglomerados, mesmo a escala tendo atingido a ordem de 500 nm, na magnificação de 100.000x. Na FIG. 4.8 (b), observa-se com maiores detalhes a dispersão de tamanhos das partículas da carga, observa-se que as partículas se apresentam no formato de discos, o que influencia a dispersão na matriz polimérica.



(a)

(b)

**FIG. 4.8** Microscopia por FEG-SEM do  $B_4C$ : a) 100.000x e b) 200.000x



(a)

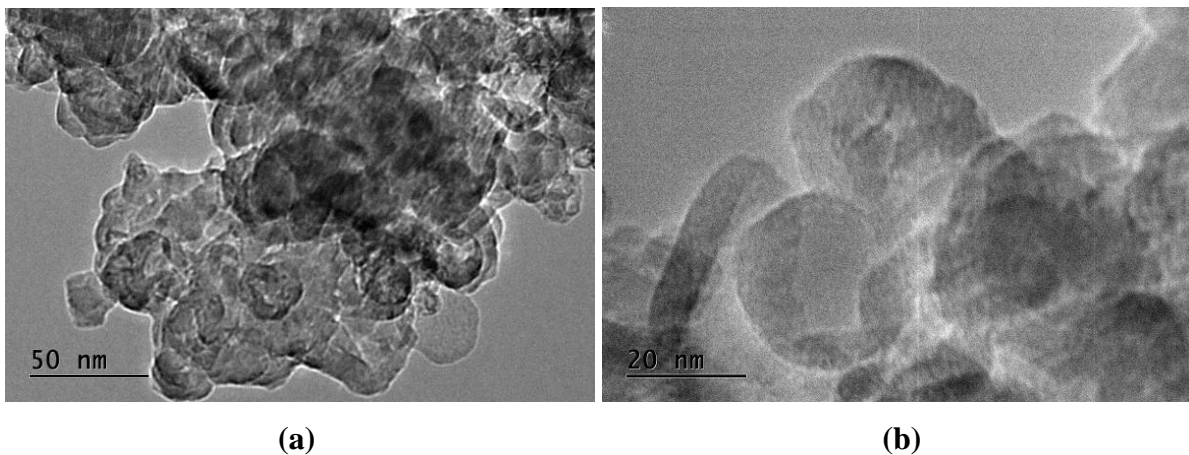
(b)

**FIG. 4.9** Microscopia por FEG-SEM do  $B_4C$ : a) 250.000x e b) 500.000x

Com o objetivo de determinar o tamanho das partículas, empregou-se a medição com magnificações de 250.000x e 500.000x exibidas na FIG. 4.9. As observações na FIG. 4.9 (a) foram tomadas próximas à fita de carbono, que serviram de suporte para as nanopartículas. É possível identificar um contorno nas partículas, que pode estar associado ao recobrimento de platina realizado, semelhante às linhas observadas na FIG. 4.7 (b). A média das medições realizadas na parte central do aglomerado com magnificação de 500.000x determinaram que

as dimensões nanométricas da carga são de aproximadamente  $35,2 \pm 8,8$  nm, sendo um pouco menores que as especificadas em Materiais, seção 3.1 página 47.

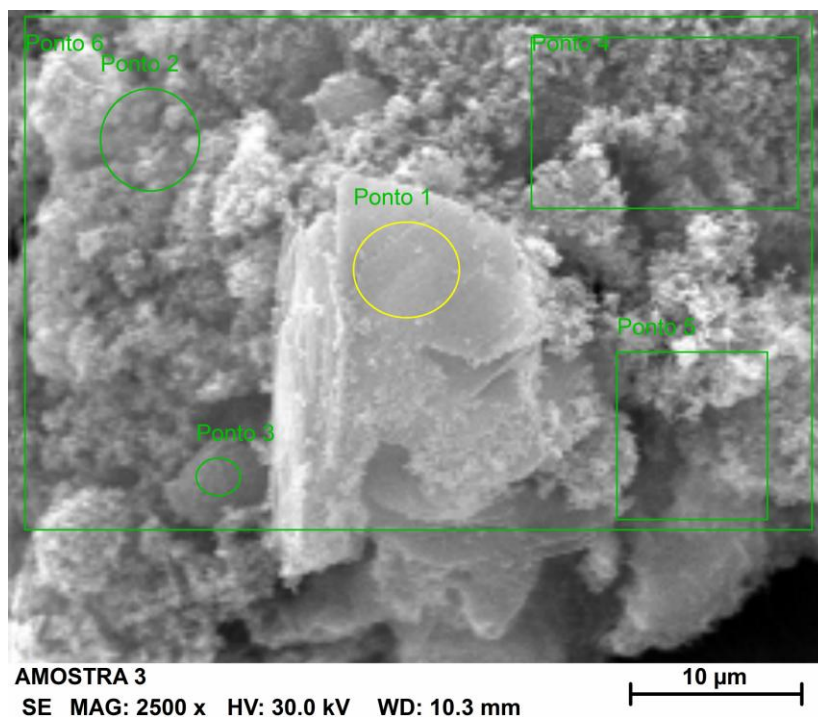
A FIG. 4.10 apresenta as micrografias obtidas por transmissão. Pode-se observar pela FIG. 4.10 (a) que se trata de um aglomerado com partículas de dimensões inferiores à escala da figura de 50 nm. Aumentando a magnificação para 200.000x, FIG. 4.10 (b), a forma aproximada de discos é verificada para algumas partículas com diâmetro em torno de 35 nm e espessura de aproximadamente 7 nm, compatíveis com as obtidas por FEG-SEM.



**FIG. 4.10** Microscopia eletrônica de transmissão do  $B_4C$ : a) 100.000x e b) 200.000x

Empregou-se a técnica de EDS para a determinação dos elementos químicos presentes na amostra. A FIG. 4.11 exibe uma micrografia da amostra indicando os pontos onde foram realizadas as espectroscopias. Destaca-se nesta imagem, a carga e a impurezas, corroborando a ideia discutida de impurezas micrométricas na caracterização por XRD (seção 4.1.3, página 68) de que o difratograma foi afetado por esta variação dimensional, variação que também pode afetar a técnica de EDS.

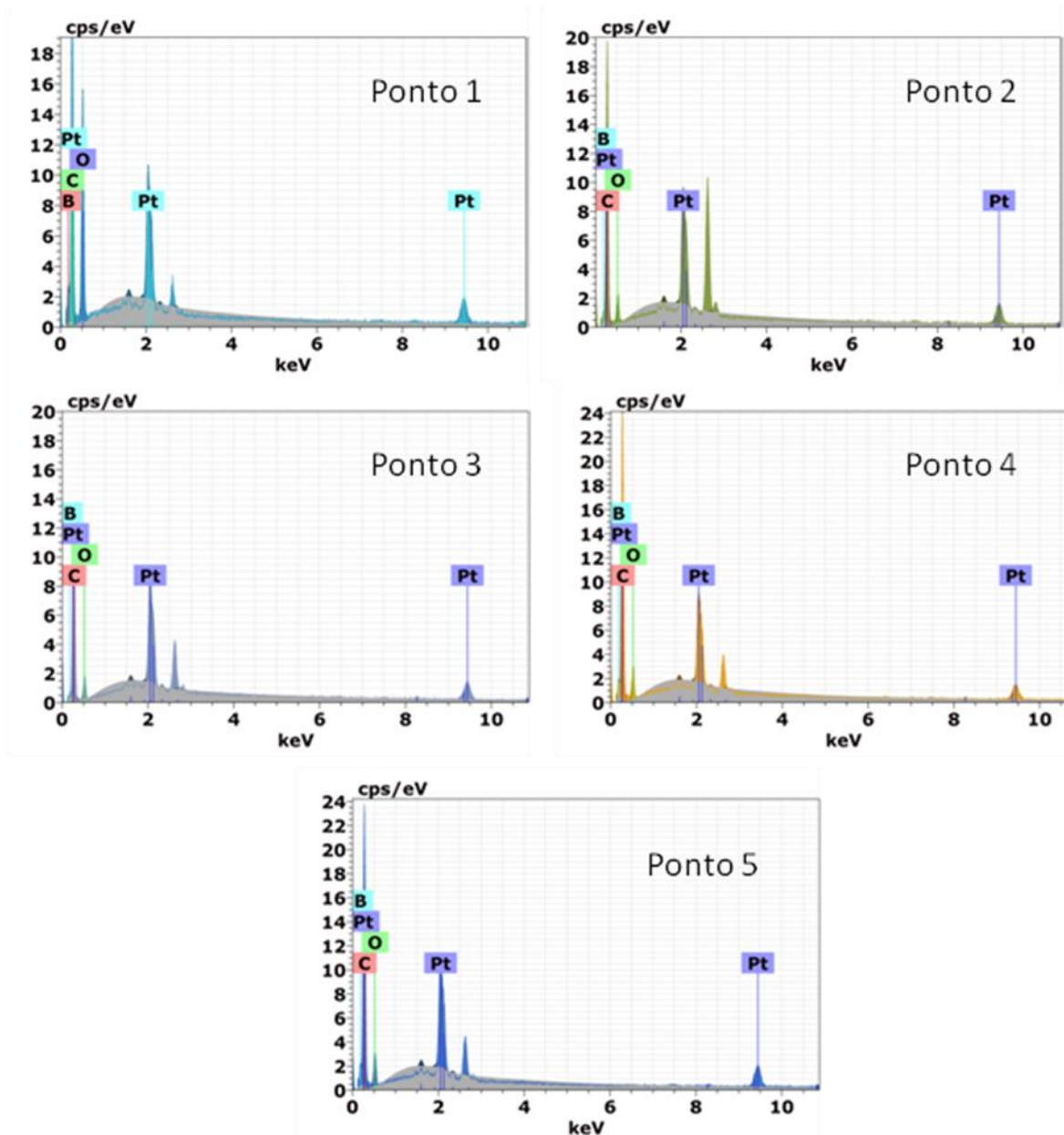
Os espectros de EDS para os pontos mostrados na FIG. 4.11 são exibidos na FIG. 4.12. O elemento químico boro foi incluído na análise. Em geral, o boro permanece como um elemento excluído no programa de tratamento do EDS, por se tratar de um elemento com energia  $k_\alpha$  correspondente muito próxima à do elemento químico carbono, dificilmente captado pelo espectrômetro utilizado.



**FIG. 4.11 Pontos selecionados para EDS**

A FIG. 4.12 apresenta os espectros com um padrão semelhante de dispersão de energia. Os padrões que mais destoaram foram os referentes aos pontos 1 e 2. O espectro do ponto 1 apresentou elevada contagem para o elemento químico oxigênio. Isto é mais um indício de que a amostra possui óxido de boro não reagido proveniente da síntese do composto  $B_4C$ . Outro ponto que contribui para esta hipótese foi a espectroscopia ter sido realizada na impureza detectada na imagem. O resultado para o ponto 2 indicou maior contagem no pico em 2,6 keV. Este pico é compatível com a energia associada a  $k_\alpha$  do elemento químico cloro, corroborando a técnica de XRF (seção 4.1.1, página 64) de que o ácido clorídrico pode ter sido utilizado na lavagem dos produtos. O elemento químico magnésio foi descartado pela técnica de XRF e não apresenta indícios por EDS. O valor de  $k_\alpha$  associado a este elemento é de 1,2 keV.

Em todos os espectros, observam-se alguns picos discretos não indexados em 1,6 keV, 2,3 keV e 2,7 keV, além do verificado em 2,6 keV correspondente ao cloro. Considerando apenas as linhas  $k_\alpha$ , o único elemento químico associável é o enxofre com energia de 2,3 keV. Este elemento também foi detectado por XRF. Os dois picos não indexados podem ser provenientes de transições eletrônicas distintas da  $k_\alpha$  do elemento químico platina pela proximidade com que são observadas no espectro. Cabe ressaltar que os picos correspondentes à platina são consequência da deposição deste metal na amostra.



**FIG. 4.12** Espectros dos pontos selecionados

Em todos os espectros, o pico do boro se apresenta como um ombro associado ao pico do carbono. Isto é consequência da proximidade das energias associadas a  $k_{\alpha}$ . A baixa intensidade observada nos espectros pode estar associada às dimensões do particulado e da influência da fita de carbono. As quantificações detectaram pequenas frações atômicas (%a) de boro nos pontos indicados, com valores 19,53 %a, 10,7 %a, 9,68 %a, 15,81 %a e 16,86 %a, respectivamente, para os espectros de 1 a 5.



## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO UHMWPE E DOS NANOCOMPÓSITOS

Esta seção trata da comparação entre os resultados obtidos nos ensaios dos NCs e do UHMWPE após o processamento definido na seção 3.2, página 49.

### 4.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF)

Fragmentos dos materiais obtidos após o processamento foram submetidos a análise por XRF com os resultados transcritos na TAB. 4.6. Uma vez que o equipamento empregado não detecta a presença dos elementos químicos boro e carbono, esta análise foi realizada com o objetivo de detectar impureza nos materiais pós-processados.

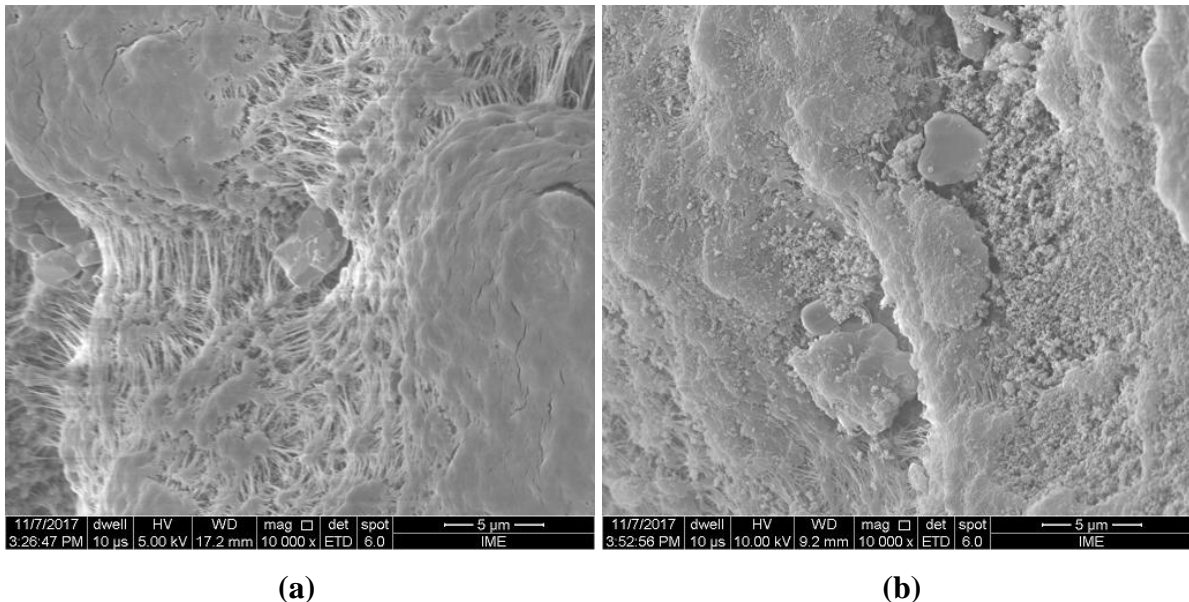
**TAB. 4.6 Fração percentual de elementos detectados nas análises de XRF**

<b>Elemento Amostra</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>Cl</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Cu</b>	<b>P</b>
UH	38,571	20,405	19,945	14,606	6,473	---	---	---
NC1	42,868	17,043	20,720	14,180	5,188	---	---	---
NC2	30,154	19,693	20,248	12,749	6,290	8,654	2,212	---
NC3	30,458	18,930	17,673	12,918	9,460	10,560	---	---
NC4	34,734	18,606	21,257	11,331	7,300	6,773	---	---
NC5	36,207	14,130	26,896	15,648	7,120	---	---	---
NC6	26,833	15,281	17,246	8,801	5,468	23,863	---	2,507

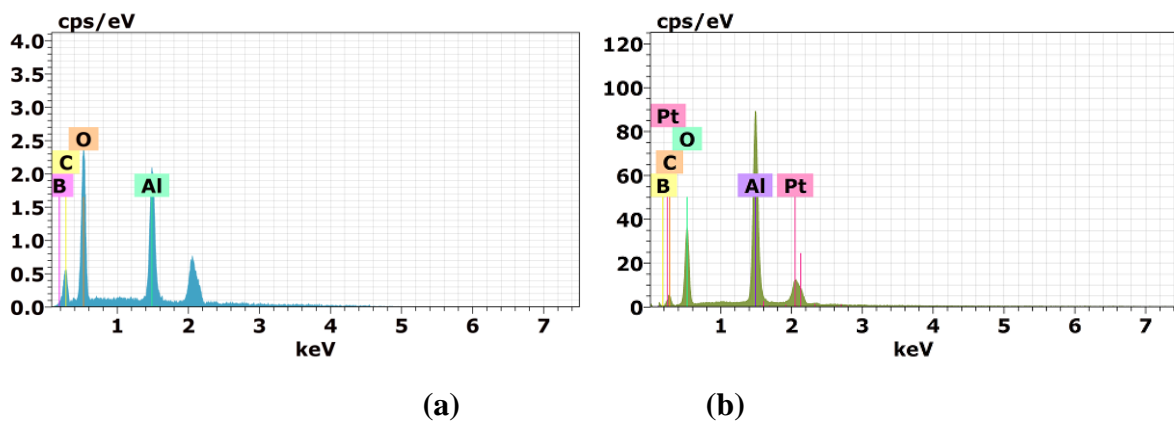
Antes do processamento, na etapa de moagem, o UHMWPE e as cargas de B<sub>4</sub>C foram misturados utilizando um jarro de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na presença de esferas de alumina, possibilitando a contaminação como verificado nos NCs designados por 2, 3, 4 e 6 (respectivamente 0,125%p, 0,25%p, 0,5%p e 2,0%p). Como a análise foi efetuada em filmes, pode-se esperar que pequenos fragmentos de alumina não sejam detectados em todas as amostras bem como apareçam em frações distintas. A presença de silício pode ser associada a moagens prévias envolvendo carbetos de silício no mesmo jarro de moinho.

Cabe ressaltar que as contagens obtidas nos ensaios assumiram baixos valores, o que corrobora para o fato de parte considerável dos elementos listados possam estar associados às incertezas experimentais. Resultados semelhantes foram obtidos na caracterização da carga, seção 3.3.1, página 53.

Observa-se na FIG. 4.13 (a) a presença de pequenos fragmentos no UHMWPE após a moagem (UH) com magnificação de 10.000x. A micrografia da mistura com 0,0625%p (NC1) de  $B_4C$  é exibida na FIG. 4.13 (b). Observa-se na parte central da figura uma impureza de dimensões micrométricas no material pós-moagem.



**FIG. 4.13 Impurezas após moagem: (a) UHMWPE e (b) UHMWPE + 0,0625%p  $B_4C$**



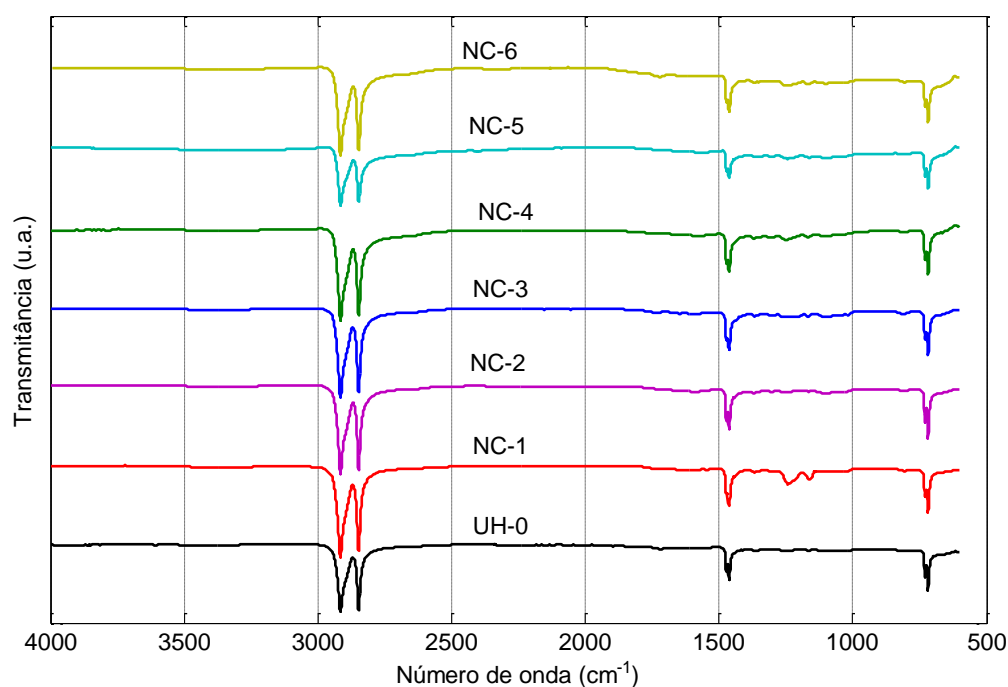
**FIG. 4.14 EDS: (a) UHMWPE e (b) UHMWPE + 0,0625%p  $B_4C$**

Na FIG. 4.14, foram exibidos os espectros para as amostras da FIG. 4.13. A técnica de EDS apontou para a presença dos elementos químicos alumínio e oxigênio, evidenciando rastros de  $Al_2O_3$  nas amostras analisadas. Outras análises semelhantes apontaram raras vezes para os elementos enxofre e cálcio. Padrões como os da FIG. 4.14 são observados em várias micrografias dos materiais antes do processamento.

#### 4.2.2 ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia FTIR por ATR foi realizada nos compósitos com resultados exibidos na FIG. 4.15. Resultados individuais estão presentes no Apêndice 1: Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho. A TAB. 8.4 apresenta dados de literatura correspondentes às bandas comumente verificadas neste polímero, basicamente composta por bandas dos grupos metileno e metila. Estão incluídas nesta tabela as bandas associadas aos grupamentos cetona, hidroxila e o cloro, que podem ser encontrados.

Observa-se um padrão de resposta para todos os NCs e UHMWPE com os picos característicos do grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ), conforme TAB. 8.4. As principais bandas obtidas nas amostras encontram-se em 2915, 2847, 1473, 1462, 730 e 719  $\text{cm}^{-1}$ . Sendo as bandas a 2915 e 2847  $\text{cm}^{-1}$  associadas ao alongamento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ ; o picos 1473 e 1462  $\text{cm}^{-1}$  foram associados a um duplete da deformação angular assimétrica do  $\text{CH}_2$ ; e o duplete 730 e 719  $\text{cm}^{-1}$  à vibração da deformação angular assimétrica do  $\text{CH}_2$ .



**FIG. 4.15 Espectros de FTIR**



Os resultados não evidenciam a presença de hidroxilas nas amostras bem como presença de ligações com átomos de cloro identificados por XRF. A principal diferença que se observa nos espectros está relacionada a uma oscilação na faixa de 1300 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta faixa de números de ondas, as bandas de maior importância tenderam para 1245  $\text{cm}^{-1}$ , o que pode estar associado à carbonila ou  $\text{CO}_2$  do ar. Está hipótese é pouco provável devido à discreta absorção verificada em 1720  $\text{cm}^{-1}$  nas amostras. Outra possível causa está associada a incertezas experimentais que podem amplificar estas oscilações, também observadas na amostra sem carga. Não se observou uma tendência associada à intensidade em particular da banda 1245  $\text{cm}^{-1}$  com o aumento da carga. Destaca-se que, para 1262  $\text{cm}^{-1}$ , a carga pode apresentar uma banda devido a deformação assimétrica do oxigênio ligado a dois icosaedros de boro. Talvez essa banda tenha se tornado mais evidente no menor percentual de carga devido a menor quantidade de aglomerados.

Dos espectros analisados, verifica-se que não há indícios de alterações químicas na matriz do UHMWPE provocada pela carga, o que era esperado por não ter sido empregada uma técnica de compatibilização.

#### 4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

Os difratogramas normalizados para os NCs e para o UH estão exibidos na FIG. 4.16, o fator de normalização empregado foi a contagem obtida na difração do plano (110) do UH, que alcançou o maior valor. Conforme verificado na espectroscopia FTIR, os difratogramas apresentam um padrão semelhante que correspondente à difração de raios-X para o polietileno de acordo com a carta COD 00-053-1859 (BUTLER *et al.*, 1995). Os difratogramas para cada amostra estão presentes no Apêndice 2: Difração de raios-X.

Embora na FIG. 4.16 apenas os picos de difração correspondente aos planos (110) e (200) sejam perceptíveis, a indexação foi realizada com os 3 (três) primeiros picos obtidos, incluindo a difração do plano (210) que ocorre aproximadamente em 35°. A indexação destes picos corresponde à célula unitária ortorrômbica do polietileno com parâmetros de rede  $a=0,740$  nm,  $b=0,493$  nm e  $c=0,254$  nm, conforme observado na COD 00-053-1859 (BUTLER *et al.*, 1995). Não foram identificados os picos da carga. A TAB. 4.7 apresenta os dados de difração consolidados, incluindo o tamanho do cristalito calculado empregando

regressão por mínimos quadrados de acordo com a equação de Scherer modificada (MONSHI *et al.*, 2012).

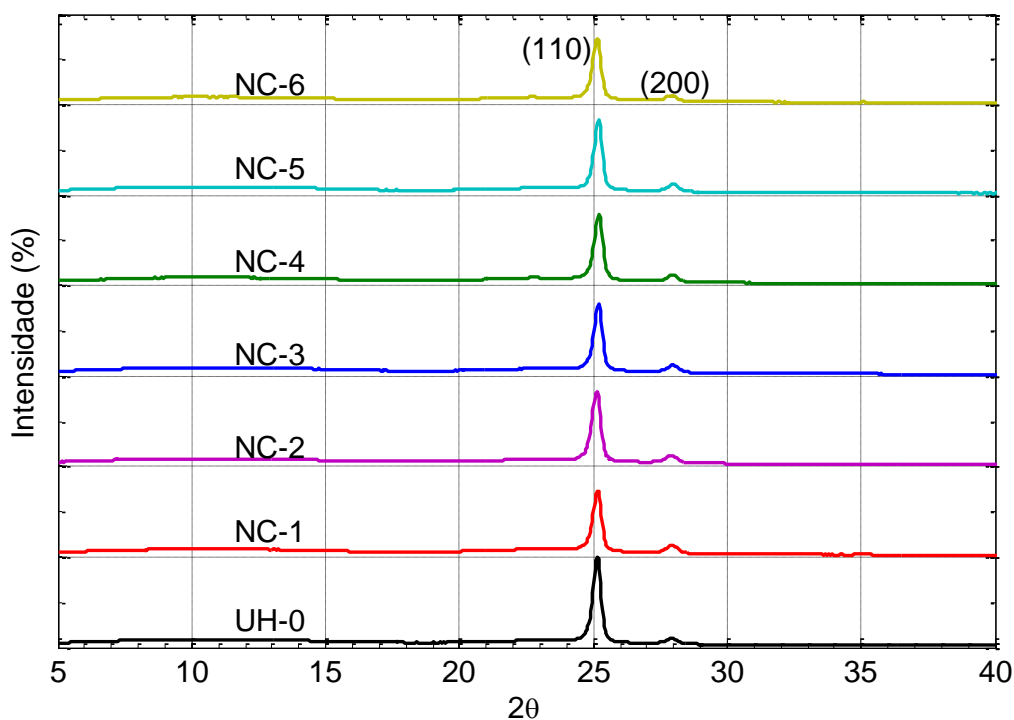


FIG. 4.16 Difractogramas das amostras

TAB. 4.7 Consolidação dos resultados de XRD

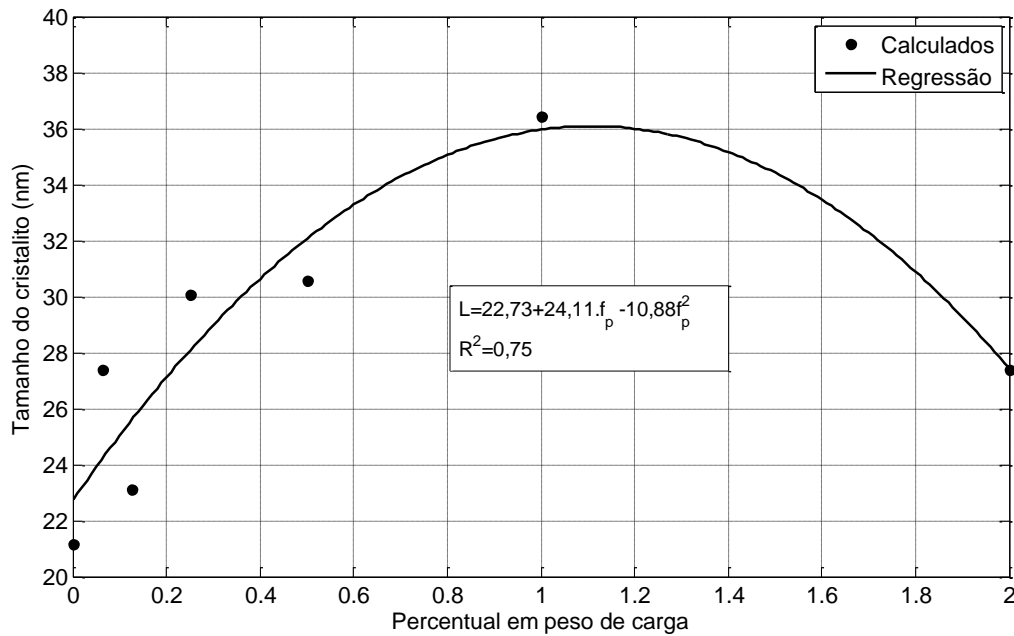
Plano CP	(110)		(200)		(210)		L nm
	2θ(°)	Int.	2θ(°)	Int.	2θ(°)	Int.	
UH	25,15	1,00	27,95	0,11	35,15	0,03	21,14
NC1	25,16	0,73	27,96	0,13	35,14	0,03	27,38
NC2	25,12	0,82	27,93	0,13	35,10	0,03	23,11
NC3	25,19	0,80	27,98	0,12	35,17	0,03	30,05
NC4	25,20	0,80	27,98	0,12	35,17	0,03	30,55
NC5	25,20	0,83	28,00	0,13	35,20	0,03	36,43
NC6	23,14	0,73	27,93	0,10	35,12	0,03	27,39

As análises anteriores não evidenciaram alterações químicas na estrutura do UHMWPE e dos NCs. Entretanto, o tamanho dos cristalitos calculados evidenciou alterações na estrutura cristalina, provavelmente conformacionais, da matriz polimérica como consequência das nanopartículas de B<sub>4</sub>C, provavelmente associada à cristalização do estado fundido na etapa de resfriamento dos NCs.

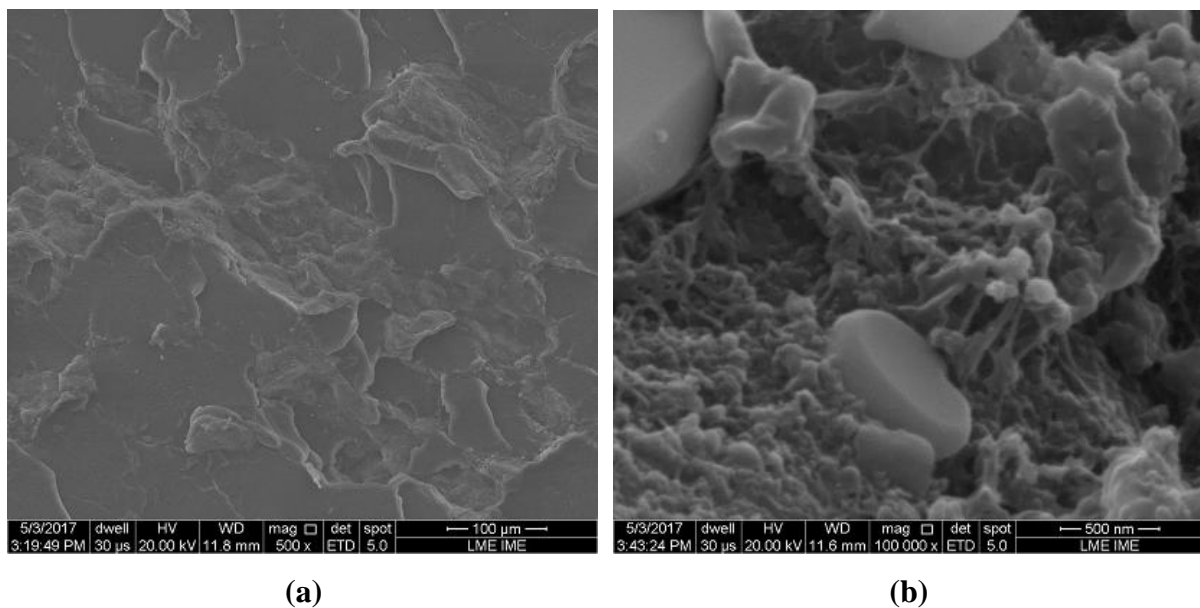
A redução na intensidade dos picos de difração observada para os NCs sugere que houve redução no grau de cristalinidade. Em contrapartida, o aumento no tamanho do cristalito calculado sugere uma tendência de aumento na cristalinidade. Possivelmente, as cargas influenciaram na cristalização provocando o aparecimento de cristalitos maiores com mais defeitos, o que pode afetar ou não o grau de cristalinidade dos NCs no balanço final. A cristalização do polímero pode ter sido influenciada pela superfície das nanopartículas de B<sub>4</sub>C com alteração da conformação molecular. O empacotamento molecular mais eficiente seria alcançado na conformação das moléculas de polietileno em zig-zag *trans* no plano, com a espessura lamelar aumentando para empacotamentos mais eficientes (LUO *et al.*, 2014). Logo, podem-se obter cristalitos maiores, e menores espessuras lamelares, bem como cristais com mais defeitos com influência ou não no grau de cristalinidade dos NCs.

As elevadas intensidades dos picos de difração observadas na FIG. 4.16 em relação aos halos amorfos podem ser associadas a orientações cristalográficas dos planos (110) com as paredes dos moldes na cinética de cristalização, conforme observado por BAKSHI *et al.* (2007). O procedimento experimental empregado nesta técnica foi realizado diretamente em uma das superfícies que teve contato com uma placa do molde. A redução de intensidade para os NCs pode estar associada à interferência estérica, provocando maior desalinhamento dos planos de difração (110) durante a recristalização.

A FIG. 4.17 exhibe os valores calculados do tamanho do cristalito como função do percentual de carga dos NCs ( $f_p$ ). Observa-se uma tendência de aumento do tamanho do cristalito para pequenas frações de carga com um máximo previsto para 1,11%p empregando a regressão polinomial de 2º grau exibida na figura abaixo. Com mais aglomerados de carga na maior concentração, a tendência é que os cristalitos sejam menos afetados. A FIG. 4.18 exhibe imagens do aglomerado de carga no NCs com 2 %p para distintas magnificações na mesma região. Na FIG. 4.18 (a) observa-se regiões de aglomeração de carga devido ao procedimento de moagem adotado na mistura dos materiais e do processamento por moldagem no estado fundido. Na FIG. 4.18 (b), observa-se em mais detalhes a região central destes aglomerados.



**FIG. 4.17** Tamanho do cristalito como função da fração de carga



**FIG. 4.18** Micrografia do NC6: (a) 1.000x e (b) 100.000x

A estimativa do grau de cristalinidade para os difratogramas, conforme deconvoluções exibidas no Apêndice 2: Difração de raios-X e apresentada na TAB. 4.8. Observa-se que a carga em pouco afetou a cristalinidade da matriz polimérica, exibindo uma discreta tendência de aumento que pode estar associada aos nanocristais formados na superfície da carga.

**TAB. 4.8 Estimativa de cristalinidade por DRX**

<b>Grupo</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>
UH	19,6
NC1	22,9
NC2	20,6
NC3	20,2
NC4	22,9
NC5	19,2
NC6	23,8

#### 4.2.4 DENSIDADE

A TAB. 4.9 apresenta as densidades calculadas. Dados das medições efetuadas para cada CP avaliado encontram-se no Apêndice 3: Densidade.

**TAB. 4.9 Densidade**

<b>Grupo</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
UH	0,931 ± 0,003
NC1	0,930 ± 0,003
NC2	0,933 ± 0,001
NC3	0,932 ± 0,000
NC4	0,933 ± 0,000
NC5	0,937 ± 0,000
NC6	0,943 ± 0,001

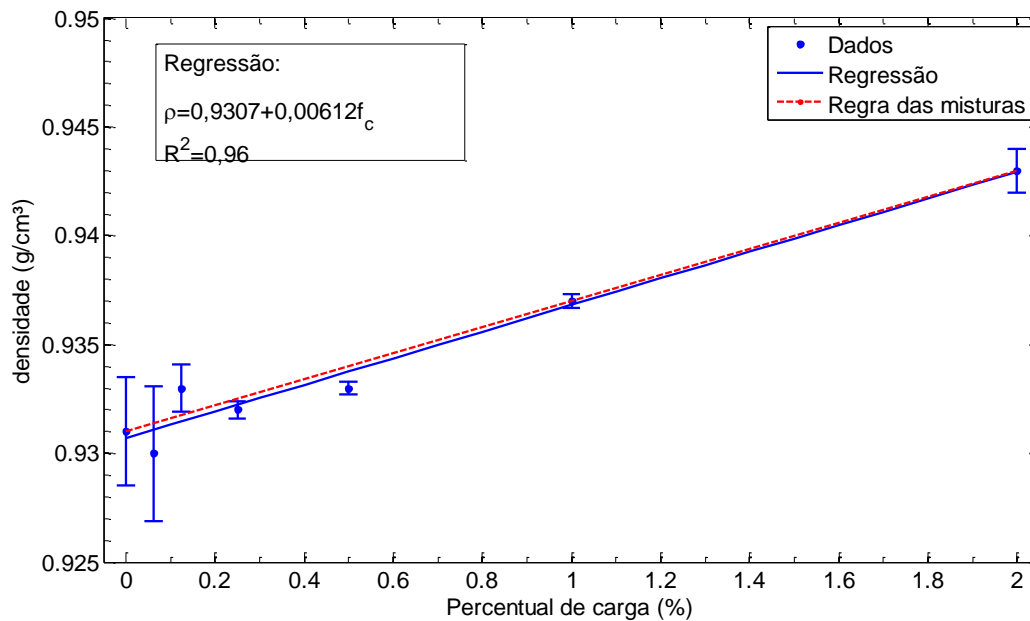
Observa-se que os valores calculados de densidade apresentaram pouca variação para os NCs com percentuais de carga de até 0,5%p B<sub>4</sub>C (NC4). Acima deste valor, as densidades dos NCs aumentam devido ao excesso de carga e a consequente dificuldade de incorporação das mesmas na matriz polimérica aumentado a quantidade de aglomerados, conforme se observa em FIG. 4.32 (b).

Para as percentuais abaixo de 0,5%p, a carga oferece pouca influência devido as suas diminutas dimensões e discretas concentrações. No processo de moagem, as cargas são distribuídas na superfície do polímero e nas reentrâncias da estrutura que propiciam a incorporação do material particulado, conforme se pode observar na FIG. 4.13, página 78. Aumentando a concentração de carga para os maiores valores avaliados nesta tese, 1 e 2%p, podem-se observar regiões de aglomerado nas micrografias que contribuem para a elevação

da densidade nestes NCs, respectivamente conforme a FIG. 4.31 e a FIG. 4.32. A FIG. 4.19 exibe os dados obtidos, a regressão calculada e os valores teóricos previstos pela regra das misturas.

Da FIG. 4.19 observa-se que o NC com 0,5 %p de B<sub>4</sub>C (NC4) apresentou densidade calculada menor do que a prevista pela regra das misturas e pela tendência dos demais NCs. Este resultado sugere maior porosidade neste NC reduzindo a densidade calculada, conforme se observa nas micrografias da FIG. 4.30, página 95.

A análise de variância (ANOVA) aplicada aos resultados obtidos foi consolidada na TAB. 4.10. Observa-se que o p-valor obtido é extremamente baixo o que indica que existem valores estatisticamente diferentes. A TAB. 4.11 exibe os p-valores calculados pelo teste de Tukey para comparação de médias. Foram marcados em negrito e na cor vermelha todos os valores estatisticamente diferentes para um nível de confiança de 95%.



**FIG. 4.19 Densidade como função da fração de carga**

**TAB. 4.10 ANOVA aplicada à densidade calculada**

ANOVA - teste para médias iguais					
	SQ	gl	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor (igual)
Entre Grupos	5,13.10 <sup>-4</sup>	6	8,56.10 <sup>-5</sup>	32,48	1,41.10 <sup>-9</sup>
Dentro dos Grupos	5,53.10 <sup>-5</sup>	21	2,63.10 <sup>-6</sup>		
Total:	5,69.10 <sup>-4</sup>	27	1,00.10 <sup>-5</sup>		

**TAB. 4.11 Teste de Tukey para densidade**

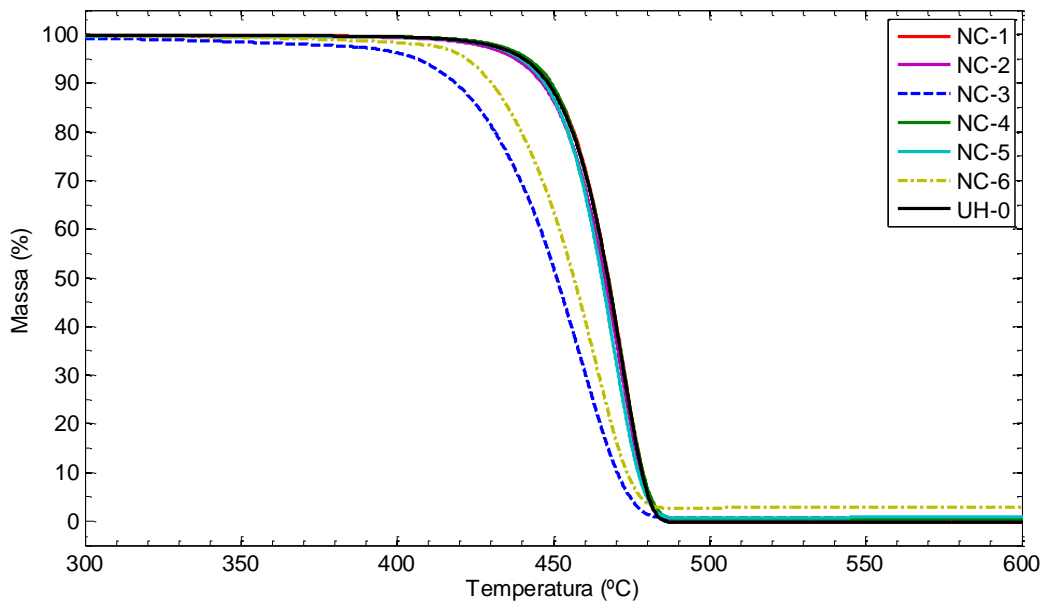
	UH	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5	NC6
UH		0,925	0,810	0,998	0,799	<b>0,001</b>	<b>0,000</b>
NC1	1,540		0,223	0,677	0,215	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
NC2	1,941	3,481		0,976	1,000	<b>0,023</b>	<b>0,000</b>
NC3	0,739	2,279	1,201		0,973	<b>0,003</b>	<b>0,000</b>
NC4	1,971	3,512	0,031	1,232		<b>0,024</b>	<b>0,000</b>
NC5	7,054	8,594	5,113	6,315	5,082		<b>0,000</b>
NC6	15,000	16,540	13,060	14,260	13,030	7,947	

Desta forma, pode-se concluir que as amostras com percentual de carga inferior a 0,5%p (UH a NC5) não são estatisticamente diferentes, e que os grupos NC5 e NC6 são distintos entre si e dos demais e com valores mais elevados, o que é coerente com o exposto anteriormente. Tal afirmação pode ser feita para um nível de confiança de até 97,6%.

#### 4.2.5 ANÁLISES TÉRMICAS

##### 4.2.5.1 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Os resultados das análises termogravimétricas (TGA) e derivativas (DTG) para as amostras analisadas estão presentes no Apêndice 4: Termogravimetria. As curvas de degradação sobrepostas estão apresentadas na FIG. 4.20. Todas as degradações térmicas ocorreram em apenas um evento, o que se verifica em outros trabalhos da literatura com UHMWPE como, por exemplo, ROCHA *et al.*, 2016. Parte das amostras apresentou um comportamento semelhante associado à degradação térmica, exceto para NC3 e NC6 (respectivamente, 0,25 e 2,0 %p B<sub>4</sub>C) que apresentaram menor estabilidade.



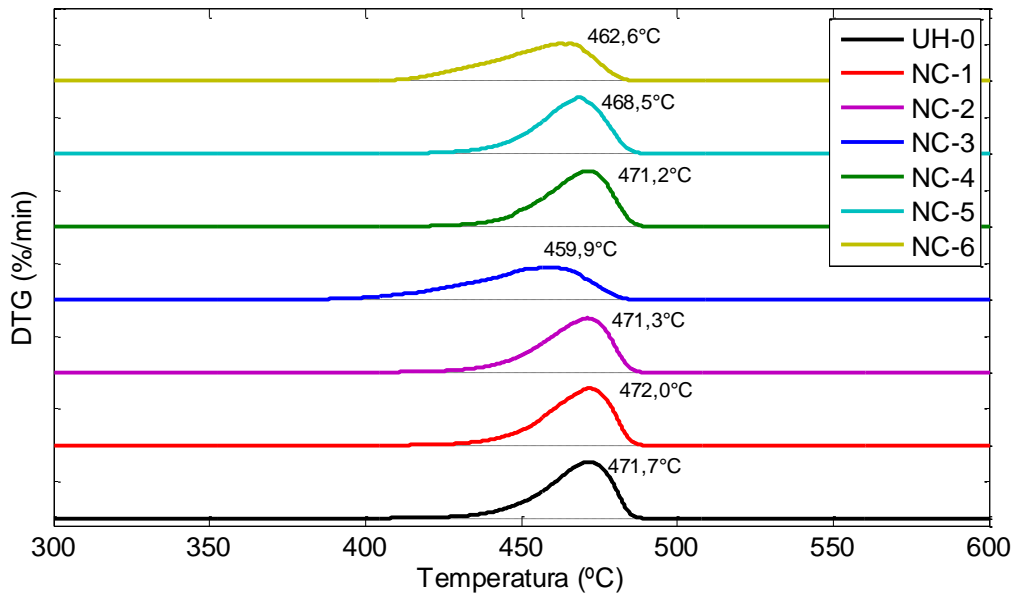
**FIG. 4.20 TGA das amostras**

As curvas de DTG em escala estão exibidas na FIG. 4.21 e evidenciam uma leve tendência à redução da estabilidade térmica com o aumento da concentração de carga nos NCs. Todas as curvas estão em escala. Pode-se associar esta redução com o aumento da condutividade térmica provocada pela incorporação das nanopartículas na matriz polimérica. ROCHA *et al.* (2016) associaram o aumento da condutividade em trabalho com grafite. A TAB. 4.12 apresenta os resultados calculados de início e fim de degradação, respectivamente  $T_{onset}$  e  $T_{end}$ , bem como a temperatura associada à maior taxa de degradação ( $T_{máx}$ ) e a massa residual ( $m_r$ ).

**TAB. 4.12 Resultados de TGA/DTG**

Grupo	Carga (%p)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)	$\Delta m$ (%)
UH	0,0	454,3	471,7	480,5	100,2
NC1	0,0625	454,5	472,0	480,5	100,1
NC2	0,125	452,7	471,3	480,0	100,1
NC3	0,25	428,5	459,9	473,9	99,5
NC4	0,5	454,1	471,2	480,4	99,5
NC5	1,0	451,9	468,5	478,5	99,3
NC6	2,0	436,5	462,6	475,4	96,7



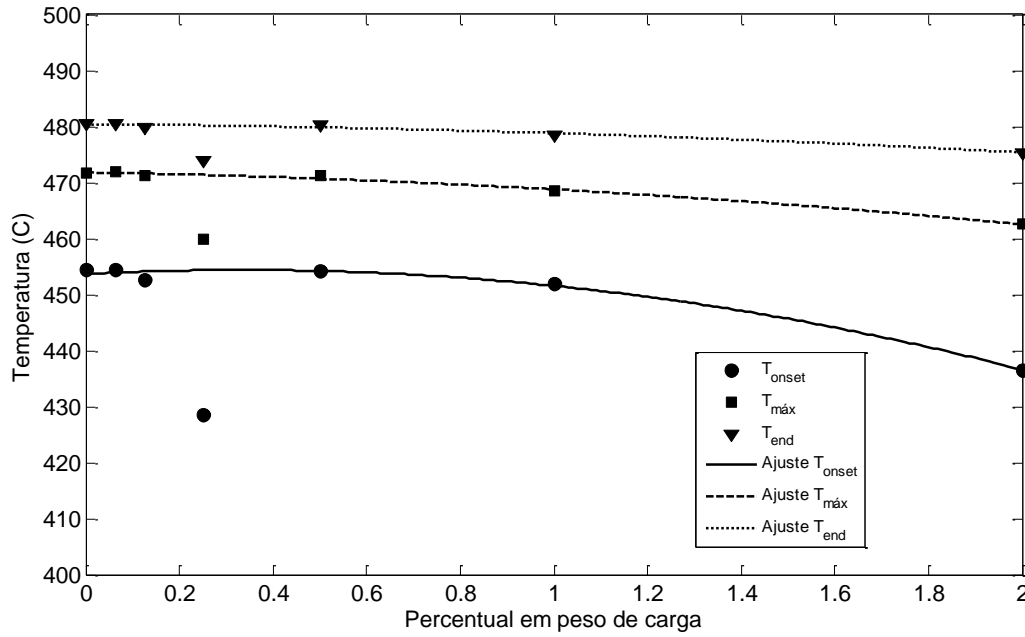


**FIG. 4.21 DTG das amostras**

Em particular, para a amostra NC6, a elevada razão de área estimada para a carga sugere um aumento na condutividade térmica do compósito. Isto provocaria acentuada redução na temperatura de degradação das cadeias de menor massa molecular, diminuindo  $T_{onset}$ , e reduções mais atenuadas para  $T_{máx}$  e  $T_{end}$ , conforme se verifica na TAB. 4.12. Com esta hipótese, a amostra NC6 apresenta resultados coerentes e provavelmente corresponde a resposta deste NC. Esperava-se comportamento semelhante para todas as amostras, entretanto a amostra NC3 efetivamente destoa do esperado não tendo motivo conhecido para este evento, o que provavelmente está associado a erro experimental e/ou de preparação da amostra.

A FIG. 4.22 exhibe as temperaturas calculadas bem como as regressões por mínimos quadrados. As EQ. 4.1-4.3 apresentam as curvas de tendência com os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ). Os valores obtidos para NC3 estão presentes na figura abaixo, porém foram excluídos do cálculo das regressões. Isto é uma evidência da discrepância deste resultado em particular.

Os coeficientes negativos e decrescentes dos termos de segundo grau das equações acima reforçam a hipótese do aumento não linear da condutividade térmica dos NCs em função do aumento da fração de carga, com maior influência para  $T_{onset}$  e menor para  $T_{end}$ .



**FIG. 4.22** Temperaturas características de degradação térmica dos compósitos

$$T_{onset} = 453,66 + 4,35f_p - 6,44f_p^2 \quad R^2 = 0,98 \quad (4.1)$$

$$T_{máx} = 471,83 - 1,46f_p - 1,59f_p^2 \quad R^2 = 0,99 \quad (4.2)$$

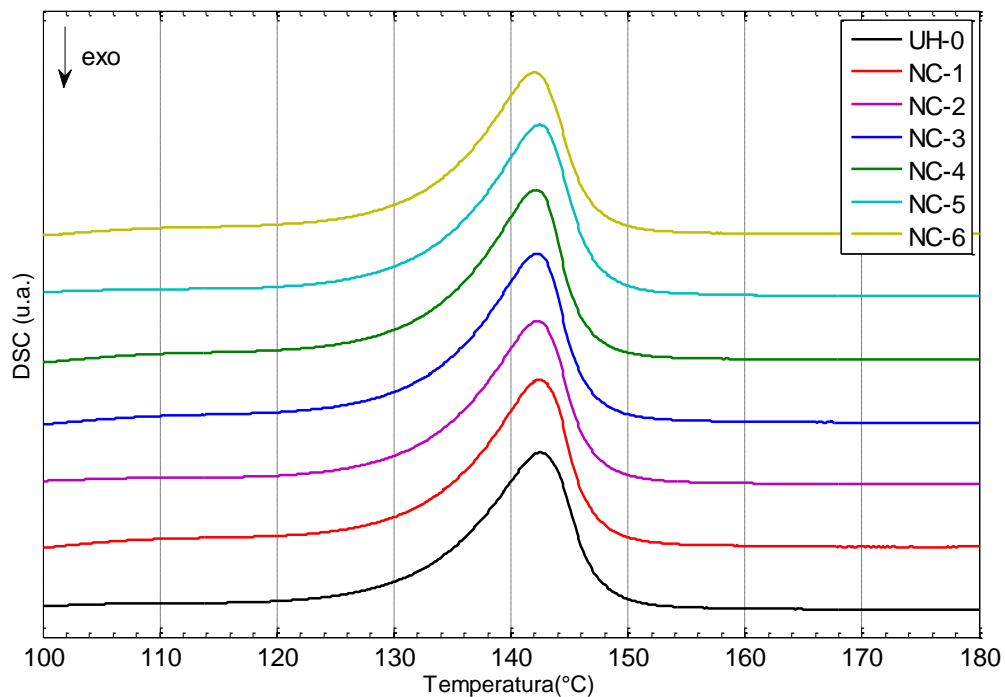
$$T_{end} = 480,46 - 0,74f_p - 0,90f_p^2 \quad R^2 = 0,96 \quad (4.3)$$

Análises dos resultados das massas residuais fornecem uma ideia da dispersão da carga na matriz, e apontam para valores destoantes para a amostra NC3 e NC6. Considerando as incertezas experimentais, visto obter-se degradação total do UHMWPE com perda de massa medida de 100,2%, os resultados apontam para uma pequena massa residual que aumenta com a fração de carga. A perda de massa do NC6 superior aos 2 %p de carga possivelmente está associada à presença de alumina, como impureza do processo de moagem também evidenciada pela técnica de XRF, ou má dispersão.

Os resultados desta técnica evidenciam que não houve compatibilização entre a carga e matriz do UHMWPE pelo fato dos NCs apresentarem menores estabilidades térmicas do que o polímero sem carga, corroborando resultados anteriores.

#### 4.2.5.2 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

Os resultados da análise por calorimetria de varredura diferencial (DSC) para o primeiro aquecimento apresentaram um comportamento similar para os NCs e para o UHMWPE processados. Os resultados sobrepostos estão exibidos na FIG. 4.23 e consolidados na TAB. 4.13 com a correção devido à fração de carga. Dados adicionais das amostras no Apêndice 5: Calorimetria de varredura. A entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino foi utilizada como 293 J/g, conforme consta da biblioteca do programa Proteus®, da Netzsch, utilizado no processamento dos resultados.



**FIG. 4.23 DSC do primeiro aquecimento**

**TAB. 4.13 Resultados de DSC**

<b>Grupo</b>	<b>T<sub>onset</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>end</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>fusão</sub> (J/g)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>
UH	125,4	135,3	139,7	72,87	24,9
NC1	124,5	135,9	140	67,5	23,1
NC2	125,9	135,6	140,9	72,31	24,7
NC3	126,8	134,6	138,8	69,8	23,9
NC4	124,3	135,3	140,4	66,9	22,9
NC5	128,0	133,8	138,8	71,52	24,7
NC6	124,7	134,9	139,8	64,88	22,6

Conclui-se dos resultados que houve pouca influência das nanopartículas na fusão cristalina da matriz polimérica dos NCs. As temperaturas de início e fim de fusão cristalina ficaram em torno dos valores médios de 125,6 e 139,8°C, respectivamente. A diferença entre  $T_{\text{end}}$  e  $T_{\text{onset}}$  apresentaram valores próximos a 14,1 °C com picos de fusão unimodais evidenciando que a polidispersão dos NCs e do UHMWPE após processamento não mostraram diferenças significativas. A temperatura de máxima taxa de fusão não foi influenciada pela presença das nanopartículas.

Os resultados de XRD (seção 4.2.3, página 80) apontavam cristalinidade nas amostras em torno de 21,3 %. Estes resultados foram bastante próximos aos encontrados pela técnica de DSC, que apontou para um valor de cristalinidade em torno de 23,8 %, indicando que não há variação da massa molar durante o processamento. Este resultado contribui para a ideia da elevada intensidade na difração de raios-X ocorrer devido ao alinhamento entre as paredes do molde e o plano cristalográfico (110) durante a cristalização no processamento polimérico, como verificado por BAKSHI *et al.* (2007).

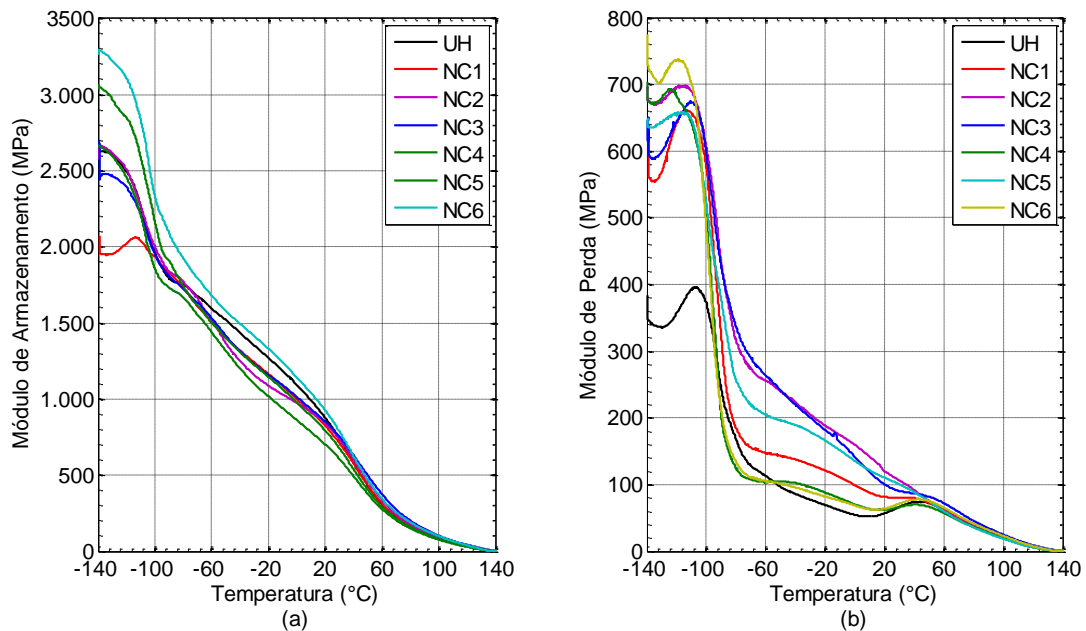
Pelo fato de não haver influência da carga na resposta por DSC para a matriz polimérica, pode-se concluir que as nanopartículas não alteraram a estrutura cristalina do polietileno, alterando apenas a conformação.

#### 4.2.5.3 ANÁLISE TERMO DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

Os polietilenos apresentam três transições distintas observadas por análise dinâmico-mecânica (DMA). A  $T_{\gamma}$  está compreendida na faixa de temperatura de -150 a -100°C, e é associada à movimentação de poucas unidades  $\text{CH}_2$  na porção amorfa da cadeia principal, caracterizando a transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero. A  $T_{\beta}$ , geralmente observada entre -30 e 10°C, resulta da movimentação de unidades de cadeia na interface cristalino-amorfo. Esta relaxação se mostra intensa com o aumento do grau de ramificação. A  $T_{\alpha}$  está associada a vibrações e orientações na estrutura cristalina, sendo fortemente afetada pelo grau de cristalinidade. Em polietilenos lineares, caso do UHMWPE, esta transição está situada em temperaturas mais elevadas do que nos ramificados (STARCK e LOFGREN, 2002; MOHANTY *et al.*, 2006; ROCHA *et al.*, 2016; ROCHA, 2017).

Dados das análises constam no Apêndice 6: Análise termo dinâmico-mecânica. Na FIG. 4.26 são exibidos os módulos de armazenamento e perda, respectivamente em (a) e (b), nas

faixas de temperatura da análise. A TAB. 4.14 consolida os resultados das relaxações obtidos. Pode-se verificar pela FIG. 4.26 (a) que houve um comportamento similar do módulo de armazenamento para temperaturas superiores a  $T_g$ . Verificaram-se diferenças no módulo de perda, FIG. 4.26 (b), em temperaturas inferiores a  $50^\circ\text{C}$ .



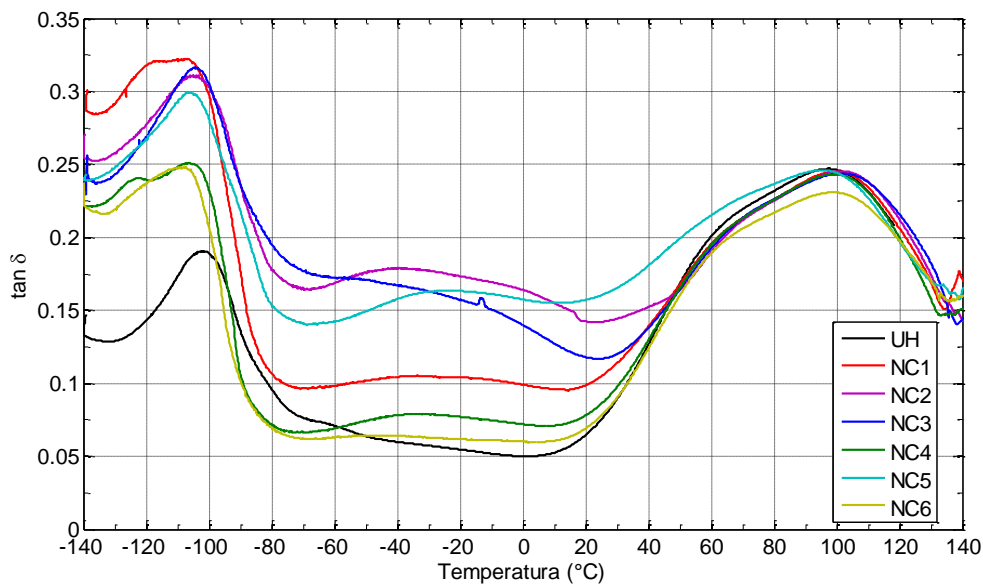
**FIG. 4.24 DMA: módulos de (a) armazenamento e (b) perda**

Associando os picos do módulo de perda em  $T_g$  às transições vítreas, verifica-se que as nanopartículas promoveram redução na  $T_g$  com aumento significativo da intensidade, podendo-se relacionar com uma cadeia mais flexível na porção amorfa. KYU *et al.* (1987) relacionaram eventos similares às ramificações mais longas em blendas de polietileno. Uma vez que as nanopartículas de  $\text{B}_4\text{C}$  podem promover restrições espaciais semelhantes às provocadas pelas ramificações mais longas, pode-se esperar que a variação na  $T_g$  seja consequência da falta de compatibilidade. Da FIG. 4.25, observa-se o aumento de intensidade do pico de  $\tan \delta$  associável à  $T_g$  que evidencia de maneira mais incisiva a falta de compatibilidade entre a carga e a matriz.

**TAB. 4.14 Relaxações  $\gamma$  e  $\alpha$** 

Grupo	$T_\gamma$ (°C)	$T_\alpha$ (°C)
UH	-107,0	97,5
NC1	-113,3	99,7
NC2	-114,5	102,6
NC3	-110,6	101,8
NC4	-123,0	99,3
NC5	-114,6	95,0
NC6	-119,2	99,4

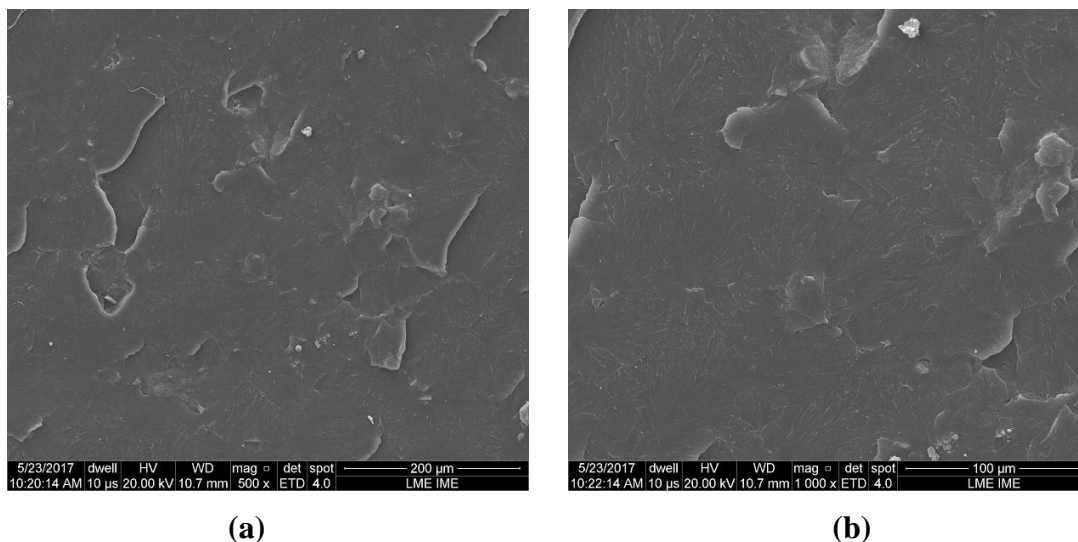
Não foram observadas as relaxações  $\beta$ , o que é coerente com um polímero altamente linear.

**FIG. 4.25 Gráfico de  $\tan \delta$** 

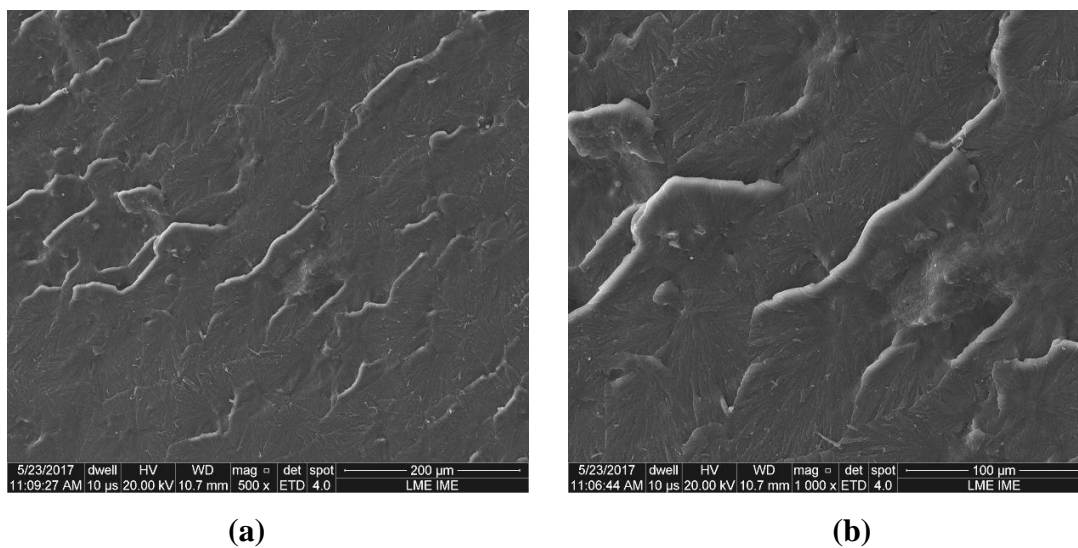
Uma vez que a relaxação  $\alpha$  não foi observada no módulo de perda para todas as amostras, empregou-se o gráfico de  $\tan \delta$  (FIG. 4.25) para determinação da temperatura desta relaxação. Verifica-se uma tendência de elevação de  $T_\alpha$  com pouca variação de intensidade, esta pequena variação de intensidade está associada com o aumento da estabilidade térmica dos cristais. A elevação na temperatura  $T_\alpha$  associada ao aumento do tamanho do cristalito determinado por XRD evidenciam uma porção cristalina maior e com mais defeitos. Este resultado associado à variação de  $T_\gamma$  correspondente a defeitos na lamela do polímero, conforme observado por DANCH *et al.* (2003). O aumento da intensidade do platô verificado na faixa de temperatura entre -60 e 20 °C para os NCs em relação ao UH e evidenciam uma relaxação de interface amorfo-cristal.

#### 4.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

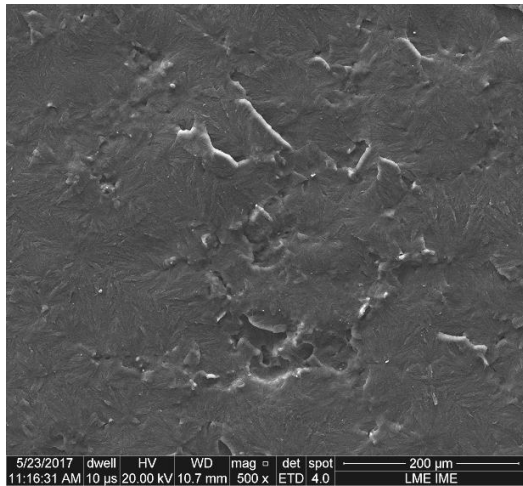
Os CPs foram fraturados após imersão em nitrogênio líquido por 4 horas para avaliação da superfície de fratura por FEG-SEM. As micrografias da FIG. 4.26 a FIG. 4.32 foram obtidas das amostras UH, NC1 até NC6, respectivamente, em distintas magnificações.



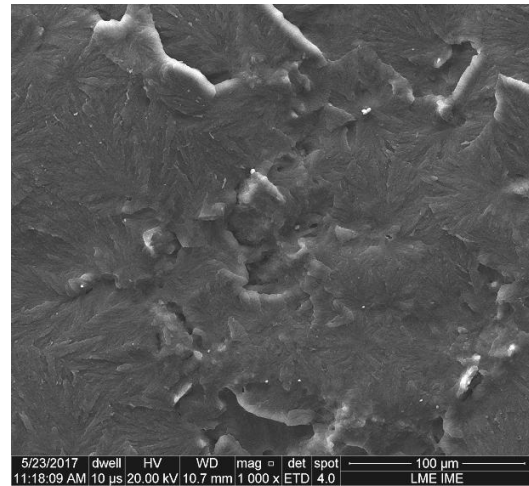
**FIG. 4.26** Micrografia do UH (UHMWPE): (a) 500x e (b) 1.000x



**FIG. 4.27** Micrografia do NC1 (0,0625 %p B<sub>4</sub>C): (a) 500x e (b) 1.000x

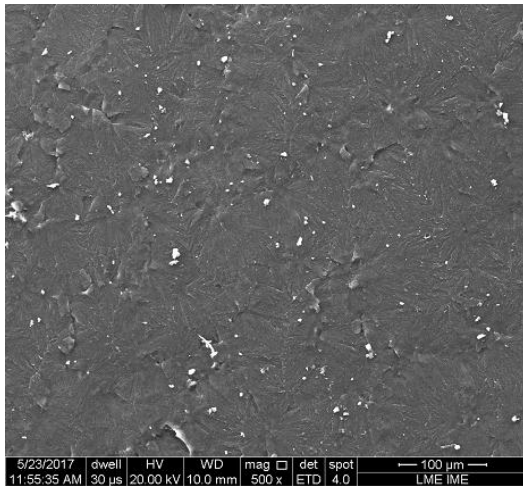


(a)

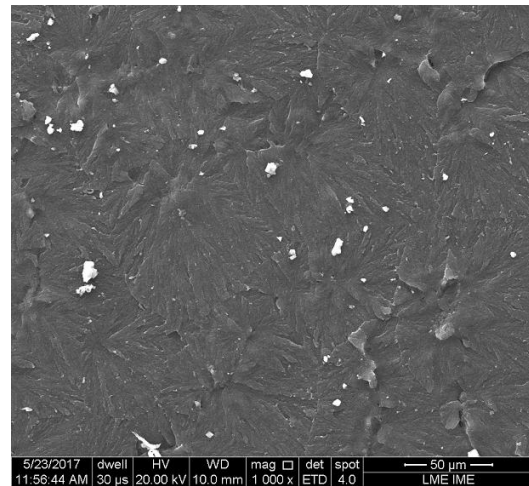


(b)

**FIG. 4.28** Micrografia do NC2 (0,125 %p B<sub>4</sub>C): (a) 500x e (b) 1.000x

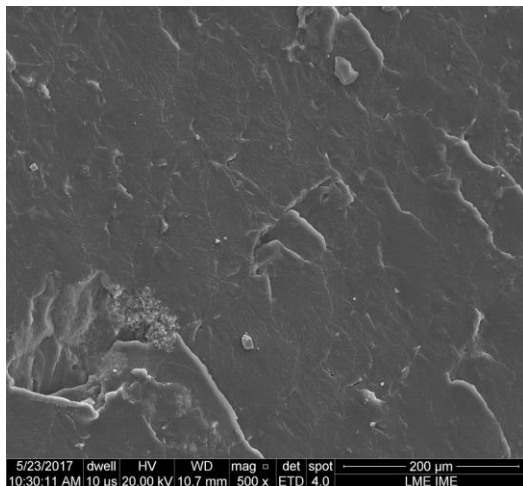


(a)

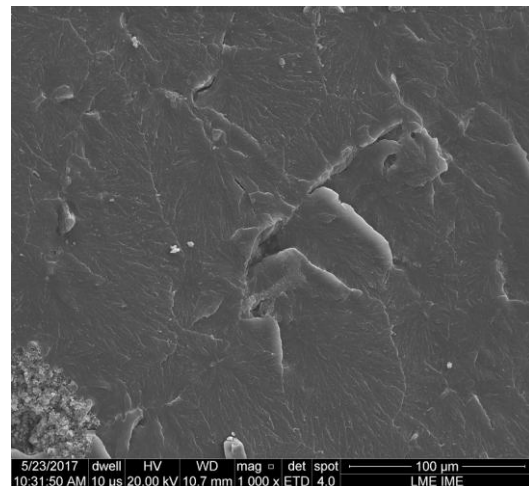


(b)

**FIG. 4.29** Micrografia do NC3 (0,25 %p B<sub>4</sub>C): (a) 500x e (b) 1.000x



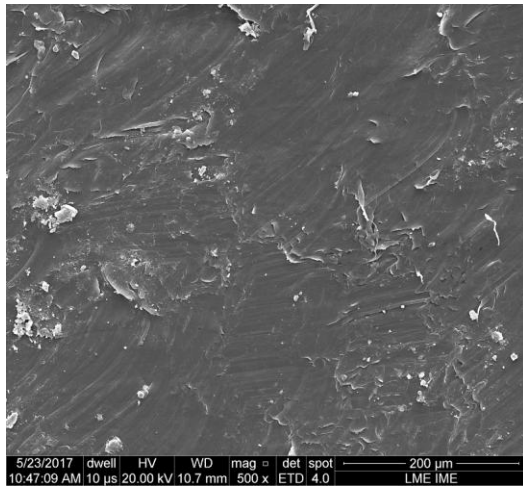
(a)



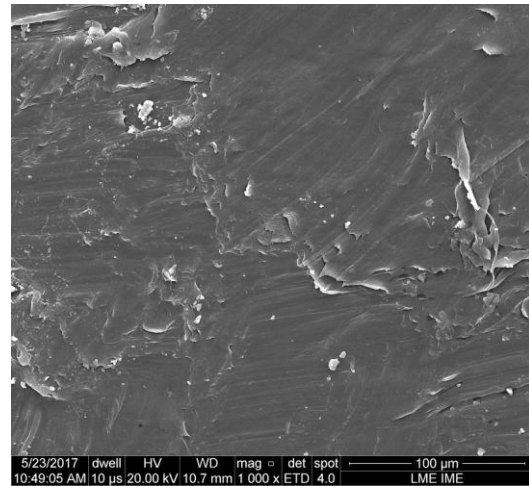
(b)

**FIG. 4.30** Micrografia do NC4 (0,5 %p B<sub>4</sub>C): (a) 500x e (b) 1.000x



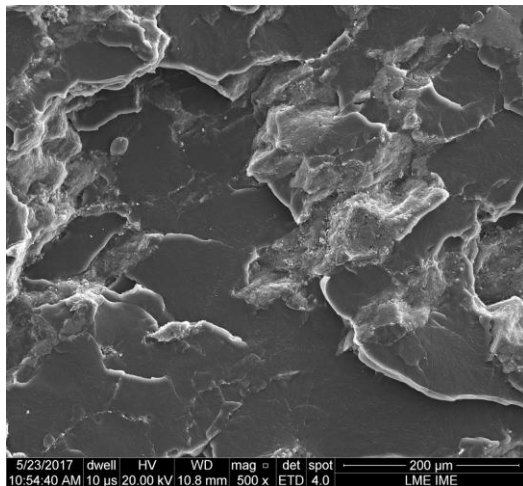


(a)

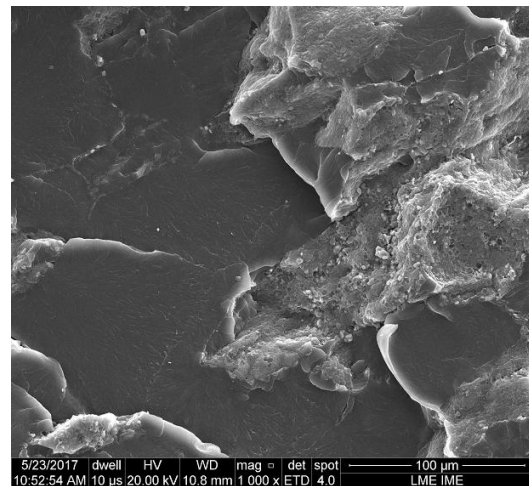


(b)

**FIG. 4.31 Micrografia do NC5 (1,0 %p B<sub>4</sub>C): (a) 500x e (b) 1.000x**



(a)

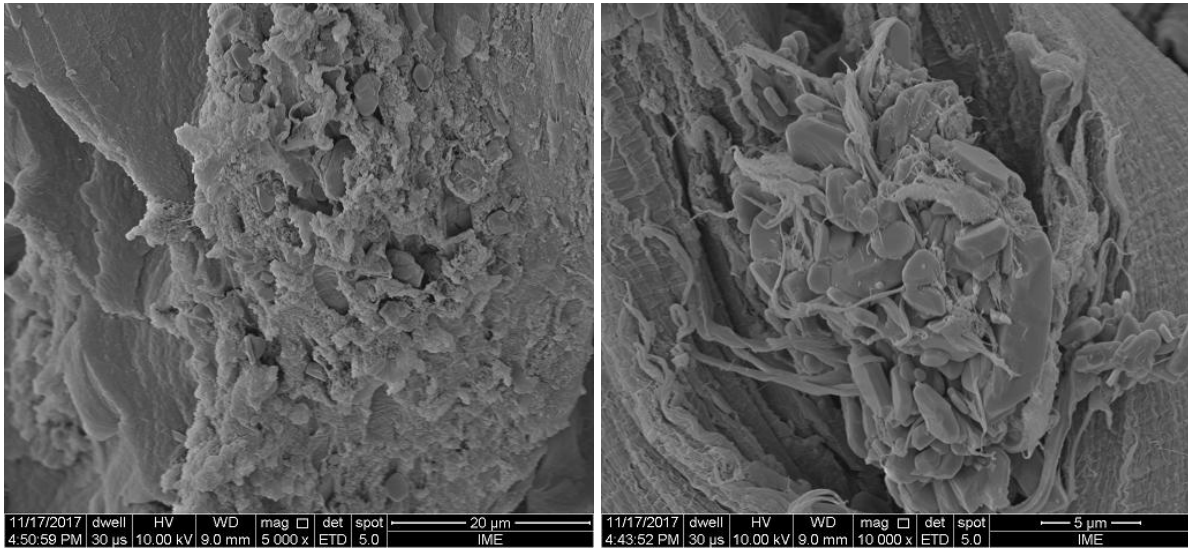


(b)

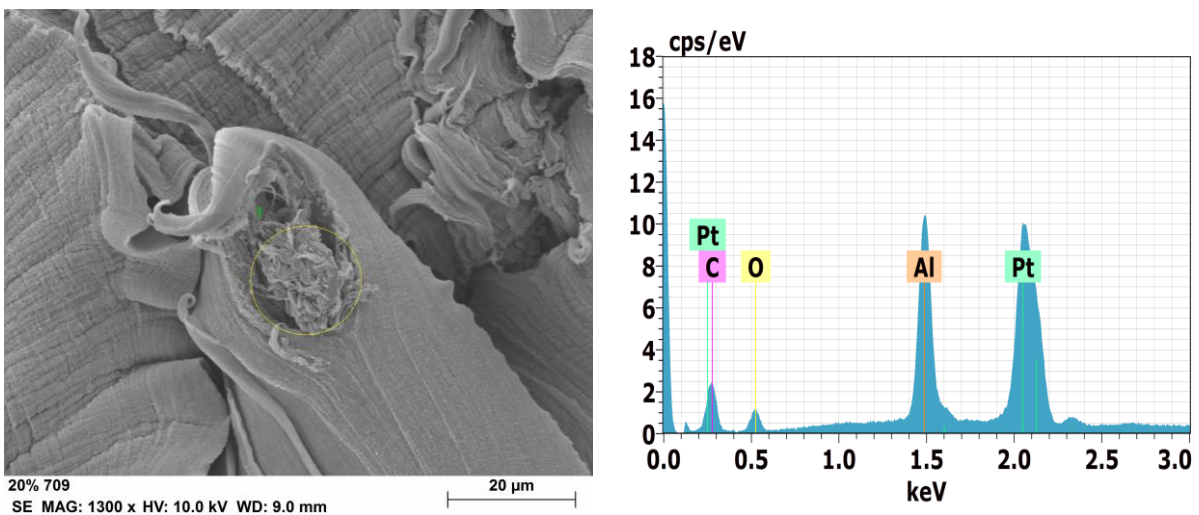
**FIG. 4.32 Micrografia do NC6 ( 2,0 %p B<sub>4</sub>C): (a) 500x e (b) 1.000x**

As imagens do UH mostraram a característica de um polímero de alta densidade devido à baixa fluidez, conforme se observa na FIG. 4.26. O NC1 apresentou a morfologia da fratura em camadas, devido ao fato do carбето de boro possuir forma de disco (FIG. 4.10, página 74). O NC2 (FIG. 4.28) exibiu uma superfície menos fluida que a anterior, possivelmente devido ao aumento do teor de carga. O NC3 (FIG. 4.29) mostrou um comportamento similar ao NC2. O NC4 (FIG. 4.30) aparenta maior fluidez com superfícies mais planas e coesas com poucas protuberâncias. O NC5 destoou em termos de fluidez, o qual foi percebido pela matriz mais plana e coesa com direção preferencial de fluidez. Observa-se menos rugosidade e regiões de deformação plástica, corroborando com os com a redução da temperatura de transição vítrea observada por DMA. O NC6 (FIG. 4.32) apresentou mais rugosidade em relação ao UH,

porém menos em relação ao de NC5. A matriz apresentou-se muito conturbada devido ao excesso de carga com formação de discos. Outro fator que contribui para os aglomerados está associado à quantidade de alumina na nesta amostra. Pode-se esperar maior erosão da alumina do moinho e das esferas devido a elevada dureza do B<sub>4</sub>C empregado em maior quantidade neste NC. Observa-se na micrografia da FIG. 4.33, após ensaio de tração do grupo NC6, a presença da alumina conforme elementos identificados pelo EDS da FIG. 4.34.



**FIG. 4.33 Impurezas de alumina no NC6 ( 2,0 %p B<sub>4</sub>C): (a) 5.000x e (b) 10.000x**



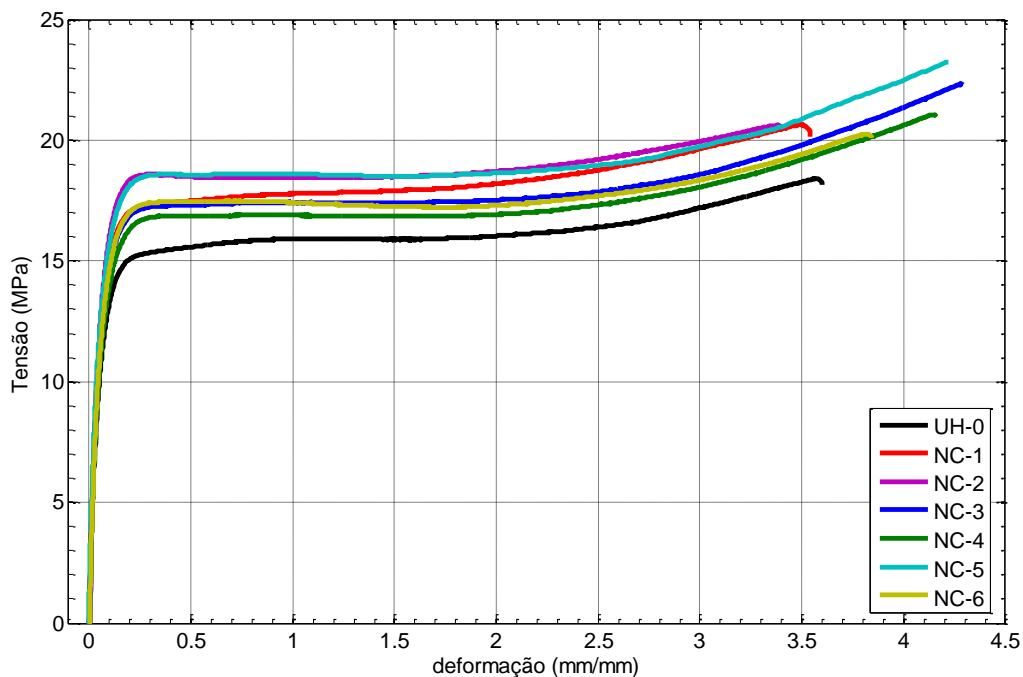
**FIG. 4.34 EDS das impurezas de alumina no NC6 ( 2,0 %p B<sub>4</sub>C)**

As aglomerações de carga observadas na morfologia em camadas dos NCs evidenciam a incompatibilidade da carga com a matriz polimérica, corroborando com a espectroscopia FTIR.

## 4.3 ENSAIOS MECÂNICOS

### 4.3.1 TRAÇÃO

A FIG. 4.35 apresenta os resultados mais significativos para cada grupo de amostragem. Os resultados estão consolidados na TAB. 4.15. O Apêndice 7: Ensaio de Tração apresenta os resultados dos CPs ensaiados.



**FIG. 4.35 Ensaio de tração**

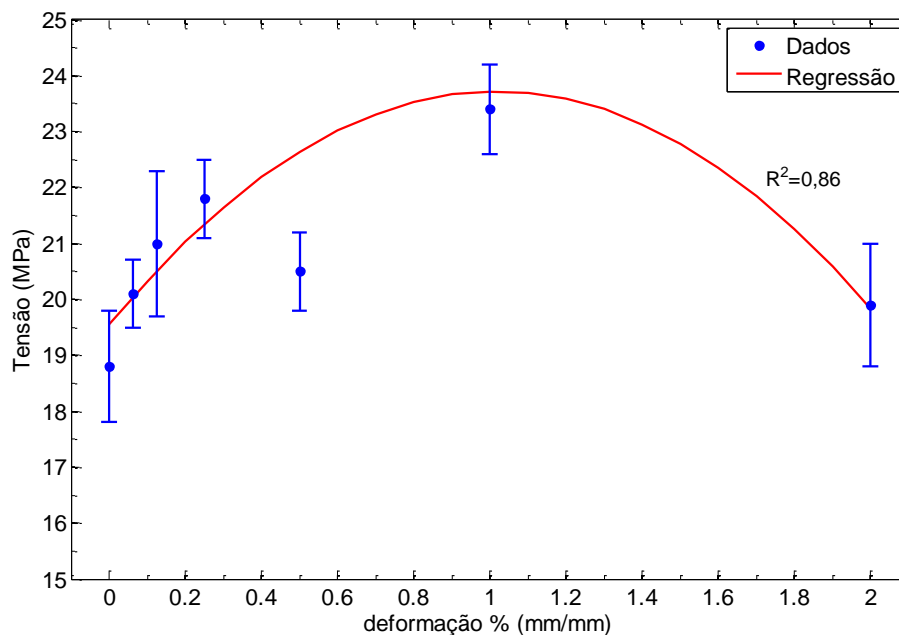
Dos resultados da TAB. 4.15, verifica-se uma tendência de melhoria nas propriedades mecânicas para as composições com até 1%p de carga; a partir deste percentual, observa-se uma queda nas propriedades registradas. A FIG. 4.36 exibe os valores calculados da tensão máxima.

O ponto correspondente ao grupo NC4 apresenta comportamento distinto dos demais, tendo sido excluído da linha de tendência. A FIG. 4.41 (a) exibe a micrografia da fratura de um dos CPs deste grupo. Verifica-se na parte direita da imagem, uma região onde o defeito inicial que culminou na fratura parece ter-se iniciado com mais facilidade quando comparado às demais micrografias, sugerindo que a ruptura aconteceu precocemente, reduzindo as

propriedades mecânicas medidas. A presença de poros neste NC, sugerida no cálculo da densidade, pode alterar o mecanismo de fratura resultando em antecipação semelhantes por alteração do mecanismo de fratura. A parábola de regressão obtida aponta para a fração ideal de 1,02%p. Este resultado é compatível com 1,10%p estimado na XRD para maximização do tamanho cristalito.

**TAB. 4.15 Resultados do ensaio de tração**

Grupo	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)	Tenacidade (J/cm <sup>3</sup> )
UH	18,8 ± 1,0	363,7 ± 38,6	60,2 ± 4,5
NC1	20,1 ± 0,6	346,7 ± 15,3	53,7 ± 2,5
NC2	21,0 ± 1,3	342,3 ± 25,9	65,1 ± 7,1
NC3	21,8 ± 0,7	413,8 ± 19,6	75,1 ± 2,4
NC4	20,5 ± 0,7	397,9 ± 25,9	69,6 ± 4,2
NC5	23,4 ± 0,8	420,6 ± 17,9	81,1 ± 4,2
NC6	19,9 ± 1,1	371,1 ± 29,0	65,5 ± 6,6



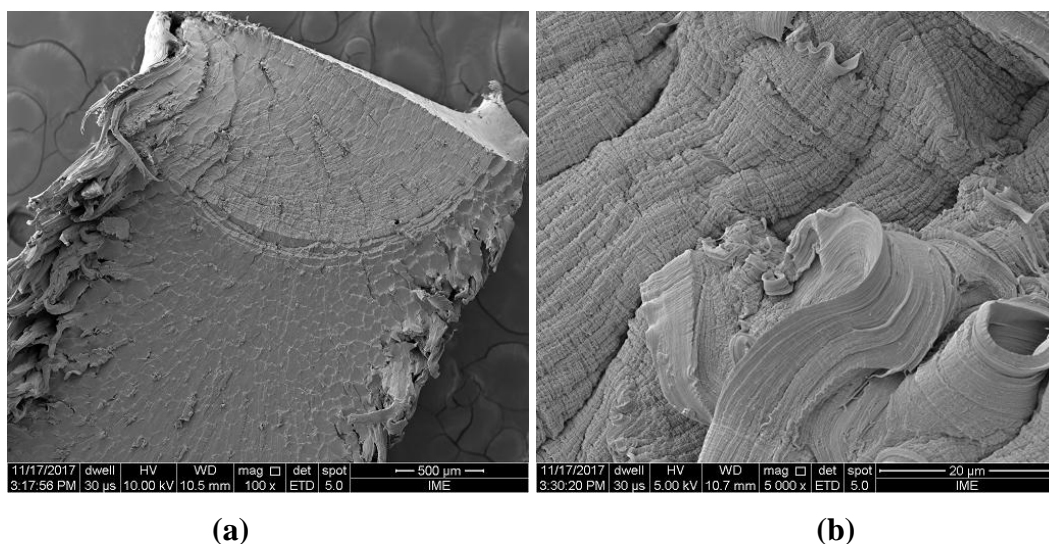
**FIG. 4.36 Tensão máxima no ensaio de tração**

No trabalho de SHARMA e colaboradores (2016), foram realizados ensaios de tração no UHMWPE e em NC com 2 e 3%p de nanopartículas de B<sub>4</sub>C na mesma taxa de deformação. Empregando técnicas distintas de processamento, os autores obtiveram tensões máximas de 37,77 MPa, 40,62 MPa e 38,35 MPa. Isto representa aumento percentual de 7,55% e 1,54%,

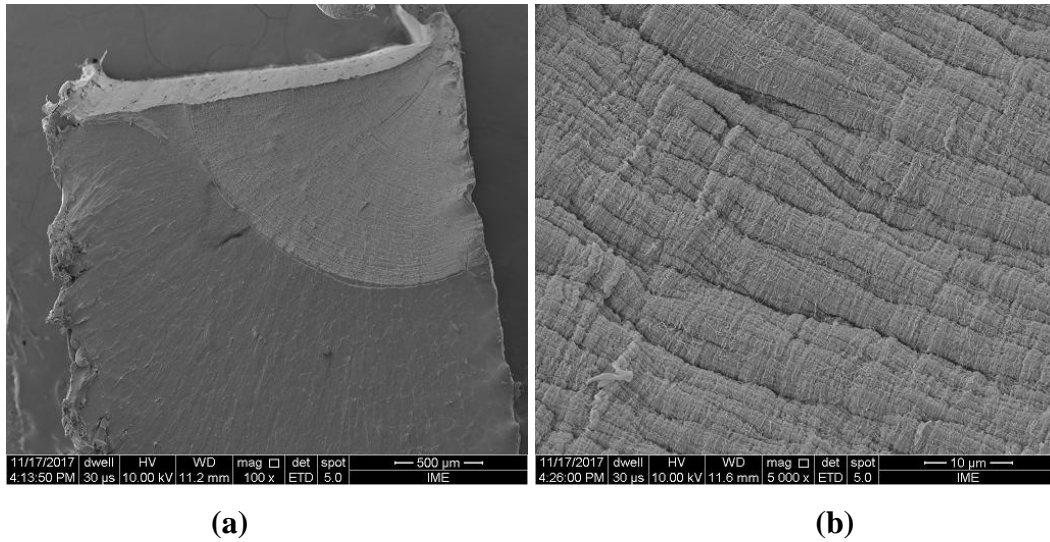
para 2 e 3%p. Nesta tese, o aumento percebido para o grupo NC6 foi de 6,13% (considerando duas casas decimais, como na referência, 18,76 MPa para o UH e 19,91 MPa para o NC6) evidenciando pouca diferença entre trabalhos distintos.

Com o aumento da tensão máxima e do alongamento na ruptura, obtêm-se valores mais elevados da tenacidade conforme se verifica na TAB. 4.15. Estes valores mais elevados nos ensaios estáticos representam uma indicação de que este aumento possa ocorrer em eventos dinâmicos, como os impactos balísticos.

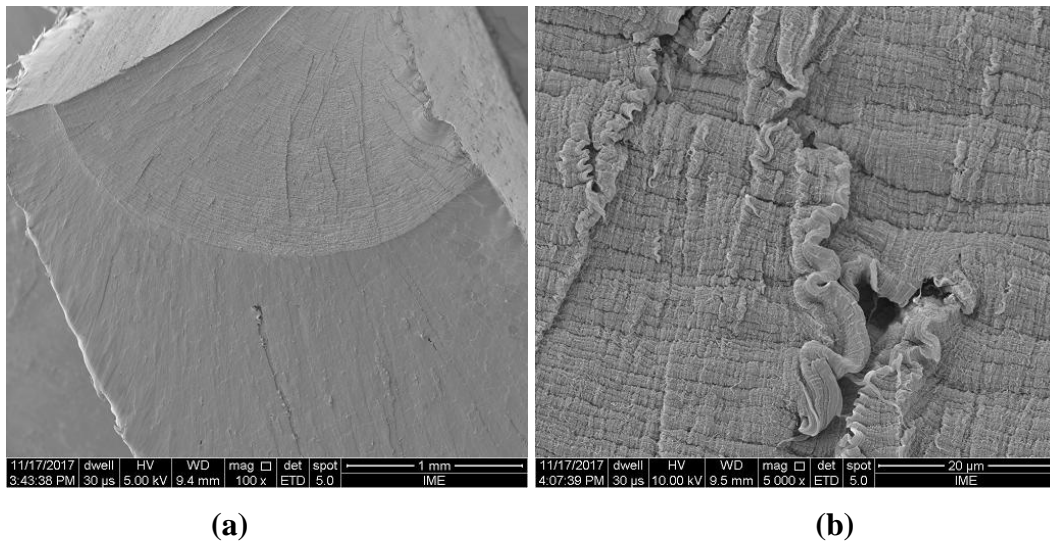
A micrografia da fratura do UH (FIG. 4.37 (a)) exhibe regiões de deformação plástica acentuadas, sendo atenuadas para as frações de carga de até 1%p (FIG. 4.38 a FIG. 4.42). Pode-se concluir que a incorporação de carga na matriz favoreceu uma melhor distribuição de tensão devido aos aspectos menos conturbados das superfícies de fratura, o que contribuiu para a elevação da capacidade do NC em suportar carregamento verificado nos ensaios. Com relação ao NC6 (FIG. 4.43), foram observadas regiões de deformação plástica ao longo de toda a superfície de fratura que estão associadas aos aglomerados das cargas e de impurezas, como se verifica na FIG. 4.32 e na FIG. 4.34. Isto contribuiu para a queda nas propriedades mecânicas em relação ao NC5. Embora a superfície seja a mais conturbada do que a do UH, obteve-se melhores respostas, devido ao envolvimento das nanopartículas pela matriz polimérica, observado na micrografia da FIG. 4.18 (b), página 83.



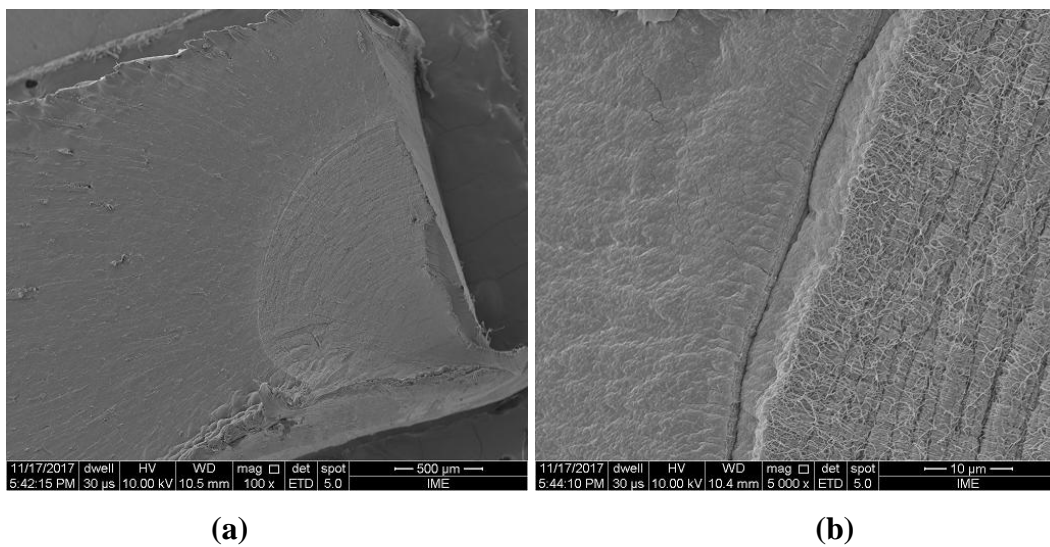
**FIG. 4.37** Fratura em tração do UH (UHMWPE): (a) 500x e (b) 5.000x



**FIG. 4.38** Fratura em tração do NC1 (0,0625 %p B<sub>4</sub>C): (a) 500x e (b) 5.000x

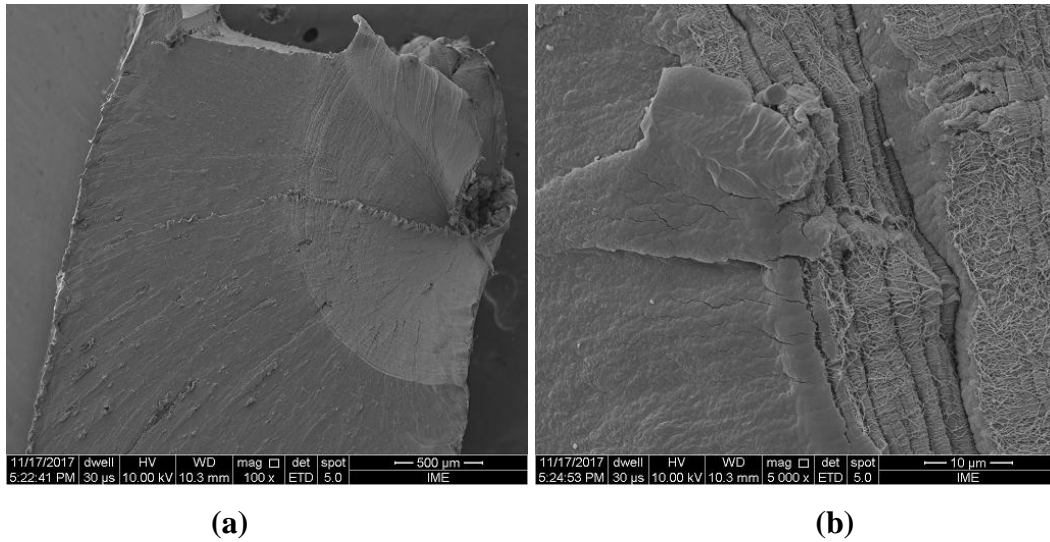


**FIG. 4.39** Fratura em tração do NC2 (0,125 %p B<sub>4</sub>C): (a) 500x e (b) 5.000x

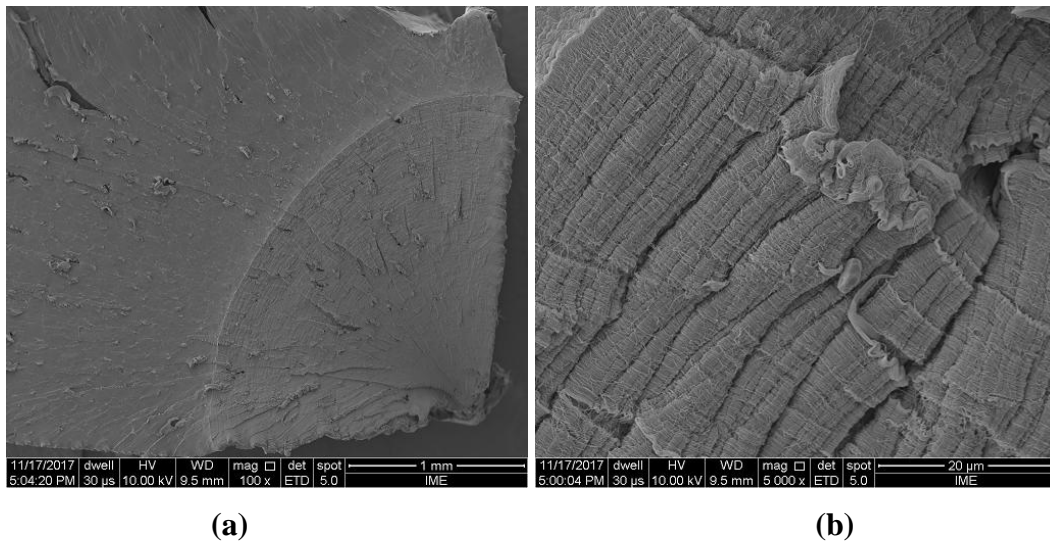


**FIG. 4.40** Fratura em tração do NC3 (0,25 %p B<sub>4</sub>C): (a) 500x e (b) 5.000x

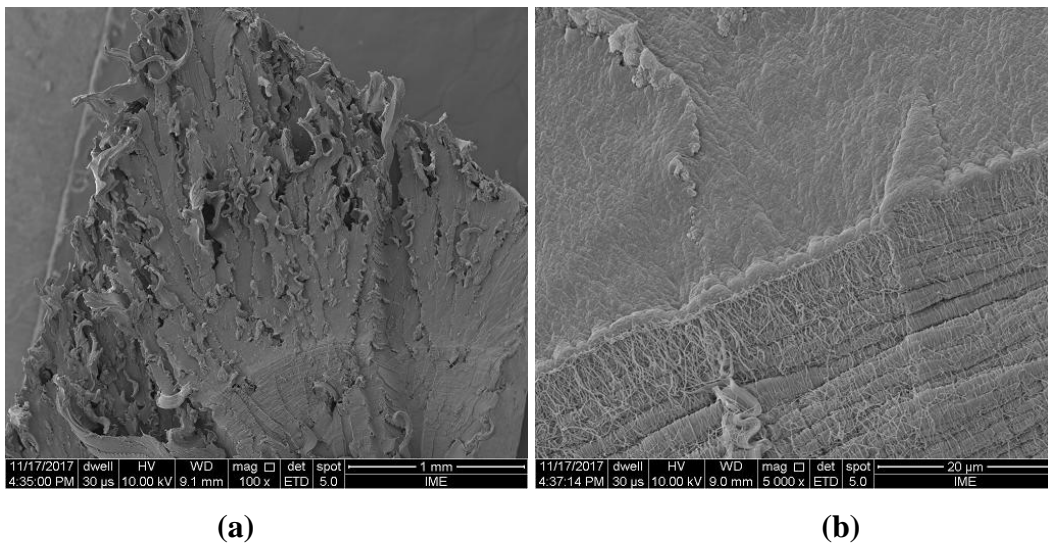




**FIG. 4.41** Fratura em tração do NC4 (0,5 %p B<sub>4</sub>C): (a) 500x e (b) 5.000x



**FIG. 4.42** Fratura em tração do NC5 (1,0 %p B<sub>4</sub>C): (a) 500x e (b) 5.000x



**FIG. 4.43** Fratura em tração do NC6 ( 2,0 %p B<sub>4</sub>C): (a) 500x e (b) 5.000x

Com relação às regiões de início de fratura, o UH (FIG. 4.37-b) exibiu discreta deformação plástica com linhas características de cristalinidade orientadas no sentido da deformação. O restante desta região apresentou um perfil ondulado e corrugado. Para o NC1 (FIG. 4.38-b) observam-se poucas regiões de deformação plástica e fibrilas conectando as regiões onduladas, evidenciando a melhor distribuição de esforços na matriz devido à carga. O NC2 (FIG. 4.39-b) exibiu as fibrilas e mais deformação plástica do que NC1 onde são verificados os efeitos da carga ao longo das linhas de cristalinidade perpendiculares à direção de deformação. O NC3 (FIG. 4.40) apresentou aumento no número de fibrilas corroborando com melhoria nas propriedades mecânicas. No caso do NC4 (FIG. 4.41) observam-se poros ao longo da superfície de fratura, embora a carga tenha propiciado melhor distribuição de esforços, ocorreu uma antecipação da fratura. No NC5 (FIG. 4.42) verifica-se aumento da deformação plástica da matriz e da quantidade de fibrilas em relação aos anteriores, o que retardou o início da fratura e, por consequência, houve aumento na capacidade de suportar carregamento e na ductilidade. Para o NC6 (FIG. 4.43) foi verificado a maior quantidade de deformação plástica com maior número de fibrilas. A queda na tensão foi consequência de aglomerados que produziram regiões onduladas menores e alteração significativa no mecanismo de fratura.

A ANOVA aplicada às propriedades mecânica avaliadas apontou para diferenças significativas nas amostras, conforme TAB. 4.16. Os valores de F calculados foram superiores ao valor crítico (2,445) para o nível de confiança 95%, evidenciando que as amostras são significativamente distintas.

A TAB. 4.17 apresenta os resultados do teste de Tukey onde é possível verificar que as médias são distintas. Analisando com base na tensão máxima do ensaio, os grupos NC1, NC4 e NC6 possuem médias estatisticamente iguais à do grupo de controle (UH); para estes grupos serem considerados diferentes do UH, os níveis de confiança deveriam ser, respectivamente, 75,90%, 93,54% e 56,28%. Observa-se que o nível requerido para o NC1 não assume um valor muito elevado, porém já é uma evidência de respostas mais significativas para este tipo de solicitação devido ao acréscimo de pouquíssima quantidade de carga. Para o NC6 o nível de confiança calculado assume um valor muito baixo. Para o NC4, pode-se afirmar com nível de confiança de 90% que este é melhor do que o UH, mesmo apresentando comportamento abaixo da linha de tendência da FIG. 4.36.



**TAB. 4.16 ANOVA aplicada ao ensaio de tração**

<b>Teste para médias iguais - Tensão máxima</b>					
	SQ	gl	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor (igual)
Entre Grupos	65,541	6	10,923	13,115	5,034.10 <sup>-7</sup>
Dentro dos Grupos	23,322	28	0,833		
Total:	88,862	34	1,000.10 <sup>-5</sup>		
<b>Teste para médias iguais - Deformação máxima</b>					
	SQ	gl	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor (igual)
Entre Grupos	29861,7	6	4976,94	7,558	6,949.10 <sup>-5</sup>
Dentro dos Grupos	18438,1	28	658,502		
Total:	48299,7	34	0,00011		
<b>Teste para médias iguais - Tenacidade</b>					
	SQ	gl	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor (igual)
Entre Grupos	1577,86	6	262,977	11,372	1,992.10 <sup>-6</sup>
Dentro dos Grupos	647,704	28	23,1323		
Total:	2225,57	34	2,000.10 <sup>-5</sup>		

Os NCs NC2, NC3 e NC5 possuem médias distintas do UH pela TAB. 4.11. O NC5 apresentou os maiores resultados no ensaio, inclusive sobre o NC3 se for adotado o nível de confiança 85,97%.

As análises estatísticas para deformação máxima e tenacidade apresentam os NC3 e NC5 como os melhores resultados.

Considerando as análises de tensão máxima, deformação máxima e tenacidade, o NC5 foi o que apresentou as melhores propriedades mecânicas.

**TAB. 4.17 Teste de Tukey para o ensaio de tração**

<b>Tensão máxima</b>							
	<b>UH</b>	<b>NC1</b>	<b>NC2</b>	<b>NC3</b>	<b>NC4</b>	<b>NC5</b>	<b>NC6</b>
<b>UH</b>		0,241	<b>0,011</b>	<b>0,000</b>	0,065	<b>0,000</b>	0,437
<b>NC1</b>	3,376		0,777	0,088	0,993	<b>0,000</b>	1,000
<b>NC2</b>	5,41	2,034		0,758	0,986	<b>0,005</b>	0,543
<b>NC3</b>	7,492	4,116	2,083		0,306	0,140	<b>0,038</b>
<b>NC4</b>	4,322	0,9457	1,088	3,17		<b>0,001</b>	0,935
<b>NC5</b>	11,29	7,909	5,875	3,793	6,963		<b>0,000</b>
<b>NC6</b>	2,827	0,5488	2,582	4,665	1,495	8,458	
<b>Alongamento máximo</b>							
	<b>UH</b>	<b>NC1</b>	<b>NC2</b>	<b>NC3</b>	<b>NC4</b>	<b>NC5</b>	<b>NC6</b>
<b>UH</b>		0,939	0,8382	0,061	0,376	<b>0,023</b>	0,999
<b>NC1</b>	1,477		1,000	<b>0,005</b>	0,052	<b>0,002</b>	0,741
<b>NC2</b>	1,863	0,386		<b>0,002</b>	<b>0,028</b>	<b>0,001</b>	0,575
<b>NC3</b>	4,361	5,839	6,224		0,955	1,000	0,156
<b>NC4</b>	2,979	4,457	4,842	1,382		0,799	0,653
<b>NC5</b>	4,955	6,432	6,818	0,593	1,975		0,066
<b>NC6</b>	0,647	2,124	2,510	3,715	2,333	4,308	
<b>Tenacidade</b>							
	<b>UH</b>	<b>NC1</b>	<b>NC2</b>	<b>NC3</b>	<b>NC4</b>	<b>NC5</b>	<b>NC6</b>
<b>UH</b>		0,905	0,682	<b>0,001</b>	0,062	<b>0,000</b>	0,605
<b>NC1</b>	1,631		0,999	<b>0,013</b>	0,485	<b>0,000</b>	0,997
<b>NC2</b>	2,267	0,636		<b>0,037</b>	0,759	<b>0,000</b>	1,000
<b>NC3</b>	6,940	5,309	4,673		0,537	0,466	<b>0,049</b>
<b>NC4</b>	4,346	2,715	2,079	2,594		<b>0,012</b>	0,825
<b>NC5</b>	9,698	8,067	7,431	2,758	5,352		<b>0,000</b>
<b>NC6</b>	2,443	0,812	0,176	4,498	1,903	7,256	

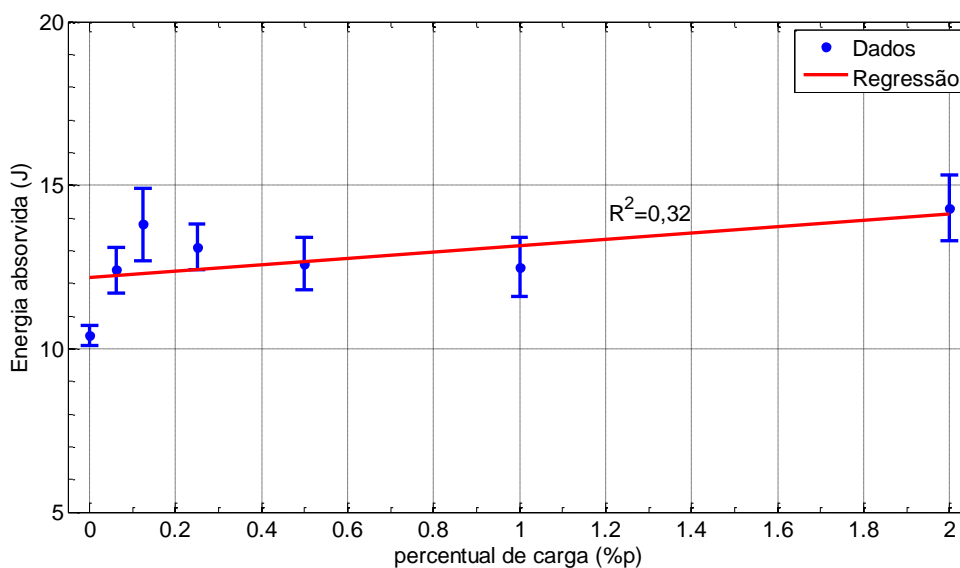
#### 4.3.2 IMPACTO

Os CPs submetidos ao ensaio de impacto Charpy não sofreram fratura, o que torna o ensaio inválido. Os valores associados à absorção de energia servem como uma ideia da capacidade do NC responder a taxas mais elevadas de deformação. Os resultados do ensaio constam da TAB. 4.18.

A tendência observada na FIG. 4.44 sugere um leve aumento na energia absorvida no ensaio de impacto com o teor de carga.

**TAB. 4.18 Ensaio de impacto Charpy (J)**

UH	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5	NC6
10,2	12,5	13,5	13,2	11,8	12,8	13,0
10,8	13,5	13,9	12,8	12,8	12,3	14,5
10,0	12,0	13,1	13,8	12,6	11,5	15,0
10,7	12,3	15,7	12,0	13,8	13,8	13,5
10,5	11,5	13,0	13,6	12,0	12,0	15,5
10,4±0,3	12,4±0,7	13,8±1,1	13,1±0,7	12,6±0,8	12,5±0,9	14,3±1,0



**FIG. 4.44 Tendência do ensaio de impacto**

A análise estatística constante da TAB. 4.19 aponta para diferenças significativas entre as amostras. Com base na TAB. 4.20, observa-se que esta diferença está associada ao UH que apresenta valores médios distintos dos NCs. O NC6 destacou-se juntamente com o NC2. Entretanto o baixo valor do  $R^2$  indica grande dispersão dos resultados em relação a um comportamento que indique uma tendência.

**TAB. 4.19 ANOVA aplicada ao impacto Charpy**

ANOVA - teste para médias iguais					
	SQ	gl	QM	$F_{calc}$	p-valor (igual)
Entre Grupos	59,830	6	9,972	18,09	$3,114 \cdot 10^{-10}$
Dentro dos Grupos	23,157	42	0,551		
Total:	82,987	48	$1,000 \cdot 10^{-5}$		

**TAB. 4.20 Teste de Tukey para impacto Charpy**

	UH	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5	NC6
UH		<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
NC1	7,432		<b>0,042</b>	0,850	1,000	1,000	<b>0,004</b>
NC2	11,910	4,479		0,510	<b>0,035</b>	<b>0,032</b>	0,976
NC3	9,264	1,832	2,647		0,815	0,797	0,114
NC4	7,330	0,102	4,581	1,934		1,000	<b>0,003</b>
NC5	7,279	0,153	4,632	1,985	0,051		<b>0,003</b>
NC6	13,130	5,701	1,222	3,869	5,803	5,854	

A hipótese do aumento da energia absorvida com a fração de carga não é conclusiva, em função do não rompimento dos CPs ensaiados e de não se observar uma tendência definida.

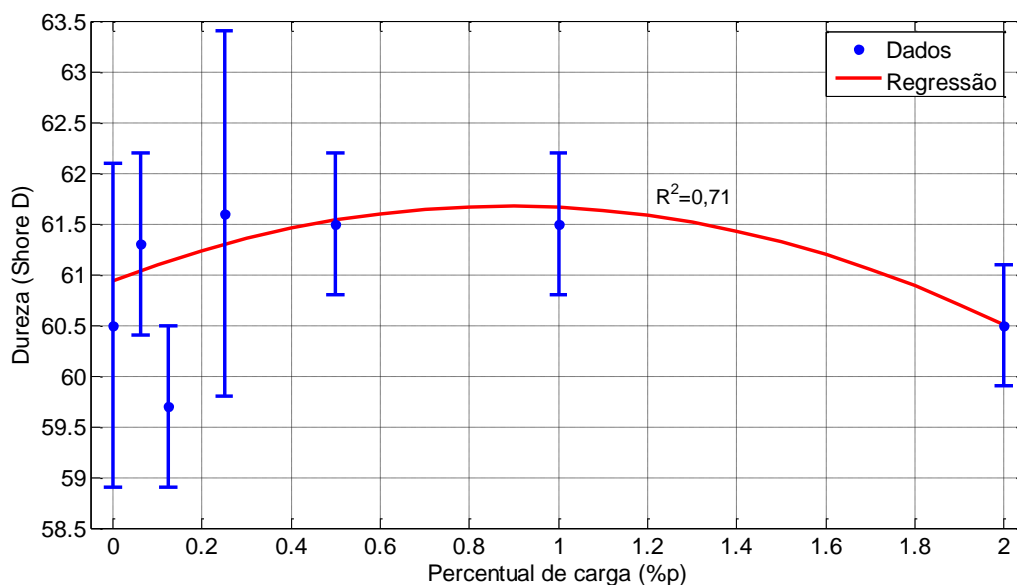
#### 4.3.3 DUREZA

Os valores de dureza Shore D medidos estão presentes na TAB. 4.21. A FIG. 4.45 apresenta a tendência dos resultados, com exclusão do grupo NC2 que apresentou comportamento destoante dos demais e um elevado desvio padrão.

**TAB. 4.21 Ensaio de dureza (Shore D)**

UH	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5	NC6
61,0	61,0	59,3	61,0	61,0	61,0	61,0
60,7	62,9	59,0	59,5	61,0	61,0	59,9
59,0	60,9	59,5	63,5	61,0	62,0	61,0
62,9	61,0	59,5	63,5	62,1	62,5	60,9
59,0	60,5	61,0	60,7	62,5	61,0	59,9
60,5±1,6	61,3±0,9	59,7±0,8	61,6±1,8	61,5±0,7	61,5±0,7	60,5±0,6

Da curva de ajuste na FIG. 4.45, verifica-se uma leve tendência de elevação da dureza com o percentual de carga de até 1 %p, com valor máximo dessa curva calculado em 0,88 %p de B<sub>4</sub>C. Contudo os desvios padrões dos resultados são elevados, tornando os dados pouco conclusivos.



**FIG. 4.45 Ensaio de dureza Shore D**

A análise de variância constante da TAB. 4.22 e a diferença de médias pelo teste de Tukey da TAB. 4.26, evidenciam que não se pode concluir sobre diferenças de dureza entre as amostras com 95% de nível de confiança. Apesar da tendência observada na FIG. 4.45 e na TAB. 4.21.

**TAB. 4.22 ANOVA aplicada ao ensaio de dureza**

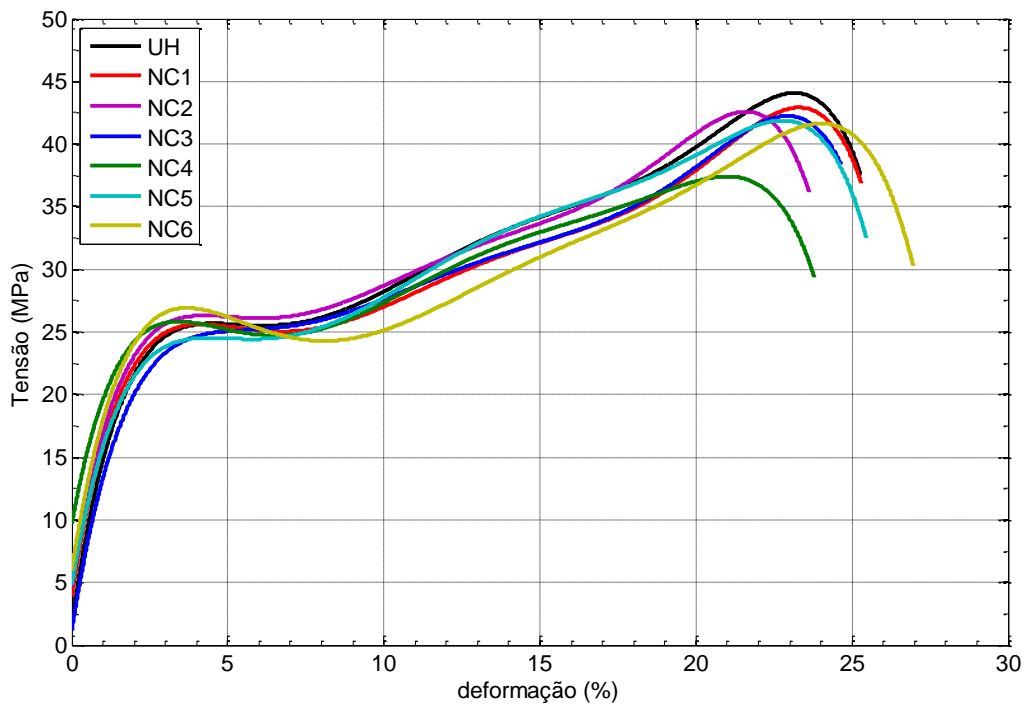
ANOVA - teste para médias iguais					
	SQ	gl	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor (igual)
Entre Grupos	16,083	6	2,681	2,159	0,078
Dentro dos Grupos	34,764	28	1,242		
Total:	50,847	34	0,078		

**TAB. 4.23 Teste de Tukey para o ensaio de dureza**

	UH	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5	NC6
UH		0,937	0,880	0,690	0,787	0,802	1,000
NC1	1,485		0,293	0,998	1,000	1,000	0,945
NC2	1,726	3,211		0,109	0,152	0,161	0,869
NC3	2,248	0,763	3,973		1,000	1,000	0,707
NC4	2,007	0,522	3,733	0,241		1,000	0,802
NC5	1,967	0,482	3,692	0,281	0,040		0,817
NC6	0,040	1,445	1,766	2,207	1,967	1,927	

#### 4.3.4 BARRA HOPKINSON (SHPB)

A FIG. 4.46 apresenta os resultados mais representativos do teste de barra Hopkinson. Os resultados estão transcritos na TAB. 4.24. O Apêndice 8: Barra Hopkinson apresenta os resultados dos CPs ensaiados e os dados obtidos transcritos em na TAB. 7.17.



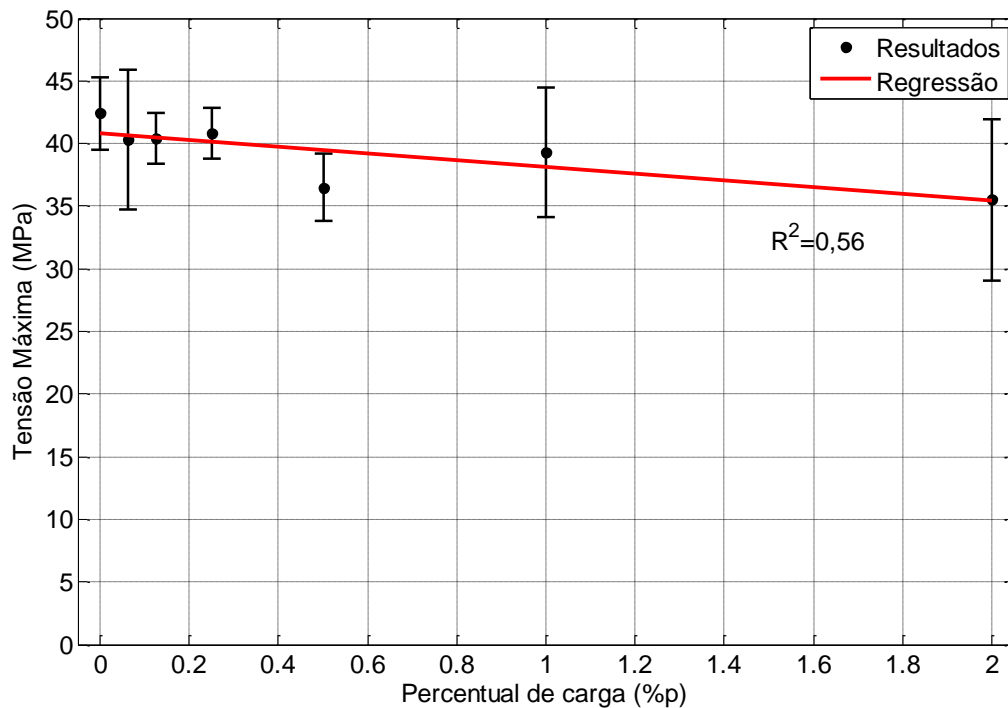
**FIG. 4.46 Teste de barra Hopkinson**

**TAB. 4.24 Resultados do ensaio de tração**

<b>Grupo</b>	<b><math>\sigma_{\text{máx}}</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_{\text{máx}}</math> (%)</b>	<b>Densidade de energia (J/cm<sup>3</sup>)</b>
UH	42,4 ± 2,9	22,1 ± 1,4	6,6 ± 0,4
NC1	40,3 ± 5,6	22,5 ± 1,2	6,5 ± 1,0
NC2	40,4 ± 2,0	22,3 ± 0,8	6,5 ± 0,3
NC3	40,8 ± 2,0	22,9 ± 0,6	6,6 ± 0,3
NC4	36,5 ± 2,7	21,5 ± 0,9	5,8 ± 0,6
NC5	39,3 ± 5,2	22,5 ± 1,4	6,3 ± 0,9
NC6	35,5 ± 6,4	22,0 ± 4,2	5,4 ± 1,9

Dos resultados da TAB. 4.24, verifica-se uma tendência de redução nos valores de tensão máxima. A FIG. 4.47 exibe a reta de tendência em função do percentual de carga. Cabe

ressaltar que a análise nesta para o NC6 não pode ser concluída devido a problemas no sistema de aquisição de dados.



**FIG. 4.47 Tendência do teste de barra Hopkinson**

**TAB. 4.25 ANOVA aplicada ao teste SHPB**

<b>Teste para médias iguais - Tensão máxima</b>					
	SQ	gl	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor (igual)
Entre Grupos	150,112	6	25,019	1,591	0,190
Dentro dos Grupos	408,937	26	15,728		
Total:	559,049	32	0,191		
<b>Teste para médias iguais - Deformação máxima</b>					
	SQ	gl	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor (igual)
Entre Grupos	6,230	6	1,038	0,423	0,857
Dentro dos Grupos	63,863	26	2,456		
Total:	70,093	32	0,872		
<b>Teste para médias iguais - Densidade de energia</b>					
	SQ	gl	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor (igual)
Entre Grupos	5,235	6	0,872	1,337	0,277
Dentro dos Grupos	16,963	26	0,652		
Total:	22,198	32	0,273		

A ANOVA demonstrou que não há diferença significativa entre as amostras, mesmo em nível de confiança de 85%. Logo, os resultados de barra Hopkinson são inconclusivos. Este tipo de ensaio dinâmico apresenta elevada dispersão de resultados, o que contribui para uma não conclusão sob o ponto de vista estatístico; fatores como velocidade do impactador, dimensões e acabamento dos CPs afetam de maneira expressiva os valores calculados. A fim de complementar a análise dos dados, a TAB. 4.26 exibe os valores de Q e p-valores calculados.

**TAB. 4.26 Teste de Tukey para o teste de SHPB**

<b>Tensão máxima</b>							
	<b>UH</b>	<b>NC1</b>	<b>NC2</b>	<b>NC3</b>	<b>NC4</b>	<b>NC5</b>	<b>NC6</b>
<b>UH</b>		0,975	0,982	0,994	0,260	0,874	0,240
<b>NC1</b>	1,218		1,000	1,000	0,749	1,000	0,652
<b>NC2</b>	1,149	0,069		1,000	0,721	1,000	0,626
<b>NC3</b>	0,938	0,280	0,211		0,631	0,997	0,546
<b>NC4</b>	3,322	2,104	2,173	2,384		0,918	1,000
<b>NC5</b>	1,746	0,528	0,598	0,808	1,576		0,833
<b>NC6</b>	3,390	2,335	2,395	2,577	0,513	1,878	
<b>Alongamento máximo</b>							
	<b>UH</b>	<b>NC1</b>	<b>NC2</b>	<b>NC3</b>	<b>NC4</b>	<b>NC5</b>	<b>NC6</b>
<b>UH</b>		0,999	1,000	0,968	0,998	0,999	1,000
<b>NC1</b>	0,650		1,000	0,999	0,949	1,000	0,999
<b>NC2</b>	0,384	0,265		0,995	0,981	1,000	1,000
<b>NC3</b>	1,283	0,633	0,899		0,770	0,999	0,976
<b>NC4</b>	0,768	1,418	1,152	2,051		0,952	1,000
<b>NC5</b>	0,631	0,019	0,247	0,652	1,399		0,999
<b>NC6</b>	0,100	0,662	0,433	1,211	0,565	0,646	
<b>Densidade de energia</b>							
	<b>UH</b>	<b>NC1</b>	<b>NC2</b>	<b>NC3</b>	<b>NC4</b>	<b>NC5</b>	<b>NC6</b>
<b>UH</b>		1,000	1,000	1,000	0,607	0,994	0,396
<b>NC1</b>	0,417		1,000	1,000	0,782	1,000	0,548
<b>NC2</b>	0,527	0,109		1,000	0,822	1,000	0,589
<b>NC3</b>	0,013	0,404	0,513		0,613	0,995	0,400
<b>NC4</b>	2,437	2,020	1,911	2,424		0,929	0,997
<b>NC5</b>	0,915	0,498	0,388	0,901	1,523		0,734
<b>NC6</b>	2,935	2,573	2,479	2,923	0,824	2,142	

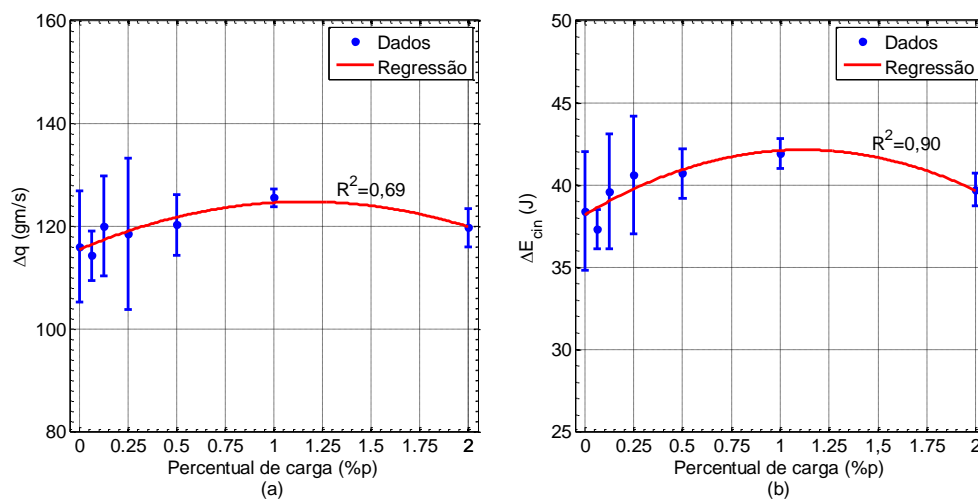


#### 4.3.5 ENSAIO BALÍSTICO

A avaliação balística dos NCs em relação ao UH foi consolidada na TAB. 4.27, onde foram transcritos os valores médios de variação da quantidade de movimento ( $\Delta q$ ) e da energia cinética do projétil ( $\Delta E_{cin}$ ).

**TAB. 4.27 Resultados dos ensaios balísticos**

Grupo	$\Delta q_{dm}$ (gm/s)	$\Delta E_{cin}$ (J)
UH	116,0 ± 10,8	38,4 ± 3,6
NC1	114,2 ± 4,8	37,3 ± 1,2
NC2	120,0 ± 9,8	39,6 ± 3,5
NC3	118,5 ± 14,7	40,6 ± 3,6
NC4	120,2 ± 5,9	40,7 ± 1,5
NC5	125,5 ± 1,7	41,9 ± 0,9
NC6	119,7 ± 3,7	39,7 ± 1,0



**FIG. 4.48 Tendência do ensaio balístico: (a) quantidade de movimento e (b) variação de energia cinética do projétil**

Na FIG. 4.48, foram traçados os dados calculados e as regressões polinomiais de segundo grau. Ambos os gráficos apontam para uma tendência de aumento da eficiência balística para pequenas frações de carga, e posterior queda nesta propriedade para a maior concentração avaliada. As EQS. 4.4 e 4.5 representam as curvas de ajuste:

$$\Delta q_{dm} = 115,38 + 16,08f_p - 6,93f_p^2 \quad R^2 = 0,69 \quad (4.4)$$

$$\Delta E_{cin} = 38,17 + 7,08f_p - 3,17f_p^2 \quad R^2 = 0,90 \quad (4.5)$$

Os valores máximos de  $\Delta q$  e  $\Delta E_{cin}$  previstos pelas curvas de regressão ocorreram para 1,16 e 1,12 %p, respectivamente. Estes valores são próximos ao 1,11 e 1,02 %p obtidos para maximização do tamanho do cristalito e da tensão máxima no ensaio de tração.

A ANOVA para os resultados de variação da quantidade de movimento e da energia cinética foram transcritos na TAB. 4.28. Verifica-se que não há distinções entre os valores médios para o nível de confiança de 95%. Esta conclusão estatística não define um grupo em particular devido ao desvio padrão elevado das amostras, comum nos ensaios balísticos.

**TAB. 4.28 ANOVA para o ensaio balístico**

<b>Teste para médias iguais - Tensão máxima</b>					
	SQ	gl	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor (igual)
Entre Grupos	385,626	6	64,271	0,893	0,513
Dentro dos Grupos	2014,490	28	71,946		
Total:	2400,110	34	0,5125		
<b>Teste para médias iguais - Deformação máxima</b>					
	SQ	gl	QM	F <sub>calc</sub>	p-valor (igual)
Entre Grupos	56,658	6	9,443	1,136	0,368
Dentro dos Grupos	232,743	28	8,312		
Total:	289,401	34	0,367		

A TAB. 4.29 exhibe o resultado da comparação de médias pelo teste de Tukey. Não é possível identificar valores significativamente diferentes, apesar da tendência citada anteriormente de que o NC5 (FIG. 4.48) apresente resultados superiores.

**TAB. 4.29 Teste de Tukey para o ensaio balístico**

<b>Variação da quantidade de movimento</b>							
	<b>UH</b>	<b>NC1</b>	<b>NC2</b>	<b>NC3</b>	<b>NC4</b>	<b>NC5</b>	<b>NC6</b>
<b>UH</b>		1,000	0,989	0,999	0,985	0,572	0,992
<b>NC1</b>	0,456		0,933	0,984	0,922	0,379	0,948
<b>NC2</b>	1,049	1,505		1,000	1,000	0,940	1,000
<b>NC3</b>	0,658	1,114	0,390		1,000	0,840	1,000
<b>NC4</b>	1,106	1,562	0,057	0,448		0,950	1,000
<b>NC5</b>	2,516	2,972	1,468	1,858	1,410		0,925
<b>NC6</b>	0,972	1,428	0,077	0,313	0,134	1,545	
<b>Variação da energia cinética</b>							
	<b>UH</b>	<b>NC1</b>	<b>NC2</b>	<b>NC3</b>	<b>NC4</b>	<b>NC5</b>	<b>NC6</b>
<b>UH</b>		1,000	0,992	0,990	0,936	0,420	0,962
<b>NC1</b>	0,409		0,953	0,948	0,826	0,271	0,877
<b>NC2</b>	0,983	1,392		1,000	1,000	0,830	1,000
<b>NC3</b>	1,018	1,427	0,035		1,000	0,842	1,000
<b>NC4</b>	1,490	1,899	0,507	0,472		0,955	1,000
<b>NC5</b>	2,869	3,278	1,886	1,851	1,379		0,926
<b>NC6</b>	1,329	1,738	0,347	0,312	0,161	1,540	

De qualquer forma, há uma tendência pela comparação dos valores médios do melhor desempenho estar associado ao NC5, que foi capaz de aumentar a variação da quantidade de movimento do projétil em 8,2% e absorver mais 9,1% de energia cinética dos disparos do que o UH.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

No presente trabalho, os resultados das caracterizações na carga de carbeto de boro ( $B_4C$ ) apontaram para as seguintes conclusões:

1. Por fluorescência de raios-X (XRF), verificou-se a presença de impurezas como Cl, Na, Si, Ti, Fe, Ca, S, Cr e Cu. Provavelmente o Cl foi introduzido na remoção do MgO e os outros elementos caracterizam impurezas da própria amostra ou incertezas experimentais, conforme verificado na página 64;

2. A espectroscopia por transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) verificou picos específicos do  $B_4C$  e apresentou indício da presença discreta de grupamentos hidroxila e metila, página 66;

3. Por difração de raios-X (XRD), evidenciou-se a presença das impurezas de grafite e óxido de boro que foram quantificadas pelo método de Rietveld, página 68;

4. Empregando microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) e de transmissão, pôde-se avaliar a superfície das cargas e inferir sobre as dimensões, bem como detectar impurezas. Observou-se para a carga um formato de disco com aproximadamente 30 nm de diâmetro e 8 nm de espessura. As imagens e as espectroscopias por EDS apontaram para a presença do  $B_2O_3$ ; os espectros evidenciam também a presença de Cl e S. Esta análise está na página 72.

Para os nanocompósitos após o processamento, verificou-se:

1. Análises de XRF apresentaram evidências de impurezas nos nanocompósitos (NCs). A principal impureza presente foi o Al também detectado por EDS. A identificação do oxigênio pelos espectros de EDS são evidências da presença  $Al_2O_3$  provenientes de erosão do jarro e esferas durante a moagem, página 77.

2. Por espectroscopia de FTIR, verificou-se que não há indícios de alterações químicas na matriz do UHMWPE provocada pela carga, página 79;

3. Por XRD, não foram observados os picos de difração da carga. Os difratogramas são característicos do UHMWPE. Foram detectadas alterações no tamanho do cristalito

evidenciando alterações na conformação molecular, com valor máximo previsto por regressão para 1,11 %p de adição de carga. Os resultados desta análise estão discutidos na página 80;

4. Cálculos de densidade indicaram uma tendência de concordância dos valores medidos com os previstos pela regra da mistura. Para pequenos teores de carga, as amostras possuem densidades semelhantes UH-NC4. Para concentrações maiores, as densidades medidas foram distintas entre si e os demais, página 84;

5. Os resultados de termogravimetria evidenciam que não houve interação entre a carga e a matriz do UHMWPE; esta conclusão se deve aos NCs apresentarem menores estabilidades térmicas do que o polímero processado, página 86;

6. Os resultados da calorimetria de varredura diferencial indicaram que a carga não alterou significativamente as temperaturas de início, máxima e fim de fusão cristalina, bem como não evidenciou alterações na cristalinidade dos NCs. Conforme se verifica na página 90;

7. Os Ensaio termo dinâmico-mecânico evidenciaram cadeias moleculares mais flexíveis na porção amorfa, devido à redução na temperatura de transição vítrea, e lamelas mais defeituosas. O aumento na temperatura de relaxação  $\alpha$  indica maior estabilidade térmica dos cristais. O aumento da intensidade do pico de  $\tan \delta$  do NCs, na faixa de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , indica incompatibilidade entre a carga e a matriz. Discussão na página 91.

8. As microscopias por FEG-SEM sugeriram que os NCs apresentam maior fluidez do que o UHMWPE, página 94;

9. Os ensaios de tração evidenciaram a melhoria na resposta das propriedades mecânicas de todos os NCs em relação ao UH. O NC5 com 1%p de  $\text{B}_4\text{C}$  apresentou as melhores respostas com aumento da tensão máxima, deformação máxima e tenacidade, respectivamente, de 24,5%, 15,6% e 34,7% em relação ao UHMWPE. A fração estimada para as melhores respostas foi previsto para 1,02%p de  $\text{B}_4\text{C}$ . Ensaio na página 98;

10. No ensaio de impacto Charpy, página 105, os corpos de prova não se fraturaram tornando o teste não conclusivo. Com relação à absorção de energia registrada, não foi possível definir uma tendência. Do gráfico construído, a incorporação das cargas sugere uma leve elevação na capacidade de absorver energia em relação ao UH para todos os NCs, página 106;

11. Nos ensaios de dureza Shore D, verificou-se uma tendência parabólica com máximo para 0,88%p de  $\text{B}_4\text{C}$ . Entretanto os resultados são pouco conclusivos devido aos elevados desvios obtidos nos ensaios. O ensaio de dureza consta da página 107;

12. Os ensaios de barra Hopkinson foram inconclusivos devido à elevada dispersão de resultados, página 109; e

13. Os ensaios balísticos, página 112, devido às dispersões características deste tipo de avaliação, não permitiram determinar com base em um teste estatístico o melhor grupo. Entretanto, valores médios apontam para a amostra com 1%p de B<sub>4</sub>C obtendo os melhores resultados. As duas estimativas de linha de tendência analisadas, apontam para valores ótimos de 1,16 e 1,12 %p, respectivamente, para variação da quantidade de movimento e variação da energia cinética. De um modo geral, exceto para o NC1, os NC apresentaram melhores respostas balísticas conforme FIG. 4.48, página 112.

Desta forma, os estudos indicam que a presença das nanopartículas de B<sub>4</sub>C teve efeito mais significativos em composição próxima de 1 %p de carga. Associada ao maior tamanho de cristalitos com influência mais significativa nos resultados de ensaio de tração e pouco significativos para os ensaios dinâmicos de barra Hopkinson e balístico, apesar de em todos haver a citada tendência de melhores propriedades para composição com cerca de 1 %p de carga em matriz de UHMWPE.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Aplicar meios para retirada de impureza da carga;
2. Empregar técnicas de compatibilização;
3. Misturar os componentes por extrusão;
4. Utilizar técnicas para obtenção dos nanocompósitos em fio para confecção de tecido; e
5. Processar as misturas, particularmente, por *gel-spinning* para confecção de tecidos.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCHAR W. **Produção de Alumina Sinterizada com Adições de Nióbia**. 143p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, 1985.
- AHMAD, M. R., HASSIM, N., AHMAD, W. Y., SAMSURI, A. e YAHYA, M. H.. **Preliminary Investigation on the Ballistic Limit of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Unidirectional Coated Fabric System**. *Fibers & Textile in Eastern Europe*, 21, No. 3(99), 89-94, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**. Norma ASTM D6110-10. Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. Standard Test Method for, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**. Norma ASTM D792-13. Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. Standard Test Method for, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**. Norma ASTM E1640-13. Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis. Standard Test Method for, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**. Norma ASTM D638-14. Tensile Properties of Plastics. Standard Test Method for, 2014.
- ASSIS, J.M.K.. **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivadas com nióbia para aplicações estruturais**. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos. 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. Norma ABNT NBR 15.000, Blindagens para impactos balísticos – Classificação e critérios de avaliação, Rio de Janeiro, BR, 2005.

- ÁVILA, A. F., NETO, A. S. e NASCIMENTO, H. J.. **Hybrid nanocomposites for mid-range ballistic protection**. International Journal of Impact Engineering, 38, 669-676, 2011.
- BAKSHI, S.R., TERCERO, J.E., AGARWAL, A.. **Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotube reinforced ultra high molecular weight polyethylene composite by electrostatic spraying technique**. Composites: Part A, 38, 2493-2499, 2007.
- BARNES, H. A.. **Shear - Thickening (“Dilatancy”) in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids**. The Society of Rheology, 33 (2), 329-366, 1989.
- BØRVIK, T., LANGSETH, M., HOPPERSTAD, O.S., MALO, K.A.. **Ballistic penetration of steel plates**. International Journal of Impact Engineering, 22 (9-10), 855-886, 1999.
- BØRVIK, T., LANGSETH, M., HOPPERSTAD, O.S., MALO, K.A.. **Perforation of 12 mm thick steel plates by 20 mm diameter projectiles with flat, hemispherical and conical noses Part I: Experimental study**. International Journal of Impact Engineering, 27 (1), 19-35, 2002a.
- BØRVIK, T., HOPPERSTAD, O.S., BERSTAD, T., LANGSETH, M.. **Perforation of 12 mm thick steel plates by 20 mm diameter projectiles with flat, hemispherical and conical noses: Part II: numerical simulations**. International Journal of Impact Engineering, 27 (1), 37-64, 2002b.
- BOYKOV, A.A., TCHERDYNTSEV, V.V., GULBIN, V.N.. **Structure and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene filled with tungsten, carbon black, and boron carbide or nitride**. Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal 7(4), 261-274, 2016.
- BUTLER, M., DONALD, A., BRAS, W., MANT, G., DERBYSHIRE, G., RYAN, A.. COD. Macromolecules, 28, 6383, 1995.
- CALLISTER, W. D., & RETHWISCH, D. G.. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução** (8ª ed.). LTC, 2012.



CANEVAROLO, S. V.. **Ciência dos Polímeros** (2<sup>a</sup> ed.). Artliber Editora, 2012.

CARREIRA, LILIAN GASPARELLI. **Compósitos poli(tereftalato de etileno)/grafite modificada com octadecilamina: características estruturais, térmicas, mecânica e morfológica**. 107p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

CHADWICK A. A. NIEMANTSVERDIET, J. C. HANS, J. W. THÜNE, P. C. **Investigation of planar Ziegler-Natta model catalysts using attenuated total reflection infrared spectroscopy**. *Catalysis Letters*, 130(3-4), 278-285, 2009.

COSENTINO, PEDRO AUGUSTO DE SOUZA LOPES. **O efeito de carbetos metálicos na sinterização docarbeto de boro por prensagem a quente**. 153p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

COUTINHO, F. M., MELLO, I. L., e SANTA MARIA, L. C.. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* , 13, n. 1, 1-13, 2003.

DANCH, A. OSOBA, W. STELZER, F.. **On the  $\alpha$ -relaxation of the constrained amorphous phase in poly(ethylene)**. *European Polymer Journal*, 39, 2051-2058, 2003.

DIAS, R.R., CARDOSO, A.L.V., PEREIRA, I.M., SOUZA, S.D., PATRICIO, P.S.O.. **Dynamical compressive test in UHMWPE samples with different thickness/diameter ratio**. 22<sup>o</sup> CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 2016.

DOBRZANSKI, L. A., GÓRNIK, M., REIMANN, L. e STASZUK, M.. **Characterization of aluminosilicate nanoparticles as a reinforcement in composite materials based on polymeric matrix**. *Journal of Achievements in Material and Manufacturing Engineering* , 55 (2), 239-244, 2012.

DOMNICH, V., REYNAUD, S., HABER, R.A. e CHHOWALLA, M.. **Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress**. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (11), 3605–3628, 2011.

- DURMUS, A., KASGOZ, A. e MACOSKO, S.W.. **Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology.** *Polymer*, 48, 4492-4502, 2007.
- ELMKHARRAM, Hesham Moh A.. **Mechanically Processed Alumina Reinforced Ultra-high Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Matrix Composites.** Dissertação (mestrado) – Virginia Polytechnic Institute and State University, 2013.
- FAHAD, A., KUMAR, A., KUMAR, A. P., SHARMA, R. K. e BALANI, K.. **Processing, characterization and fretting wear of ZnO and Ag nanoparticles reinforced UHMWPE bipolimer nanocomposites.** *The Minerals, Metals & Materials Society*, 67, No. 4, 688-701, 2015.
- FERREIRA, S.M.P.. **Estudo do Sistema Metaestável B<sub>4</sub>C-Al Obtido por Síntese Mecânica.** 74p. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2011.
- FLORES-JOHNSON, E.A., SALEH, M., EDWARDS, L.. **Ballistic performance of multi-layered metallic plates impacted by a 7.62-mm APM2 projectile.** *International Journal of Impact Engineering*, 38, 1022-1032, 2011.
- FOOK, M. V. L. **Desenvolvimento de técnica de deposição de hidroxiapatita pelo método biomimético na superfície polietileno de ultra-alto peso molecular para aplicação como biomaterial.** 128p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, 2005.
- GEDLER, G., ANTUNES, M., VELASCO, J.I.. **Graphene-induced crystallinity of bisphenol A polycarbonate in the presence of supercritical carbon dioxide.** *Polymer*, 54, 6389-6398, 2013.
- GEDLER, G., ANTUNES, M., VELASCO, J.I.. **Viscoelastic properties of polycarbonate-graphene nanoplatelets nanocomposite foams.** *Composites Part B*, 93, 143-152, 2016.
- GOLOVIN, K., PHOENIX, S. L.. **Effects of extreme transverse deformation on the strength of UHMWPE single filaments for ballistic applications.** *Journal of Materials Science*, 51, 8075-8086, 2016.

- GOMES, Alaelson Vieira. **Comportamento balístico de alumina com adições de nióbia, sílica e magnésia**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, 1999.
- GOMES AV. **Comportamento balística da alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Rio de Janeiro. 2004.
- GULMINE, J.V., JANISSEK, P.R., HEISE, H.M., AKCELRUD, L. **Polyethylene characterization by FTIR**. Polymer Testing, 21, 557–563, 2002.
- HAN, S., IHM, J., COHEN, M.L. **Enhancement of Surface Hardness: Boron on Diamond (111)**. Physical Review Letters, 80 (5), 995-998, 1998.
- HANAWALT et al., Anal. Chem., 10, 475, 1938.
- HEKNER, B., MYALSKI, J., PAWLIK, T., MICHALIK, D. e KELEPIR, O. E.. **Aluminum - Ceramic Composite Materials Reinforced With Nanoparticles Prepared Via Powder Metallurgy Method**. Composites Theory and Practice , 13:3, 203-207, 2013.
- JAMES B. **Practical issues in ceramic armor design**. Ceramic Armor Material by Design, 134, 23-31, 2002.
- JONES R.L.JR., ARMOUSH, M.Z., HARJATI. T., ELDER, M., HUMMEL, A.A., SULLIVAN, J.. **Catalysts for UHMWPE and UHMWPE-copolymers**. Inorganica Chimica Acta, 364, 275–281, 2010.
- KAUFMANN, C., CRONIN, D., WORSWICK, M., PAGEAU, G., BETH, A.. **Influence of material properties on the ballistic performance of ceramics for personal body armour**. Shock and Vibration, 10, 51-58, 2003.
- KANG, X., ZHANG, W. e YANG C.. **Mechanical properties study of micro- and nano-hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composites**. Journal of Applied Polymer Science, 42869, 1–9, 2016.
- KHAN, M. R., MAHFUZ, H., ADNAN, A., SHABIB, I. e LEVENTOURI, T.. **Elastic Properties of UHMWPE-SWCNT Nanocomposites-Fiber: An Experimental,**

- Theoretic, and Molecular Dynamics Evaluation.** Journal of Materials Engineering and Performance, 22(6), 1593–1600, 2013.
- KOMATSU, D., OTAGURO, H. e RUVOLO FILHO, A.. **Avaliação Comparativa entre os Nanocompósitos de Argila Motmorilonita/LLDPE e com Hexaniobato de Potássio/LLDPE: Caracterização das Propriedades Mecânicas e de Transporte.** Polímeros, 24(1), 37-44, 2014.
- KONOVALIKHIN, S.V., PONOMAREV, V.I.. **Carbon in Boron Carbide: The Crystal Structure of B<sub>11.4</sub>C<sub>3.6</sub>.** Russian Journal of Inorganic Chemistry, 54(2), 197-203, 2009.
- KUHLMANN, U., WERHEIT, H.. **Distribution of carbon atoms on the boron carbide structure elements.** Journal of Alloys and Compounds, 189, 249-258, 1992.
- KUMAR P.J., SENTHIL P.P., KUMAR K. S.. **Effect of tempering time on the ballistic performance of a high strength armour steel.** Journal of Applied Research and Technology, 14, 47–53, 2016.
- KURTZ, M.S.. **The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement.** Elsevier Academic Press., 2004.
- KYU, T. HU, S. STEIN, R. S. **Characterization and properties of polyethylene blends II. linear low-density with conventional low-density polyethylene.** Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 25, 89-103, 1987.
- LOOS, J., ARNDT-ROSENAU, M., WEINGARTEN, U., KAMINSKY, W., LEMSTRA, P.J.. **Melting behavior of nascent polyolefins synthesized at various polymerization conditions.** Polymer Bulletin, 48, 191-198, 2002.
- LUO, X. XIE, S. LIU, J. HU, H. JIANG, J. HUANG, W. GAO, H. ZHOU, D. LÜ, Z. YAN, D. **The Relationship between the degree of branching and glass transition temperature of branched polyethylene: experiment and simulation.** Polymer Chemistry, 5, 1305-1312, 2014.
- LUZ, F.S., LIMA JUNIOR, E.P., LOURO, L.H.L., MONTEIRO, S.N.. **Ballistic Test of Multilayered Armor with Intermediate Epoxy Composite Reinforced with Jute Fabric.** Materials Research, 18(2), 170-177, 2015.

- MAURI, F., VAST, N., PICKARD, C.J.. **Atomic Structure of Icosahedral B<sub>4</sub>C Boron Carbide from a First Principles Analysis of NMR Spectra**. Physical Review Letters, 87(8), 085506-1 – 085506-4, 2001.
- MAKSIMKIN A. V., KALOSHKIN S. D., tcherdyntsev V. V., SENATOV F. S. e DANILOV, V. D.. **Structure and Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Filled with Disperse Hydroxyapatite**. Inorganic Materials: Applied Research, Vol. 3, No. 4, pp. 288–295, 2012.
- MANRICH, S.. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. Artliber Editora, 2005.
- MEYERS M.A.. **Dynamic behavior of materials**. Nova York : John Wiley & Sons; 1994.
- MEDVEDOVSKI, E.. **Lightweight ceramic composite armour system**. Advances in Applied Ceramics, 105 (5), 241-245, 2006.
- MOHANTY, S. VERMA, K.S. NAYAK, K.S.. **Dynamic mechanical and thermal properties of mape treated jute/HDPE composites**. Composites Science and Technology, 66, 538–547, 2006.
- MOHAGHEGHIAN, I., MCSHANE, G. J., STRONGE, W.J.. **Impact perforation of monolithic polyethylene plates: Projectile nose shape dependence**. International Journal of Impact Engineering, 80, 162-176, 2015.
- MONTEIRO, S.N., LIMA Jr., E.P., LOURO, L.H.L., SILVA, L.C., DRELICH, J.W.. **Unlocking Function of Aramid Fibers in Multilayered Ballistic Armor**. Metallurgical and Materials Transactions A, 46A, 37-40, 2015.
- MONTEIRO, S.N., LOURO, L.H.L., GOMES, A. V., CHAGAS, C.F.M, CALDEIRA, A.B., LIMA Jr., E.P.. **How effective is a convex Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramic armor?** Ceramics International 42, 7844-7847, 2016.
- MONSHI, A., FOROUGHI, M.R., MONSHI, M.R.. **Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD**. World Journal of Nano Science and Engineering, 2, 154-160, 2012.

- MULLAOĞLU, F., USTA, F., TÜRKMEN, H.S., KAZANCI, Z., BALKAN, D., AKAY, E..  
**Deformation behavior of the polycarbonate plates subjected to impact loading.**  
Procedia Engineering, 167, 143 – 150, 2016.
- NATL. BUR. STAND. (U.S.). Monogr. 25, 21, 43, 1985.
- NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE.** Ballistic Resistance of Personal Body Armor. NIJ  
Standard 0101.04. U.S. Department of Justice, Office of Justice Programs, Washington,  
USA, 2000.
- NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE.** Selection and Application Guide to Personal  
Body Armor. NIJ Guide 100–01. U.S. Department of Justice, Office of Justice Programs,  
Washington, USA, 2001.
- PANIN, S.V., KORNIENKO, L.A., SONDGHAITAM, N., IVANOVA L.R. e SHIL'KO,  
S.V., **Abrasive Wear of Micro- and Nanocomposites Based on Super-High-  
Molecular Polyethylene (SHMPE). Part 1. Composites Based on UHMPE Filled  
with Microparticles AlO(OH) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Journal of Friction and Wear, 33(5), 381–  
387, 2012.
- PEGORETTI, A., KOLARIK, J., PERONI, C., MIGLIARESI, C.. **Recycled poly(ethylene  
terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical  
properties.** Polymer, 45(8), 2751-2759, 2004.
- QASIM H.S., YOUSIF A.A.. **Effect of distance from the support on the penetration  
mechanism of clamped circular polycarbonate armor plates.** International Journal of  
Impact Engineering, 35(11), 1244-1250, 2008.
- QASIM H.S.. **Impact resistance of a rectangular polycarbonate armor plate subjected to  
single and multiple impacts.** International Journal of Impact Engineering, 36(9), 1128-  
1135, 2009.
- QIU, W., SWOREN, J., PYDA, M., NOWAK-PYDA, E., HABENSCHUSS, A., WAGENER  
K.B., WUNDERLICH, B.. **Effect of the Precise Branching of Polyethylene at Each  
21st CH<sub>2</sub> Group on Its Phase Transitions, Crystal Structure, and Morphology.**  
Macromolecules, 39, 204-217, 2006.

- RAHBEEK, D.B. e JOHNSEN, B.B.. **Dynamic behaviour of ceramic armour systems**. Norwegian Defence Research Establishment (FFI), Technical Report 01485, 2015.
- RAY, S.S., OKAMOTO, M.. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. Progress in Polymer Science, 28(11), 1539-1641, 2003.
- RAZZINO, CARLOS DO AMARAL. **Estudo da Tenacidade à Fratura Através do Método do Trabalho Essencial de Fratura (EWF) da Blenda PBT/ABS Reforçada com Fibra de Vidro**. 118p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade de São Carlos, 2008.
- REED JS. **Principles of Ceramics Processing**. New York. John Wiley & Sons, 1995.
- ROCHA, L.F.M., CORDEIRO, S.B., FERREIRA, L.C., RAMOS F.J.H., MARQUES, M.F.. **Effect of Carbon Fillers in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Matrix Prepared by Twin-Screw Extrusion**. Materials Sciences and Applications, 7, 863-880, 2016.
- ROCHA, LUIZ FELIPE DA MOTA. **Síntese de Polietileno Através De Catalisador Heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV)**. 212p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- RODRÍGUEZ, M.G., KHARISSOVA, O.V., ORTIZ-MÉNDEZ, U.. **Formation of boron carbide nanofibers and nanobelts from heated by microwave**. Rev. Adv. Mater. Sci., 7, 55-60, 2004.
- ROMANOS, J., BECKNER, M., STALLA, D., TEKEEI, A., SUPPES, G., JALISATGI, S., LEE, M., HAWTHORNE, F., ROBERTSON, J.D., FIRLEJ, L., KUCHTA, B., WEXLER, C., YU, P., PFEIFER, P.. **Infrared study of boron-carbon chemical bonds in boron-doped activated carbon**. Carbon, 54, 208-214, 2013.
- ROSENBERG, Z., KOSITSKI, R.. **Deep indentation and terminal ballistics of polycarbonate**. International Journal of Impact Engineering, 103, 225-230, 2017.
- RYU S. H. e CHANG Y. W.. **Factors affecting the dispersion of montmorillonite in LLDPE nanocomposite**. Polymer Bulletin 55, 385-392, 2005.

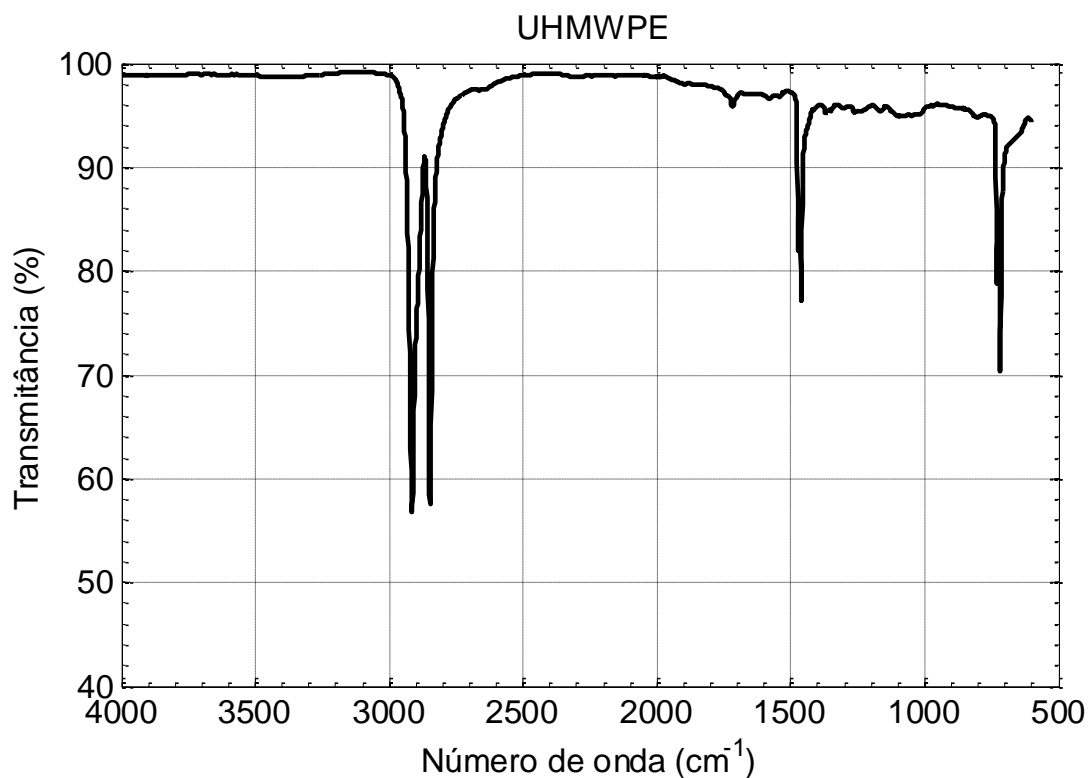
- SHARIFI, E.M., KARIMZADEH, F., ENAYATI, M.H.. **Mechanochemical assisted synthesis of B<sub>4</sub>C nanoparticles**. *Advanced Powder Technology*, 22, 354–358, 2011.
- SHARMA, S., BIJWE, J. e PANIER, S.. **Assessment of potential of nano and micro-sized boron carbide particles to enhance the abrasive wear resistance of UHMWPE**. *Composites Part B* 99, 312–320, 2016.
- SHARMA P., CHANDELA, P., BHARDWAJA, V., SINGHA, M., MAHAJANB, P.. **Ballistic impact response of high strength aluminium alloy 2014-T652 subjected to rigid and deformable projectiles**. *Thin-Walled Structures*, artigo aceito para publicação, disponível on-line em 23 de maio de 2017.
- SHIRAI, K.. **Electronic Structures and Mechanical Properties of Boron and Boron–Rich Crystals (Part I)**. *Journal of Superhard Materials*, 32(3) 205-225, 2010.
- SILVA, L.C. **Comportamento balístico do compósito epóxi-fibra natural em blindagem multicamada**. 137p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- STARCK, P. LÖFGREN, B.. **Thermal properties of ethylene long chain  $\alpha$ -olefin copolymers produced by metallocenes**. *European Polymer Journal*, 38, 97-107, 2002.
- STRAßBURGER, E.. **Ballistic testing of transparent armour ceramics**. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 267–273, 2009.
- TADAYYON G., ZEBARJAD S.M., SAJJADI S.A.. **Effect of Mechanical Milling on the Thermal Behavior of Polyethylene Reinforced with Nano-sized Alumina**. *International Polymer Processing*, 24(4), 354-360, 2011.
- TAHENTI, B., COGHE, F., NASRI, R., PIRLOT, M.. **Armor’s ballistic resistance simulation using stochastic process modeling**. *International Journal of Impact Engineering*, 102, 140-146, 2017.
- TAI, Z., CHEN, Y., AN, Y., YAN, X. e XUE, Q.. **Tribological Behavior of UHMWPE Reinforced with Graphene Oxide Nanosheets**. *Tribol Lett* 46, 55–63, 2012.



- TENG, X., WIERZBICKI, T.. **Transition of failure modes in round-nosed mass-to-beam impact**. European Journal of Mechanics A/Solids 24,857–876, 2005.
- THÉVENOT, F.. **Boron Carbide A Comprehensive Review**. Journal of the European Ceramic Society, 6, 205-225, 1990.
- TRINDADE, W.. **Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbia**. 195p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, 2012.
- XAVIER C. e COSTA C.R.C. **Estudo do Comportamento Mecânico de Placas de Alumina sob Impacto Balístico**. 28º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 30 (175) - Julho 1984.
- WIEBECK, H. e HARADA, J. **Plásticos de engenharia**. São Paulo, Editora Artliber, 2005.
- WRIGHT, S.C., FLECK, N.A., STRONGE, W.J.. **Ballistic impact of polycarbonate- an experimental investigation**. International Journal of Impact Engineering, 13 (I), 1-20, 1993.
- YANG, H.H.. **Kevlar Aramid Fiber**. Baffins Lane, Chichester West Sussex, Inglaterra, editora Joohn Wiley & Sons, 1993.
- ZHANG, D., SUN, Y., CHEN, L., ZHANG, S. E PAN, N.. **Influence of fabric structure and thickness on the ballistic impact behavior of UHMWPE composite laminate**. Materials and Design , 54, 315-322, 2014.
- ZHANG, T. G., SATAPATHY, S. S., VARGAS-GONZALEZ, L. R. E WALSH, S. M.. **Ballistic impact response of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE)**. Composite Structures , 133, 191-201, 2015.

## 7 APÊNDICES

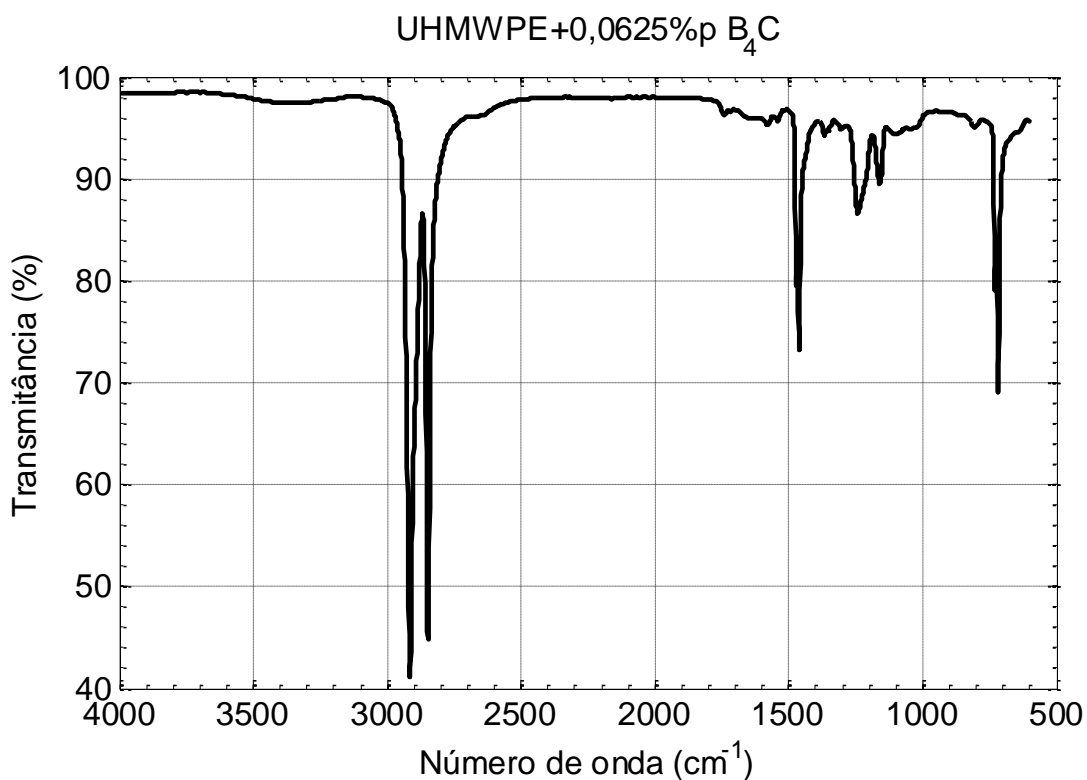
APÊNDICE 1: ESPECTROSCOPIA POR TRANSFORMADA DE FOURIER NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO



**FIG. 7.1** Espectroscopia FTIR do UHMWPE processado

**TAB. 7.1** Bandas de FTIR identificadas no UHMWPE

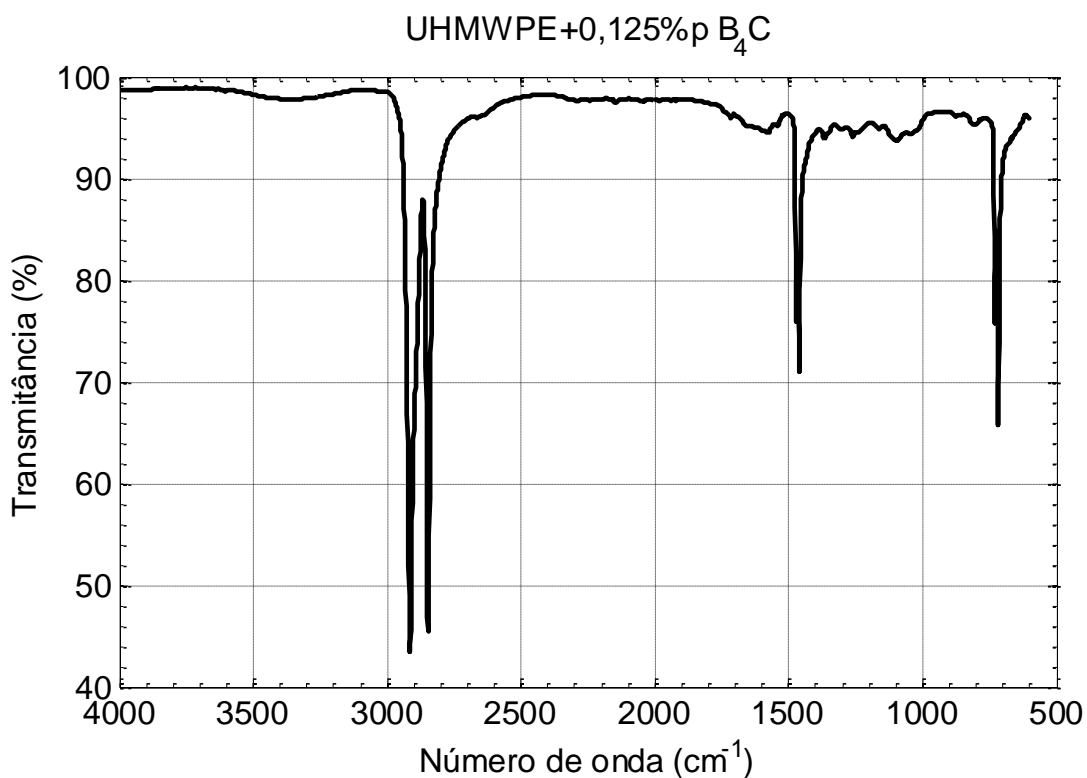
Banda	Intensidade	Grupo associado
2916	56,7	Alongamento assimétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
2845	57,5	Alongamento simétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1473	81,9	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1462	77,2	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
730	78,8	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
719	70,4	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>



**FIG. 7.2** Espectroscopia FTIR do NC com 0,0625%p B<sub>4</sub>C

**TAB. 7.2** Bandas de FTIR identificadas no NC com 0,0625%p B<sub>4</sub>C

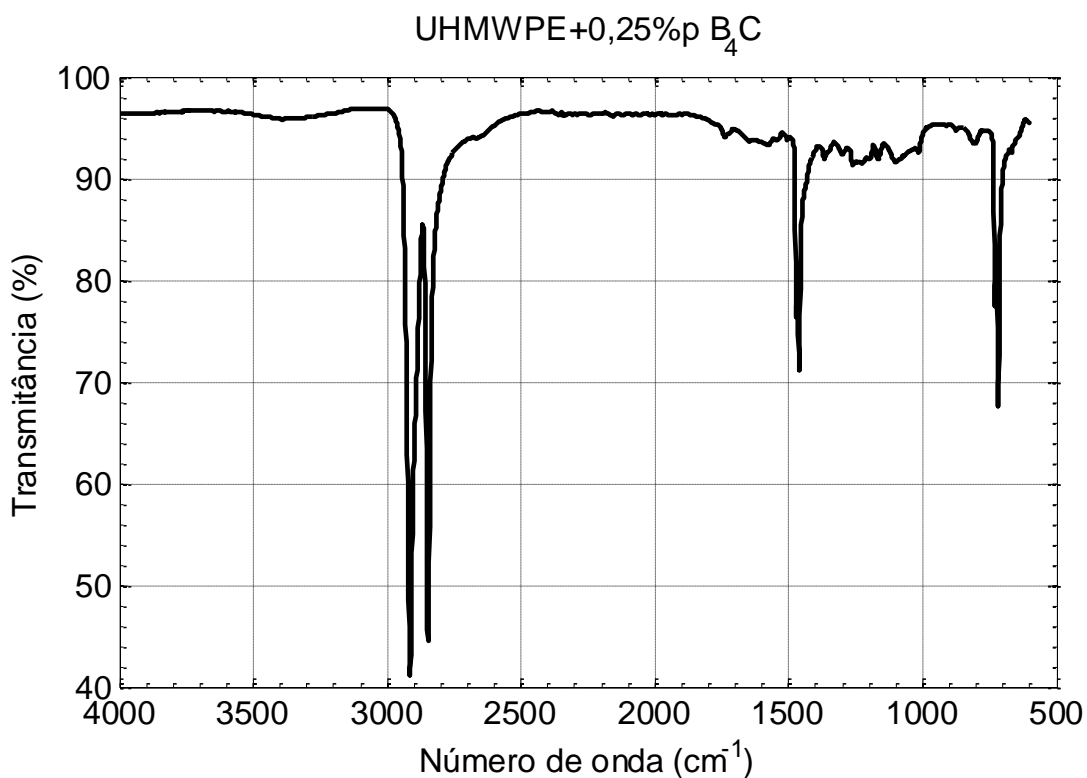
Banda	Intensidade	Grupo associado
2916	41,1	Alongamento assimétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
2845	44,8	Alongamento simétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1472	79,5	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1462	73,2	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1243	86,7	Banda não associada
1161	89,6	Deformação angular e alongamento do grupo cetona – C=O
730	79,0	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
719	69,1	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>



**FIG. 7.3** Espectroscopia FTIR do NC com 0,125%p B<sub>4</sub>C

**TAB. 7.3** Bandas de FTIR identificadas no NC com 0,125%p B<sub>4</sub>C

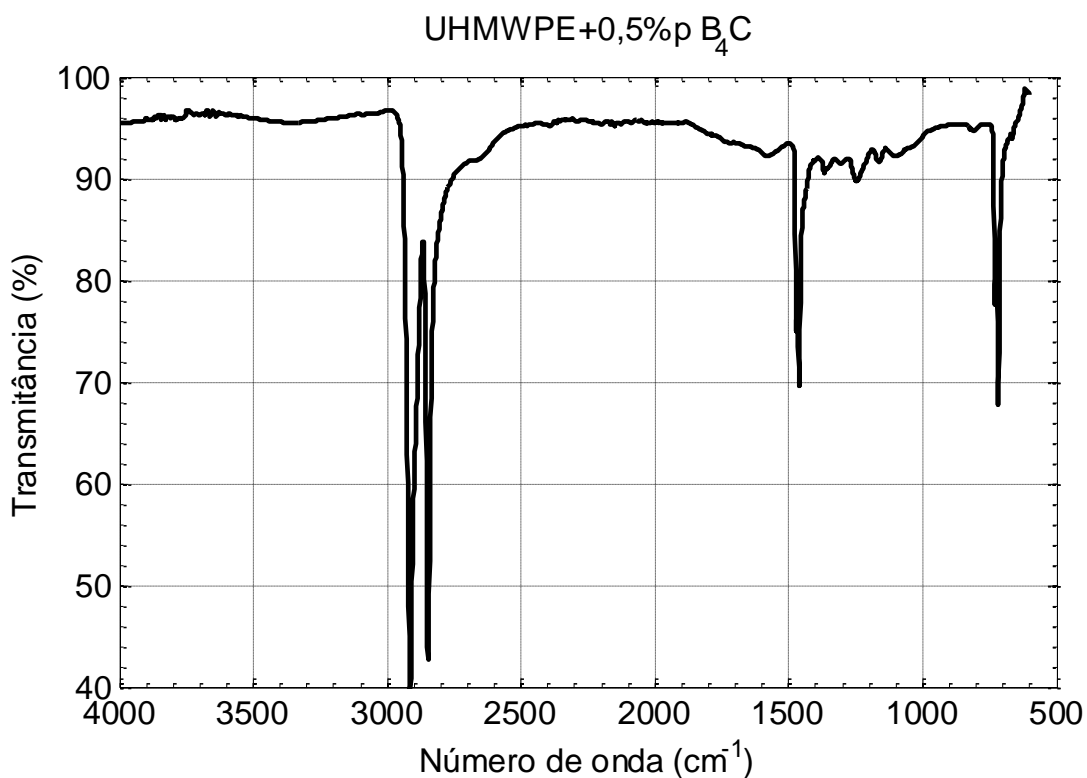
<b>Banda</b>	<b>Intensidade</b>	<b>Grupo associado</b>
2915	43,3	Alongamento assimétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
2848	45,4	Alongamento simétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1473	75,67	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1462	70,9	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
730	75,7	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
719	65,8	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>



**FIG. 7.4** Espectroscopia FTIR do NC com 0,25%p B<sub>4</sub>C

**TAB. 7.4** Bandas de FTIR identificadas no NC com 0,25%p B<sub>4</sub>C

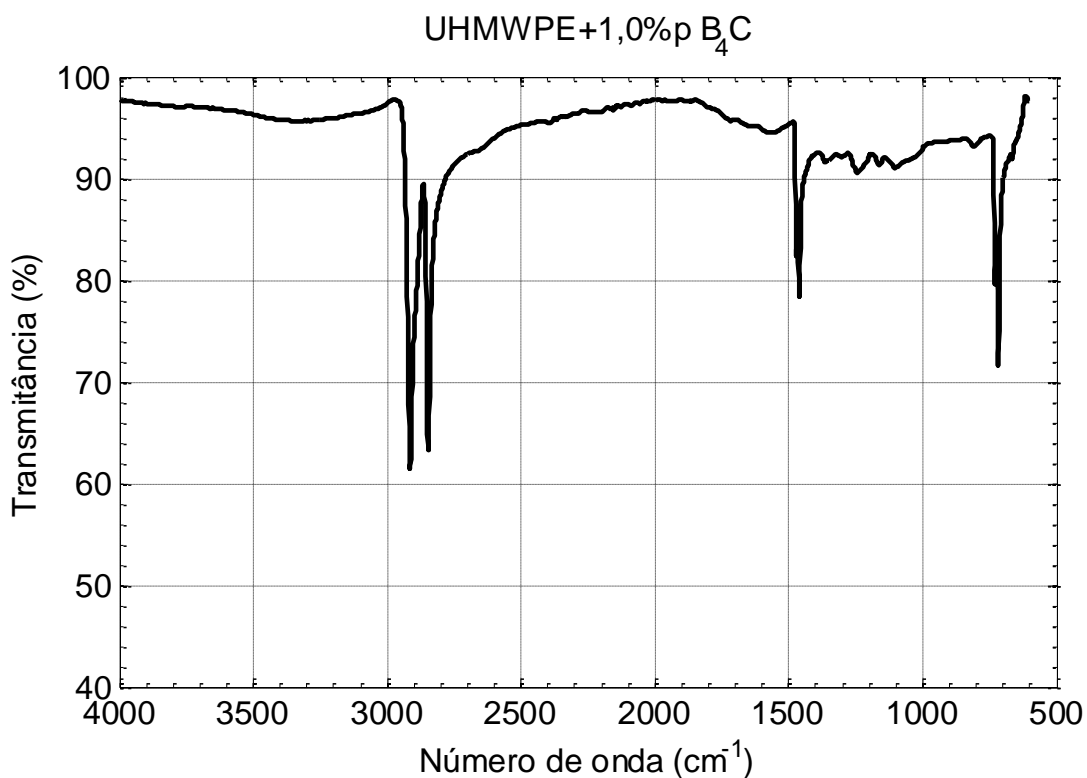
<b>Banda</b>	<b>Intensidade</b>	<b>Grupo associado</b>
2915	41,1	Alongamento assimétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
2848	44,5	Alongamento simétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1472	76,3	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1462	71,1	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1261	91,2	Banda não associada
730	77,5	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
719	67,5	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>



**FIG. 7.5** Espectroscopia FTIR do NC com 0,5%p B<sub>4</sub>C

**TAB. 7.5** Bandas de FTIR identificadas no NC com 0,5%p B<sub>4</sub>C

Banda	Intensidade	Grupo associado
2915	39,3	Alongamento assimétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
2848	42,5	Alongamento simétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1472	75,0	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1462	69,7	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1246	89,8	Banda não associada
730	77,6	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
719	67,7	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>

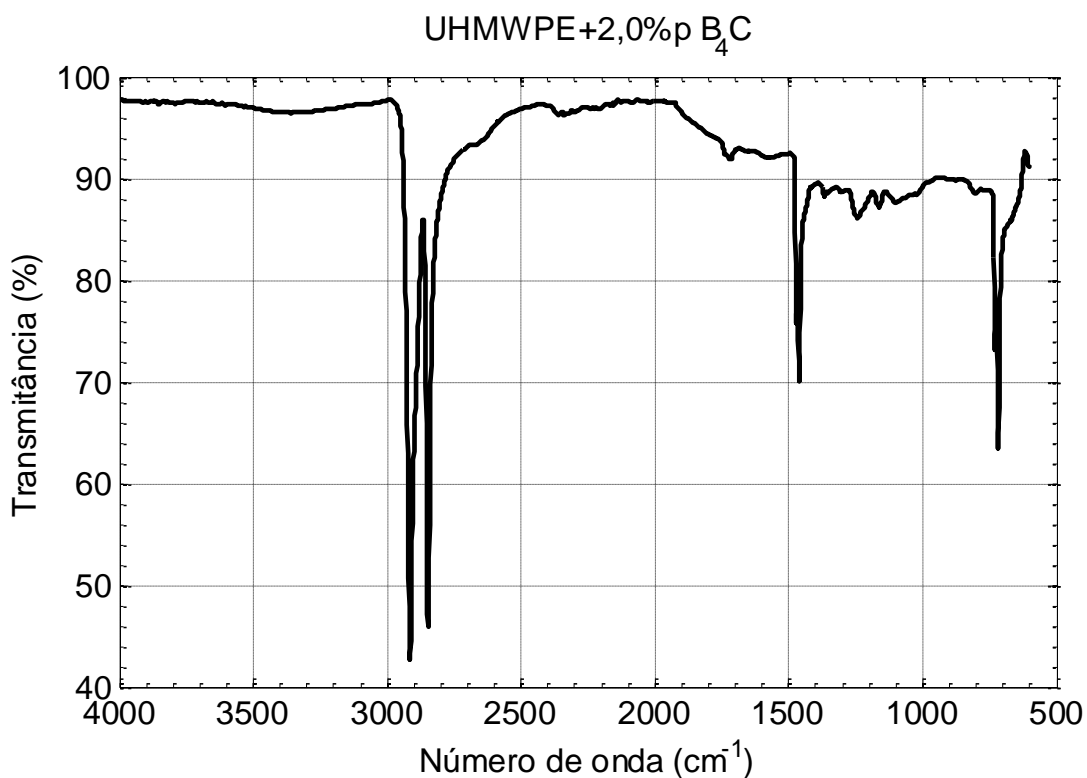


**FIG. 7.6 Espectroscopia FTIR do NC com 1,0%p B<sub>4</sub>C**

**TAB. 7.6 Bandas de FTIR identificadas no NC com 1,0%p B<sub>4</sub>C**

<b>Banda</b>	<b>Intensidade</b>	<b>Grupo associado</b>
2915	61,5	Alongamento assimétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
2847	63,4	Alongamento simétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1472	82,4	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1462	78,4	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1243	90,6	Banda não associada
730	79,6	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
719	71,6	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>



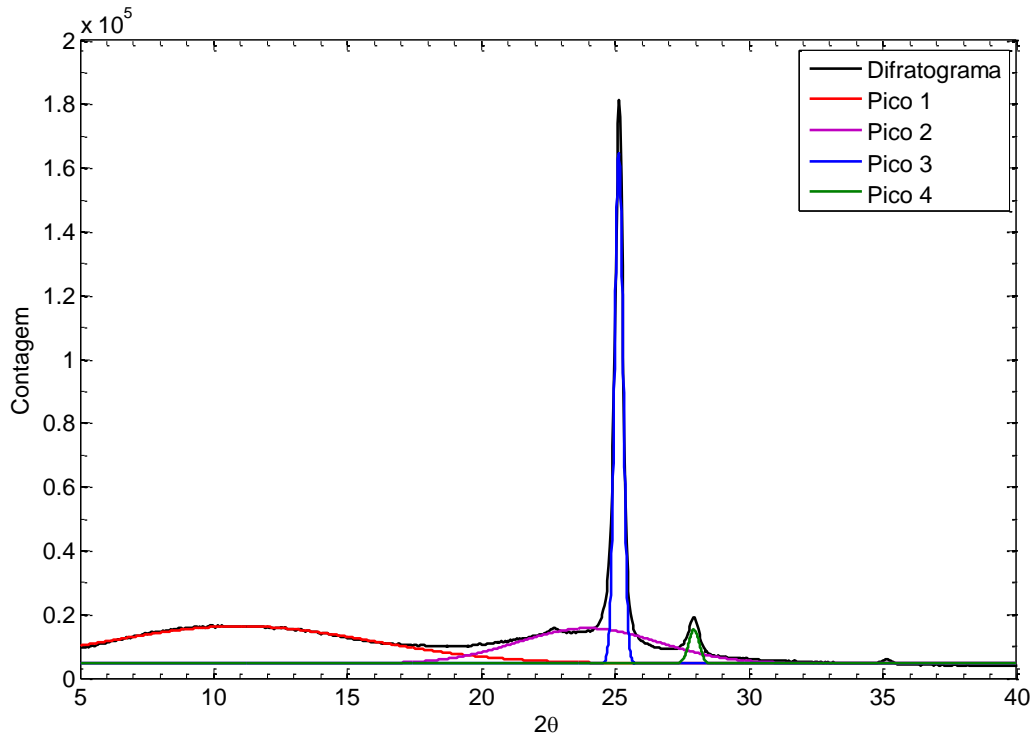


**FIG. 7.7** Espectroscopia FTIR do NC com 2,0%p B<sub>4</sub>C

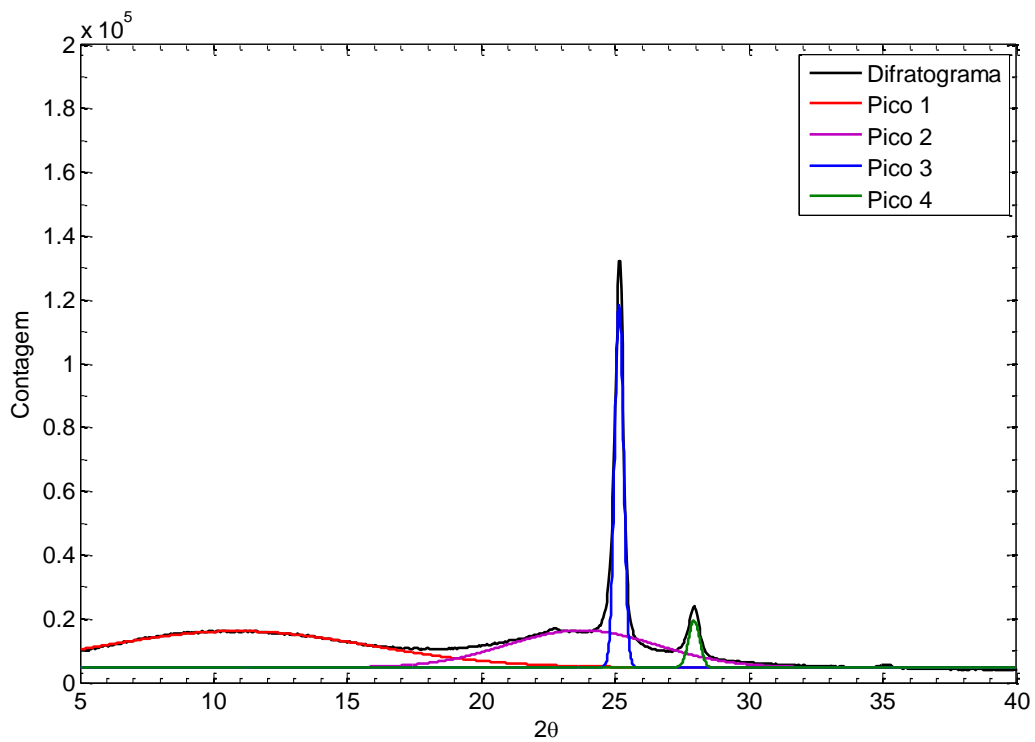
**TAB. 7.7** Bandas de FTIR identificadas no NC com 2,0%p B<sub>4</sub>C

Banda	Intensidade	Grupo associado
2915	42,7	Alongamento assimétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
2848	45,8	Alongamento simétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1472	75,7	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1462	70,0	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1245	86,1	Banda não associada
730	73,2	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
719	63,3	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>

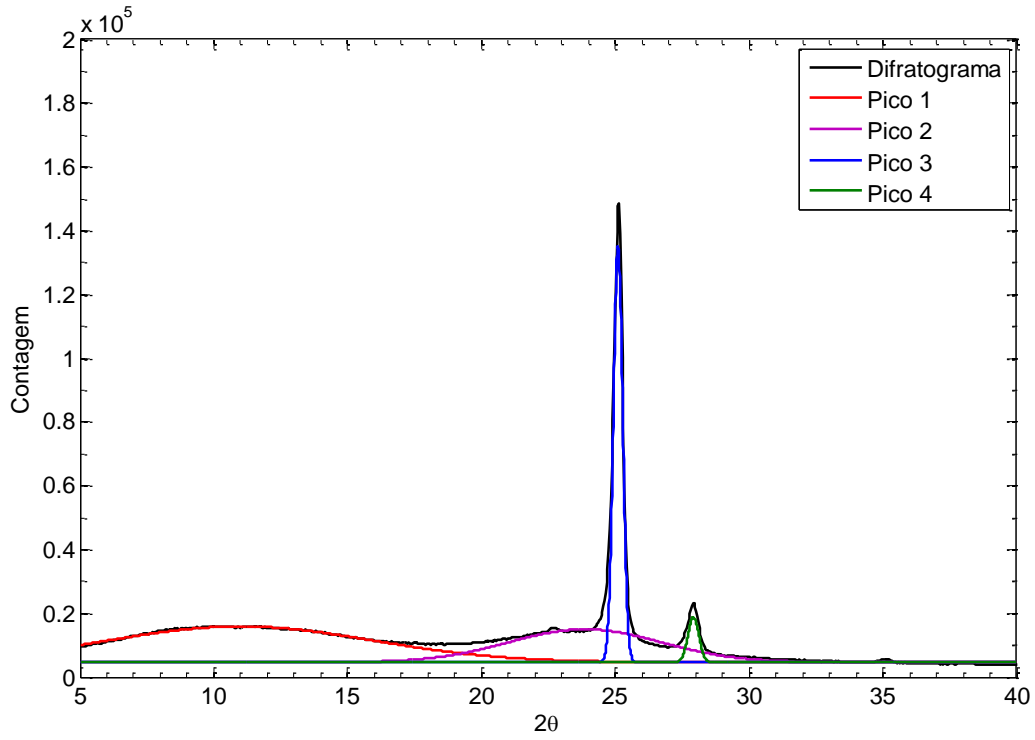
## APÊNDICE 2: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X



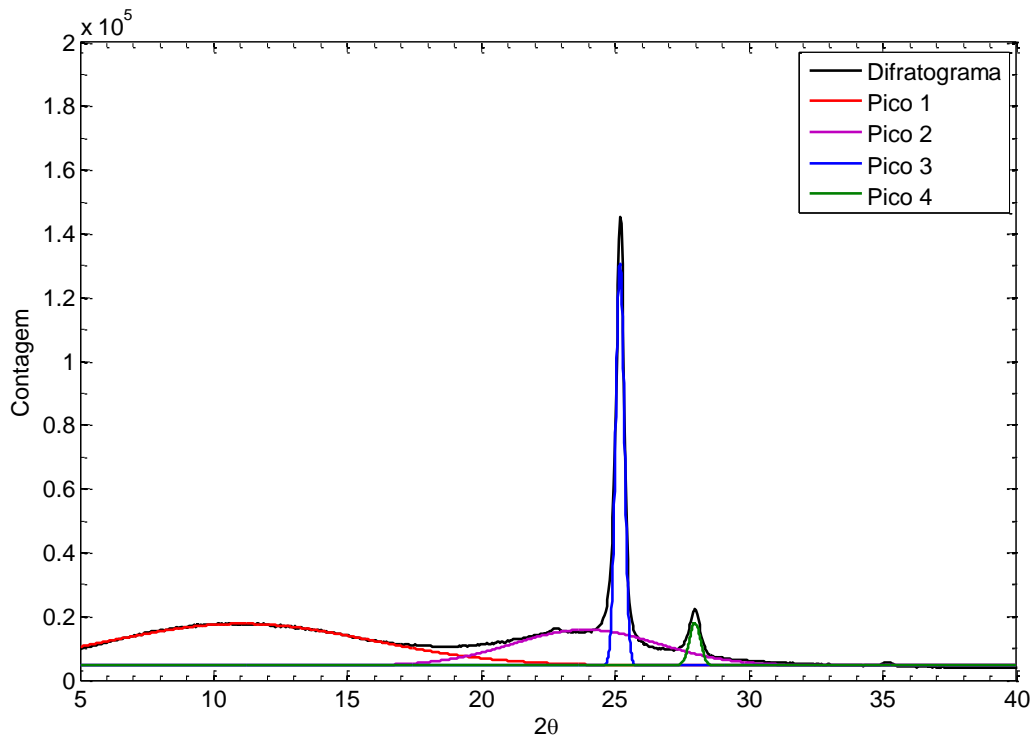
**FIG. 7.8** Difratoograma do UHMWPE processado



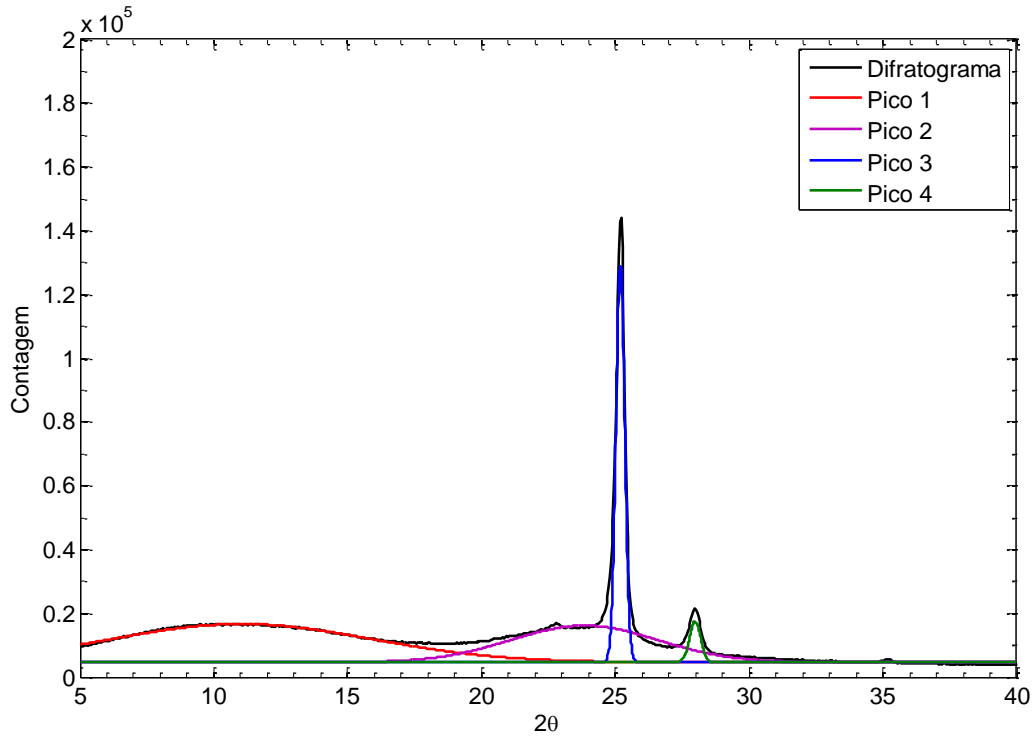
**FIG. 7.9** Difratoograma do NC1 com 0,0625%p  $B_4C$



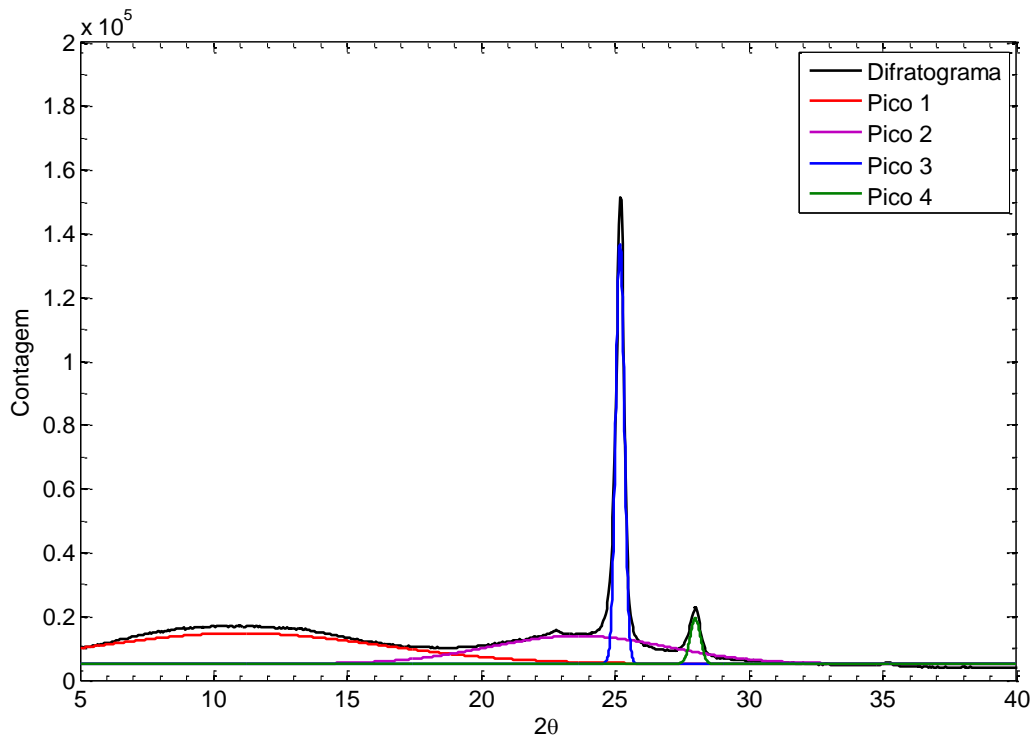
**FIG. 7.10** Difratoograma do NC2 com 0,125%p B<sub>4</sub>C



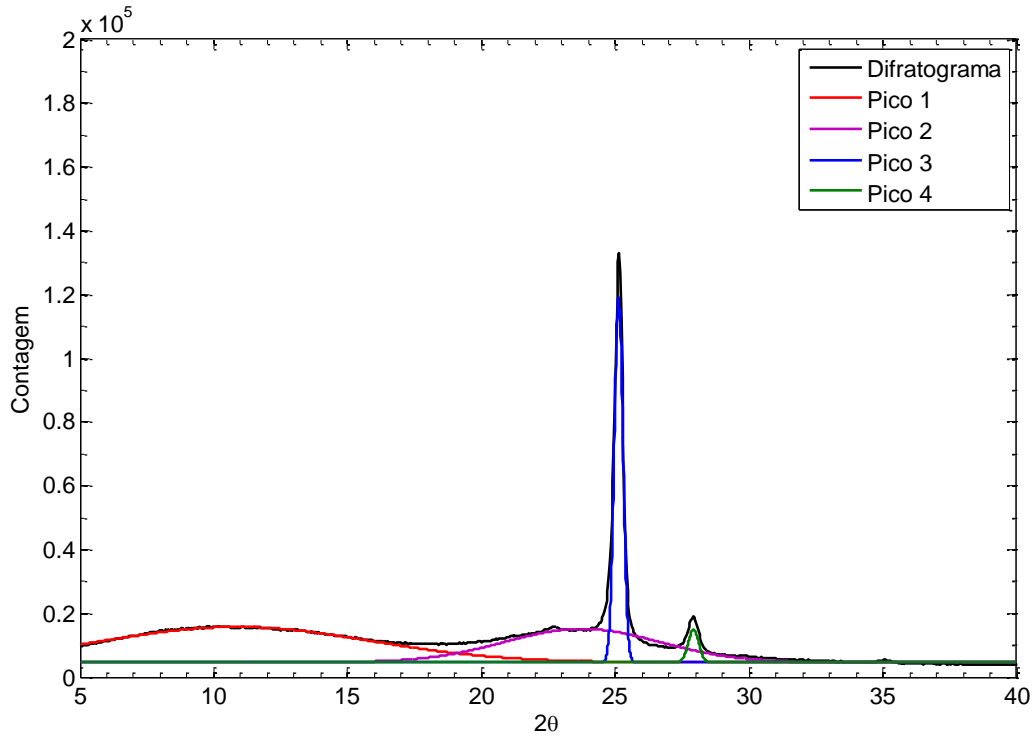
**FIG. 7.11** Difratoograma do NC3 com 0,025%p B<sub>4</sub>C



**FIG. 7.12** Difratoograma do NC4 com 0,5%p B<sub>4</sub>C



**FIG. 7.13** Difratoograma do NC5 com 1,0%p B<sub>4</sub>C



**FIG. 7.14** Difratograma do NC6 com 2,0%p B<sub>4</sub>C

Cálculo de cristalinidade:

**TAB. 7.8** Áreas das curvas e cristalinidade

Grupo	Área porção cristalina	Área total	Cristalinidade (%)
UH	54.524,8	278.416,6	19,6
NC1	63.488,0	277.463,3	22,9
NC2	61.330,0	298.130,9	20,6
NC3	57.513,8	284.259,7	20,2
NC4	59.205,3	258.124,3	22,9
NC5	51.288,5	267.635,6	19,2
NC6	68.003,6	285.548,0	23,8

### APÊNDICE 3: DENSIDADE

Meio: álcool isopropílico, densidade 0,7855 g/cm<sup>3</sup>

**TAB. 7.9 Dados medidos para as amostras UHMWPE**

<b>M<sub>seca</sub>(g)</b>	<b>M<sub>imersa</sub>(g)</b>	<b>Densidade (g)</b>
9,079	1,422	0,9314
9,198	1,409	0,9276
8,335	1,321	0,9334
9,068	1,427	0,9322
		0,9312 ± 0,0025

**TAB. 7.10 Dados medidos para os NC com 0,0625 %p B<sub>4</sub>C**

<b>M<sub>seca</sub>(g)</b>	<b>M<sub>imersa</sub>(g)</b>	<b>Densidade (g)</b>
9,000	1,413	0,9318
8,394	1,268	0,9253
8,987	1,405	0,9311
9,000	1,410	0,9314
		0,9299 ± 0,0031

**TAB. 7.11 Dados medidos para os NC com 0,125 %p B<sub>4</sub>C**

<b>M<sub>seca</sub>(g)</b>	<b>M<sub>imersa</sub>(g)</b>	<b>Densidade (g)</b>
9,038	1,433	0,9335
8,285	1,311	0,9332
9,045	1,431	0,9331
8,951	1,400	0,931
		0,9327 ± 0,0011

**TAB. 7.12 Dados medidos para os NC com 0,25 %p B<sub>4</sub>C**

<b>M<sub>seca</sub>(g)</b>	<b>M<sub>imersa</sub>(g)</b>	<b>Densidade (g)</b>
9,044	1,424	0,9323
7,981	1,252	0,9317
9,051	1,419	0,9315
9,117	1,429	0,9315
		0,9317 ± 0,0004

**TAB. 7.13 Dados medidos para os NC com 0,5 %p B<sub>4</sub>C**

<b>M<sub>seca</sub>(g)</b>	<b>M<sub>imersa</sub>(g)</b>	<b>Densidade (g)</b>
8,980	1,419	0,9329
9,033	1,428	0,9330
9,164	1,443	0,9323
7,908	1,249	0,9328
0,9328 ± 0,0003		

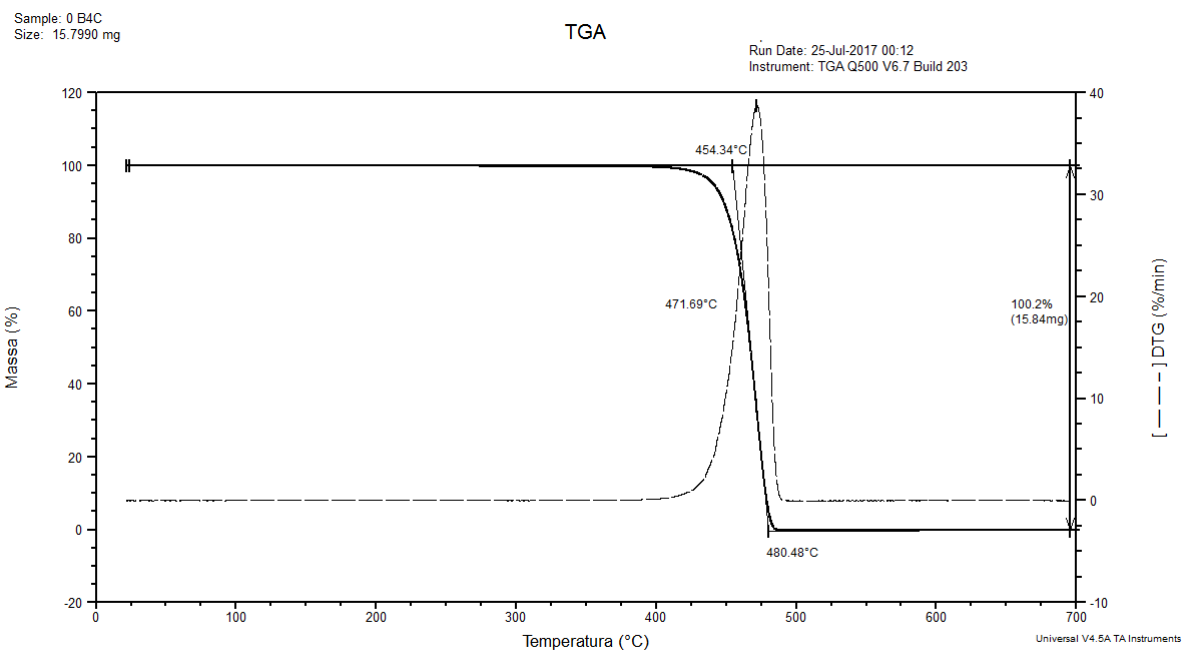
**TAB. 7.14 Dados medidos para os NC com 1,0 %p B<sub>4</sub>C**

<b>M<sub>seca</sub>(g)</b>	<b>M<sub>imersa</sub>(g)</b>	<b>Densidade (g)</b>
9,184	1,482	0,9366
9,194	1,485	0,9368
9,148	1,477	0,9367
9,138	1,481	0,9374
0,9369 ± 0,0004		

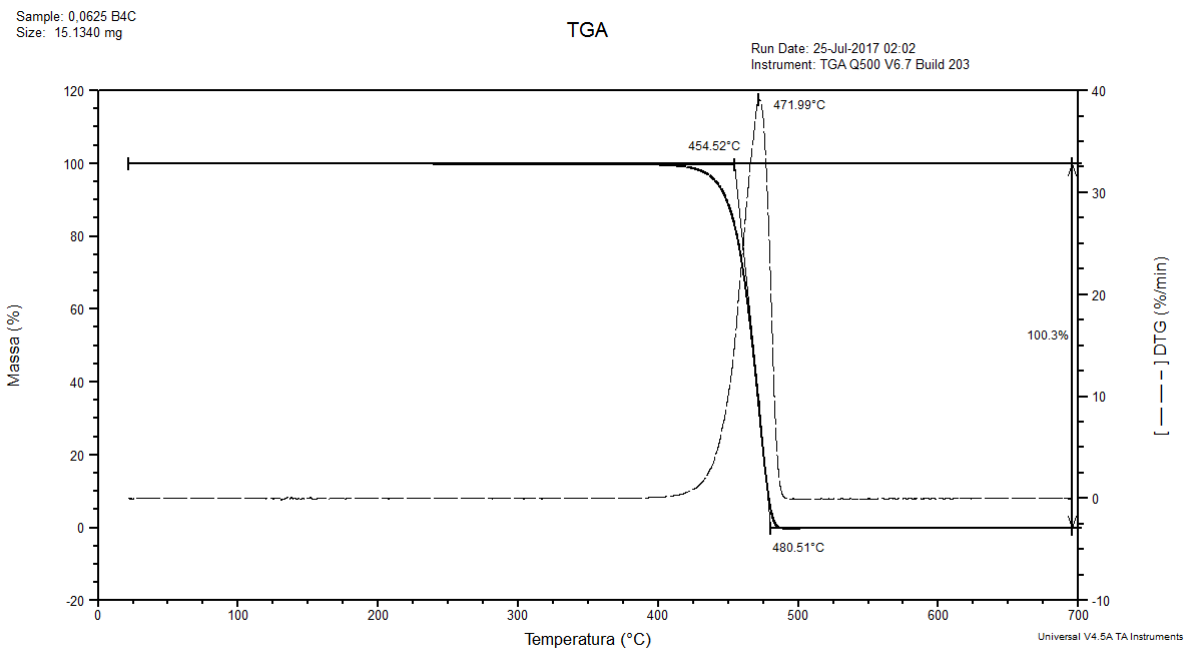
**TAB. 7.15 Dados obtidos para o NC com 2,0 %p B<sub>4</sub>C**

<b>M<sub>seca</sub>(g)</b>	<b>M<sub>imersa</sub>(g)</b>	<b>Densidade (g)</b>
9,347	1,572	0,9443
9,466	1,590	0,9441
9,360	1,562	0,9428
9,414	1,565	0,9421
0,9433 ± 0,0010		

## APÊNDICE 4: TERMOGRAVIMETRIA



**FIG. 7.15 TGA/DTG do UHMWPE**



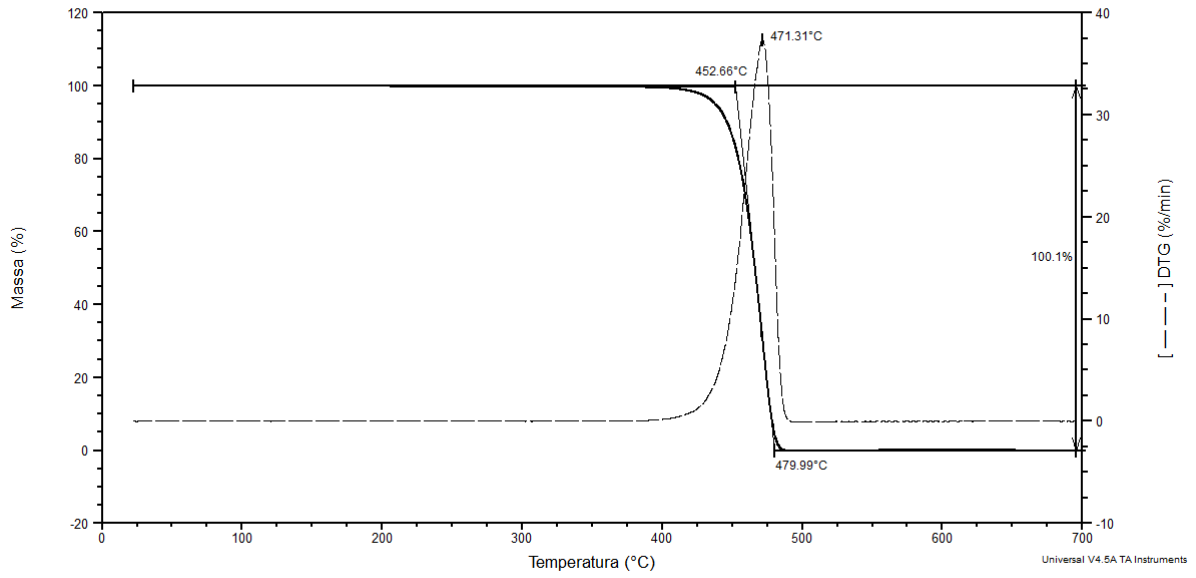
**FIG. 7.16 TGA/DTG do NC com 0,0625%p B<sub>4</sub>C**



Sample: 0,125 B4C  
Size: 13.9230 mg

TGA

Run Date: 25-Jul-2017 03:52  
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203

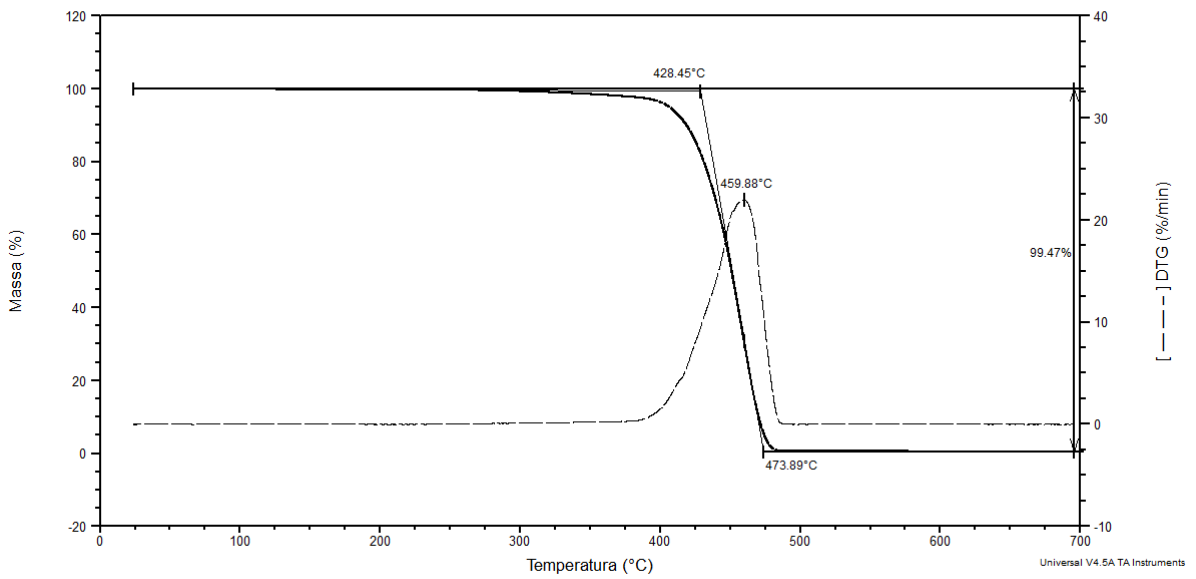


**FIG. 7.17 TGA/DTG do NC com 0,125%p B<sub>4</sub>C**

Sample: 0,25 B4C  
Size: 12.7060 mg

TGA

Run Date: 25-Jul-2017 10:47  
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203

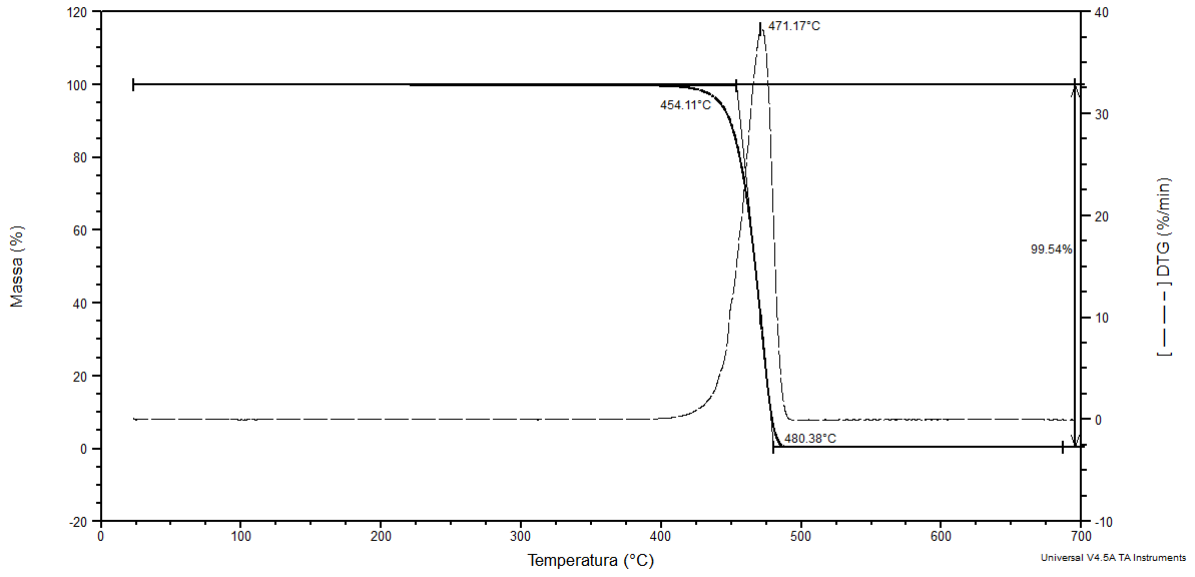


**FIG. 7.18 TGA/DTG do NC com 0,25%p B<sub>4</sub>C**

Sample: 0,5 B4C  
Size: 17.3350 mg

TGA

Run Date: 25-Jul-2017 05:43  
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203

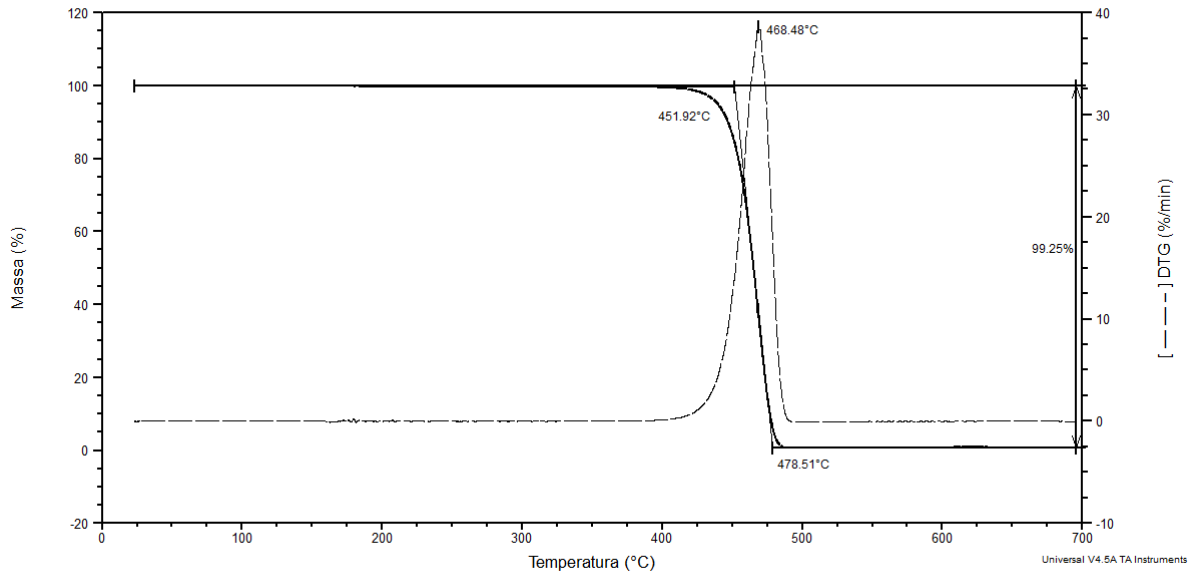


**FIG. 7.19 TGA/DTG do NC com 0,5%p B<sub>4</sub>C**

Sample: 1 B4C  
Size: 10.5550 mg

TGA

Run Date: 25-Jul-2017 07:33  
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203

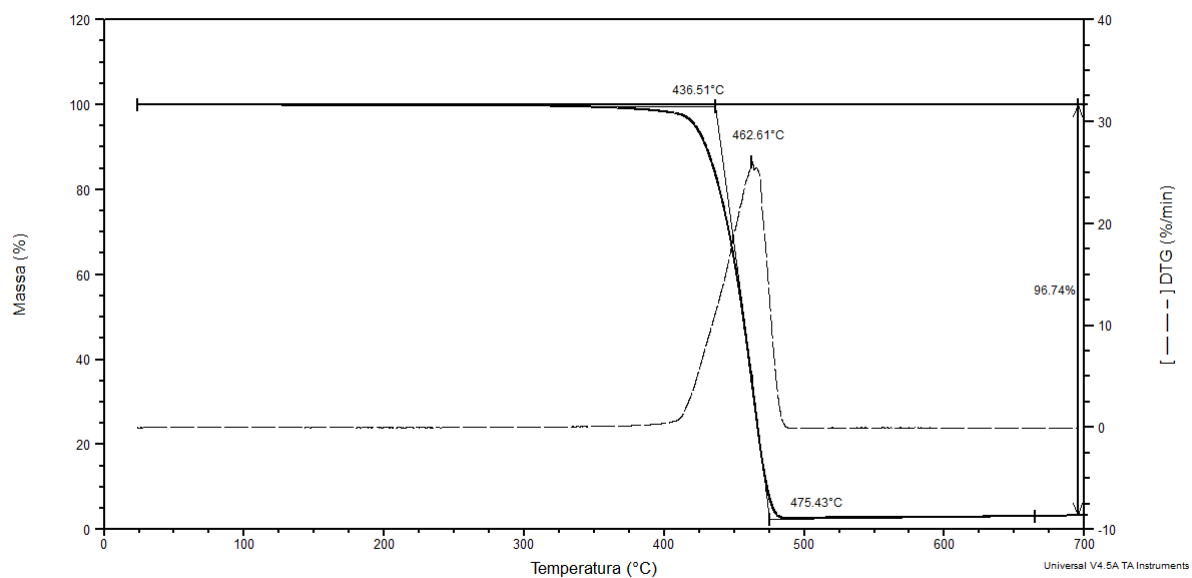


**FIG. 7.20 TGA/DTG do NC com 1,0%p B<sub>4</sub>C**

Sample: 2 B4C  
Size: 10.8240 mg

TGA

Run Date: 25-Jul-2017 09:23  
Instrument: TGA Q500 V6.7 Build 203



**FIG. 7.21 TGA/DTG do NC com 2,0%p B<sub>4</sub>C**

## APÊNDICE 5: CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL

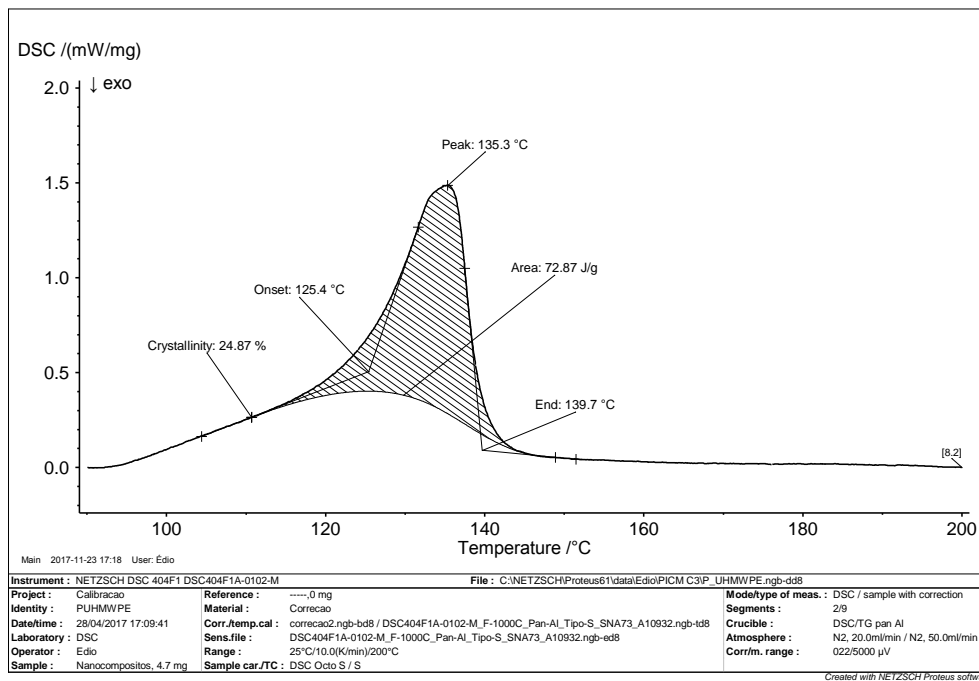


FIG. 7.22 DSC do UHMWPE

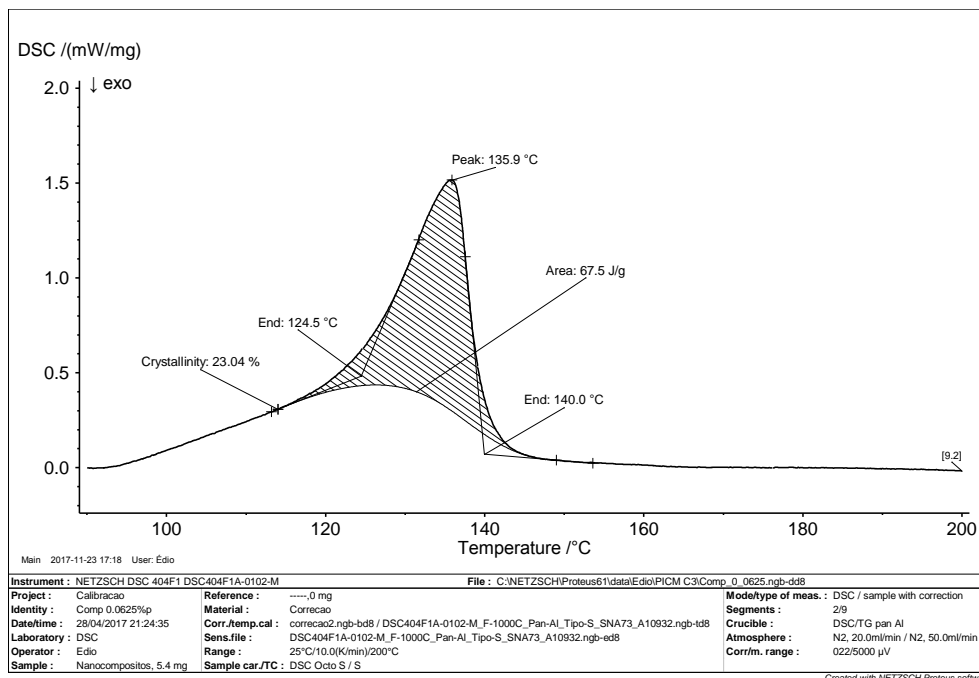


FIG. 7.23 DSC do NC1 com 0,0625%p B<sub>4</sub>C

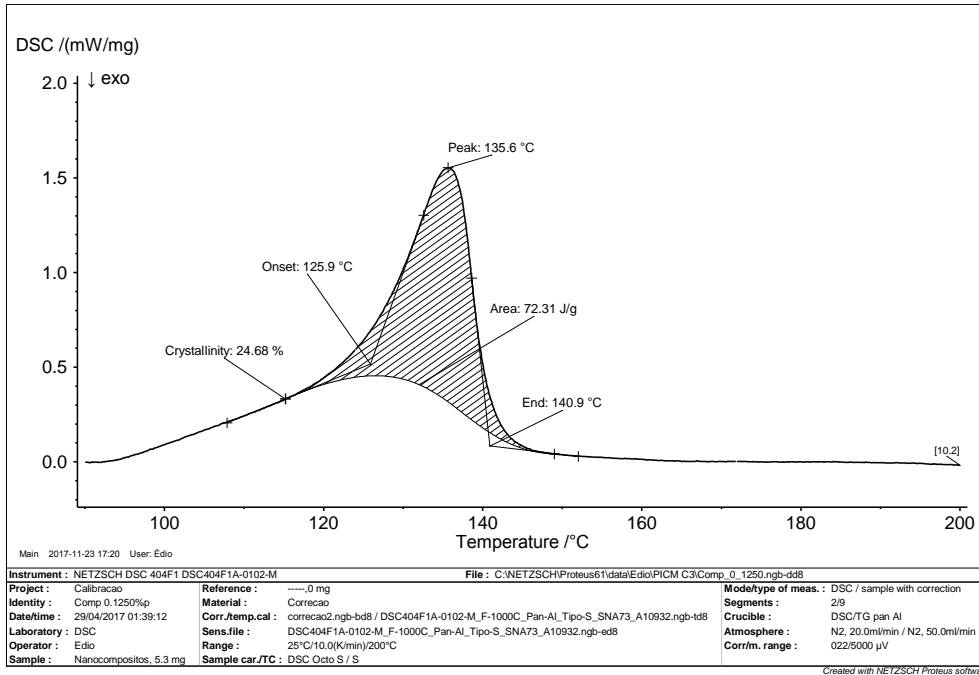


FIG. 7.24 DSC do NC2 com 0,125%p B<sub>4</sub>C

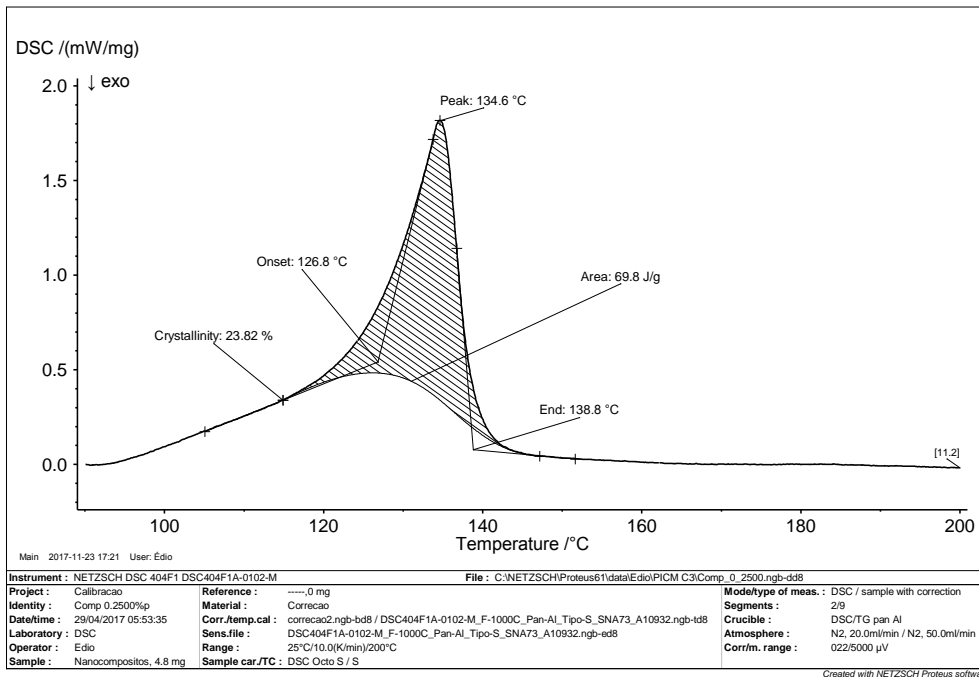
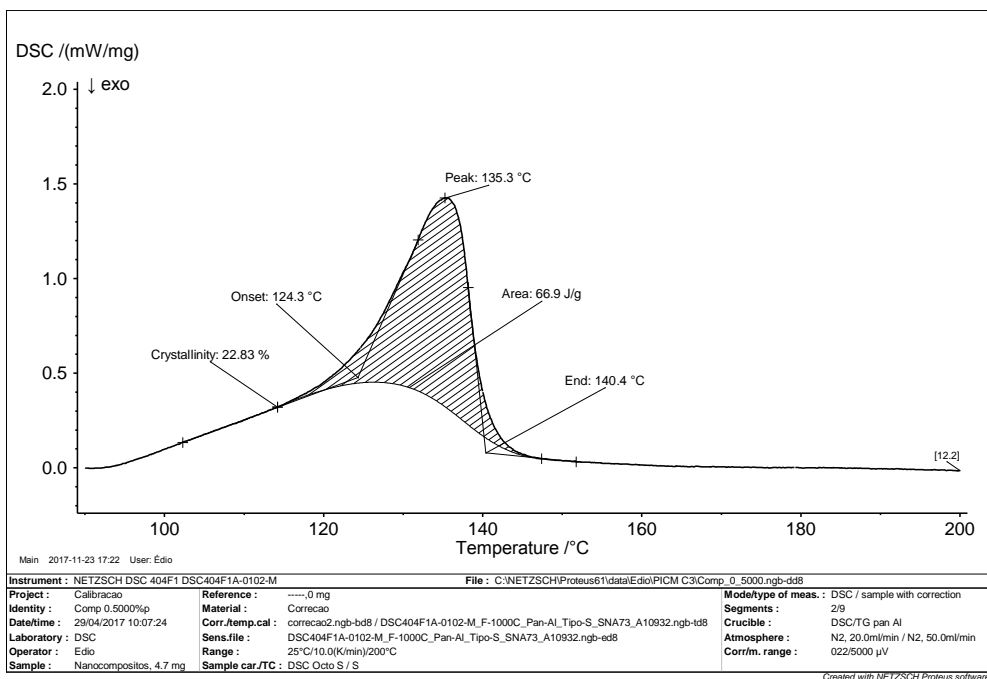
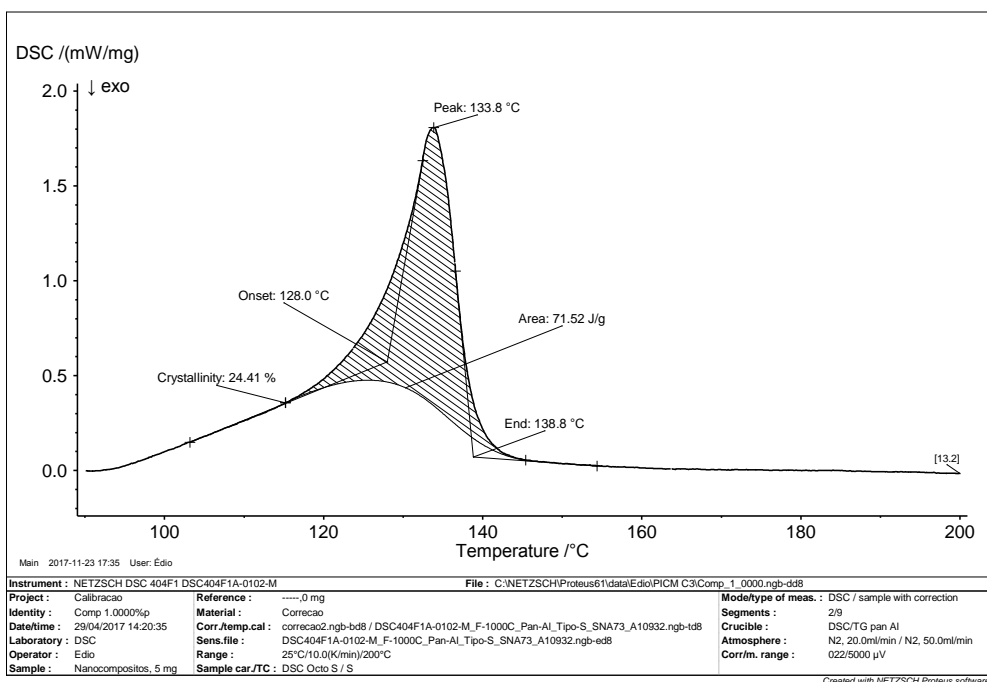


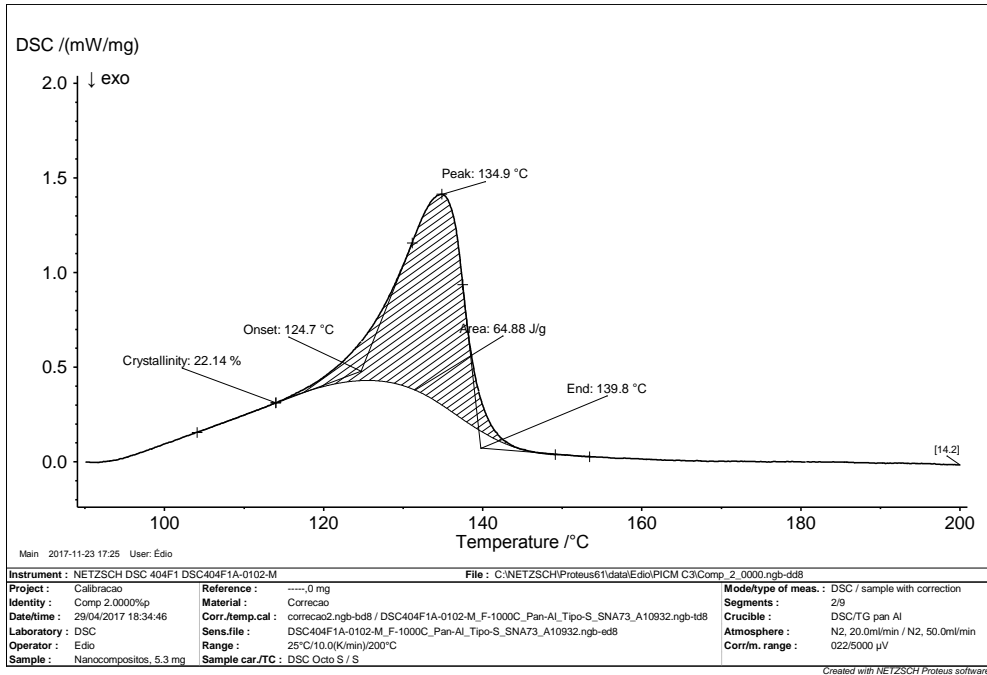
FIG. 7.25 DSC do NC3 com 0,25%p B<sub>4</sub>C



**FIG. 7.26 DSC do NC4 com 0,5%p B<sub>4</sub>C**

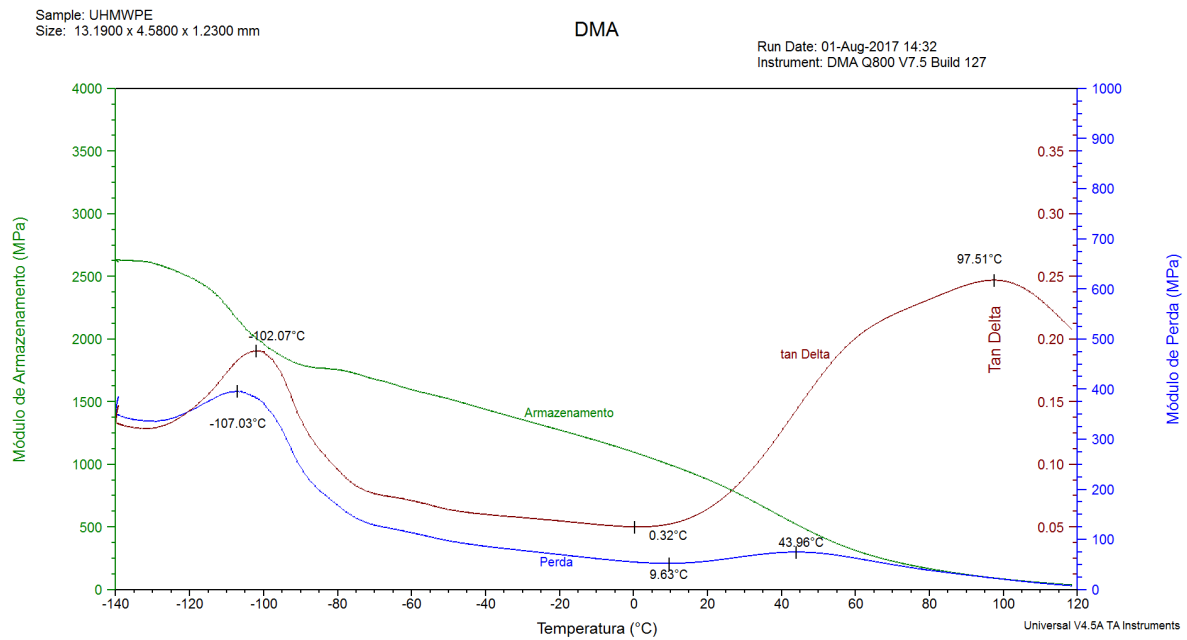


**FIG. 7.27 DSC do NC com 1,0%p B<sub>4</sub>C**

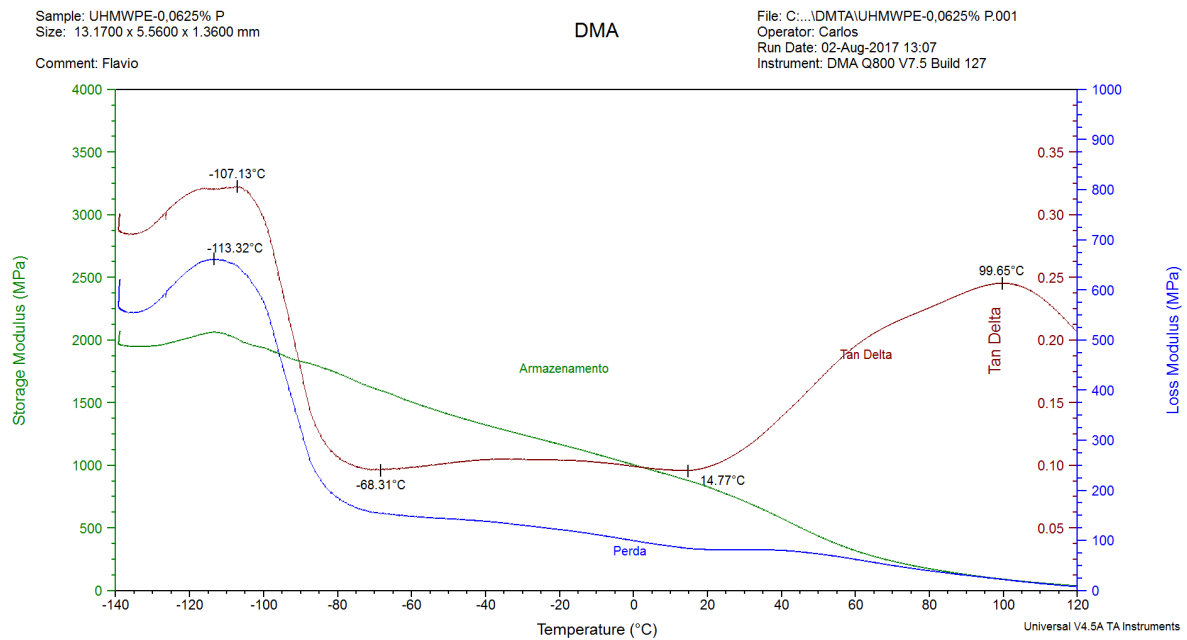


**FIG. 7.28 DSC do NC com 2,0%p B<sub>4</sub>C**

## APÊNDICE 6: ANÁLISE TERMO DINÂMICO-MECÂNICA

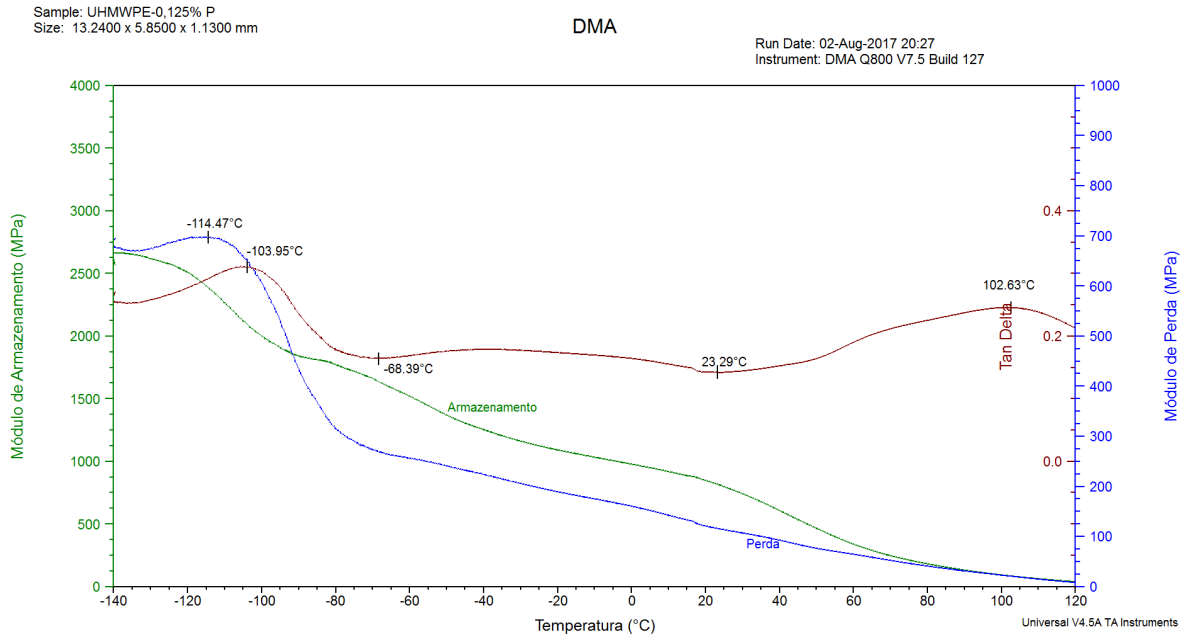


**FIG. 7.29 DMA do UHMWPE**

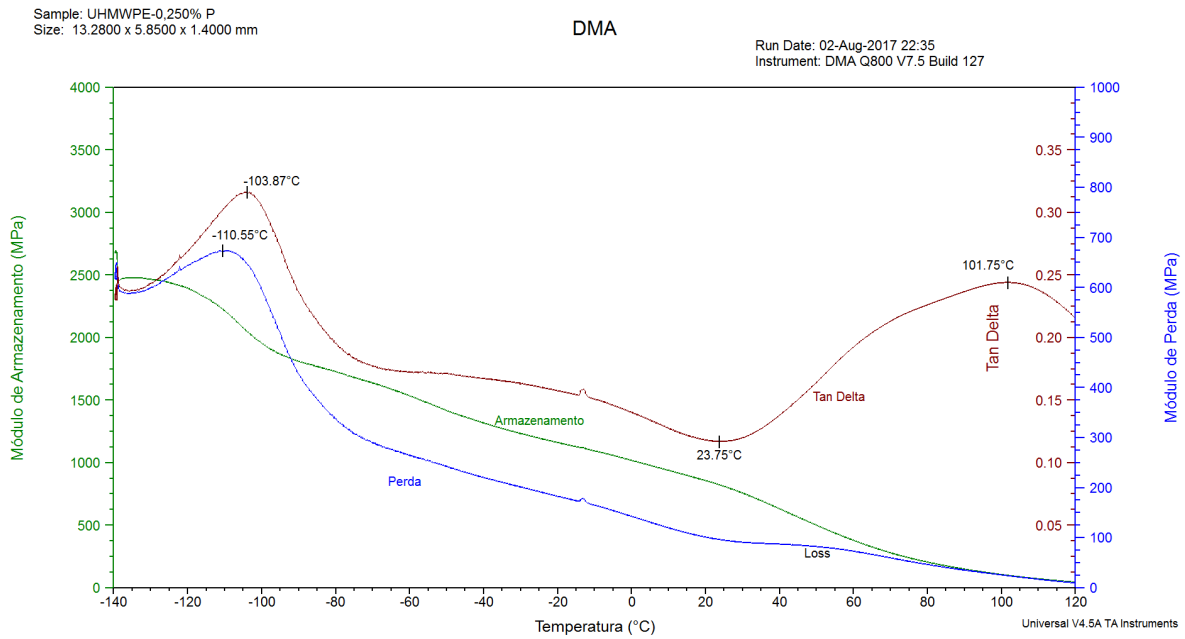


**FIG. 7.30 DMA do NC com 0,0625%p B<sub>4</sub>C**

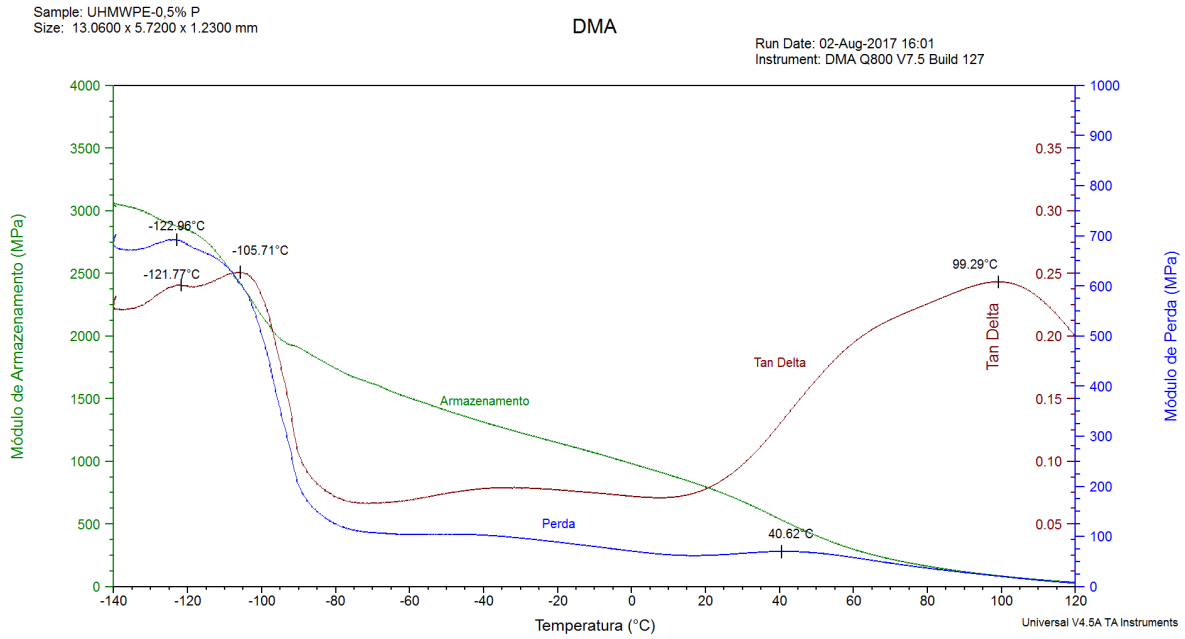




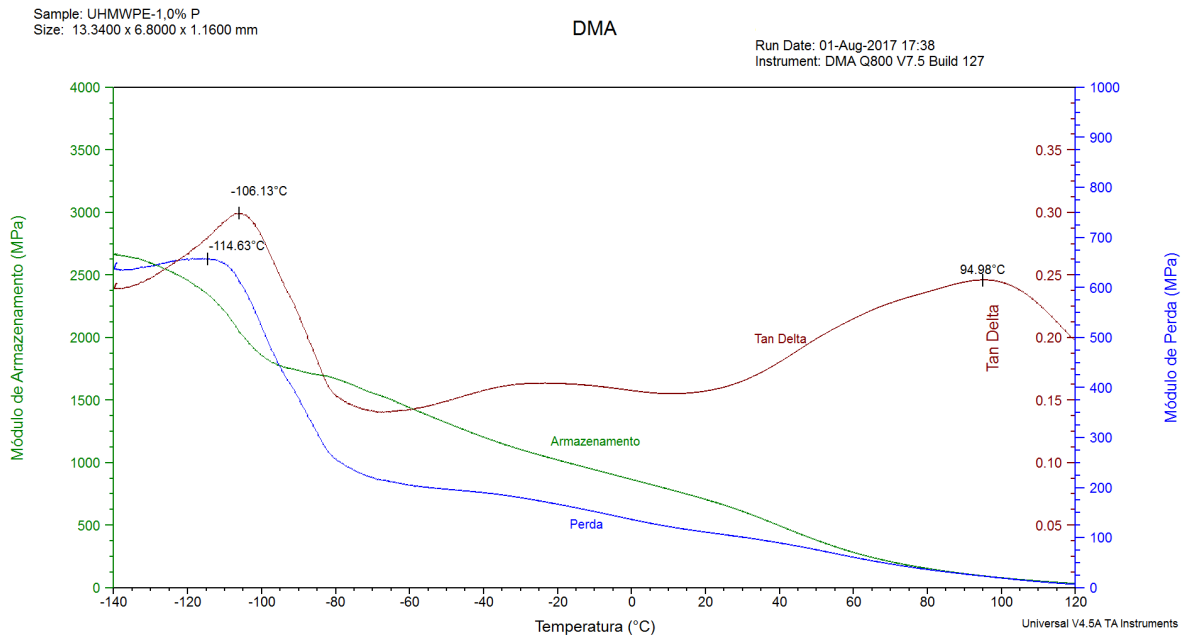
**FIG. 7.31 DMA do NC com 0,125%p B<sub>4</sub>C**



**FIG. 7.32 DMA do NC com 0,25%p B<sub>4</sub>C**



**FIG. 7.33 DMA do NC com 0,5%p B<sub>4</sub>C**

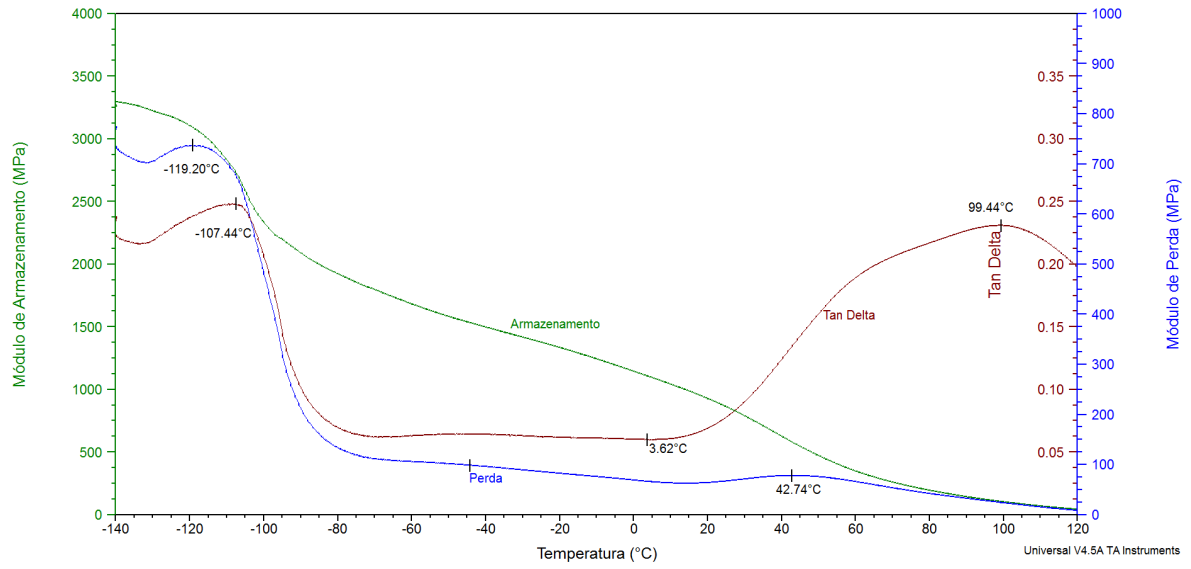


**FIG. 7.34 DMA do NC com 1,0%p B<sub>4</sub>C**

Sample: UHMWPE-2,0% P  
Size: 12.7300 x 5.3900 x 1.1500 mm

DMA

Run Date: 02-Aug-2017 10:34  
Instrument: DMA Q800 V7.5 Build 127



**FIG. 7.35 DMA do NC com 2,0%p B<sub>4</sub>C**

## APÊNDICE 7: ENSAIO DE TRAÇÃO

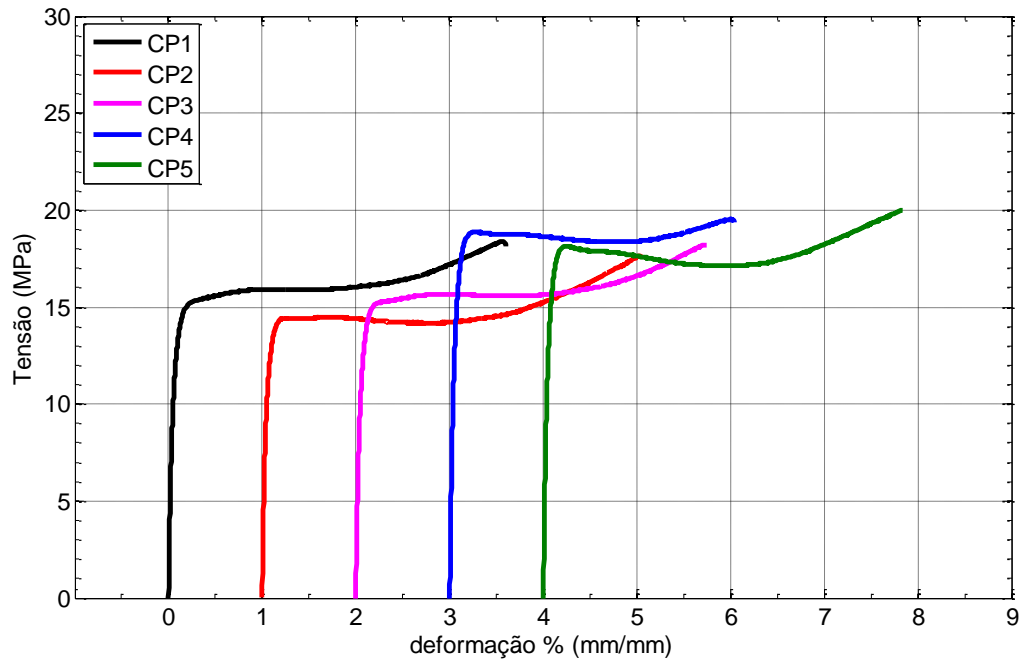


FIG. 7.36 Ensaio de tração do UHMWPE

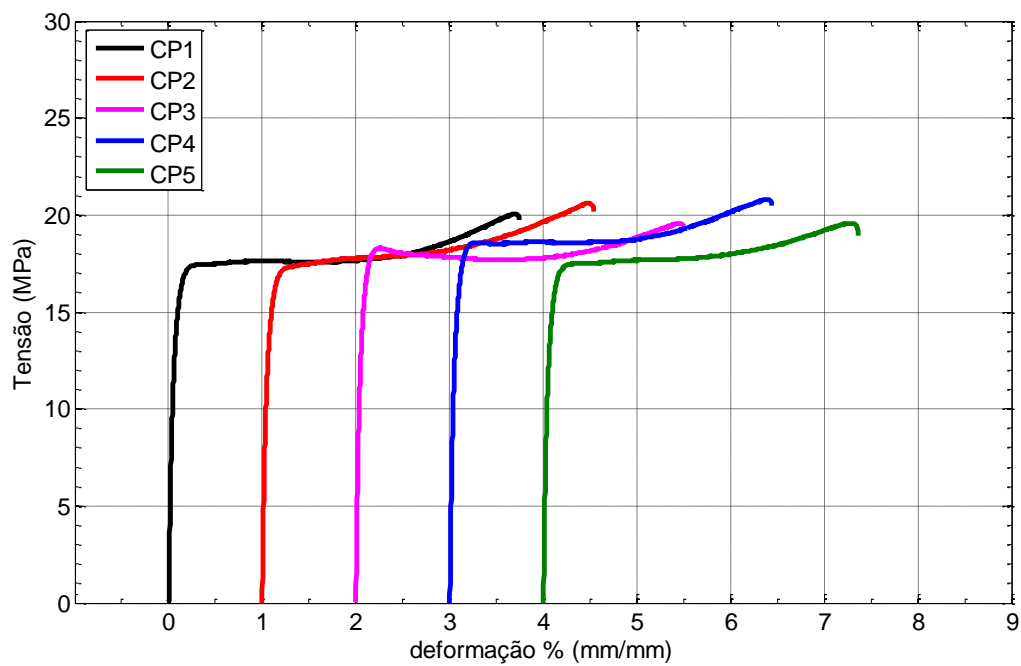
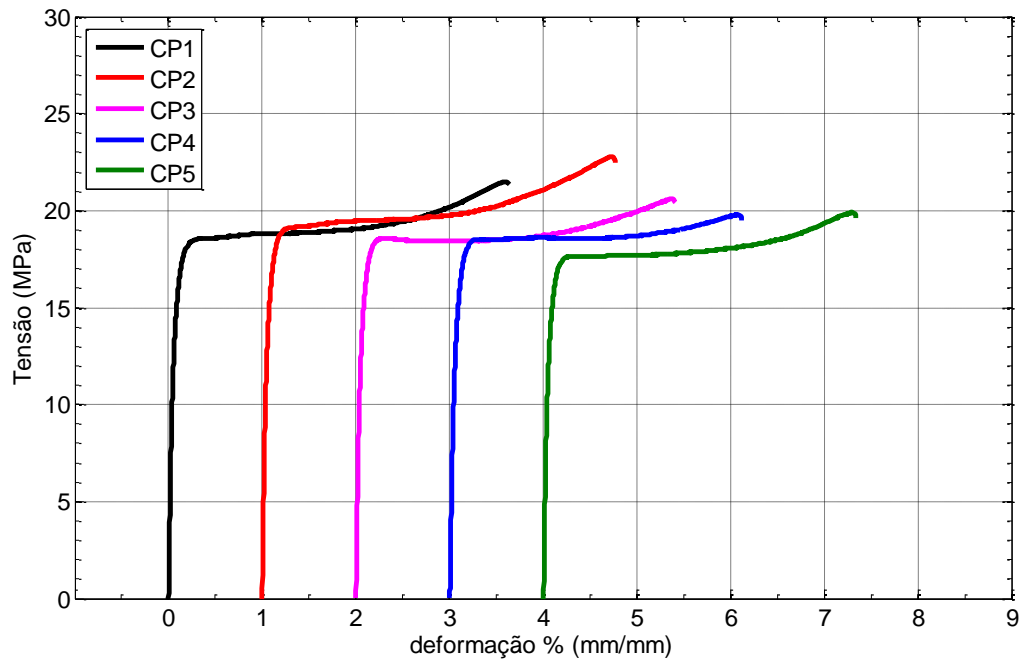
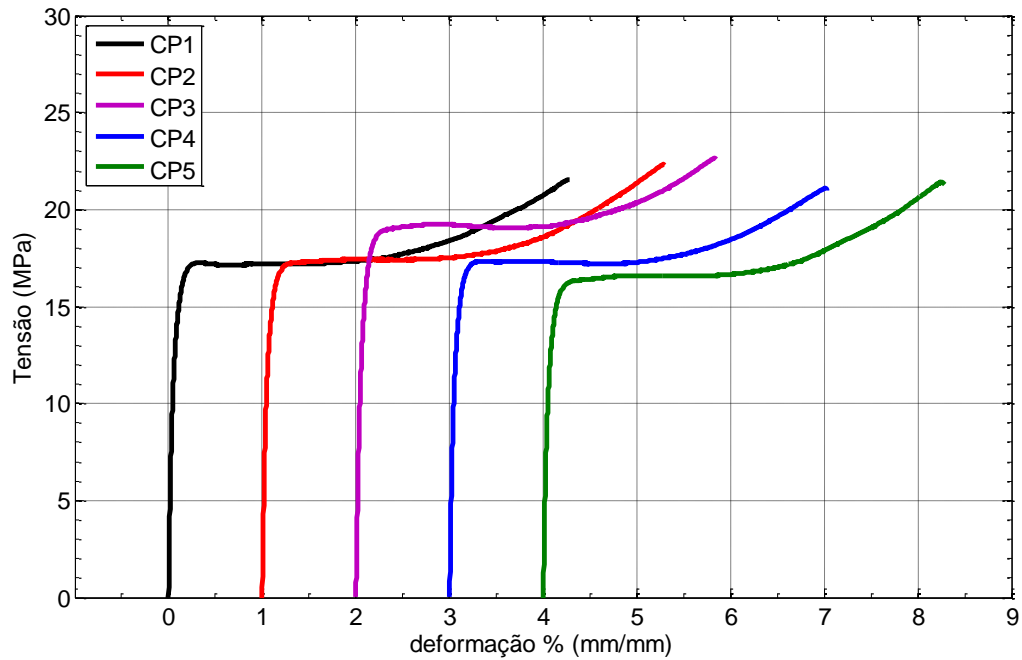


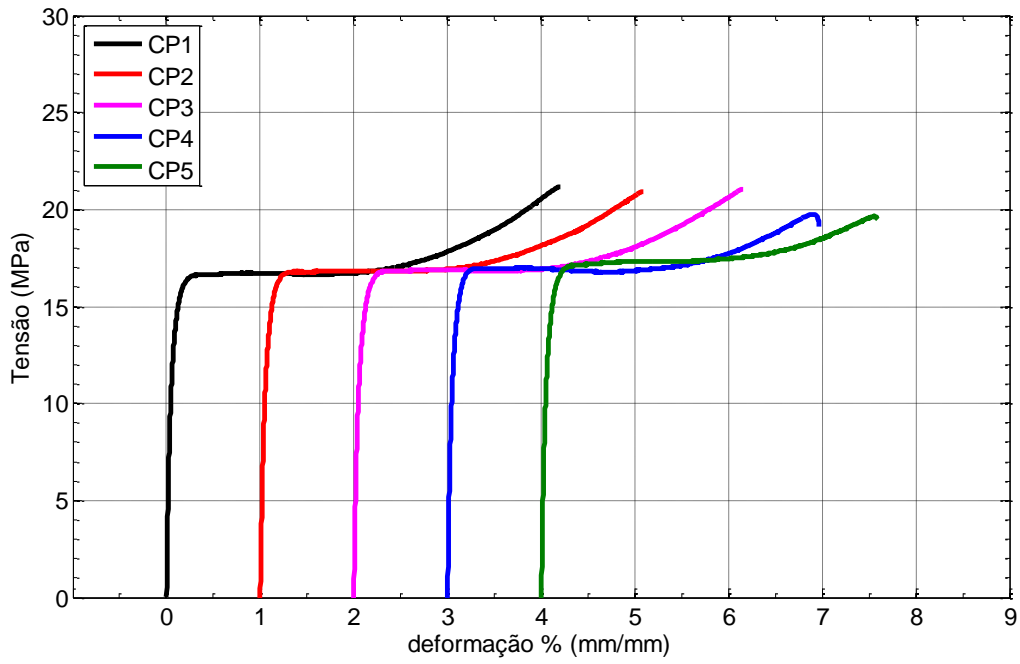
FIG. 7.37 Ensaio de tração do NC com 0,0625%p B<sub>4</sub>C



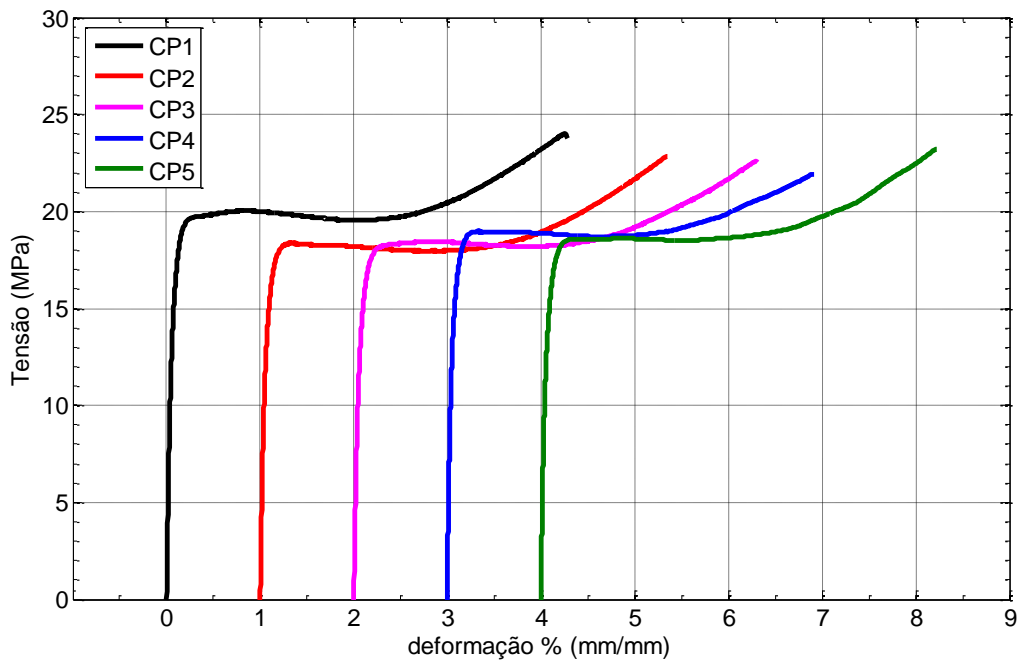
**FIG. 7.38** Ensaio de tração do NC com 0,125%p B<sub>4</sub>C



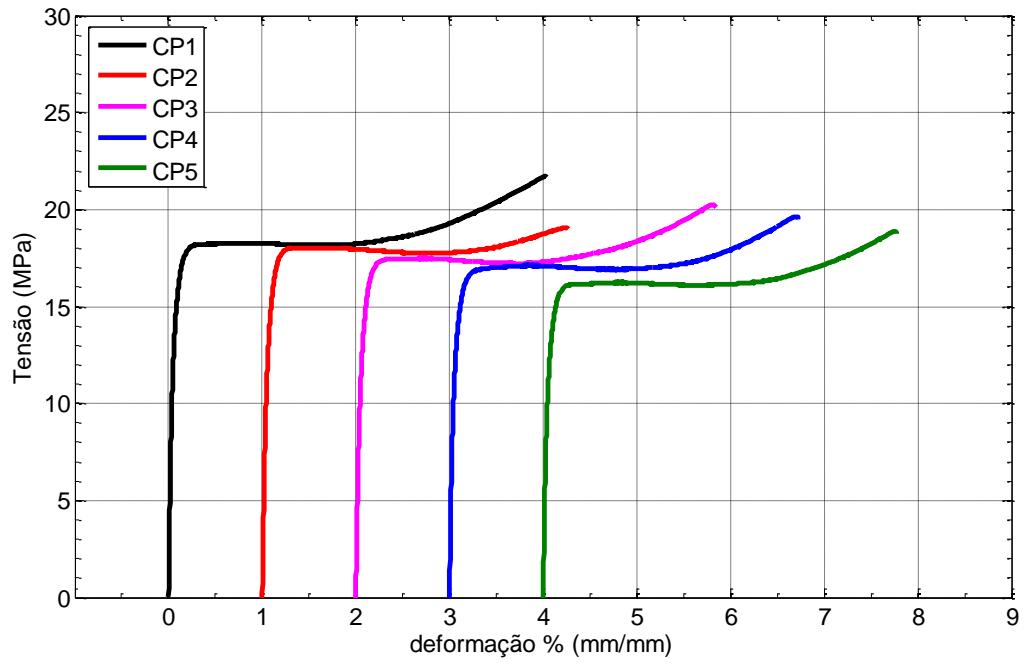
**FIG. 7.39** Ensaio de tração do NC com 0,25%p B<sub>4</sub>C



**FIG. 7.40** Ensaio de tração do NC com 0,5%p B<sub>4</sub>C



**FIG. 7.41** Ensaio de tração do NC com 1,0%p B<sub>4</sub>C



**FIG. 7.42** Ensaio de tração do NC com 2,0%p B<sub>4</sub>C

**TAB. 7.16 Dados obtidos no ensaio de tração**

<b>Grupo</b>	<b>CP</b>	<b><math>\sigma_{\text{máx}}</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_{\text{máx}}</math> (%)</b>	<b>Área (J/cm<sup>3</sup>)</b>
UH-0	1	18,40	357,03	57,91
	2	17,64	403,65	59,96
	3	18,22	373,05	59,23
	4	19,53	301,69	56,11
	5	19,99	383,07	67,88
NC-1	1	20,06	370,18	66,74
	2	20,63	348,83	64,35
	3	19,57	345,70	62,91
	4	20,83	340,75	64,63
	5	19,58	328,26	60,00
NC-2	1	21,72	360,81	69,39
	2	22,79	373,83	75,00
	3	20,62	338,28	63,61
	4	19,79	307,68	57,65
	5	19,90	330,99	59,82
NC-3	1	21,57	427,47	76,62
	2	22,33	428,39	78,03
	3	22,66	384,77	75,04
	4	21,10	401,95	71,78
	5	21,41	426,17	74,26
NC-4	1	21,18	419,53	72,87
	2	20,94	408,98	71,36
	3	21,07	414,71	72,57
	4	19,76	390,23	68,31
	5	19,65	355,99	62,72
NC-5	1	24,01	425,39	86,63
	2	22,83	434,90	81,61
	3	22,58	430,60	81,37
	4	24,38	422,19	74,79
	5	23,01	389,69	80,99
NC-6	1	21,71	402,86	75,51
	2	19,06	324,09	58,13
	3	20,25	382,29	67,75
	4	19,65	370,31	63,91
	5	18,88	376,04	62,06



UH – UWMWPE processado

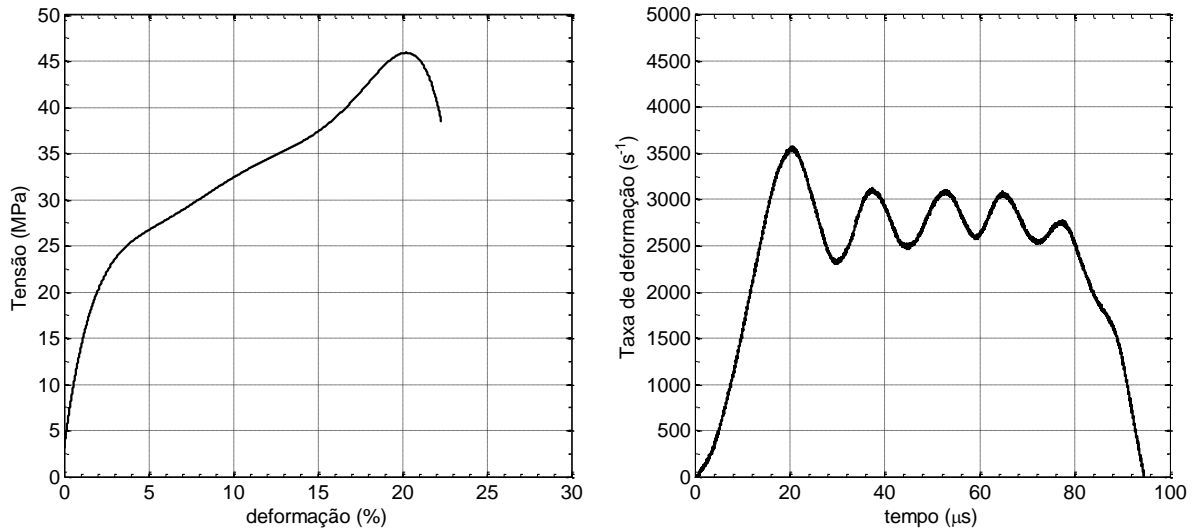


FIG. 7.43 Teste de SHPB no UH – Amostra 1

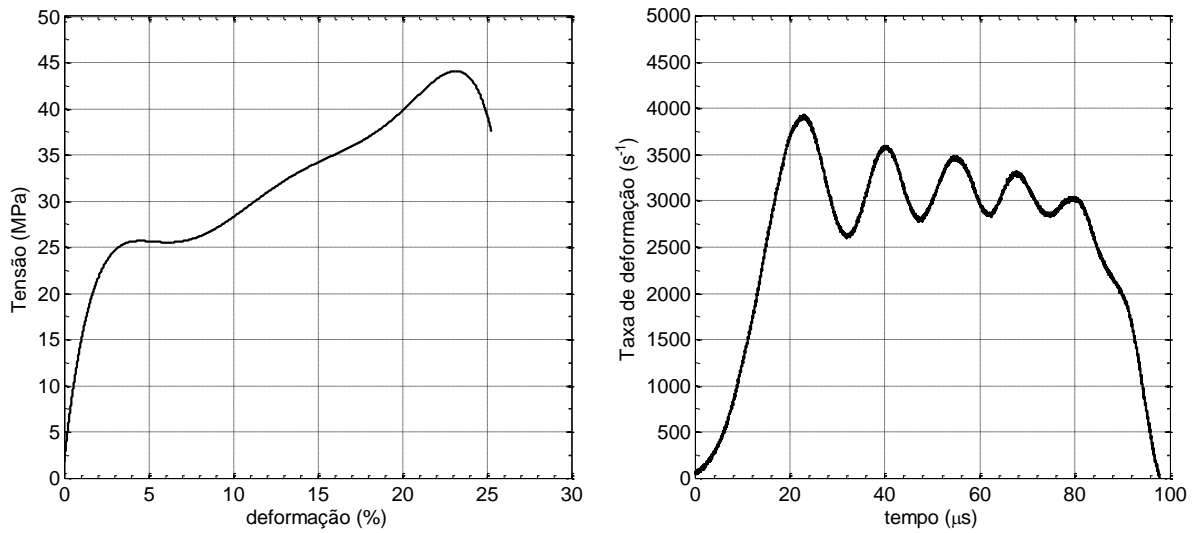
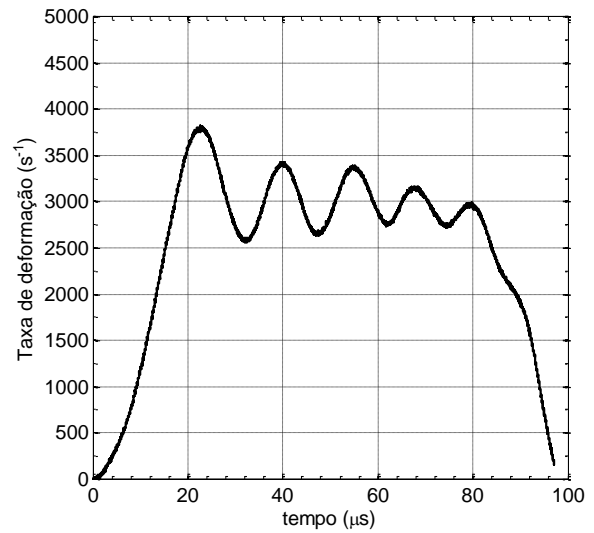
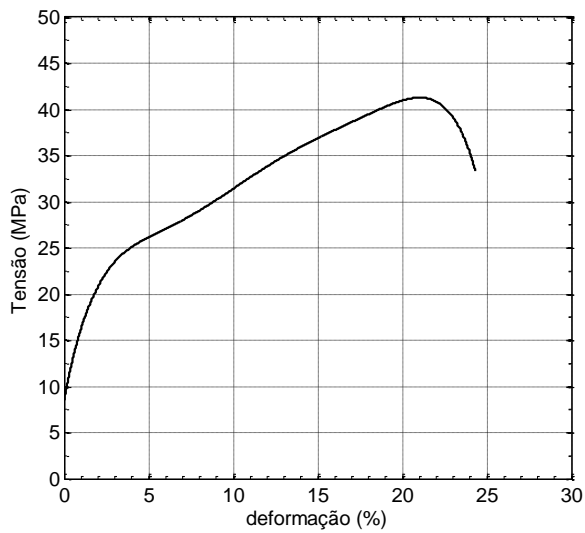
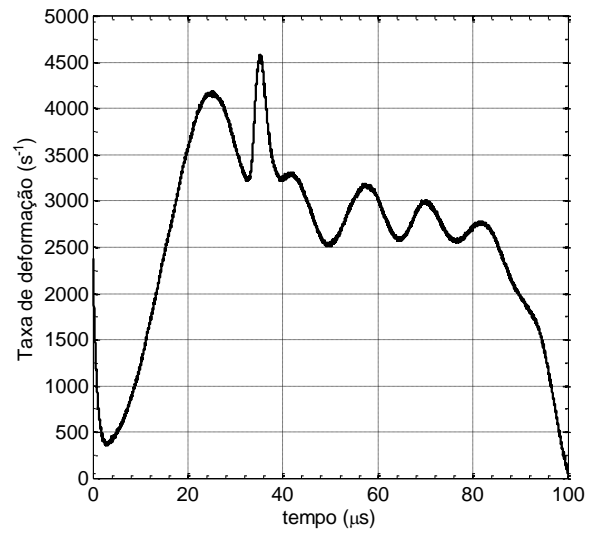
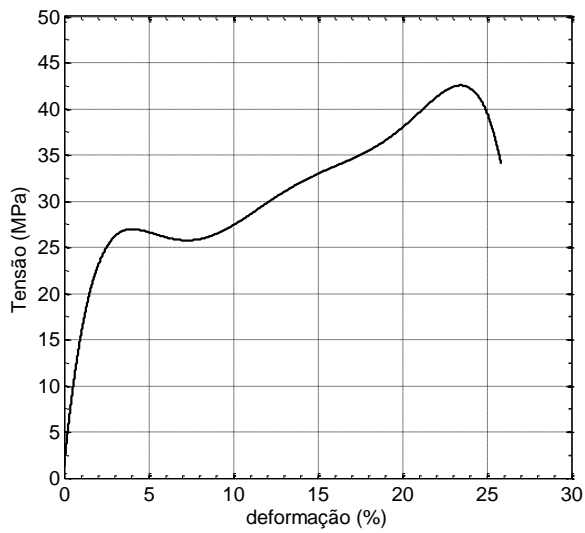


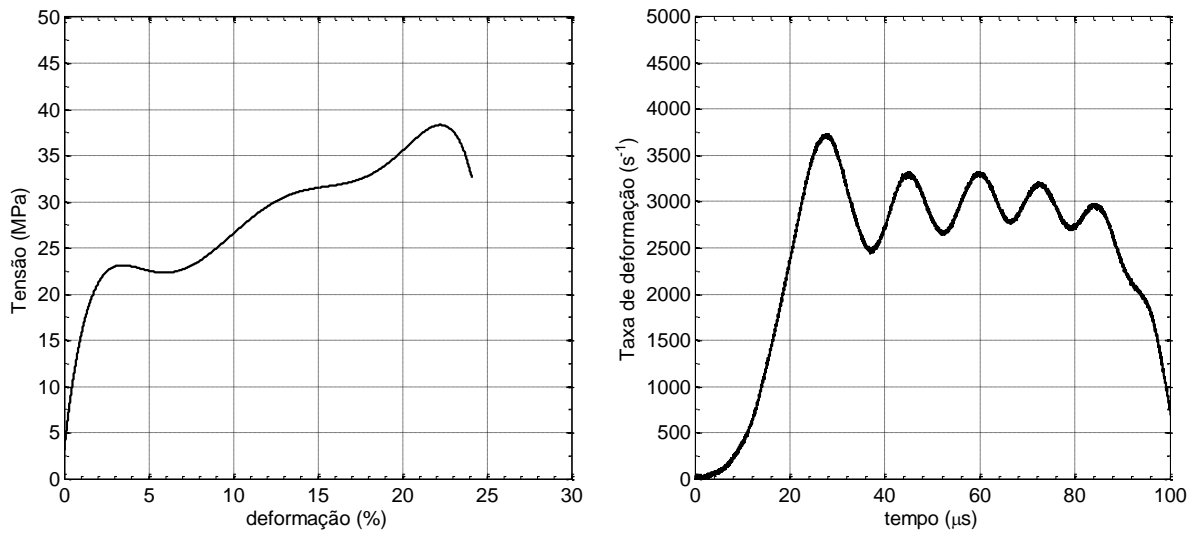
FIG. 7.44 Teste de SHPB no UH – Amostra 2



**FIG. 7.45 Teste de SHPB no UH – Amostra 3**

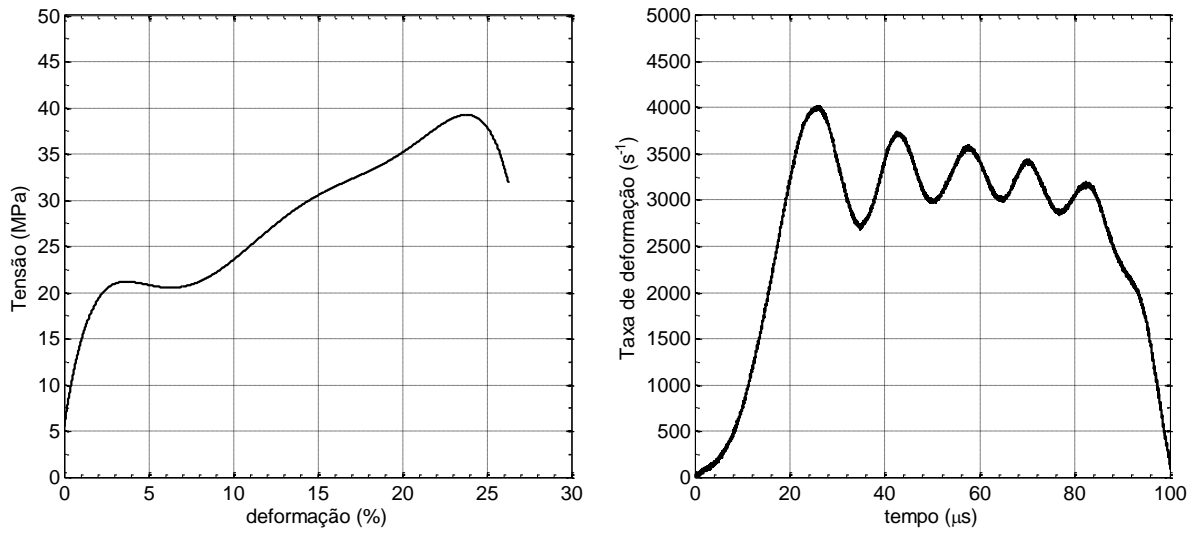


**FIG. 7.46 Teste de SHPB no UH – Amostra 4**

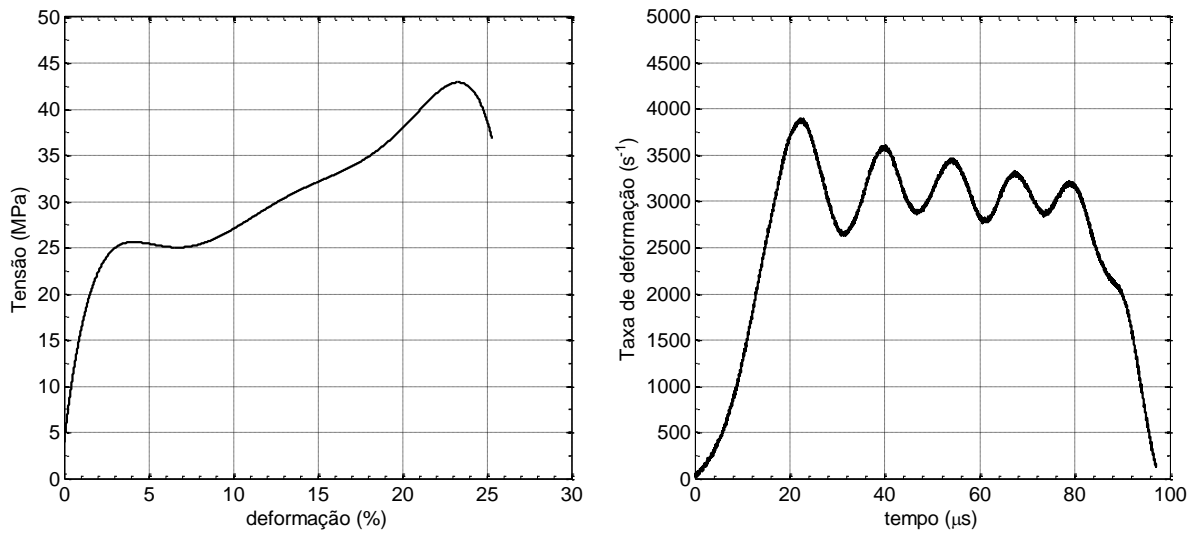


**FIG. 7.47** Teste de SHPB no UH – Amostra 5

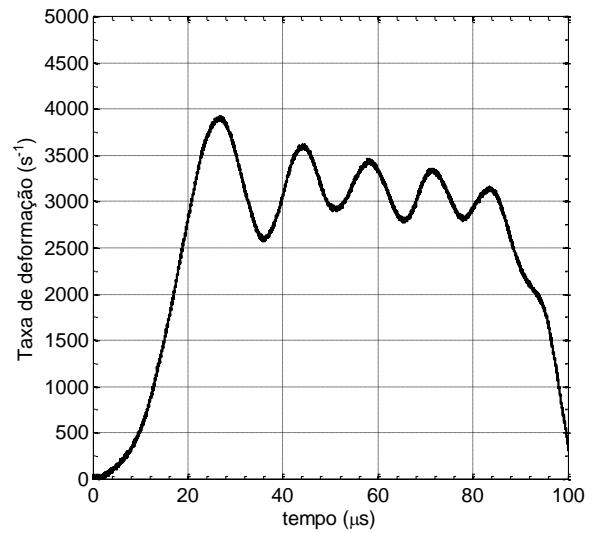
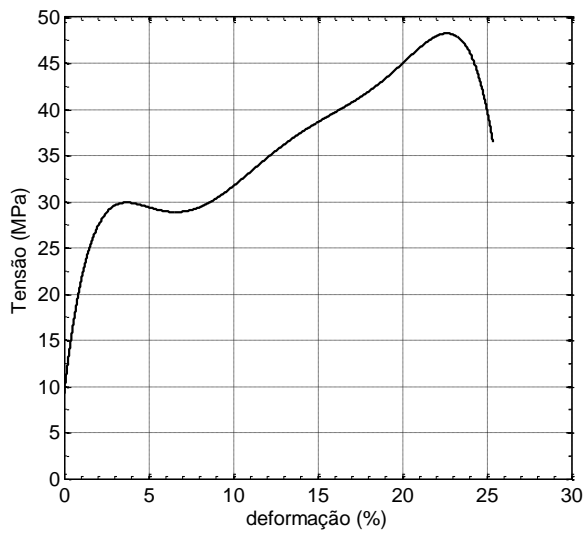
### NC1 – Nanocompósito com 0,0625 %p B<sub>4</sub>C



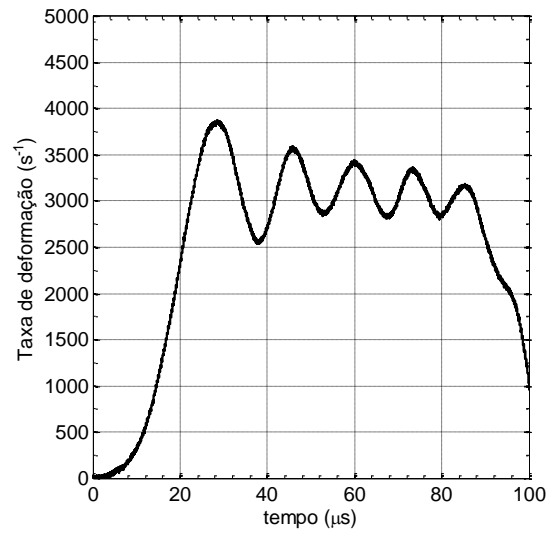
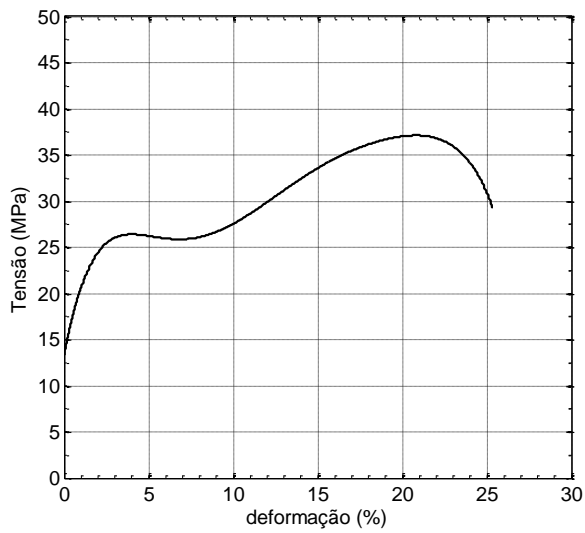
**FIG. 7.48** Teste de SHPB no NC1 – Amostra 1



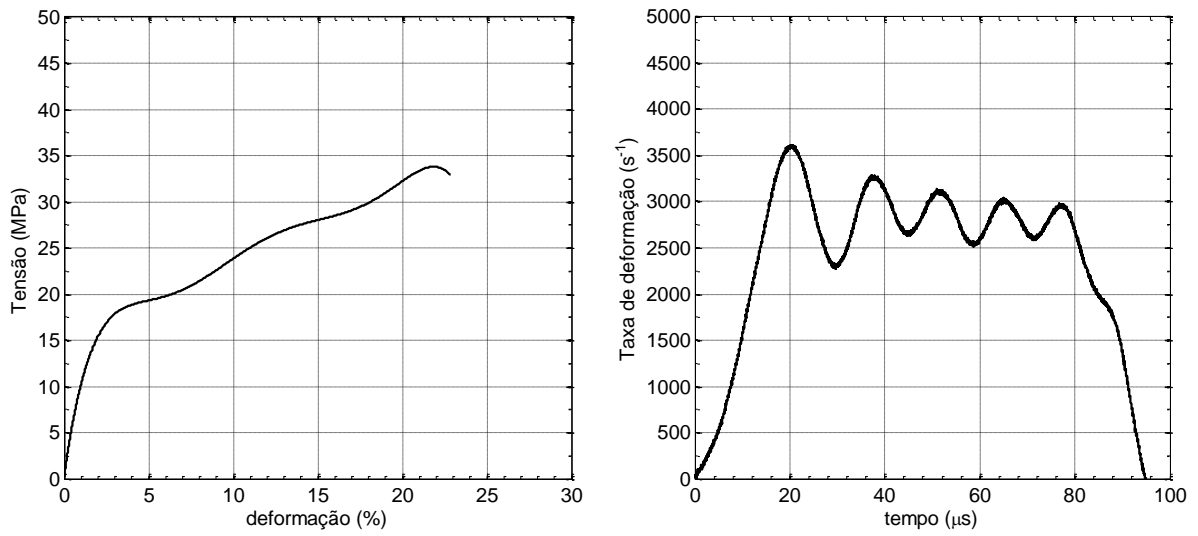
**FIG. 7.49** Teste de SHPB no NC1 – Amostra 2



**FIG. 7.50 Teste de SHPB no NC1 – Amostra 3**

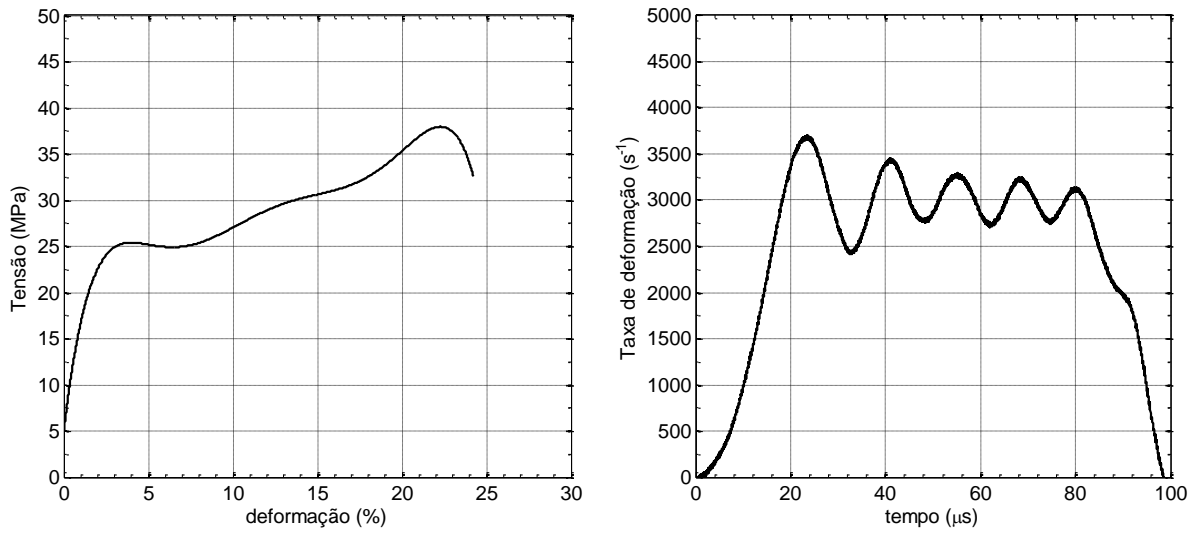


**FIG. 7.51 Teste de SHPB no NC1 – Amostra 4**

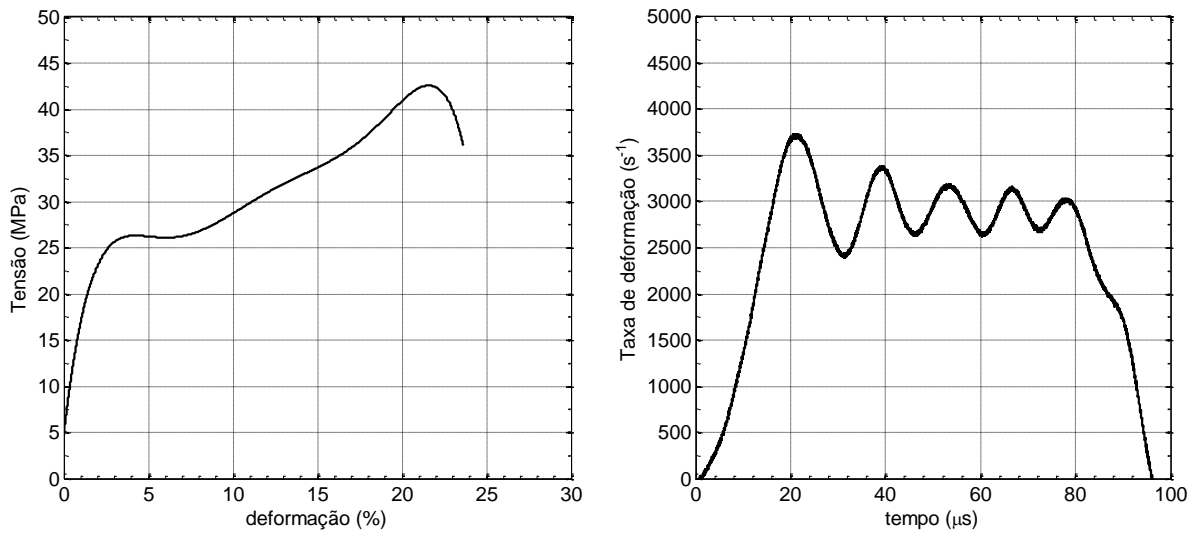


**FIG. 7.52** Teste de SHPB no NC1 – Amostra 5

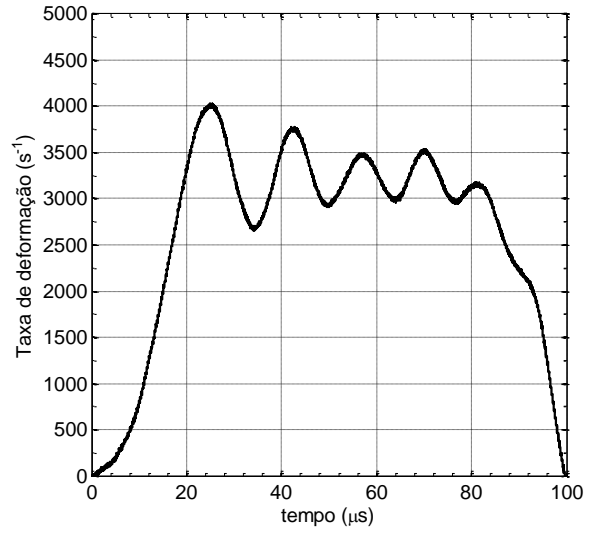
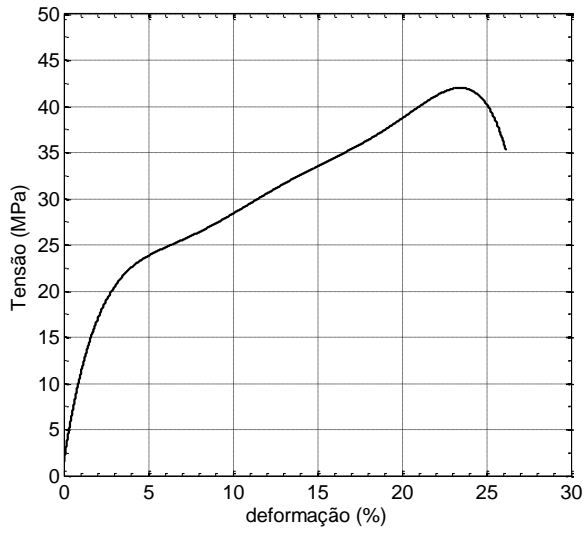
### NC2 – Nanocompósito com 0,125 %p B<sub>4</sub>C



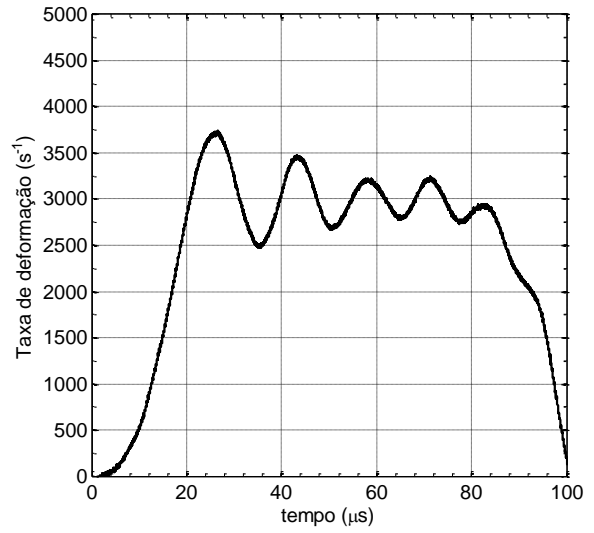
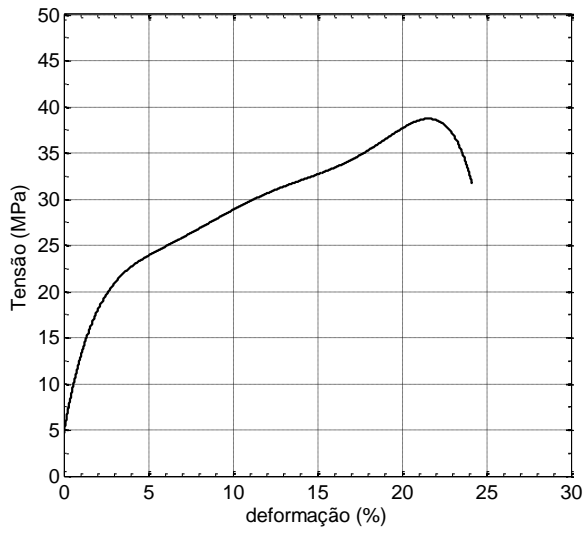
**FIG. 7.53** Teste de SHPB no NC2 – Amostra 1



**FIG. 7.54** Teste de SHPB no NC2 – Amostra 2

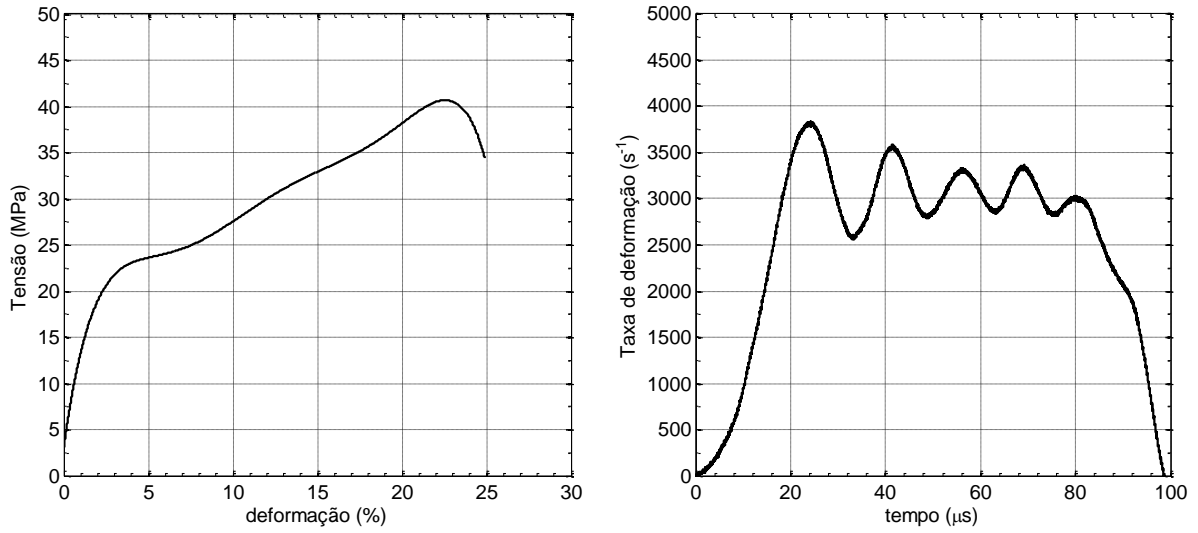


**FIG. 7.55 Teste de SHPB no NC2 – Amostra 3**



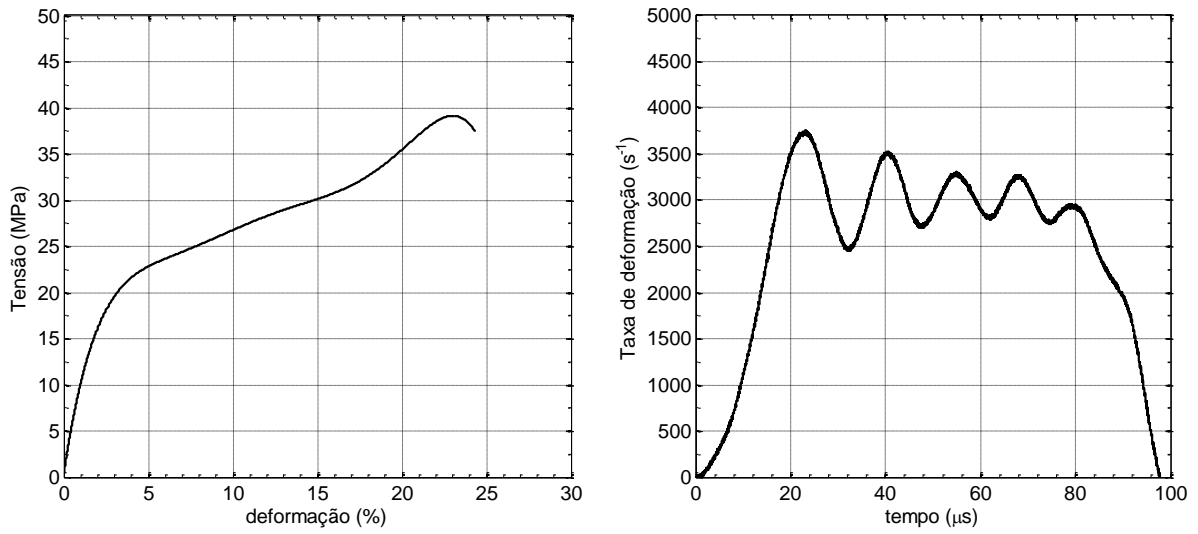
**FIG. 7.56 Teste de SHPB no NC2 – Amostra 4**



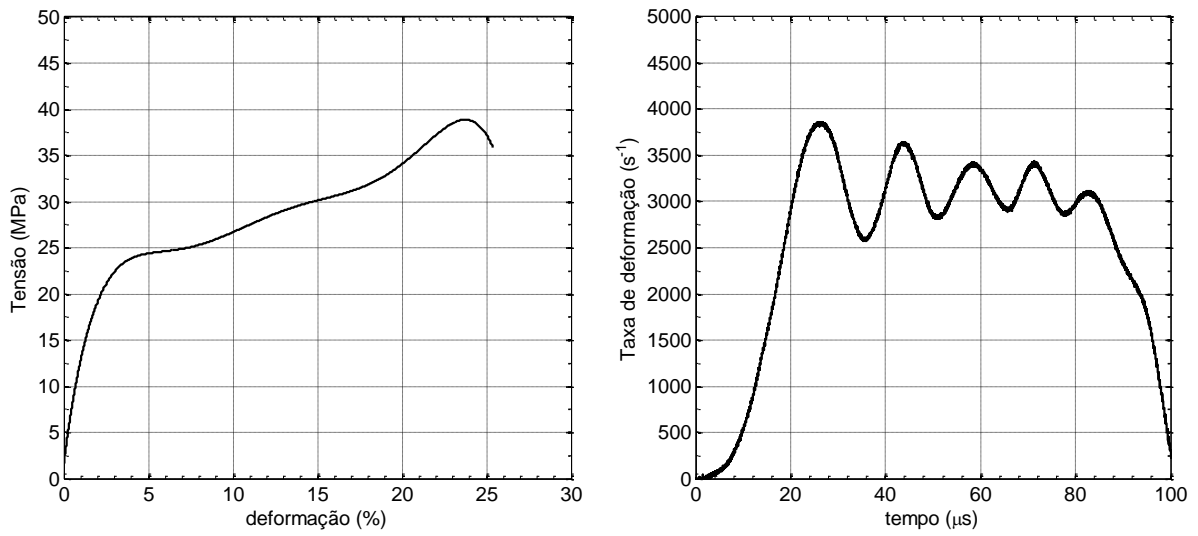


**FIG. 7.57** Teste de SHPB no NC2 – Amostra 5

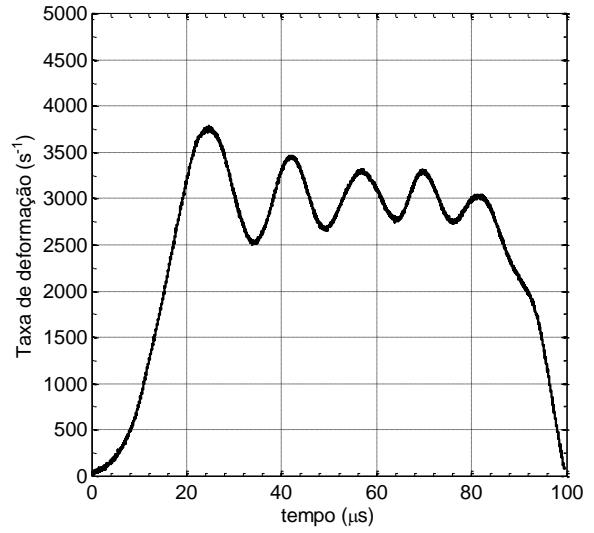
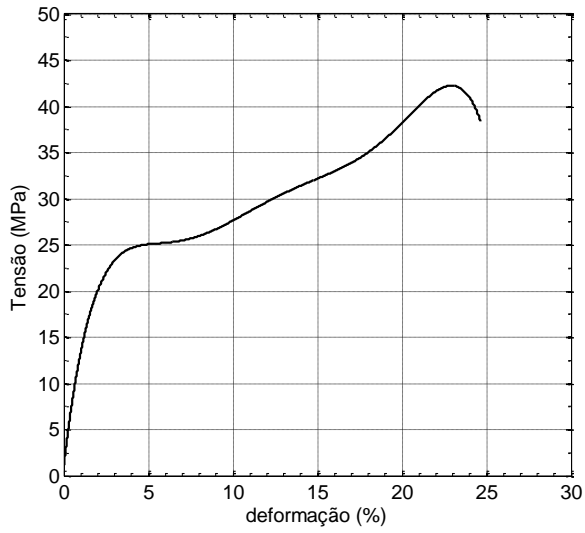
### NC3 – Nanocompósito com 0,25 %p B<sub>4</sub>C



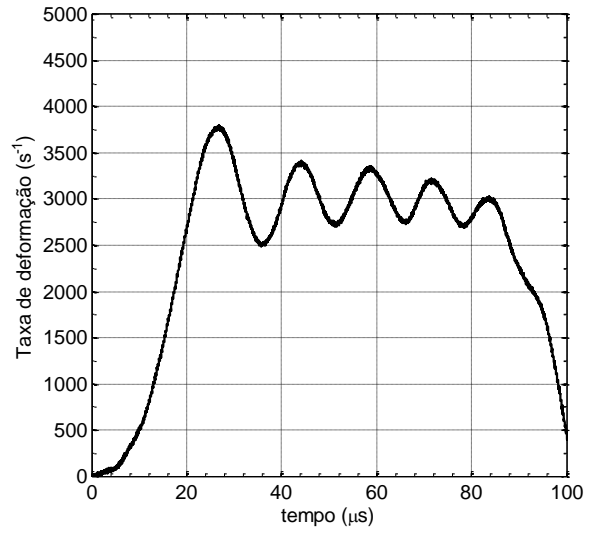
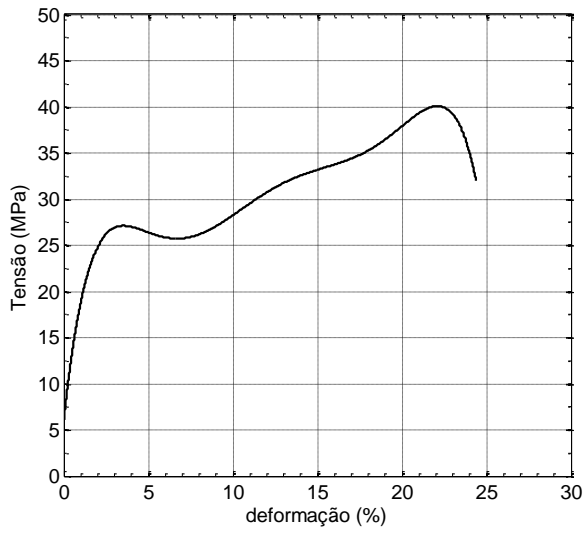
**FIG. 7.58** Teste de SHPB no NC3 – Amostra 1



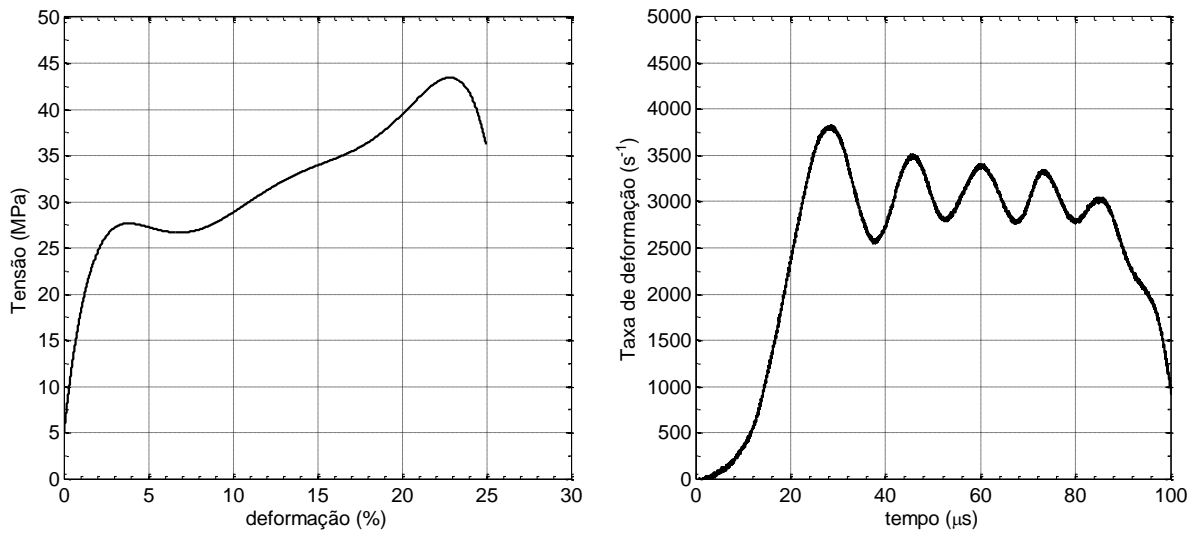
**FIG. 7.59** Teste de SHPB no NC3 – Amostra 2



**FIG. 7.60 Teste de SHPB no NC3 – Amostra 3**

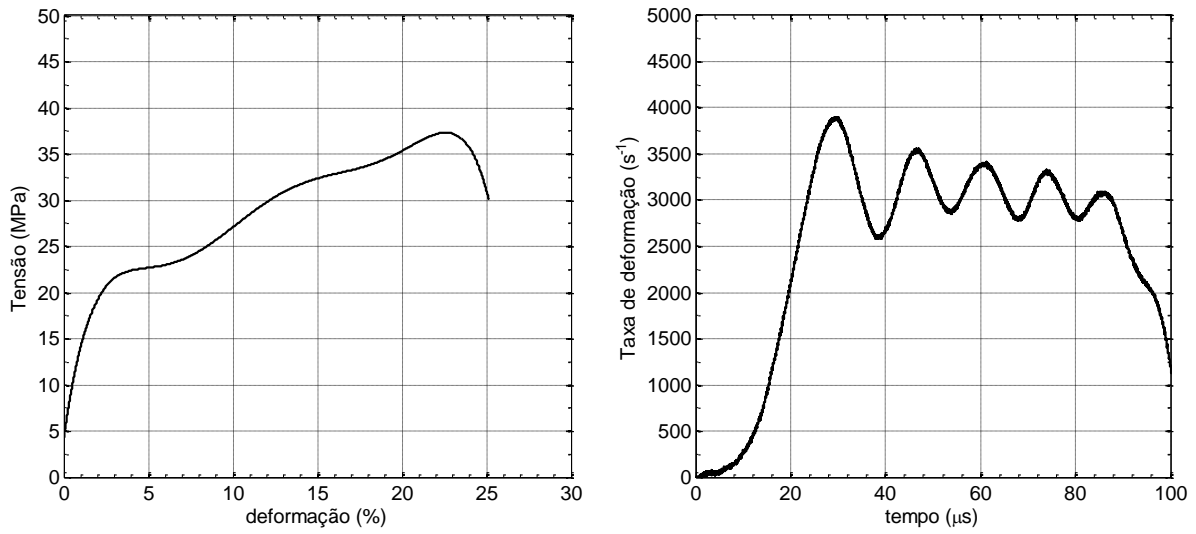


**FIG. 7.61 Teste de SHPB no NC3 – Amostra 4**

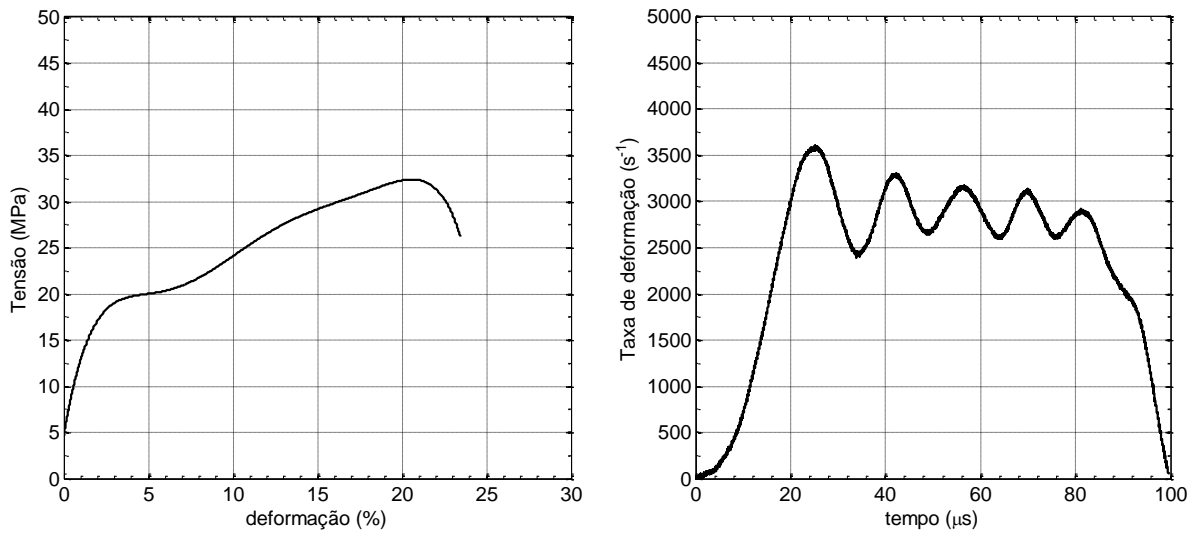


**FIG. 7.62** Teste de SHPB no NC3 – Amostra 5

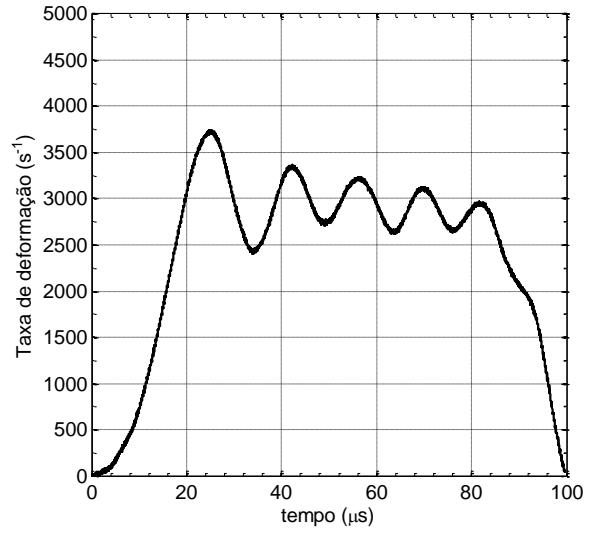
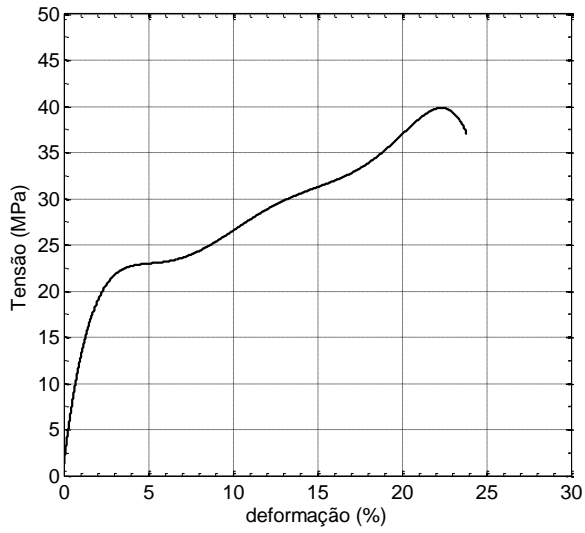
### NC4 – Nanocompósito com 0,5 %p B<sub>4</sub>C



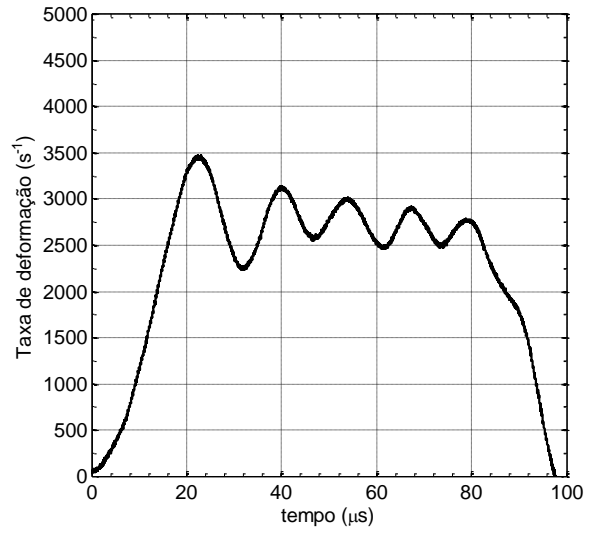
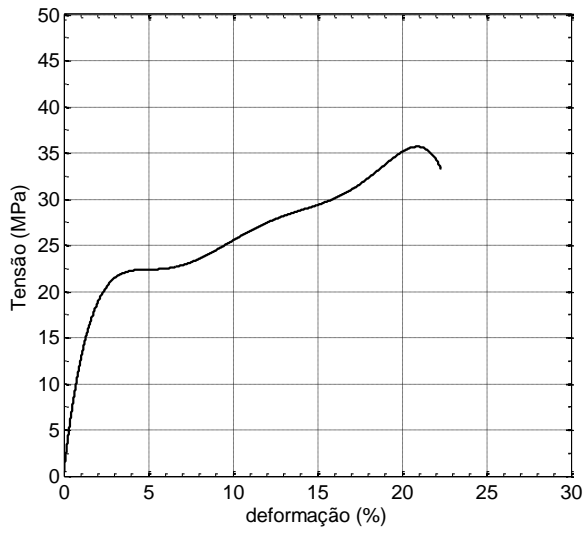
**FIG. 7.63** Teste de SHPB no NC4 – Amostra 1



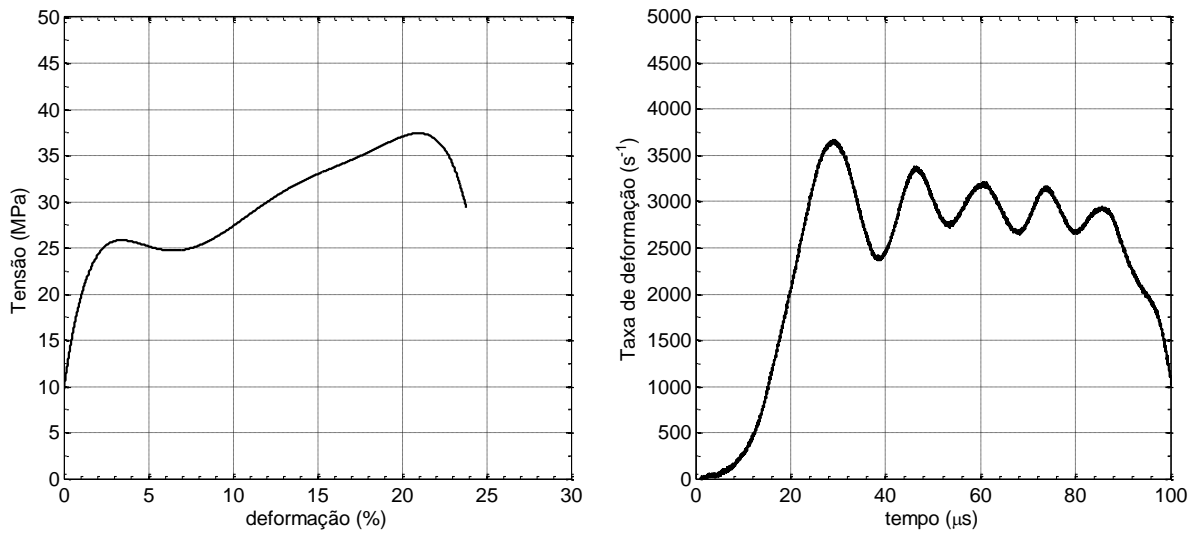
**FIG. 7.64** Teste de SHPB no NC4 – Amostra 2



**FIG. 7.65 Teste de SHPB no NC4 – Amostra 3**

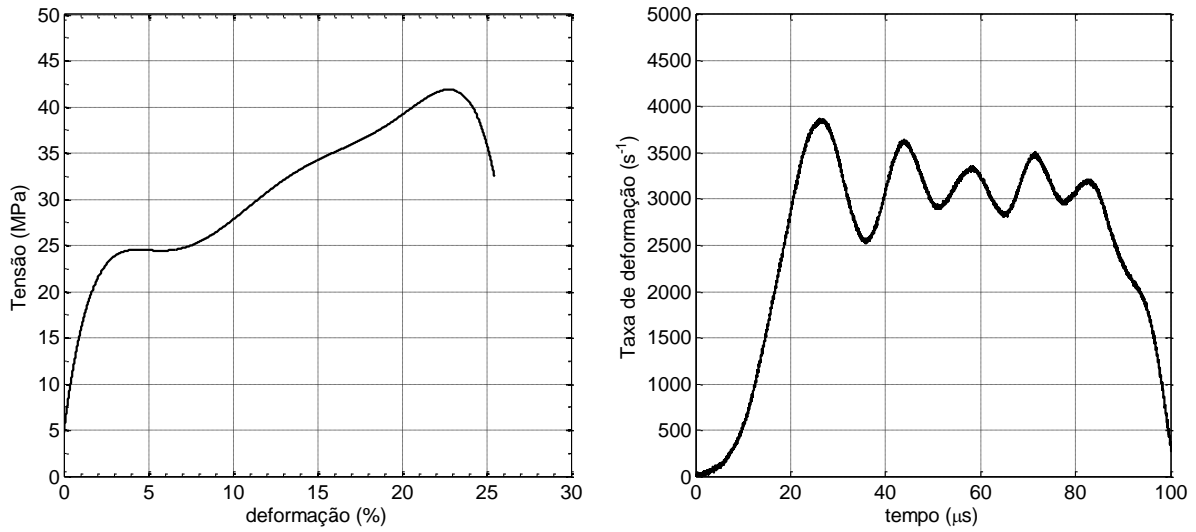


**FIG. 7.66 Teste de SHPB no NC4 – Amostra 4**

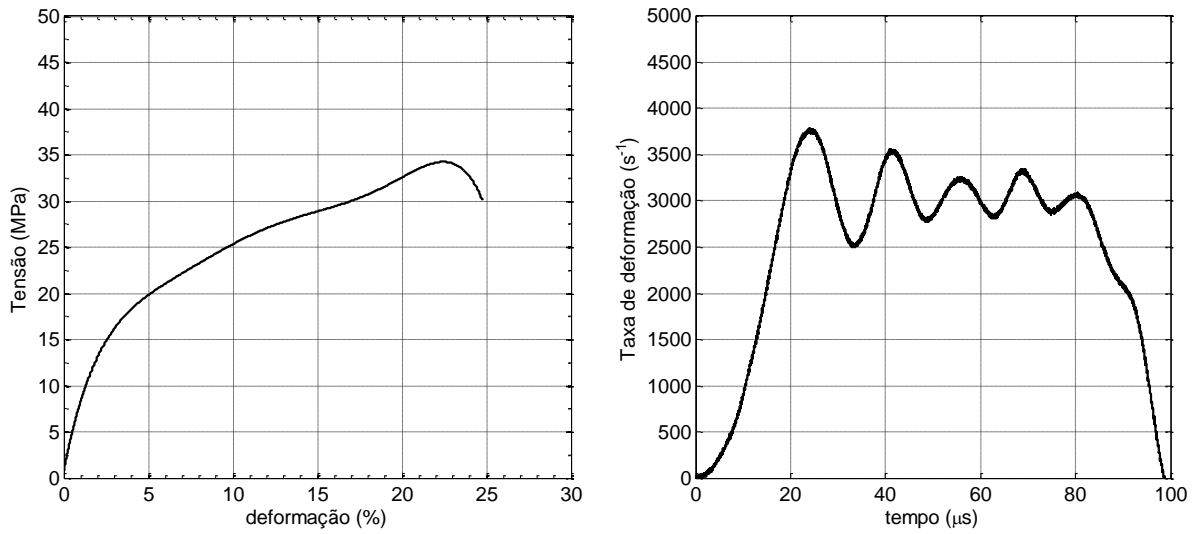


**FIG. 7.67** Teste de SHPB no NC4 – Amostra 5

### NC5 – Nanocompósito com 1 %p B<sub>4</sub>C

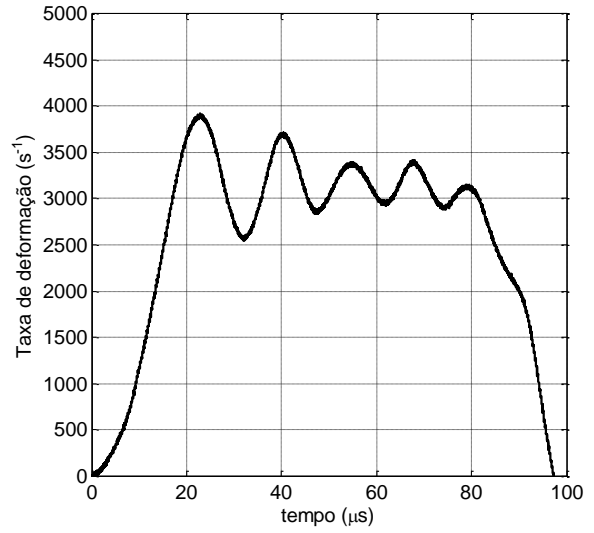
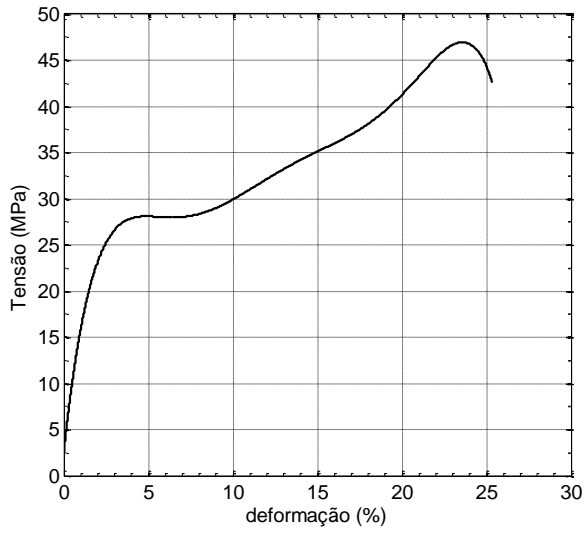


**FIG. 7.68** Teste de SHPB no NC5 – Amostra 1

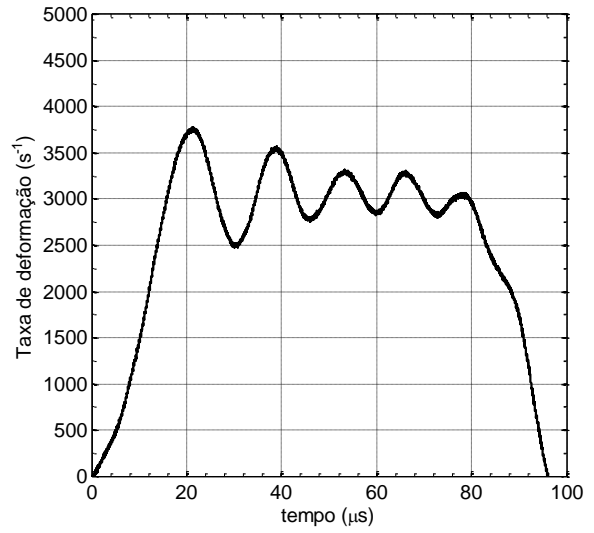
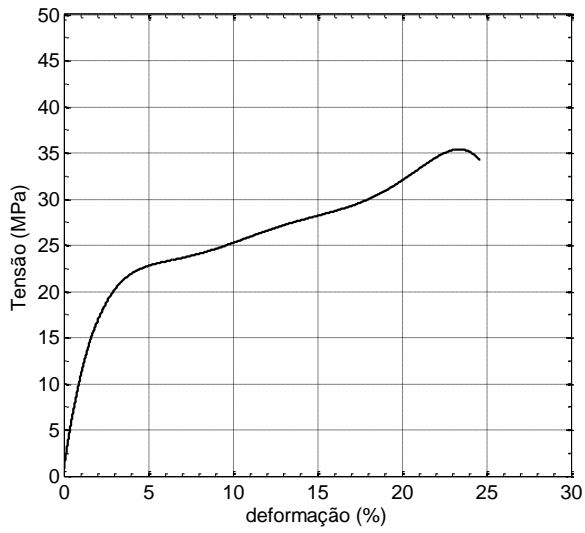


**FIG. 7.69** Teste de SHPB no NC5 – Amostra 2

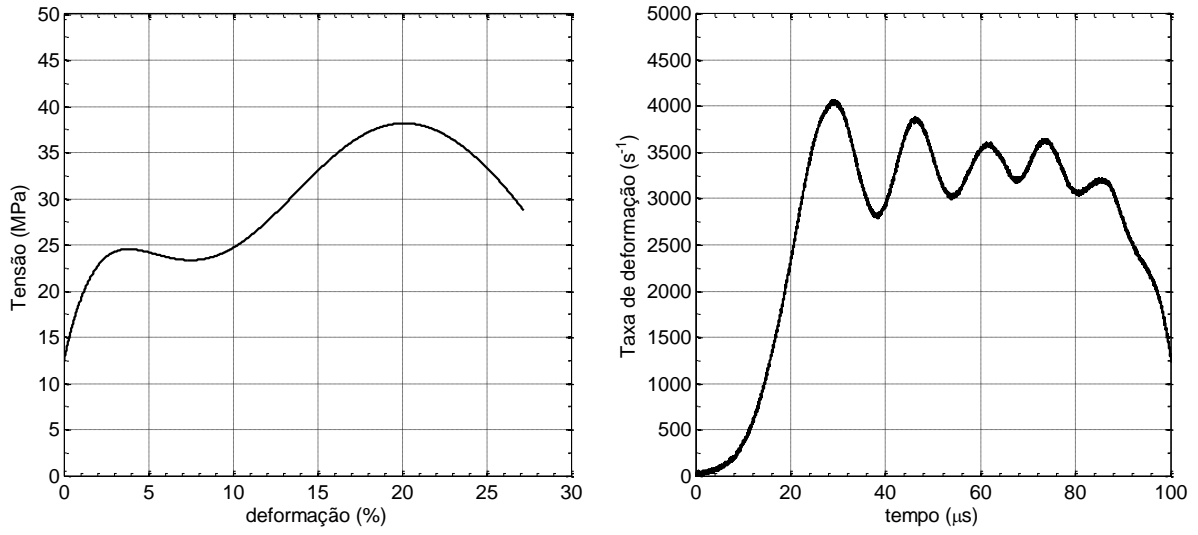




**FIG. 7.70 Teste de SHPB no NC5 – Amostra 3**

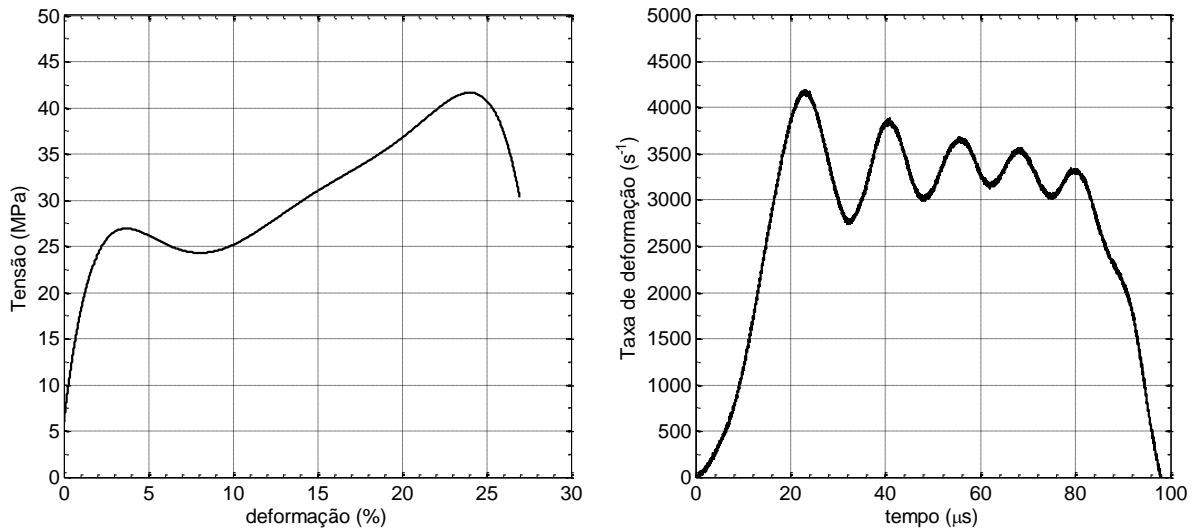


**FIG. 7.71 Teste de SHPB no NC5 – Amostra 4**

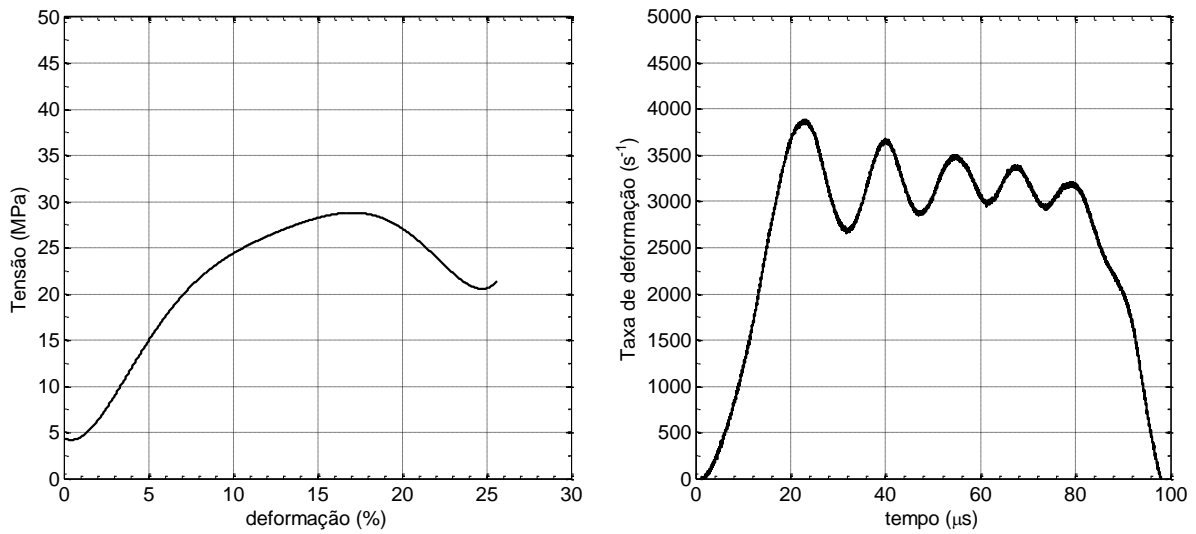


**FIG. 7.72** Teste de SHPB no NC5 – Amostra 5

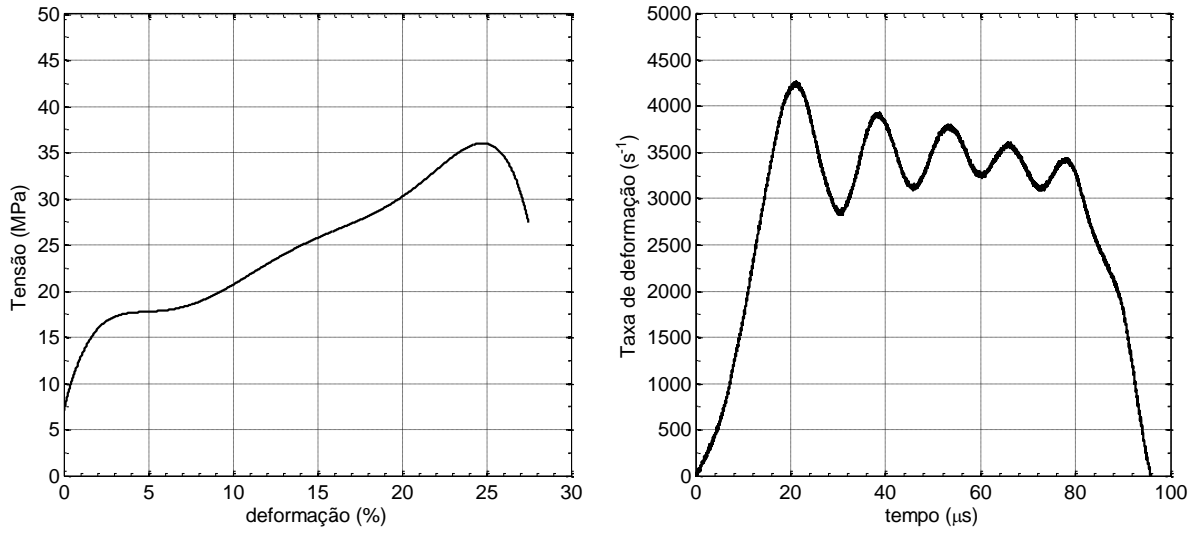
### NC6 – Nanocompósito com 2 %p B<sub>4</sub>C



**FIG. 7.73** Teste de SHPB no NC6 – Amostra 1



**FIG. 7.74** Teste de SHPB no NC6 – Amostra 2



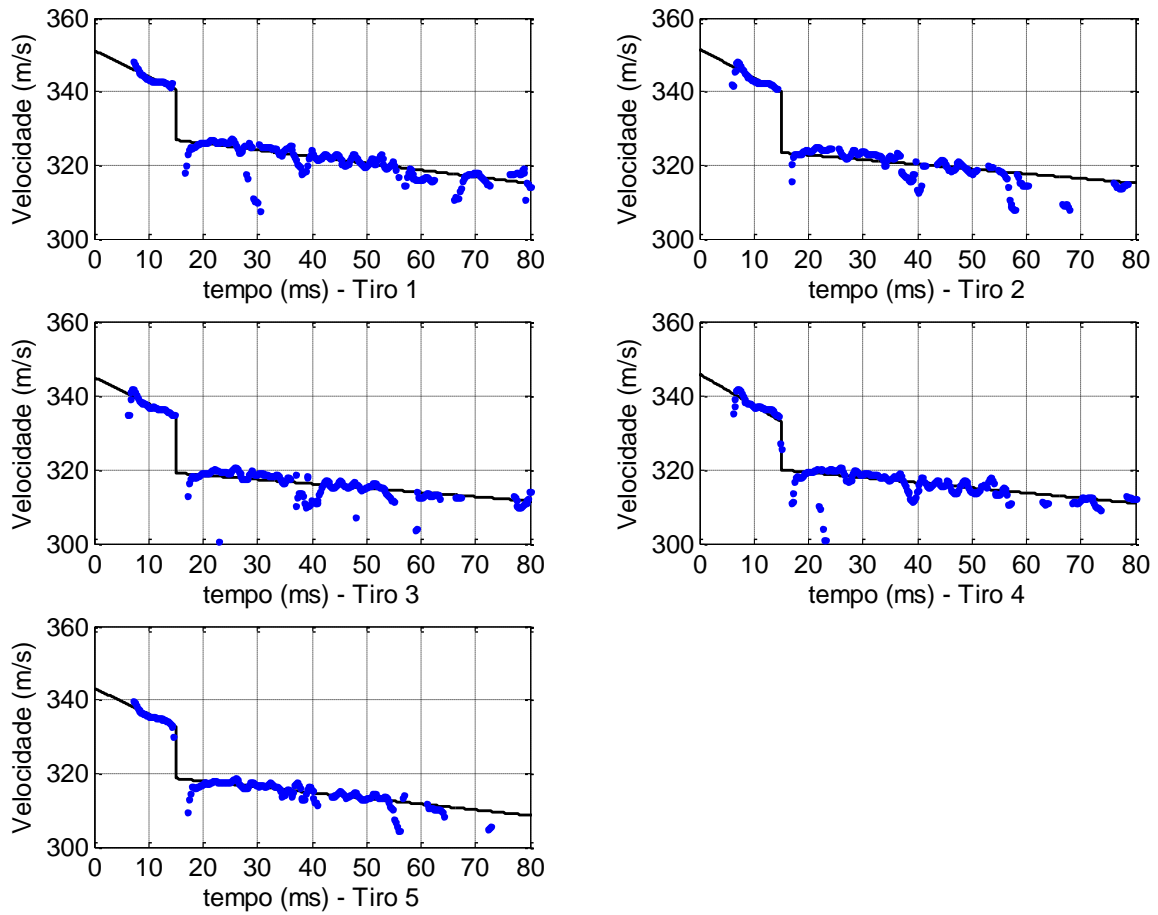
**FIG. 7.75** Teste de SHPB no NC6 – Amostra 3

**TAB. 7.17 Dados obtidos no teste de SHPB**

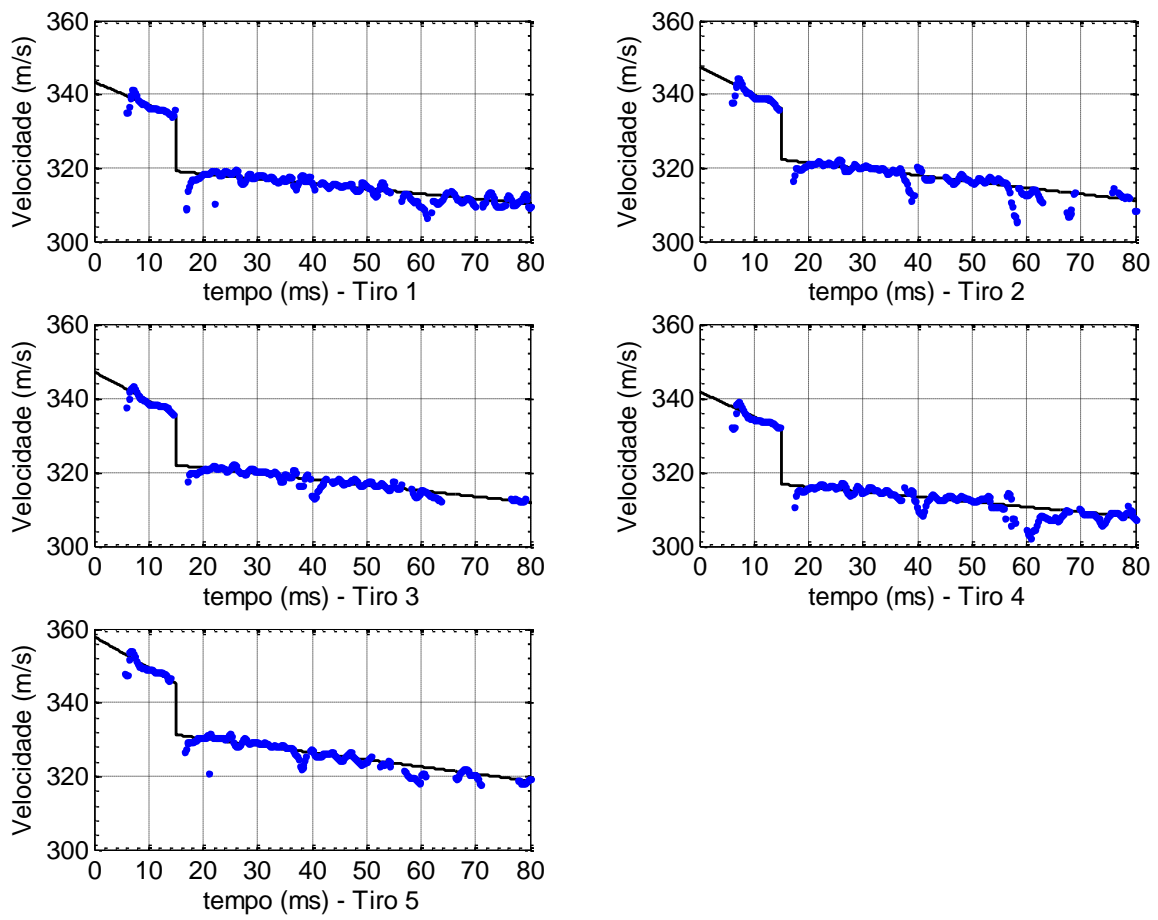
<b>Grupo</b>	<b>CP</b>	<b><math>\sigma_{\text{máx}}</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_{\text{máx}}</math> (%)</b>	<b>Densidade de energia (J/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Taxa de deformação (s<sup>-1</sup>)</b>
UH-0	1	45,91	20,26	6,41	2792
	2	44,08	23,18	7,07	3144
	3	41,27	21,06	6,56	3027
	4	42,54	23,47	7,06	3094
	5	38,32	22,28	6,11	3000
NC-1	1	39,25	23,81	6,39	3275
	2	42,92	23,32	6,89	3144
	3	48,23	22,67	7,86	3169
	4	37,12	20,84	6,11	3153
	5	33,79	21,89	5,21	2846
NC-2	1	37,96	22,31	6,26	3015
	2	42,58	21,61	6,51	2926
	3	42,01	23,49	6,91	3263
	4	38,71	21,61	6,11	3021
	5	40,67	22,59	6,48	3105
NC-3	1	39,13	23,04	6,23	3041
	2	38,86	23,78	6,59	3172
	3	42,25	22,95	6,68	3041
	4	40,09	22,11	6,60	3036
	5	43,45	22,87	7,09	3115
NC-4	1	37,31	22,61	6,27	3146
	2	32,41	20,63	4,98	2916
	3	39,83	22,37	6,16	2965
	4	35,68	20,94	5,36	2756
	5	37,42	21,02	6,05	2969
NC-5	1	41,88	22,79	6,81	3160
	2	34,23	22,48	5,52	3083
	3	46,94	23,60	7,64	3173
	4	35,40	23,43	6,01	3066
	5	38,17	20,16	5,58	3390
NC-6	1	41,64	24,04	7,05	3369
	2	28,79	17,09	3,35	3202
	3	36,01	24,78	5,86	3452
	4	x <sup>2</sup>	x	x	
	5	x	x	x	

<sup>2</sup> Medidas não realizadas por problemas no equipamento

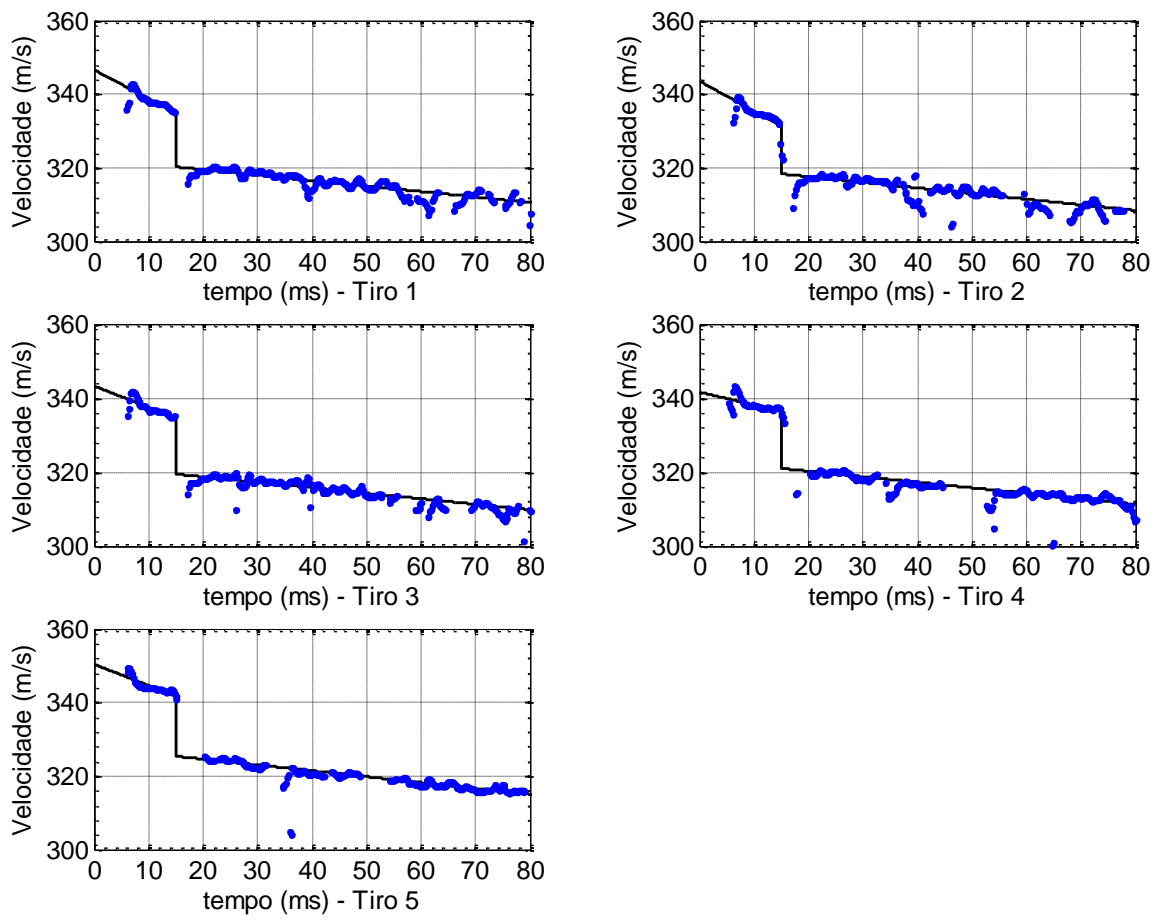
## APÊNDICE 9: ENSAIO BALÍSTICO



**FIG. 7.76** Ensaio balístico no UHMWPE

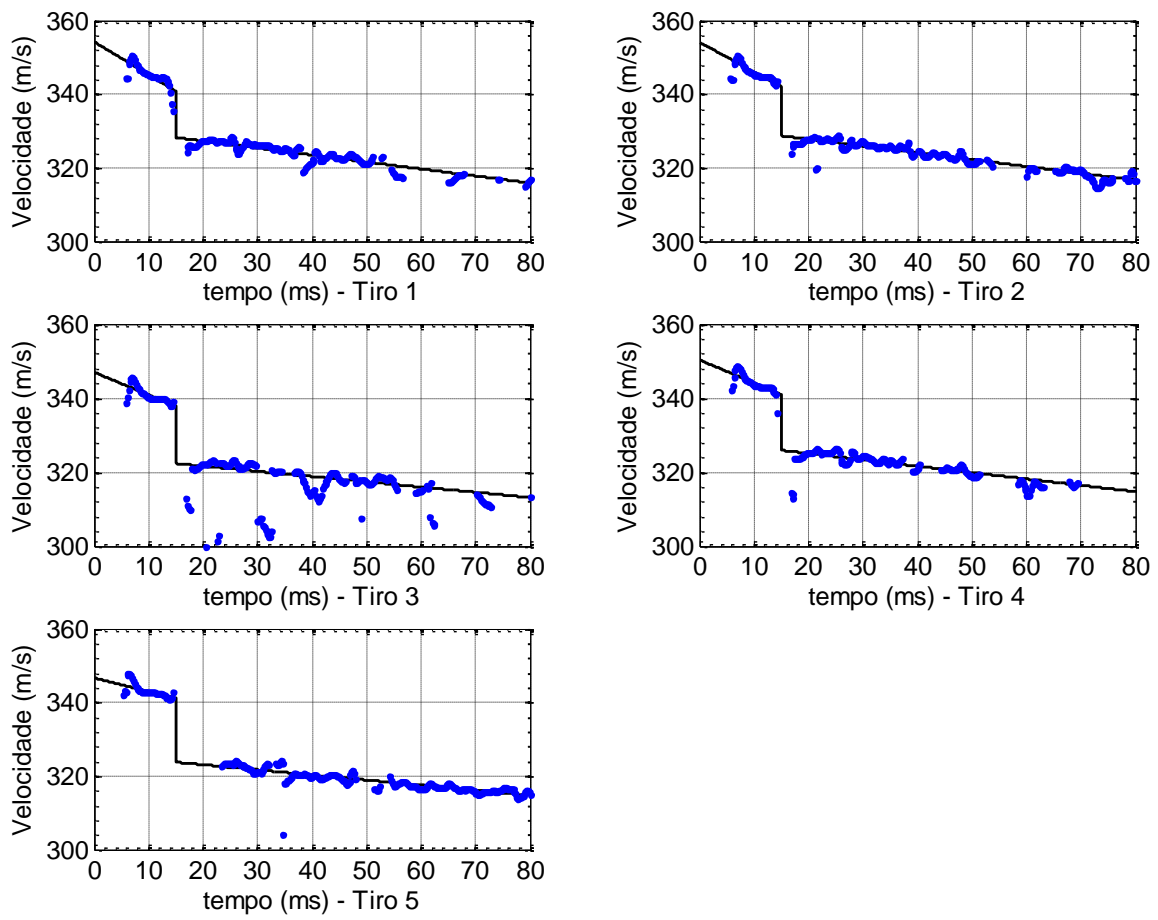


**FIG. 7.77** Ensaio balístico no NC com 0,0625%p B<sub>4</sub>C

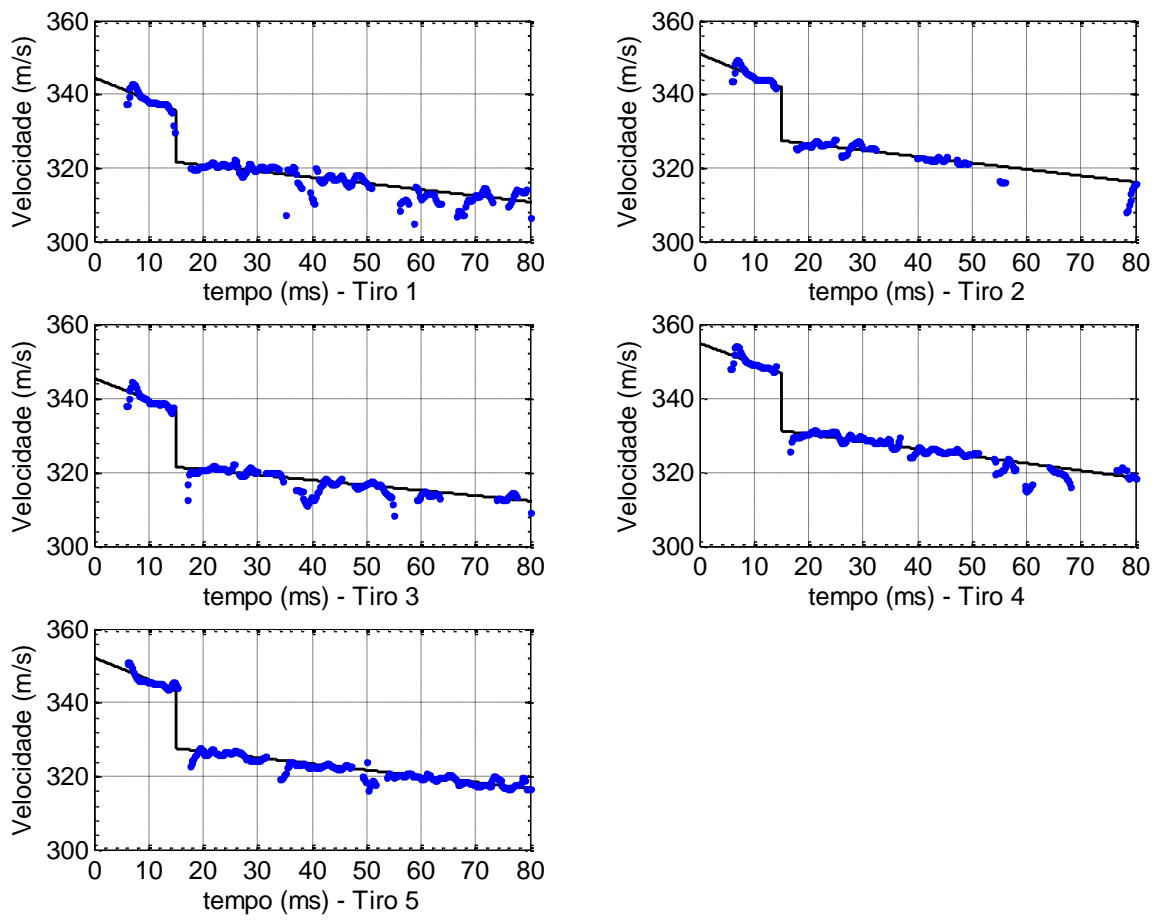


**FIG. 7.78** Ensaio balístico no NC com 0,125%p B<sub>4</sub>C

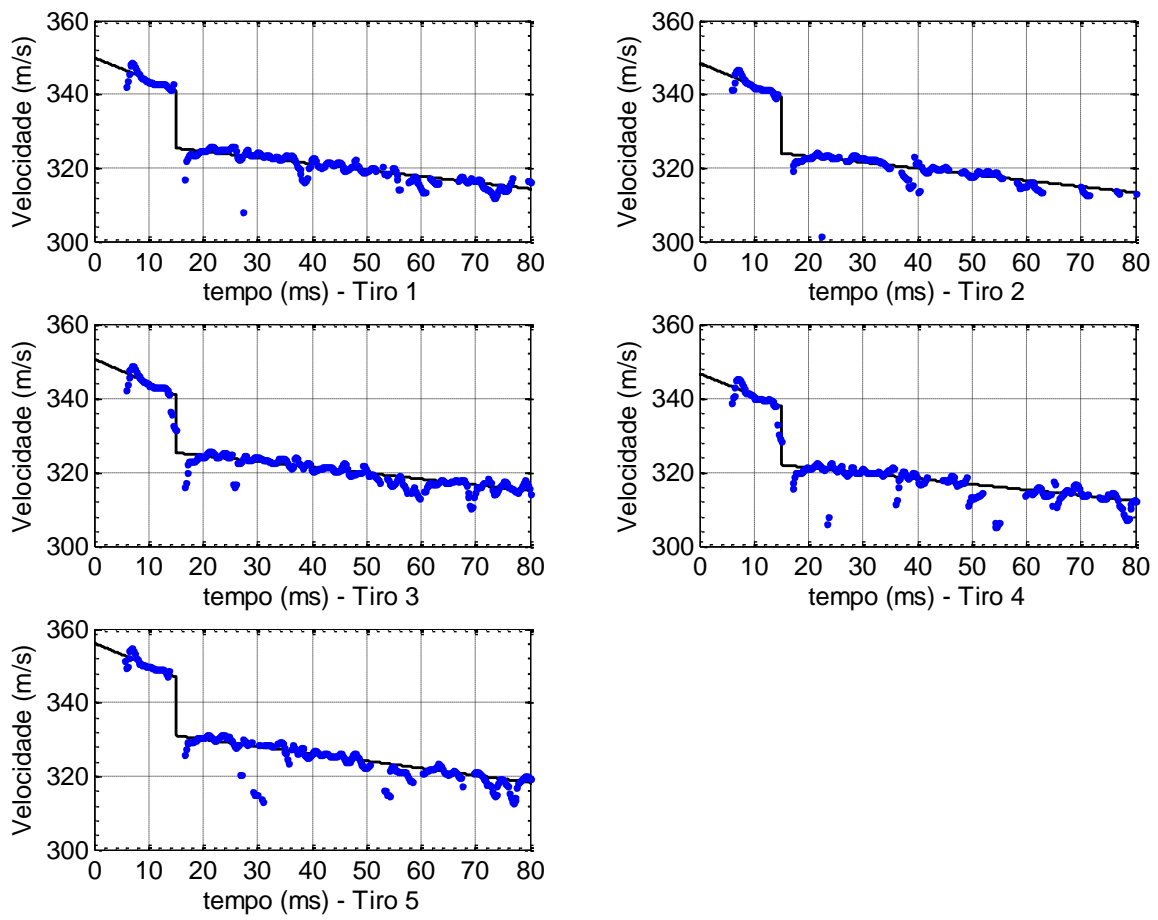




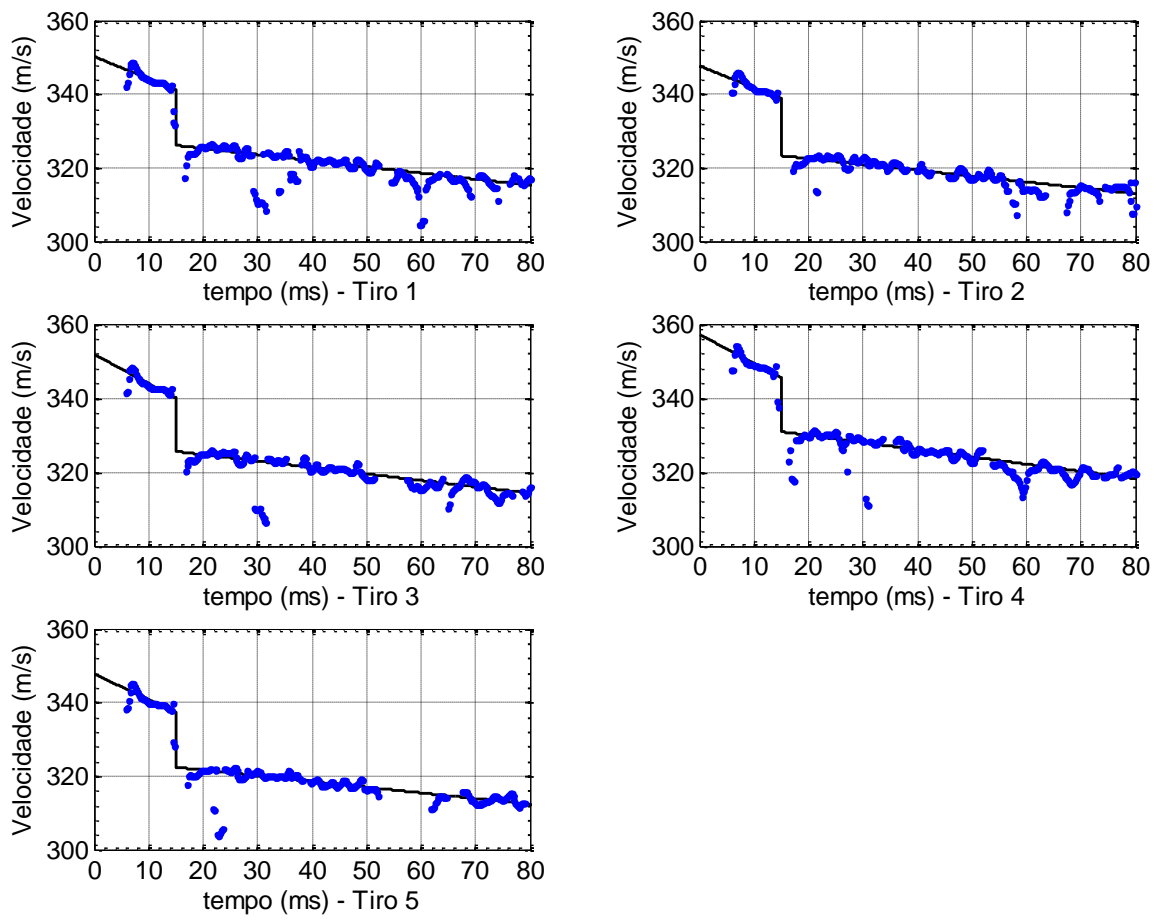
**FIG. 7.79** Ensaio balístico no NC com 0,25%p B<sub>4</sub>C



**FIG. 7.80** Ensaio balístico no NC com 0,5%p B<sub>4</sub>C



**FIG. 7.81** Ensaio balístico no NC com 1,0%p B<sub>4</sub>C



**FIG. 7.82** Ensaio balístico no NC com 2,0%p B<sub>4</sub>C

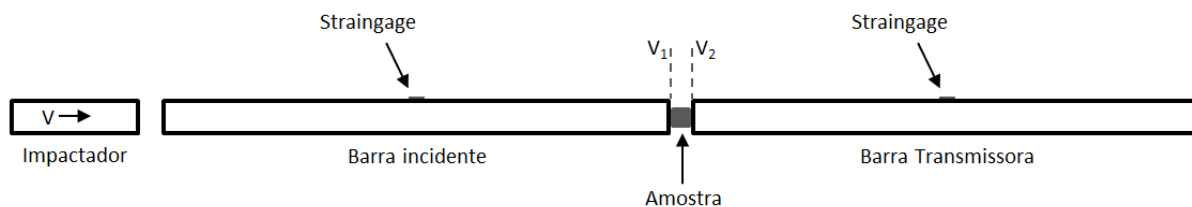
**TAB. 7.18 Dados obtidos no ensaio balístico**

Grupo	CP	V 2,75m (m/s)	V <sub>imp</sub> (m/s)	V <sub>res</sub> (m/s)	ΔQ (gm/s)	ΔE <sub>cin</sub> (J)
UH-0	1	345,64	340,58	326,85	109,82	36,65
	2	345,48	339,96	323,43	132,28	43,88
	3	339,21	334,21	319,07	121,13	39,57
	4	339,03	333,08	319,93	105,18	34,34
	5	337,52	332,62	318,68	111,47	36,30
NC-1	1	338,33	333,99	319,07	119,42	39,00
	2	341,54	336,22	322,23	111,88	36,83
	3	340,91	335,46	321,91	108,38	35,62
	4	336,29	331,62	316,74	119,07	38,60
	5	351,39	345,27	331,21	112,49	38,05
NC-2	1	340,42	334,97	320,25	117,72	38,57
	2	337,05	331,45	318,36	104,78	34,04
	3	338,68	334,68	319,46	121,79	39,83
	4	338,88	336,54	321,00	124,30	40,87
	5	345,86	341,78	325,38	131,18	43,76
NC-3	1	347,31	340,89	328,24	101,19	33,85
	2	347,87	342,12	328,69	107,45	36,04
	3	342,14	337,87	322,35	124,14	40,98
	4	345,44	341,03	325,90	120,99	40,35
	5	343,74	341,10	323,78	138,61	46,08
NC-4	1	339,74	335,58	321,57	112,07	36,82
	2	346,20	341,86	327,37	115,94	38,79
	3	340,75	336,69	321,38	122,43	40,28
	4	350,64	346,78	331,22	124,50	42,21
	5	347,53	343,26	327,52	125,92	42,23
NC-5	1	345,25	341,02	325,34	125,44	41,79
	2	343,65	339,35	323,96	123,11	40,83
	3	345,52	340,90	325,27	125,02	41,64
	4	341,90	337,78	321,97	126,46	41,72
	5	351,40	346,97	331,02	127,58	43,25
NC-6	1	345,52	341,31	326,12	121,49	40,54
	2	343,02	338,89	323,28	124,94	41,37
	3	345,67	340,08	325,61	115,74	38,52
	4	351,17	345,52	330,93	116,74	39,48
	5	342,23	337,33	322,40	119,42	39,39

## 8 ANEXOS

## ANEXO 1: PROCEDIMENTO DE CÁLCULO EM BARRA HOPKINSON

A FIG. 8.1 representa esquematicamente o ensaio. Um impactador, de mesmo material e área das barras, disparado com velocidade ( $V$ ), ao atingir a barra incidente produz um pulso compressivo de largura e intensidade definidos. A velocidade do impactador define a intensidade e o comprimento caracteriza a largura do pulso. A amostra posicionada entre as barras interage com o pulso que sofre reflexão e transmissão. Os valores medidos pelo picoscópio nos *straingages* posicionados nas duas barras são registrados para tratamento dos resultados.



**FIG. 8.1 Esquema de ensaio de SHPB**

**Adaptado de MEYERS (1994)**

A metodologia de cálculo apresentada em Meyers (1994) foi utilizada como base teórica, onde se considera a massa específica, área da seção transversal, velocidade de propagação de onda e módulo de elasticidade:  $\rho_0$ ,  $A_0$ ,  $C_0$  e  $E_0$  das barras e  $\rho$ ,  $A$ ,  $C$  para a amostra de comprimento  $L$ . Como a impedância das barras de alumínio é maior do que a dos NCs, tem-se  $\rho_0 A_0 C_0 > \rho A C$ . As velocidades nas seções 1 e 2 (conforme esquema da FIG. 8.1) serão diferentes devido à deformação plástica imposta à amostra. Logo a taxa de deformação pode ser escrita como:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{V_1(t) - V_2(t)}{L} \quad (8.1)$$

Como as barras não se deformam plasticamente, pode-se aplicar a Lei de Hooke e relacionar velocidade medida com a deformação, conforme EQ. 8.3.

$$\sigma_0(t) = \rho_0 V(t) C_0 = E_0 \varepsilon \quad (8.2)$$

$$\left( \sqrt{\frac{E_0}{\rho_0}} \right)^2 \varepsilon = V(t) C_0 \rightarrow V(t) = C_0 \varepsilon \quad (8.3)$$

Devido a reflexão, a velocidade na seção 1 diminui devido à variação na deformação:

$$V_1(t) = C_0 (\varepsilon_I - \varepsilon_R) \quad (8.4)$$

onde  $\varepsilon_I$  e  $\varepsilon_R$  representam as deformações incidente e refletida, ambas verificadas na barra incidente, respectivamente, antes e após a interação com a amostra.

Como  $V_2$  representa a velocidade na barra transmissora, estará relacionada com o valor da deformação ( $\varepsilon_T$ ) medido na barra transmissora. Da EQ. 8.1:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{C_0}{L} (\varepsilon_I - \varepsilon_R - \varepsilon_T) \quad (8.5)$$

Logo, a deformação pode ser calculada pela integração da EQ. 8.5 no tempo. A tensão na amostra pode ser obtida pela força média entre as seções 1 e 2 empregando a Lei de Hooke, da FIG. 8.1:

$$\sigma = \frac{F_1 + F_2}{2A} = \frac{E_0 A_0 (\varepsilon_I + \varepsilon_R) + E_0 A_0 \varepsilon_T}{2A} \quad (8.6)$$

$$\sigma = \frac{E_0 A_0}{2A} (\varepsilon_I + \varepsilon_R + \varepsilon_T) \quad (8.7)$$

Condições de equilíbrio entre  $F_1$  e  $F_2$  levariam a relação  $\varepsilon_T = \varepsilon_I + \varepsilon_R$ . Assim, as equações podem ser escritas de maneira mais simples:

$$\sigma(t) = \frac{E_0 A_0 \varepsilon_T(t)}{A} \quad (8.8)$$



$$\dot{\varepsilon}(t) = -\frac{2C_0\varepsilon_R(t)}{L} \quad (8.9)$$

$$\varepsilon(t) = -\frac{2C_0}{L} \int_0^t \varepsilon_R(t) dt \quad (8.10)$$

## ANEXO 2: ANÁLISE DE VARIÂNCIA

A análise de variância (ANOVA - “*analysis of variance*”) foi utilizada para verificar se existem indícios significativos de diferenças entre as médias dos ensaios que envolveram grupos de amostragem. A TAB. 8.1 foi utilizada como modelo ao longo das discussões deste trabalho. A coluna SQ representa a soma dos quadrados, QM os quadrados médias, gl os graus de liberdade,  $F_{\text{calc}}$  o valor de F calculado e p-valor (igual) indica a probabilidade  $\alpha$  das médias serem iguais. Logo, pode-se afirmar com um nível de confiança de  $(1 - \alpha).100\%$  que as amostras são diferentes.

**TAB. 8.1 tabela de cálculo - ANOVA**

Teste para médias iguais					
	SQ	gl	QM	$F_{\text{calc}}$	p-valor (igual)
Entre Grupos	$SQ_{bg}$	t-1	$QM_{bg}$	$F_{\text{calc}}$	
Dentro dos Grupos	$SQ_{wg}$	t(r-1)	$QM_{wg}$		
Total:	$SQ_{\text{total}}$	tr-1	$QM_{\text{total}}$		

onde: t é o número de tratamentos (sete neste trabalho, NC1-NC6 mais o grupo de controle), r é o número de repetições para cada tratamento e os demais valores calculados de acordo com as equações abaixo.

A soma dos quadrados entre os g grupos, para  $n_g$  repetições do grupo g, média do grupo  $\bar{x}_g$  e média de todas as medidas  $\bar{x}_t$ :

$$SQ_{bg} = \sum_g n_g (\bar{x}_g - \bar{x}_t)^2 \quad (8.11)$$

Como o grau de liberdade entre grupos é t-1, o  $QM_{bg}$  será:

$$QM_{bg} = \frac{SQ_{bg}}{t-1} \quad (8.12)$$

A análise dentro dos grupo (wg - “*within groups*”) segue procedimento semelhante, com  $x_i$  significando cada medida obtida.

$$SQ_{wg} = \sum_g \sum_i (x_i - \bar{x}_g)^2 \quad (8.13)$$

$$QM_{bg} = \frac{SQ_{wg}}{t(r-1)} \quad (8.14)$$

Para os totais:

$$SQ_{total} = SQ_{bg} + SQ_{wg} \quad (8.15)$$

$$QM_{total} = \frac{SQ_{total}}{tr-1} \quad (8.16)$$

O valor de F calculado é obtido pela razão entre os quadrados entre grupo e dentro dos grupo.

$$F_{calc} = \frac{QM_{bg}}{QM_{wg}} \quad (8.17)$$

Com o valor de  $F_{calc}$ , foi aplicada uma função inversa de probabilidade para se definir o menor valor  $\alpha$  que corresponda a amostras diferentes, caracterizando o p-valor (igual)

## TESTE DE TUKEY

Uma vez adotado um nível de confiança, a ANOVA pode apontar para diferenças entre as médias sem contanto definir quais são as distintas. O teste de Tukey representa um teste independente da ANOVA para apontar valores estatisticamente diferentes para um dado  $\alpha$ . Como as análises são distintas, a ANOVA pode indicar que as médias sejam distintas e o teste de Tukey não identificar médias distintas. Este teste foi utilizado, pois representa um dos testes mais rigorosos de comparação de médias.

A amplitude estudentizada estatística Q, calculada para cada par de interações entre dois grupos g1 e g2 é dada por:

$$Q = \frac{|\bar{x}_{g1} - \bar{x}_{g2}|}{\sqrt{\frac{QM_{wg}}{n}}} \quad (8.18)$$

A probabilidade máxima para as médias serem consideradas iguais é dada pela função inversa de probabilidade empregando os valores calculados de Q e os graus de liberdade. A TAB. 8.2 exhibe os valores de Q, abaixo da diagonal, e os valores calculados de p, acima da diagonal, para a comparação entre grupos distintos.

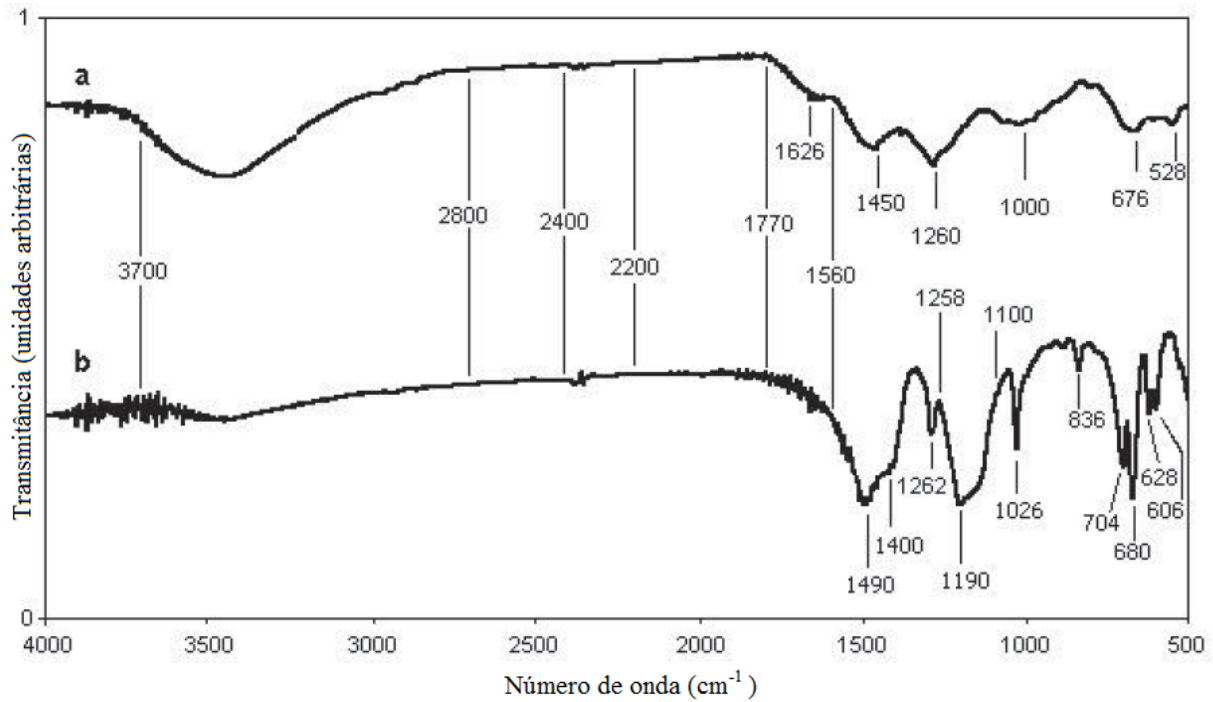
**TAB. 8.2 Teste de Tukey**

Propriedade avaliada							
	UH	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5	NC6
UH		P <sub>UH-NC1</sub>	P <sub>UH-NC2</sub>	P <sub>UH-NC3</sub>	P <sub>UH-NC4</sub>	P <sub>UH-NC5</sub>	P <sub>UH-NC6</sub>
NC1	Q <sub>UH-NC1</sub>		P <sub>NC1-NC2</sub>	P <sub>NC1-NC3</sub>	P <sub>NC1-NC4</sub>	P <sub>NC1-NC5</sub>	P <sub>NC1-NC6</sub>
NC2	Q <sub>UH-NC2</sub>	Q <sub>NC1-NC2</sub>		P <sub>NC2-NC3</sub>	P <sub>NC2-NC4</sub>	P <sub>NC2-NC5</sub>	P <sub>NC2-NC6</sub>
NC3	Q <sub>UH-NC3</sub>	Q <sub>NC1-NC3</sub>	Q <sub>NC2-NC3</sub>		P <sub>NC3-NC4</sub>	P <sub>NC3-NC5</sub>	P <sub>NC3-NC6</sub>
NC4	Q <sub>UH-NC4</sub>	Q <sub>NC1-NC4</sub>	Q <sub>NC2-NC4</sub>	Q <sub>NC3-NC4</sub>		P <sub>NC4-NC5</sub>	P <sub>NC4-NC6</sub>
NC5	Q <sub>UH-NC5</sub>	Q <sub>NC1-NC5</sub>	Q <sub>NC2-NC5</sub>	Q <sub>NC3-NC5</sub>	Q <sub>NC4-NC5</sub>		P <sub>NC5-NC6</sub>
NC6	Q <sub>UH-NC6</sub>	Q <sub>NC1-NC6</sub>	Q <sub>NC2-NC6</sub>	Q <sub>NC3-NC6</sub>	Q <sub>NC4-NC6</sub>	Q <sub>NC5-NC6</sub>	

Toda a análise estatística foi realizada utilizando o programa gratuito past3 (<https://folk.uio.no/ohammer/past/>).

### ANEXO 3: BANDAS DE TRANSMITÂNCIA DO B<sub>4</sub>C E DO UHMWPE

Espectro de transmitância do B<sub>4</sub>C (FIG. 8.2) e consolidação em tabela das bandas de transmitâncias (TAB. 8.3) obtidas na literatura.



**FIG. 8.2** Espectro do B<sub>4</sub>C: a) antes da limpeza e b) após remoção de resíduos adaptado de RODRÍGUEZ *et al.* (2004)

**TAB. 8.3 Bandas de transmitância do B<sub>4</sub>C**

<b>Banda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupos funcionais</b>
606-704 <sup>a</sup>	Vibração B–O–H e B–H
825 <sup>a</sup>	MgB <sub>2</sub>
836 <sup>a</sup>	Vibração B–Mg
1022 <sup>a</sup>	estiramento B–O entre unidades primárias B–O–B (1 B trigonal e 1 B tetragonal)
1075 <sup>a</sup>	estiramento da cadeia principal
1080 <sup>c</sup>	Vibrações intericosaedricas
1190 <sup>a</sup>	C–C (cluster)
1262 <sup>a</sup>	deformação assimétrica de átomos de O que ligam diferentes átomos de boro trigonais contidos em distintas estruturas de boro tetragonais
1380 <sup>a</sup>	Mg–B–O
1385 <sup>a</sup>	MgB <sub>2</sub>
1450-1490 <sup>a</sup>	C–C ou Mg–B
1620 <sup>a</sup>	estiramento da cadeia principal
2200-2400 <sup>a</sup>	Vibrações atribuídas ao estiramento C–O da molécula CO <sub>2</sub>
3220 <sup>b</sup>	alongamento C–OH (hidroxila ligada ao C)
3446 <sup>b</sup>	alongamento B–OH (hidroxila ligada ao B)
2800-3700 <sup>a</sup>	Vibrações atribuídas ao estiramento O–H da umidade na amostra

**a-RODRÍGUEZ *et al.* (2004), b-ROMANOS *et al.* (2013) e c-FERREIRA (2011)**

**TAB. 8.4 Bandas característica do UHMWPE**

<b>Banda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupos funcionais</b>
3200 <sup>b</sup>	Alongamento do grupo hidroxila – OH
2919 <sup>a</sup>	Alongamento assimétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
2851 <sup>a</sup>	Alongamento simétrico do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1725 <sup>b</sup>	Alongamento do grupo cetona – C=O
1680 – 1620 <sup>b</sup>	Deformação axial da dupla ligação entre átomos de carbono C=C
1473 – 1463 <sup>a</sup>	Deformação angular do grupo metileno – CH <sub>2</sub>
1485 – 1445 <sup>b</sup>	Deformação angular assimétrica do grupo metila – CH <sub>3</sub>
1377 – 1366 <sup>a</sup>	Deformação angular simétrica do grupo metila – CH <sub>3</sub>
1100 – 1220 <sup>b</sup>	Deformação angular e alongamento do grupo cetona – C=O
700 – 800 <sup>b</sup>	Vibração da ligação com átomos de cloro – Cl
731-720 <sup>a</sup>	Vibração associada a deformação angular assimétrica no plano do grupo metileno – CH <sub>2</sub>

a-GULMINE *et al.* (2002) e b-FOOK *et al.* (2005)

#### ANEXO 4: PICOS DE DIFRAÇÃO DO B<sub>4</sub>C

Picos de difração previstos pela carta de difração do ICOD 00-001-1163 para o B<sub>4</sub>C.

**TAB. 8.5 Picos de difração do B<sub>4</sub>C**

<b>2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
19,581	4,530	1	0	1
21,874	4,060	0	0	3
23,329	3,810	0	1	2
31,589	2,830	1	1	0
34,743	2,580	1	0	4
37,768	2,380	0	2	1
50,197	1,816	2	1	1
53,212	1,720	2	0	5
56,216	1,635	1	0	7
61,662	1,503	3	0	3
63,060	1,473	1	2	5
64,428	1,445	0	1	8
66,282	1,409	2	2	0
69,524	1,351	0	0	9
71,031	1,326	3	1	2
74,886	1,267	2	1	7

**ICOD 00-001-1163**