

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

PAMELA PINTO NEVES

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM
FIBRA DE ABACAXI (PALF) FUNCIONALIZADOS COM ÓXIDO DE
GRAFENO PARA FINS BALÍSTICOS**

**RIO DE JANEIRO
2022**

PAMELA PINTO NEVES

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS
COM FIBRA DE ABACAXI (PALF) FUNCIONALIZADOS COM ÓXIDO DE
GRAFENO PARA FINS BALÍSTICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Lucio Fabio Cassiano Nascimento, D.Sc.

Rio de Janeiro

2022

©2022

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

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

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

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

Pinto Neves, Pamela.

Caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibra de abacaxi (PALF) funcionalizados com óxido de grafeno para fins balísticos / Pamela Pinto Neves. – Rio de Janeiro, 2022.

165 f.

Orientador(es): Lucio Fabio Cassiano Nascimento.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2022.

1. fibras de PALF. 2. fibras naturais. 3. compósitos poliméricos. 4. óxido de grafeno. 5. proteção balística. i. Fabio Cassiano Nascimento, Lucio (orient.) ii. Título

PAMELA PINTO NEVES

Caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibra de abacaxi (PALF) funcionalizados com óxido de grafeno para fins balísticos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Lucio Fabio Cassiano Nascimento.

Aprovada em 31 de março de 2022, pela seguinte banca examinadora:

Lucio Fabio Cassiano Nascimento

Prof. Maj. **Lucio Fabio Cassiano Nascimento** - D.Sc. do IME - Presidente

Sergio Neves Monteiro

Prof. **Sergio Neves Monteiro** - Ph.D. do IME

André Ben-Hur da Silva Figueiredo

Prof. **André Ben-Hur da Silva Figueiredo** - D.Sc. do IME

Foluke Salgado de Assis

Pesq. **Foluke Salgado de Assis** - D.Sc. do IPqM

Rio de Janeiro

2022

Este trabalho é dedicado à todos aqueles que me ajudaram de alguma forma ao longo desta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço e honro a Deus, pela dádiva da vida, pela saúde concedida ainda mais valorizada pois jamais imaginei viver um período de pandemia, causado pelo coronavírus levando ao falecimento de muitas pessoas próximas e distantes. Com o conforto e o acalento de Deus, assim como o poder da fé é possível ter forças para continuar seguindo meus caminhos.

Agradeço também aos meus guias e mentores espirituais por toda ação feita pelo bem e em meu auxílio, pela proteção, pela constante presença de luz e principalmente por colocar anjos na minha vida, pois sem eles minha trajetória seria extremamente difícil. Que toda graça a mim concebida retorne como bençãos do Pai Celestial.

Agradeço imensamente aos meus pais, por todo amor incondicional, carinho, dedicação, zelo, preocupação, cuidado, apoio a todo momento, principalmente nos mais difíceis, amenizando meu desgaste físico e mental. Vocês são os meus bens mais preciosos, a minha ausência justificada pelas obrigações da vida jamais afastará minha presença no coração de vocês.

Agradeço a minha família, irmã, tias e tios, primas e primos, á todos que torcem pelo meu sucesso e me incentivam de alguma forma, principalmente minha tia Ana que sempre me ajuda, seja nas caronas, nas impressões, nos desabafos, nas orações, na preocupação do meu bem-estar contribuindo absurdamente para aliviar minhas tensões.

À minha amiga-irmã Paula e seu marido José, que mais do se dedicaram, se devotaram em me ajudar. Socorreram-me para escovar fibras, no preparo dos corpos de prova de “*pullout*”, na leitura dos meus textos, no preparo para apresentação etc. me abrigaram durante meses sem me cobrar absolutamente nada, nem atenção, me alimentaram, acenderam vela, rezaram, aconselharam, além de me proporcionarem momentos felizes incríveis que jamais serão esquecidos. Reconheço todo esse amor e tenho certeza de que poucos no mundo fariam o que vocês fizeram. Nem se eu vivesse mil anos conseguiria retribuir tudo com tamanha gratidão que possuo, eu amo muito vocês e nem preciso dizer que podem contar comigo para o que der e vier.

À família Silva de Almeida, que assim como Paula e José, fazem de tudo para me ajudar, estão sempre disponíveis, também me abrigam quando preciso, além de mil outras demonstrações de amor, como por exemplo dos meus irmãos Bruno e Gustavo que mandaram e-mails e solicitaram cotações para minha pesquisa. Amo muito vocês.

Às minhas amigas Tati (farmacêutica), Ariane (arquiteta), Andressa (arquiteta), ao meu amigo Luiz Paulo (engenheiro de software), Marvin (engenheiro químico) que além de serem meus “ombro amigo” e verdadeiras inspirações, também sempre que podem, me

ajudam com detalhes da dissertação.

Às minhas gatas do grupo “lindas maravilhosas” e do grupo “engenheiras”, por me sequestrarem das responsabilidades, por me possibilitarem ter uma vida social saudável, animada, prazerosa, relaxante, descontraída, divertida, de muita festividade, curtidão, bebedeira, entre outros vícios, além de ajudarem se interagindo com meus estudos de algum jeito, vocês são fantásticas.

Às grandes amigas que surpreendentemente conquistei no mestrado. Millena, que agradeço muito desde a fase de disciplinas pelo exemplo de determinação, pela total confiança, pelo companheirismo, pelo caráter e principalmente pelas demonstrações de carinho, preocupação e afeto. Naiara, a veterana que também é um exemplo, de resiliência, força, proatividade e que também demonstra muita preocupação principalmente quando algo dá errado e busca alternativas. Charles, agradeço muito toda a sua ajuda tirando minhas dúvidas de DRX, estatística etc. de todas as maneiras possíveis, por todos os mimos e agradados, por também se preocupar e estar sempre presente. Além de toda ajuda, nossos momentos de união vão muito além da instituição. Amo vocês minhas cobrinhas.

Ao meu amigo “bff” Ulisses, que carinhosamente nomeei e chamo de co-orientador. Foi perceptível toda a dedicação e boa vontade em todas as milhões de ajuda e assistência que recebi. Além da parte mais difícil em me ensinar a funcionalização com GO, me amparou no corte das amostras, no preparo dos corpos de prova de “*pullout*”, na operação do MEV etc. Sei que todo o tempo destinado a meu favor consumiu o suficiente para atrapalhá-lo e mesmo assim nenhum socorro me foi negado. Você tem um lugar especial no meu coração, muito obrigada por ter aparecido a pedido do nosso orientador.

Ao meu orientador Major Lucio, que desde o meu primeiro dia no IME buscou me acalmar, me tranquilizar, me incentivar, me motivar, me animar, me orientar. Cada palavra de compreensão, de otimismo me dizendo “pensamento positivo”, as demonstrações de confiança no meu empenho, empatia, paciência, profissionalismo só evidenciaram o grande ser humano que é, e por isso o admiro. Minha sincera gratidão ao senhor por tudo que significa a condução desse trabalho.

Aos colegas do grupo de materiais compósitos, especialmente ao Raí que em todos os meus momentos de dúvidas fez questão de explicar, seja por mensagem ou por vídeo chamada pela impossibilidade do encontro presencial.

À minha banca, que não somente se dispuseram em me avaliar acrescentando na minha evolução acadêmica, mas também me ajudaram com a realização dos ensaios. Ao professor Sérgio, pela preocupação notória em cada crítica construtiva, e nas ligações para orientar sobre como agilizar com os ensaios térmicos. Ao professor Ben-Hur que transpareceu empolgação para realizar os ensaios balísticos nas minhas grandes quantidades de amostras. Ao Foluke que me recebeu maravilhosamente bem no IPqM, me ajudando

com os ensaios de tração, flexão, TGA/DTG e FTIR.

Ao IPqM, especialmente ao Maurício, Ana Paula, João Victor e Christian pela ajuda nos ensaios.

Ao LNDC, especialmente ao Brendon, pela ajuda com o ensaio de tração das fibras e “*pullout*”, que além da carona por ser meu vizinho, levou seu filhinho para me ajudar fazendo hora extra no trabalho para adiantar os resultados dos ensaios em função da grande quantidade de amostras.

À UENF, especialmente ao Noan pela ajuda nos ensaios de impacto Izod e tração dos compósitos, e à Maria Eduarda pela super ajuda e extrema atenção no ensaio de DSC.

À doutora Fernanda da Embrapa, que prontamente respondeu detalhadamente meus e-mails se solidarizando com minha dificuldade na obtenção das fibras, e fez a doação da PALF.

Ao IME, aos professores da PPGCM e seus funcionários, pela qualidade do curso. Agradeço também a professora Leila e ao meu amigo Arquimedes pela ajuda com o spin-coating.

À Capes, pela bolsa de estudos possibilitando minha subsistência.

*"Ajude ao que erra;
seus pés pisam o mesmo chão, e,
se você tem possibilidade de corrigir,
não tem o direito de censurar."
(Allan Kardec)*

RESUMO

O interesse em substituir fibras sintéticas por fibras naturais em compósitos poliméricos é uma maneira de colaborar com às demandas globais por alternativas sustentáveis. As fibras de abacaxi, conhecidas também por fibras de PALF (*Pineapple Leaves Fiber*) possuem propriedades mecânicas específicas que viabilizam essa substituição, possibilitando assim o emprego como material de proteção balística. Outro material que tem atraído especial atenção é óxido de grafeno (GO) em função de notáveis propriedades que permitem melhorar a adesão interfacial entre fibras naturais hidrofílicas e matriz polimérica hidrofóbica quando incorporado nos compósitos como reforço. Nesse contexto, o presente trabalho visa avaliar e investigar as propriedades mecânicas, térmicas, estruturais e balísticas da PALF e dos compósitos sob diferentes condições, sendo eles: o revestimento com GO nas fibras e funcionalização na matriz epóxi, variação do volume de fibras em 10%, 20% e 30%, e o arranjo unidirecional e bidirecional das fibras. Os ensaios e análises que propiciaram essa investigação foram: análise do diâmetro, densidade, teor de umidade, difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de tração das fibras e dos compósitos, “*pullout*”, ensaio de flexão, ensaio de impacto Izod e ensaio balístico de velocidade residual. Para verificação da variabilidade e confiabilidade dos resultados os métodos estatísticos utilizados foram distribuição de Weibull e análise de variância (ANOVA). Dentre os principais resultados referente as propriedades mecânicas dos compósitos, pelos ensaios de impacto Izod e flexão, foi observado o aumento da energia absorvida, da resistência à flexão e do módulo de elasticidade com aumento da fração volumétrica de fibras na configuração unidirecional. Em relação ao ensaio de tração foi verificado aumento da resistência à tração e módulo de elasticidade, e diminuição da deformação total com a adição do teor de fibras, além disso o revestimento com GO nas fibras influenciou no aumento da resistência do compósito de matriz epóxi não funcionalizada. Pelos ensaios balísticos de velocidade residual, o arranjo bidirecional das fibras nas placas compósitas foram responsáveis por sua integridade física após os disparos. Ainda, as amostras bidirecionais contendo 30% de fibras não revestidas com GO, mas com incorporação de GO matriz epóxi apresentaram os melhores resultados de energia absorvida e velocidade limite, vislumbrando uma possível aplicação como segunda camada em sistemas de blindagem multicamada (SBMs) para colete de proteção individual.

Palavras-chave: fibras de PALF. fibras naturais. compósitos poliméricos. óxido de grafeno. proteção balística.

ABSTRACT

The interest in replacing synthetic fibers with natural fibers in polymer composites is a way of collaborating with global demands for sustainable alternatives. Pineapple Leaves Fiber (PALF) have specific mechanical properties that enable this replacement, thus enabling their use as a ballistic protection material. Another material that has attracted special attention is graphene oxide (GO) due to its remarkable properties that allow improving the interfacial adhesion between hydrophilic natural fibers and hydrophobic polymer matrix when incorporated into composites as reinforcement. In this context, the present work aims to evaluate and investigate the mechanical, thermal, structural and ballistic properties of PALF and composites under different conditions, namely: coating with GO on the fibers and functionalization in the epoxy matrix, variation of the volume of fibers in 10 %, 20% and 30%, and the unidirectional and bidirectional arrangement of fibers. The tests and analyzes that led to this investigation were: analysis of diameter, density, moisture content, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis and derived thermogravimetry (TGA/DTG), scanning electron microscopy (SEM), tensile test of fibers and composites, “pullout”, bending test, Izod impact test and residual velocity ballistic test. To verify the variability and reliability of the results, the statistical methods used were Weibull distribution and analysis of variance (ANOVA). Among the main results regarding the mechanical properties of the composites, by the Izod impact and bending tests, an increase in the absorbed energy, the bending strength and the modulus of elasticity was observed with an increase in the volumetric fraction of fibers in the unidirectional configuration. In relation to the tensile test, an increase in tensile strength and modulus of elasticity and a decrease in total deformation with the addition of fiber content was verified, in addition, the coating with GO on the fibers influenced the increase in the strength of the non-functionalized epoxy matrix composite. By residual velocity ballistic tests, the bidirectional arrangement of the fibers in the composite plates were responsible for their physical integrity after the shots. Also, the bidirectional samples containing 30% of fibers not coated with GO, but with the incorporation of GO epoxy matrix, showed the best results of absorbed energy and limiting velocity, envisioning a possible application as a second layer in multilayer armor systems (MAS) for vests. of personal protection.

Keywords: PALF fibers. natural fibers. polymeric composites. graphene oxide. ballistic protection.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 – Proposta de classificação hierárquica para os vários tipos de compósitos sintéticos e naturais | 32 |
| Figura 2.2 – Estrutura química da resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) | 36 |
| Figura 2.3 – Classificação e subclassificação das fibras | 37 |
| Figura 2.4 – Microestrutura das FNLs: a) fibras elementares e b) esquema da constituição estrutural | 42 |
| Figura 2.5 – Fotografia das folhas e do fruto abacaxi | 44 |
| Figura 2.6 – Métodos <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> | 50 |
| Figura 2.7 – Esquema de conversão de grafite em GO pelo método de Hummers | 51 |
| Figura 2.8 – Modelo estrutural do GO proposto por Lerf-Klinowski | 52 |
| Figura 2.9 – Exemplos de mecanismos de fratura em compósito reforçado com fibra (a) falha no plano, (b) delaminação, (c) micro-curvatura e (d) delaminação por curvatura | 53 |
| Figura 3.1 – Fibras de PALF (a) conforme adquirido e (b) após procedimentos de preparo | 59 |
| Figura 3.2 – Tratamento nas fibras com GO: a) PALF após os procedimentos de preparo; b) Solução de GO; c) PALF após a absorção da solução na estufa; d) PALF após funcionalização com GO | 61 |
| Figura 3.3 – Incorporação de GO no epóxi: a) Suspensão de GO após secagem em estufa; b) Banho de ultrassom da suspensão de GO com álcool; c) Acréscimo do epóxi na suspensão; d) Mistura homogênea após agitação mecânica; e) Separação e evaporação do álcool após algumas horas em estufa; f) Sistema com a adição do catalisador TETA. | 61 |
| Figura 3.4 – Representação ilustrativa do corpo de prova e seu suporte para o ensaio de tração. | 66 |
| Figura 3.5 – Esquema utilizado para o ensaio <i>pullout</i> | 67 |
| Figura 3.6 – Representação esquemática das camadas sequenciais de PALF | 69 |
| Figura 3.7 – Algumas placas compósitas produzidas nas diferentes frações de fibra, configurações (UD e BD), com e sem funcionalização de GO, além da placa de resina epóxi | 70 |
| Figura 3.8 – Representação esquemática do corpo de prova para o ensaio de impacto Izod | 71 |
| Figura 3.9 – Representação esquemática do corpo de prova para o ensaio de tração | 71 |
| Figura 3.10 – Representação esquemática do corpo de prova para o ensaio de flexão | 72 |
| Figura 3.11 – Sistema de detecção no ensaio de energia de absorção | 73 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.1 – Distribuição de frequências das dimensões médias da seção transversal das fibras de PALF não tratadas | 77 |
| Figura 4.2 – Distribuição de frequências das dimensões médias da seção transversal das fibras de PALF funcionalizadas com GO | 77 |
| Figura 4.3 – Imagens de MEV das fibras de PALF não tratadas sob ampliação de 600x com (a) variação de diâmetro menor e (b) variação de diâmetro maior | 79 |
| Figura 4.4 – Difratoograma de raios X das fibras de PALF não tratadas e tratadas com GO | 82 |
| Figura 4.5 – Deconvolução para o cálculo do ângulo microfibrilar da fibra de PALF (a) sem tratamento e (b) tratadas com GO | 82 |
| Figura 4.6 – FTIR da fibra de PALF sem tratamento | 84 |
| Figura 4.7 – FTIR dos compósitos sem tratamento | 86 |
| Figura 4.8 – FTIR da fibra de PALF tratadas com GO | 87 |
| Figura 4.9 – FTIR do epóxi DGEBA/ TETA com e sem o acréscimo de GO | 87 |
| Figura 4.10–FTIR dos compósitos contendo 30% de PALF sem tratamento e tratadas com GO, na matriz epóxi sem tratamento e tratadas com GO | 88 |
| Figura 4.11–Gráficos dos resultados médios das propriedades mecânicas: a) resistência à tração e b) módulo de elasticidade das fibras para cada classe | 89 |
| Figura 4.12–Resultados de <i>pullout</i> para os diferentes comprimentos de embutimento: (a) PALF-ST com resina epóxi e (b) PALF-GO com epóxi | 93 |
| Figura 4.13–Curvas TGA e DTG da fibra de PALF sem tratamento | 95 |
| Figura 4.14–Curvas TGA dos compósitos reforçado com PALF sem tratamento | 97 |
| Figura 4.15–Curvas DTG dos compósitos reforçado com PALF sem tratamento | 97 |
| Figura 4.16–Curvas TGA e DTG da PALF revestida com GO | 98 |
| Figura 4.17–Curvas TGA e DTG da resina DGEBA/TETA com e sem a adição de GO | 99 |
| Figura 4.18–Curvas TGA dos compósitos com e sem a adição de GO | 100 |
| Figura 4.19–Curvas DTG dos compósitos com e sem a adição de GO | 100 |
| Figura 4.20–Curvas DSC das fibras no 1° (a) e 2°(b) aquecimento, e do epóxi no 1°(c) e 2° (d) aquecimento, com e sem a adição de GO nas amostras | 103 |
| Figura 4.21–Curvas DSC dos compósitos no 1° (a) e 2°(b) aquecimento com e sem a adição de GO nas amostras | 104 |
| Figura 4.22–Grupos dos corpos de prova contendo (a) 100% epóxi, compósitos unidirecionais com (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% de PALF e compósitos bidirecionais com (e) 10%, (f) 20% e (g) 30% de PALF | 106 |
| Figura 4.23–Média da energia absorvida pelos corpos de prova obtidas pelo ensaio de impacto Izod | 107 |
| Figura 4.24–Curvas típicas obtidas no ensaio de flexão para os compósitos testados | 109 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.25–Valores médios de resistência à flexão pelos corpos de prova obtidas pelo ensaio de flexão em 3 pontos | 110 |
| Figura 4.26–Valores médios de módulo de elasticidade pelos corpos de prova obtidas pelo ensaio de flexão em 3 pontos | 110 |
| Figura 4.27–Curvas típicas obtidas no ensaio de tração para os compósitos reforçados com PALF | 113 |
| Figura 4.28–Corpos de prova rompidos após ensaio de tração | 114 |
| Figura 4.29–Resultados das propriedades mecânicas obtidas no ensaio, sendo eles a (a) resistência a tração, (b) módulo de elasticidade, e (c) deformação total | 116 |
| Figura 4.30–Aspecto das placas compósitas para cada grupo: (a) 10UD, (b) 10BD, (c) 20UD, (d) 20BD, (e) 30UD, (f) 30BD referente PST/EST, (g) 20UD, (h) 20BD, (i) 30UD, (j) 30BD referente PGO/EST, (k) 20UD, (l) 20BD, (m) 30UD, (n) 30BD referente PST/EGO, (o) 20UD, (p) 20BD, (q) 30UD, (r) 30BD referente PGO/EGO após ensaio balístico sem identificação da ordem dos disparos | 120 |
| Figura 4.31–Aspecto das placas compósitas para cada grupo: (a) 10UD, (b) 10BD, (c) 20UD, (d) 20BD, (e) 30UD, (f) 30BD referente PST/EST, (g) 20UD, (h) 20BD, (i) 30UD, (j) 30BD referente PGO/EST, (k) 20UD, (l) 20BD, (m) 30UD, (n) 30BD referente PST/EGO, (o) 20UD, (p) 20BD, (q) 30UD, (r) 30BD referente PGO/EGO após ensaio balístico com identificação da ordem dos disparos | 121 |
| Figura 4.32–Velocidade Limite e energia absorvida pelos corpos de prova | 121 |
| Figura 4.33–Imagens de MEV das fibras de PALF sem tratamento sob ampliação de (a) 300x e (b) 500x | 127 |
| Figura 4.34–Imagens de MEV da fibra de PALF sem tratamento sob ampliação de (a) 1000x e (b) 2000x | 127 |
| Figura 4.35–Imagens de MEV da fibra de PALF-GO sob ampliação de (a) 4000x e (b) 40000x | 128 |
| Figura 4.36–Imagens de MEV da fibra de PALF-GO sob ampliação de 80000x | 129 |
| Figura 4.37–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 10% em volume de fibras com aumento de (a) 200x e (b) 800x. | 130 |
| Figura 4.38–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 10% em volume de fibras com aumento de (a) 400x e (b) 1000x | 130 |
| Figura 4.39–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 20% em volume de fibras com aumento de (a) 200x e (b) 400x | 131 |
| Figura 4.40–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras com aumento de 400x com as fibras referente à camada (a) 0° e (b) 90° | 131 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.41–Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 10% em volume de fibras com aumento de (a) 600x e (b) 1200x | 132 |
| Figura 4.42–Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 20% em volume de fibras com aumento de 1000x | 132 |
| Figura 4.43–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EST) com aumento de 500x | 133 |
| Figura 4.44–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EST) com aumento de (a) 200x, (b) 400x, (c) 800x | 134 |
| Figura 4.45–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EST) com aumento de 600x | 134 |
| Figura 4.46–Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EST) com aumento de 400x | 135 |
| Figura 4.47–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PST/EGO) com aumento de (a) 500x, (b) 1000x | 135 |
| Figura 4.48–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PST/EGO) com aumento de 400x | 136 |
| Figura 4.49–Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EGO) com aumento de 2000x | 137 |
| Figura 4.50–Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EGO) com aumento de 1000x | 137 |
| Figura 4.51–Superfície de fratura da resina funcionalizada com GO com aumento de (a) 400x, (b) 800x e (c) 3000x | 138 |
| Figura 4.52–Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 10% em volume de fibras (PST/EST) com aumento de (a) 100x e (b) 200x | 139 |
| Figura 4.53–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 10% em volume de fibras (PST/EST) com aumento de 400x | 139 |
| Figura 4.54–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 20% em volume de fibras (PST/EST) com aumento de 200x | 140 |
| Figura 4.55–Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 20% em volume de fibras (PST/EST) com aumento de 200x | 140 |
| Figura 4.56–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EST) com aumento de (a) 600x e (b) 1200x | 141 |
| Figura 4.57–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PST/EGO) com aumento de 300x | 141 |
| Figura 4.58–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PST/EGO) com aumento de (a) 300x e (b) 600x | 142 |
| Figura 4.59–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EST) com aumento de (a) 300x e (b) 600x | 142 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.60–Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EGO) com aumento de (a) 1000x e (b) 600x | 143 |
| Figura 4.61–Micrografia da amostra com concentração de GO de 7,3 mg/mL sem o banho ultrassônico sob ampliações de a) 800x, b) 1600x e c) 3000x . . . | 143 |
| Figura 4.62–Micrografia da amostra com concentração de GO de 1,168 mg/mL, e tempo de sonicação de 30 min sob ampliações de a) 2500x e b) 5000x . | 144 |
| Figura 4.63–Micrografia da amostra com concentração de GO de 1,168 mg/mL, e tempo de sonicação de 60 min sob ampliações de a) 1000x, b) 16000x e c) 30000x | 144 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 – Comparativo das propriedades mecânicas entre as fibras sintéticas (Adaptado de SABA; JAWAID, 2017) | 38 |
| Tabela 2.2 – Propriedades físicas de algumas fibras elementares naturais (Adaptado de CASTRO, 2013; KICIŃSKA-JAKUBOWSKA; BOGACZ; ZIMNIEWSKA, 2012) | 40 |
| Tabela 2.3 – Propriedades mecânicas e composição química de algumas fibras elementares naturais (Adaptado de CASTRO, 2013; KICIŃSKA-JAKUBOWSKA; BOGACZ; ZIMNIEWSKA, 2012; KUMAR; MANNA; DANG, 2022) | 41 |
| Tabela 2.4 – Composição química das fibras de PALF (Autor) | 46 |
| Tabela 2.5 – Algumas propriedades físicas e mecânicas da PALF (Autor) | 47 |
| Tabela 2.6 – Nível de proteção do sistema de blindagem em relação ao impacto balístico (Adaptado de NIJ 01.01.04, 2000) | 56 |
| Tabela 3.1 – Metodologia aplicada resumidamente abordada pertinente aos ensaios (Autor) | 58 |
| Tabela 3.2 – Etapas da produção de óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado (Adaptado de LIMA et al., 2017; COSTA, 2019) | 60 |
| Tabela 3.3 – Especificação dos grupos propostos para o ensaio balístico (Autor) | 74 |
| Tabela 3.4 – Parâmetros estatísticos utilizados no experimento (MONTGOMERY, 2009) | 76 |
| Tabela 4.1 – Dados referente aos intervalos de dimensões das fibras de PALF não tratadas (Autor) | 78 |
| Tabela 4.2 – Dados referente aos intervalos de dimensões das fibras de PALF tratadas com GO (Autor) | 79 |
| Tabela 4.3 – Parâmetros medidos e a densidade calculada pelo método Arquimedes para as amostras das fibras de PALF (Autor) | 80 |
| Tabela 4.4 – Parâmetros obtidos para densidade pelo método da regra das misturas para as amostras das fibras de PALF (Autor) | 80 |
| Tabela 4.5 – Percentual de umidade das fibras de PALF (Autor). | 81 |
| Tabela 4.6 – Valores de AMF para algumas fibras naturais (Adaptado de SATHISH-KUMAR et al., 2013) | 83 |
| Tabela 4.7 – Bandas de absorção das fibras de PALF e as atribuições possíveis característica das fibras naturais lignocelulósica (Adaptado de SAMAL; RAY, 1997; MONTEIRO et al., 2014; NEVES et al., 2021) | 85 |
| Tabela 4.8 – Bandas de absorção do epóxi DGEBA/ TETA as atribuições possíveis (Autor) | 86 |
| Tabela 4.9 – Tensão média e parâmetros de Weibull obtidas para PALF-ST (Autor) | 89 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.10–Tensão média e parâmetros de Weibull obtidas para PALF-GO (Autor) | 90 |
| Tabela 4.11–Módulo de <i>Young</i> médio e parâmetros de Weibull obtidas para PALF-ST (Autor) | 90 |
| Tabela 4.12–Módulo de <i>Young</i> médio e parâmetros de Weibull obtidas para PALF-GO (Autor) | 91 |
| Tabela 4.13–Análise ANOVA dos resultados de resistência à tração das fibras PALF-ST (Autor) | 91 |
| Tabela 4.14–Análise ANOVA dos resultados do módulo de elasticidade das fibras PALF-ST (Autor) | 91 |
| Tabela 4.15–Análise ANOVA dos resultados de resistência à tração das fibras PALF-GO (Autor) | 91 |
| Tabela 4.16–Análise ANOVA dos resultados do módulo de elasticidade das fibras PALF-GO (Autor) | 92 |
| Tabela 4.17–Análise ANOVA dos resultados de resistência à tração entre os grupos (Autor) | 92 |
| Tabela 4.18–Análise ANOVA dos resultados do módulo de elasticidade entre os grupos (Autor) | 92 |
| Tabela 4.19–Propriedades obtidas pelo ensaio de <i>pullout</i> referente a fibra/ matriz encontrados na literatura (Autor). | 95 |
| Tabela 4.20–Resultados de TGA/ DTG obtidos da fibra de PALF e dos compósitos (Autor). | 101 |
| Tabela 4.21–Síntese dos resultados presentes na literatura por TGA/DTG em diferentes fibras e compósitos (Adaptado de NEVES et al., 2021). | 102 |
| Tabela 4.22–Propriedades térmicas das amostras obtidas por DSC (Autor). | 104 |
| Tabela 4.23–Energia absorvida para as amostras do ensaio de impacto Izod (Autor). | 106 |
| Tabela 4.24–Análise ANOVA dos resultados de resistência ao impacto entre os grupos (Autor) | 107 |
| Tabela 4.25–Teste de Tukey para os resultados de resistência ao impacto (Autor) | 108 |
| Tabela 4.26–Resultados de resistência ao impacto encontrados na literatura (Autor) | 108 |
| Tabela 4.27–Resistência à flexão e módulo de elasticidade dos compósitos reforçados com PALF obtidas pelo ensaio de flexão em 3 pontos (Autor) | 109 |
| Tabela 4.28–Análise ANOVA dos resultados de resistência à flexão entre os grupos (Autor) | 111 |
| Tabela 4.29–Análise ANOVA dos resultados do módulo de elasticidade à flexão entre os grupos (Autor) | 111 |
| Tabela 4.30–Teste de Tukey para os resultados de resistência à flexão (Autor) | 111 |
| Tabela 4.31–Teste de Tukey para os resultados do módulo de elasticidade à flexão (Autor) | 112 |
| Tabela 4.32–Resultados de resistência à flexão encontrados na literatura (Autor) | 112 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.33–Resultados das propriedades de tração dos compósitos de matriz epóxi reforçada com fibras de PALF (Autor) | 115 |
| Tabela 4.34–Resultados das propriedades obtidas pelo ensaio de tração de diferentes compósitos presentes na literatura (Autor) | 118 |
| Tabela 4.35–Análise ANOVA dos resultados de resistência à tração entre os grupos (Autor) | 118 |
| Tabela 4.36–Análise ANOVA dos resultados do módulo de elasticidade entre os grupos (Autor) | 119 |
| Tabela 4.37–Análise ANOVA dos resultados de deformação total entre os grupos (Autor) | 119 |
| Tabela 4.38–Dados obtidos no ensaio de energia de absorção (Autor) | 122 |
| Tabela 4.39–Valores adquiridos a partir do ensaio de energia de absorção (Autor) . | 123 |
| Tabela 4.40–Energia absorvida em relação às massas dos projéteis correspondentes (Autor) | 124 |
| Tabela 4.41–Energia absorvida dos compósitos encontrados na literatura (Autor) . . | 125 |
| Tabela 4.42–Análise ANOVA dos dos resultados balísticos (Autor) | 126 |
| Tabela 4.43–Teste de Tukey dos maiores valores médios do resultado balístico (Autor) | 126 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABREVIATURAS:

| | |
|-------|-----------------------------|
| °C | grau Celsius |
| a.C. | antes de Cristo |
| ANOVA | <i>ANalysis Of Variance</i> |
| cm | Centímetro |
| d.C. | depois de Cristo |
| etc. | et cetera |
| g | grama |
| GPa | Giga Pascal |
| h | Hora |
| Hz | Hertz |
| J | Joule |
| kg | Quilograma |
| kgf | Quilograma-força |
| kN | Quilonewton |
| kV | Quilovolt |
| kW | Quilowatts |
| Ltda | Limitada |
| MPa | Mega Pascal |
| m | Metro |
| mA | Miliampére |
| mg | Miligrama |
| min | Minuto |
| mL | Mililitro |

| | |
|---------------|-----------------------|
| mm | Milímetro |
| μm | Micrômetro |
| N | Newton |
| rpm | Rotação por minuto |
| s | Segundo |
| v/v | Porcentagem em volume |
| W | Watts |

SIGLAS:

| | |
|------|---|
| 1D | Unidimensional |
| 2D | Bidimensional |
| 3D | Tridimensional |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ASTM | <i>American Society For Testing And Materials</i> |
| AMF | Ângulo Microfibrilar |
| ATR | <i>Attenuated Total Reflection</i> |
| BA | Bahia |
| BD | Bidirecional |
| BFS | <i>Backface Signature</i> |
| BL | <i>Ballistic Limit</i> |
| CCT | Centro de Ciência e Tecnologia |
| CMC | Compósitos de Matriz Cerâmica |
| CMM | Compósitos de Matriz Metálica |
| CMP | Compósitos de Matriz Polimérica |
| CRF | Compósito Reforçado com Fibra |
| CTEx | Centro Tecnológico do Exército |
| CTP | Programa de Teste de Conformidade |

| | |
|---------|---|
| CVD | <i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição de Vapor Químico) |
| DGEBA | Diglicidil Éter do Bisfenol A |
| DI | Deionizada |
| DMA | Análise dinâmico-mecânica |
| DRX | Difração de Raios X |
| DSC | Calorimetria Diferencial de Varredura |
| DTG | Termogravimetria Derivada |
| Embrapa | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| EP | Epóxi |
| FAO | <i>Food and Agriculture Organization</i> (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura) |
| FNLs | Fibras Naturais Lignocelulósicas |
| FTIR | Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier |
| GO | <i>Graphene Oxide</i> (Óxido de Grafeno) |
| GP | Grau de polimerização |
| GQDs | <i>Graphene oxide quantum dots</i> (Pontos quânticos de grafeno) |
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| IMA | Instituto de Macromoléculas |
| IME | Instituto Militar de Engenharia |
| IPqM | Instituto de Pesquisas da Marinha |
| IUPAC | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada) |
| LAMAV | Laboratório de Materiais Avançados |
| LDPE | <i>Low density polyethylen</i> (Polietileno de Baixa Densidade) |
| LNDC | Laboratório de Ensaio Não Destrutivos Corrosão e Soldagem |
| LPE | <i>Liquid Phase Exfoliation</i> (Esfoliação em Fase Líquida) |
| MET | Microscopia Eletrônica de Transmissão |

| | |
|-------|---|
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| NIJ | <i>National Institute of Justice</i> (Instituto Nacional de Justiça dos Estados Unidos) |
| P-BFS | <i>Perforation and Backface Signature</i> |
| PALF | <i>Pineapple Leaves Fiber</i> (Fibra de Abacaxi) |
| PAI | Poliamida-imida |
| PE | Polietileno |
| PEEK | Poliéter-éter cetona |
| PEI | Polieterimida |
| PI | Poliimida |
| POM | Poliacetal |
| PPS | Sulfureto de polifenileno |
| PS | Poliestireno |
| PSU | Polisulfona |
| rGO | Óxido de Grafeno reduzido |
| RTM | <i>Resin Transfer Molding</i> |
| SBMs | Sistemas de Blindagem Multicamada |
| SEPOL | Setor de Polímeros |
| SMC | <i>Sheet Molding Compound</i> |
| ST | Sem Tratamento |
| TETA | Trietileno Tetramina |
| TGA | Análise Termogravimétrica |
| TGDDM | Tetra-glicidil-diamino-difenil-metano |
| UD | Unidirecional |
| UCTS | Unidade Multiusuário de Caracterização térmica e Superficial de Materiais |
| UENF | Universidade Estadual do Norte Fluminense |
| UFRJ | Universidade Federal do Rio de Janeiro |

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS GREGOS:

| | |
|----------|------------------|
| α | Alfa |
| β | Beta |
| δ | Delta |
| Δ | Delta |
| θ | Teta |
| ρ | Massa específica |
| Σ | Somatório |
| σ | Sigma |

SÍMBOLOS MATEMÁTICOS:

| | |
|-----------|-----------------------|
| \pm | Desvio padrão |
| \approx | Aproximadamente igual |
| % | Porcentagem |

SÍMBOLO MONETÁRIO:

| | |
|-----|------|
| R\$ | Real |
|-----|------|

SÍMBOLOS QUÍMICOS:

| | |
|----|------------|
| C | Carbono |
| Co | Cobalto |
| H | Hidrogênio |
| K | Potássio |
| Mn | Manganês |
| N | Nitrogênio |
| Na | Sódio |
| O | Oxigênio |

P Fósforo

S Enxofre

SÍMBOLOS TIPOGRÁFICOS:

® Marca registrada comercial

% Porcentagem

§ Parágrafo

ln Logaritmo neperiano

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 27 |
| 1.1 | OBJETIVO GERAL | 28 |
| 1.2 | OBJETIVO ESPECÍFICOS | 28 |
| 1.3 | JUSTIFICATIVA | 29 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 30 |
| 2.1 | COMPÓSITOS | 30 |
| 2.1.1 | COMPÓSITOS POLIMÉRICOS | 33 |
| 2.1.2 | MATRIZ POLIMÉRICA | 35 |
| 2.1.2.1 | MATRIZ EPÓXI | 35 |
| 2.2 | FIBRAS SINTÉTICAS | 37 |
| 2.3 | FIBRAS NATURAIS LIGNOCELULÓSICAS (FNLS) | 39 |
| 2.3.1 | FIBRAS DE ABACAXI (PALF) | 43 |
| 2.3.2 | CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE PALF | 45 |
| 2.4 | GRAFENO | 47 |
| 2.4.1 | FABRICAÇÃO DO GRAFENO | 48 |
| 2.4.2 | ÓXIDO DE GRAFENO (GO) | 51 |
| 2.5 | MECANISMOS DE FRATURA DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS | 53 |
| 2.6 | BLINDAGEM BALÍSTICA | 54 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 58 |
| 3.1 | ASPECTOS GERAIS | 58 |
| 3.2 | FIBRAS DE PALF | 58 |
| 3.3 | RESINA EPÓXI | 59 |
| 3.4 | ÓXIDO DE GRAFENO (GO) | 59 |
| 3.4.1 | FABRICAÇÃO DO GO | 59 |
| 3.4.2 | SPIN-COATING | 62 |
| 3.5 | DIÂMETRO | 62 |
| 3.6 | DENSIDADE | 63 |
| 3.7 | TEOR DE UMIDADE | 63 |
| 3.8 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) | 64 |
| 3.9 | ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 65 |
| 3.10 | ENSAIO DE TRAÇÃO NAS FIBRAS | 65 |
| 3.11 | ENSAIO DE "PULLOUT" | 66 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.12 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 67 |
| 3.13 | ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TGA/DTG) | 68 |
| 3.14 | CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) | 68 |
| 3.15 | CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS REFORÇADO COM PALF . . . | 68 |
| 3.15.1 | ENSAIO DE IMPACTO IZOD | 70 |
| 3.15.2 | ENSAIO DE TRAÇÃO NOS COMPÓSITOS | 70 |
| 3.15.3 | ENSAIO DE FLEXÃO | 72 |
| 3.15.4 | ENSAIO BALÍSTICO | 73 |
| 3.16 | ANÁLISE ESTATÍSTICA | 74 |
| 3.16.1 | DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL | 74 |
| 3.16.2 | ANOVA | 75 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 77 |
| 4.1 | DIÂMETRO | 77 |
| 4.2 | DENSIDADE | 79 |
| 4.3 | TEOR DE UMIDADE | 81 |
| 4.4 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) | 81 |
| 4.5 | ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 83 |
| 4.6 | ENSAIO DE TRAÇÃO NAS FIBRAS | 88 |
| 4.7 | ENSAIO DE "PULLOUT" | 93 |
| 4.8 | ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TGA/DTG) | 94 |
| 4.9 | CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) | 103 |
| 4.10 | ENSAIO DE IMPACTO IZOD | 105 |
| 4.11 | ENSAIO DE FLEXÃO | 108 |
| 4.12 | ENSAIO DE TRAÇÃO NOS COMPÓSITOS | 112 |
| 4.13 | ENSAIO BALÍSTICO | 119 |
| 4.14 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 126 |
| 4.14.1 | SPIN-COATING | 139 |
| 5 | CONCLUSÕES | 145 |
| 6 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 148 |
| | REFERÊNCIAS | 149 |

1 INTRODUÇÃO

A crescente consciência ambiental global e preocupação social, o esgotamento de recursos petrolíferos e conceito de sustentabilidade, resultam no interesse por materiais naturais. Materiais como os compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras estão presentes em variadas aplicações estruturais, em função de sua alta resistência específica e módulo quando comparado aos metais. São empregados como por exemplo, na indústria aeroespacial e automobilística. Os compósitos pertencem a uma importante categoria de materiais dentre uma ampla variedade existente, e são reconhecidos por combinar diferentes materiais em sua produção, exibindo assim propriedades específicas que não são atendidas por materiais monolíticos convencionais. A presente pesquisa abordará especificamente o material de reforço dos compósitos, as fibras, com interesse especial nas fibras naturais - podem ser utilizadas também fibras sintéticas na composição de compósitos híbridos - como forma de contribuir em alternativas às demandas globais por materiais mais sustentáveis.

Dentre as diversas fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) existentes pode-se destacar as fibras de abacaxi, também chamadas fibras de PALF (*Pineapple Leaves Fiber*). Essas fibras são cultivadas em países tropicais, no qual o Brasil se inclui, englobando todos seus estados. Porém, no Brasil, as fibras das folhas de abacaxizeiros estão sendo desperdiçadas, pois as regiões que cultivam essa planta aproveitam apenas o fruto. A respeito do fruto, em termos de importância na produção mundial apresenta-se em segundo lugar, sendo o Brasil um dos grandes produtores, registrando cerca de 10% do volume estimado em 2017, segundo Altendorf (2019), economista da FAO. A produção agrícola do abacaxi é de elevada importância econômica e social, garantindo um faturamento de aproximadamente 2,3 bilhões de reais no ano de 2020 no Brasil segundo IBGE (2021). As fibras de PALF se beneficiadas e extraídas adequadamente, podem ser utilizadas na fabricação de fios, tecidos, produtos artesanais, entre outras diversas aplicações industriais, isso porque essas fibras possuem um dos melhores índices de finura em comparação com outras FNLs. Considerando as quatro condições como: a falta de tecnologia apropriada, que há desconhecimentos dos produtores sobre as possíveis aplicações, a grande quantidade de fibra produzida, e a viabilidade de fonte de renda extra, logo, o aproveitamento do resíduo pós-colheita atualmente descartado é uma alternativa à problemática.

Em meio as possíveis aplicações para a fibra de PALF, a utilização sugerida nesta pesquisa baseia-se em sistemas de blindagem multicamada (SBMs). Esse sistema tem por objetivo absorver a energia do projétil, bem como, impedir a penetração de fragmentos, sendo efetivo e leve. Os SBMs tipicamente encontrados são formados por uma placa cerâmica, seguida por camadas de fibras sintéticas apoiadas em uma placa metálica ou

placa de Kevlar®. Em estudos recentes (BRAGA et al., 2018a; BRAGA et al., 2018b; GARCIA FILHO et al., 2020a) foi investigado a utilização de FNLs em compósitos poliméricos como segunda camada em substituição as fibras sintéticas, exibindo resultados satisfatórios.

Visando o aprimoramento do desenvolvimento de SBMs, pesquisas recentes (TIWARI et al., 2020; LUZ et al., 2020; COSTA et al., 2019; COSTA et al., 2020b; PEREIRA et al., 2020) investigaram a incorporação de óxido de grafeno (*Graphene Oxide* - GO) em compósitos de matriz polimérica reforçado com FNLs. Visto que, o grafeno e seus derivados têm sido tratados como uma grande conquista no campo da ciência e tecnologia em um período curto de tempo. Destacando-se em aplicações comerciais como nos campos de nanoeletrônica, bioimagem, nanomedicina, entre outros ramos, com interesse especial em novos materiais para nanotecnologia, engenharia biomédica, ciência dos materiais, física e química verde devido às suas propriedades físicas ajustáveis, área de superfície elevada e propriedades térmicas. Dessa forma, os grupos funcionais existentes nas superfícies das FNLs podem desenvolver uma forte interação química com a inclusão do GO, além de desempenhar um papel significativo na interação com matrizes poliméricas.

Diante o exposto, questões como: Por que usar FNLs em substituição as fibras sintéticas habitualmente utilizadas? As fibras de PALF oferecem vantagens? Quais procedimentos experimentais serão necessários para determinar o possível aproveitamento dessas fibras? Essas indagações foram produzidas no intuito de serem elucidadas ao longo da pesquisa indicando a importância e a funcionalidade do tema.

Portanto, o estudo tem como proposta o emprego das fibras de PALF como reforço em compósitos de matriz epóxi com a inserção de GO em SBMs, interessando-se em outras diversas aplicações, sendo necessária a realização de procedimentos experimentais para caracterizar e definir as propriedades mecânicas e térmicas do material.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo é determinar as propriedades das fibras de abacaxi (PALF) e dos compósitos poliméricos reforçados com 10%, 20% e 30% em volume de PALF contínuas e alinhadas (unidirecionais e bidirecionais) por meio de técnicas de caracterização (mecânica, térmica e estrutural).

1.2 Objetivo Específicos

(1) Analisar a incorporação de GO nas fibras de PALF, nos compósitos e na resina epóxi.

- (2) Obter informações microestruturais e de composição química, por meio das técnicas de MEV, DRX e FTIR;
- (3) Avaliar propriedades térmicas obtidas por meio das técnicas de TGA e DSC nas fibras de PALF e nos compósitos;
- (4) Avaliar propriedades mecânicas por meio dos ensaios mecânicos de tração, flexão, *pullout* e Izod;
- (5) Executar e analisar os resultados obtidos por meio de ensaios balísticos.

1.3 Justificativa

A busca por novos materiais, bem como o aperfeiçoamento de materiais existentes, são temas motivadores que vêm sendo desenvolvidos ao longo do tempo relacionados a ciência e a engenharia de materiais. Aliadas a esses temas, questões como, preocupação ambiental, viabilidade econômica e propriedades eficientes, são alguns dos aspectos desafiadores e fundamentais que fazem parte de um processo gradativo científico e tecnológico à criação e melhoria dos materiais. A necessidade decorre em proveito à sociedade como um todo, onde o atendimento a essa necessidade torna-se cada vez mais sofisticada diante das constantes evoluções.

O estudo proposto abrange a classe de materiais compósitos, classe essa capaz de reunir as melhores características e uma combinação de propriedades que não é encontrada nas outras classes de materiais isoladamente. Além disso, a utilização das fibras de abacaxi (PALF) utilizadas como material de reforço no presente estudo, reflete a importância da investigação em consonância com pesquisas anteriores (LEÃO et al., 2015; GLÓRIA et al., 2017b; LUZ et al., 2018; RIDZUAN et al., 2019; NAJEEB et al., 2020) ao agregar os aspectos supracitados, principalmente em relação a sustentabilidade, já que continua sendo um problema vigente. A utilização de óxido de grafeno também confere ao estudo caráter inovativo, visto que esse material tem mostrado grande proficiência em todos os ramos da ciência e tecnologia. Dessa forma, o trabalho se faz relevante para a comunidade acadêmica, para a sociedade e conseqüentemente de interesse do exército brasileiro, considerando-se útil e eficaz o estudo realizado almejando o emprego de tal compósito em placa balística para proteção individual.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Compósitos

A definição de material compósito encontrada na literatura científica abordada por diferentes autores corresponde a um material produzido artificialmente, formado por dois ou mais materiais constituintes multifásicos com propriedades químicas ou físicas significativamente diferentes, em escala macroscópica, tendo uma interface distinta que os separa. Portanto, os compósitos são projetados para exibirem melhores combinações de propriedades que cada material individual componente possui, propriedades essas dificilmente alcançadas por materiais monolíticos (NAGAVALLY, 2017; AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2006).

Na metade do século XX ocorreu o surgimento dos compósitos como uma classe de materiais distinta, em função da produção devido à demanda e inserção no mercado para esses materiais multifásicos, apesar da ideia de materiais compósitos serem conhecidos há milênios. Pois na natureza existem diversos exemplos como: a madeira (fibras celulósicas em uma matriz de lignina), o osso (fibras de colágeno curtas e macias embutidas em uma matriz mineral chamada apatita), a concha marinha etc. (NGO, 2020; NAGAVALLY, 2017; CHAWLA, 2012).

Em 1500 a.C. datam os primeiros usos de compósitos (combinação de lama e palha em um bloco de tijolo) pelos colonos egípcios e mesopotâmicos para criação de edifícios fortes e duráveis. Em 1200 d.C., os mongóis inventaram o primeiro arco compósito usando uma combinação de osso, madeira e “cola animal”, esse instrumento ajudou a garantir o domínio militar de Genghis Khan, em função de sua tecnologia sendo leve e forte, considerada até então a arma mais poderosa até a invenção da pólvora. No início de 1900, novos materiais sintéticos, os plásticos, como vinil, poliestireno, fenólico e poliéster foram desenvolvidos e superaram as resinas naturais derivadas de plantas e animais que até o momento era a única fonte de colas e ligantes. Entretanto, o reforço foi necessário para fornecer força e rigidez, em que não é suficientemente encontrado nos plásticos para aplicações estruturais, desse modo, em 1935 a primeira fibra de vidro foi lançada. Essa fibra quando combinada com um polímero plástico, forma uma estrutura incrivelmente forte e leve, marcando o início da indústria de polímeros reforçado com fibra (NAGAVALLY, 2017; NGO, 2020).

Durante a Segunda Guerra Mundial, em função das necessidades do tempo de guerra, maiores avanços foram obtidos na área dos compósitos, e dentre esses desenvolvi-

mentos podem ser citados vários produtos para aplicações militares, como por exemplo, em aeronaves. Tais materiais foram utilizados em 1945, crescendo rapidamente na década de 1950. Com a menor demanda por produtos militares, inovadores de compósitos ambiciosamente tentaram introduzir esses materiais em outros mercados, como aeroespacial, construção e transporte. Na década de 1970, melhores resinas plásticas e fibras de reforço aprimoradas foram desenvolvidas. A Du Pont desenvolveu uma fibra de aramida conhecida como Kevlar®, essa fibra se tornou o padrão em blindagem devido à sua alta tenacidade. As fibras de carbono também foram desenvolvidas nessa época, desde então, vem substituindo o metal como o novo material de escolha. A indústria de compósitos ainda está evoluindo, com grande parte do crescimento agora focado em energia renovável, sustentabilidade, ainda em conjunto com um design eficiente, desempenho excepcionais, buscando força, rigidez, leveza e baixo custo (NAGAVALLY, 2017; NGO, 2020; CHAWLA, 2012; SHACKELFORD, 2008).

Sobre as características dos materiais compósitos, eles são constituídos por uma fase dispersa incorporada em uma fase contínua, denominada matriz. A fase dispersa (descontínua) geralmente possui maior rigidez e resistência que a fase contínua e é chamada de material de reforço. Dessa forma, os compósitos são classificados em função de sua microestrutura de uma unidade representativa de reforço, como exibido na Figura 2.1. As propriedades dos compósitos são fortemente influenciadas pelas propriedades das fases constituintes, sua distribuição, concentração e interação entre eles. Assim, além de especificar o material constituinte e suas propriedades, é preciso especificar a quantidade relativa e a geometria, que pode ser descrito pela forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas. Em relação a essas características geométricas microestruturais três tipos diferentes de compósitos reforçados com fibras são possíveis: fibras contínuas e alinhadas, fibras descontínuas e alinhadas e, fibras descontínuas e com orientação aleatória (AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2006; BARBERO, 2017).

Além da classificação dada aos compósitos referente a forma do reforço, esses materiais também podem ser classificados em relação aos constituintes da fase matriz, podendo ser: compósitos de matriz polimérica (CMP), usados em diversas aplicações em função das propriedades das resinas poliméricas, facilidade de fabricação e custo, portanto os mais comuns; compósitos de matriz metálica (CMM), desenvolvidos para uso em condições além da capacidade dos sistemas com matriz polimérica, no entanto o custo é mais elevado e; compósitos de matriz cerâmica (CMC) que possuem resistência superior a altas temperaturas, porém possuem predisposição a fratura frágil inerente ao material. Embora apresentem maior dureza em comparação com as cerâmicas tradicionais em função do processo de formação das moléculas, e conseqüentemente esse processo eleva o custo desse tipo de compósito (NAGAVALLY, 2017; BARBERO, 2017; SHACKELFORD, 2008).

Os avanços em materiais compósitos nas últimas décadas levaram ao desenvolvi-

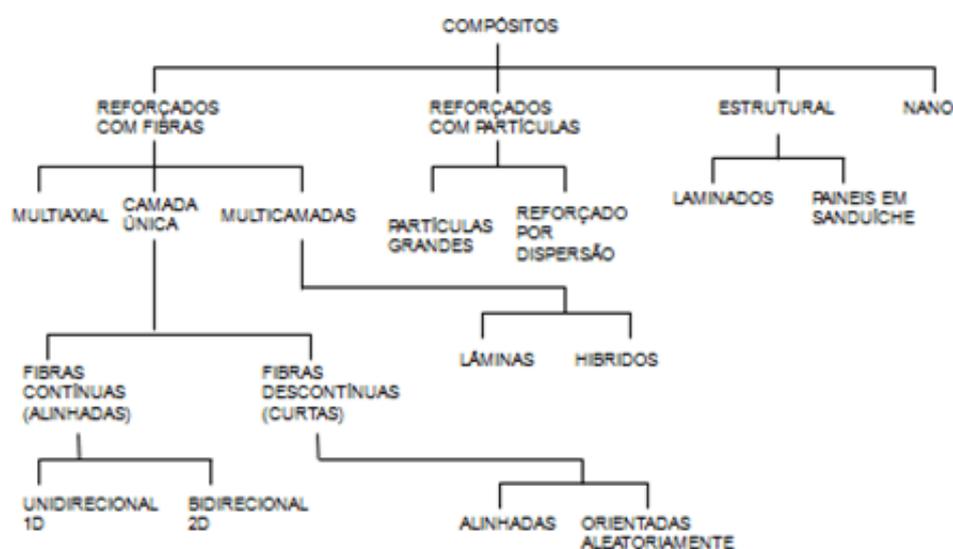


Figura 2.1 – Proposta de classificação hierárquica para os vários tipos de compósitos sintéticos e naturais. (Adaptado de CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014; NETO; PARDINI, 2006).

mento de reforços descontínuos na forma de *whiskers*, fibras e arames. Embora os reforços descontínuos muitas vezes não sejam tão eficazes quanto os reforços de fibra contínua na melhoria de algumas propriedades mecânicas, como rigidez, força ou resistência à fluência, seu custo mais baixo e facilidade de fabricação de compósitos os tornam muito atraentes como agentes de reforço para certas aplicações. *Whiskers*, fibras e arames são classificações dadas aos reforços fibrosos com base em seus diâmetros e tipo de material. A primeira classe, *whiskers* são monocristais altamente resistentes, com diâmetro na faixa de 0,01 a 10 micrômetros e razão de aspecto acima de 10. Razão de aspecto (l/d) é definida como a proporção da maior para a menor dimensão do reforço e é considerado o fator chave na determinação da eficácia do reforço, particularmente para reforço de resistência e rigidez. A segunda classe, fibras, são normalmente polímeros ou cerâmicos que podem ser amorfas ou policristalinas, possuem diâmetro de 10 a 100 micrômetros. Por último, a terceira classe, arames, são metais ou ligas com diâmetros relativamente grandes, entre 100 e 1000 micrômetros (PARVIZI-MAJIDI; BEGUM, 2016; BAHL, 2021; RAUCH; SUTTON; MCCREIGHT, 1968).

As fibras, devido às suas pequenas dimensões transversais, não são diretamente utilizáveis em aplicações de engenharia. Elas são, portanto, incorporadas em materiais de matriz para formar compósitos fibrosos aprimorando propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, magnéticas ou outras. Por isso, esses compósitos tornaram-se a classe mais importante de materiais compósitos porque são capazes de atingir altas resistências. A matriz serve para unir as fibras, transferir cargas para as fibras e protegê-las contra ataques ambientais e danos causados pelo manuseio. Em compósitos reforçados com

fibra descontínua, a função de transferência de carga da matriz é mais crítica do que em compósitos de fibra contínua (AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2006; PARVIZI-MAJIDI; BEGUM, 2016).

O comprimento da fibra influencia na eficiência do reforço, dessa forma existe um dado comprimento crítico para cada combinação fibra-matriz, havendo uma relação de dependência entre os elementos da Equação 2.1. Onde l_c é o comprimento crítico, σ_f^* é a resistência máxima, d é o diâmetro da fibra e τ_c é a resistência de ligação da fibra. Sendo assim se a ligação matriz-fibra for forte um reforço significativo é possível (KELLY; TYSON, 1965; BARBERO, 2017).

$$l_c = \frac{\sigma_f * d}{2\tau_c} \quad (2.1)$$

Ainda sobre as características geométricas, diferentes comportamentos mecânicos são previstos. Para um carregamento paralelo às fibras de reforço é produzido uma condição de isodeformação (deformação tanto da matriz quanto das fibras é a mesma). O módulo elástico (e várias propriedades de transporte) são médias simples, proporcionais ao volume, dos valores para cada componente - ideia descrita pela equação da regra das misturas (Equação 2.2), onde, σ_c é a tensão média no compósito no momento da falha (MPa), σ_f é a tensão máxima das fibras (MPa), σ_m é a tensão máxima no componente da matriz (MPa) e v_f é a fração volumétrica das fibras (%) (BARBERO, 2017; SHACKELFORD, 2008).

$$\sigma_c = \sigma_f v_f + \sigma_m (1 - v_f) \quad (2.2)$$

Para um carregamento perpendicular às fibras de reforço é produzido uma condição de isotensão (tensão σ à qual o compósito e ambas as fases estão expostas é a mesma) que é um uso substancialmente menos eficiente do módulo da fibra de reforço. O resultado do carregamento de um compósito agregado uniformemente disperso é intermediário entre os casos limites de isodeformação e isotensão. Para os compósitos de matriz dúctil, o uso efetivo da média das propriedades depende da boa ligação interfacial entre a matriz e a fase dispersa e a alta resistência interfacial correspondente. Para compósitos frágeis com matriz cerâmica, a baixa resistência interfacial é desejável a fim de fornecer alta resiliência à fratura por um mecanismo de remoção de fibra (BARBERO, 2017; SHACKELFORD, 2008).

2.1.1 Compósitos Poliméricos

Os polímeros, comumente chamados de plásticos, são um dos materiais utilizados para matriz, mais amplamente empregado para compósitos reforçado com fibra. Suas principais vantagens são baixo custo, fácil processabilidade e boa resistência química. Por

outro lado, baixa resistência, baixo módulo e baixas temperaturas de operação limitam sua utilização. Além disso, eles também se degradam por exposição prolongada à luz ultravioleta e alguns solventes (AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2006; CHAWLA, 2012).

O conceito de polímero é descrito como uma molécula de cadeia longa (macromoléculas) contendo uma ou mais unidades de átomos repetidas, unidas por fortes ligações covalentes, ou seja, um material polimérico é uma coleção de numerosas moléculas de polímero de estrutura química semelhante, porém de comprimento desigual. Por causa das ligações predominantemente covalentes, os polímeros não são, em geral, bons condutores de calor e eletricidade, além disso são estruturalmente mais complexos que os materiais cerâmicos e metálicos (MALLICK, 2007; CHAWLA, 2012).

De acordo com a estrutura e comportamento dos polímeros, estes são divididos em duas grandes categorias: termoplásticos e termorrígidos. Nos polímeros termoplásticos, as moléculas individuais são quimicamente desunidas. Eles são mantidos no lugar por ligações secundárias fracas ou forças intermoleculares, como ligações de van der Waals e ligações de hidrogênio. Com a aplicação de calor, essas ligações secundárias em um polímero termoplástico sólido podem ser quebradas temporariamente e assim as moléculas podem ser movidas em relação umas às outras ou fluir para uma nova configuração se uma pressão for aplicada sobre elas. No resfriamento, as moléculas podem ser congeladas em sua nova configuração e as ligações secundárias são restauradas, resultando em uma nova forma sólida. Assim, um polímero termoplástico pode ser amolecido pelo calor, derretido e remodelado quantas vezes for necessário. Resumidamente, essa categoria de polímeros consiste em moléculas de cadeia linear ou ramificada com fortes ligações intramoleculares, mas fracas ligações intermoleculares. Sendo eles semicristalinos ou amorfos na estrutura e, o derretimento e a solidificação são reversíveis podendo ser remodelados pela aplicação de calor e pressão (MALLICK, 2007; AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2006).

Já nos polímeros termorrígidos, as moléculas são quimicamente unidas por ligações cruzadas, formando uma estrutura de rede rígida e tridimensional. Uma vez que essas ligações cruzadas são formadas durante a reação de polimerização (também chamada de reação de cura), o polímero termorrígido não pode ser derretido pela aplicação de calor. No entanto, se o número de reticulações for baixo, ainda pode ser possível amolecê-las em temperaturas elevadas. Resumidamente, essa categoria de polímeros consiste em estruturas reticuladas ou em rede com ligações covalentes entre todas as moléculas. Eles não derretem, mas se decompõem com o aquecimento e, depois de solidificados por um processo de reticulação (cura), eles não podem ser remodelados (MALLICK, 2007; AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2006).

Dentre os polímeros termoplásticos, como exemplos, pode-se citar o polietileno

(PE), poliestireno (PS), nylons, policarbonato, poliacetais (POM), poliamida-imida (PAI), poliéter-éter cetona (PEEK), polisulfona (PSU), sulfureto de polifenileno (PPS) e polietirimida (PEI). Dentre os polímeros termorrígidos, podem-se citar como exemplos comuns, epóxis, poliésteres, fenólicos, ureias, melamina, silicone e poliimida (PI) (MALLICK, 2007). A resina polimérica empregada na matriz do compósito utilizado no presente trabalho trata-se do epóxi.

2.1.2 Matriz Polimérica

A matriz fornece ao compósito sua forma, aparência de superfície, tolerância ambiental e durabilidade geral, enquanto o reforço fibroso suporta a maioria das cargas estruturais, dando assim rigidez e resistência macroscópicas. Além disso, a matriz desempenha várias funções em tal compósito reforçado com fibra (CRF), dentre eles estão: (1) manter as fibras no lugar, (2) transferir tensões entre as fibras, (3) fornecer uma barreira contra um ambiente adverso, como produtos químicos e umidade e (4) proteger a superfície das fibras da degradação mecânica (por exemplo, por abrasão) (PICKERING, 2008; MALLICK, 2007).

A seleção da matriz tem uma grande influência nas propriedades de cisalhamento, de compressão interlaminar, bem como de cisalhamento no plano do material compósito. A matriz fornece suporte lateral contra a possibilidade de flambagem da fibra sob carga de compressão, influenciando em grande medida, a resistência à compressão do material compósito (PICKERING, 2008; MALLICK, 2007).

2.1.2.1 Matriz Epóxi

As resinas epóxi em seu papel como matriz em compósitos reforçados com fibras possuem várias vantagens em comparação com outros tipos de polímeros, dentre eles vale destacar: (1) a natureza inerentemente polar que confere excelente adesão a uma ampla variedade de fibras, (2) retração de cura relativamente baixa que torna a precisão dimensional de estruturas fabricadas mais fácil de obter, (3) nenhum subproduto volátil da reação de cura para causar bolha indesejada ou formação de vazios, (4) estrutura reticulada que confere excelente resistência a ambientes hostis, tanto aquosos como não aquosos (PETERS, 1998).

Além dessas vantagens, as resinas epóxi têm uma enorme versatilidade porque podem ser formuladas para atender a uma ampla gama de requisitos específicos de processamento e desempenho, fazendo assim parte de vários setores industriais como matéria-prima, por exemplo, na indústria eletrônica, de embalagem, construção civil e transporte (PETERS, 1998; NETO; PARDINI, 2006).

Os sistemas de resina epóxi são empregados como recobrimentos protetivos, adesivos,

equipamentos para a indústria química, compósitos estruturais, laminados elétricos e encapsulados eletrônicos (NETO; PARDINI, 2006). O emprego dessa resina em compósitos para proteção balística é salientado neste trabalho, tendo em vista pesquisas recentes, como por exemplo, na pesquisa de Garcia Filho et al. (2020a), em que foi estudado o comportamento balístico de compósitos de matriz epóxi reforçados com fibra de piaçava, na pesquisa de Rajole, Ravishankar e Kulkarni (2020) em que foi estudado o desempenho de compósitos/ sanduíches de juta-epóxi sob impacto balístico, na pesquisa de Braga et al. (2018b), em que foi feita a comparação balística entre compósitos de epóxi-rami e epóxi-aramida em sistemas de armadura multicamadas.

As resinas epóxi termorrígidas possui custo maior que os poliésteres, mas têm melhor resistência à umidade, menor encolhimento na cura (cerca de 3%), uma temperatura máxima de uso mais alta e boa adesão com fibras de vidro, desta forma, possuem alto desempenho. Essas resinas epóxi são líquidos orgânicos de baixo peso molecular contendo uma série de grupos epóxidos, que são anéis de três membros com um oxigênio e dois átomos de carbono (NETO; PARDINI, 2006; CHAWLA, 2012; AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2006).

A resina epóxi é um líquido viscoso, e a viscosidade é função do grau de polimerização ($n - n^\circ$ de meros). A variedade mais importante de epóxis é um produto de condensação de epícloridrina e bisfenol-A, que tem como base o diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), conforme estrutura química básica exibida na Figura 2.2. Os agentes de cura são aminoácidos orgânicos ou compostos ácidos, e a reticulação é obtida pela introdução de produtos químicos que reagem com os grupos epóxi e hidroxil entre cadeias adjacentes. A extensão da reticulação é uma função da quantidade de agentes de cura. Geralmente, 10-15% em peso de amina ou anidrido de ácido são adicionados e eles se tornam parte da estrutura do epóxi (CHAWLA, 2012; AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2006; NETO; PARDINI, 2006).

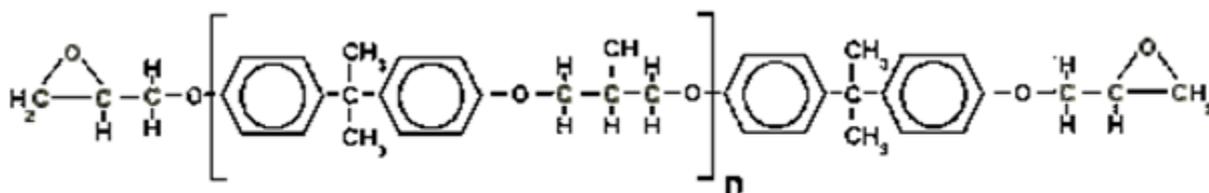


Figura 2.2 – Estrutura química da resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA). (Adaptado de NETO; PARDINI, 2006).

2.2 Fibras Sintéticas

As fibras ocupam a maior fração de volume em um CRF e compartilham a maior parte da carga atuando nesse tipo de estrutura, dessa maneira são os principais constituintes. A seleção adequada do tipo de fibra, fração de volume da fibra, comprimento e orientação da fibra é importante, uma vez que influencia características do compósito, sendo elas: (1) densidade, (2) resistência à tração e módulo, (3) resistência à compressão e módulo, (4) força de fadiga, bem como mecanismos de falha de fadiga, (5) condutividades elétricas e térmicas e (6) custo (MALLICK, 2007).

Uma série de fibras estão disponíveis para atuar como reforço, incluindo fibras naturais ou sintéticas. Esses dois tipos descrevem a classificação principal, mas cada uma delas são subclassificadas em relação a origem conforme exibido na Figura 2.3. Dentre as fibras sintéticas comuns disponíveis comercialmente estão a fibra de vidro, aramida (Kevlar®), fibra de carbono/ grafite, fibra de boro, fibra de polietileno, fibra de alumina, entre outros (SABA; JAWAID, 2017; PETERS, 1998; NETO; PARDINI, 2006).

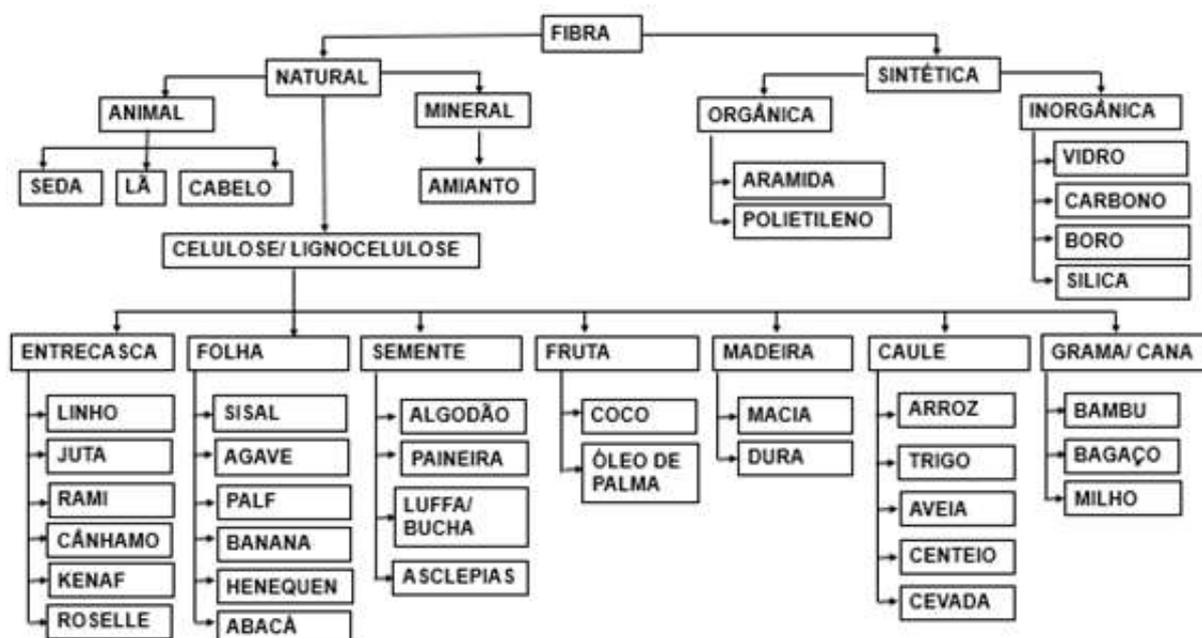


Figura 2.3 – Classificação e subclassificação das fibras (Adaptado de SABA; JAWAID, 2017).

As fibras sintéticas são feitas de matérias-primas como o petróleo, à base de produtos químicos ou petroquímicos, produzidas inteiramente em laboratório, e respondem por cerca de metade de todo o uso de fibra, com aplicações em todos os campos da tecnologia de fibra e têxtil. Além disso, essas fibras são mais compridas e duradouras do que as fibras naturais, elas tendem a ser muito menos sensíveis do que as fibras naturais porque não são biodegradáveis (JAMIR; MAJID; KHASRI, 2018; SABA; JAWAID, 2017).

A fibra de vidro, aramida (Kevlar®) e fibra de carbono são os tipos de fibras amplamente utilizados em armaduras de proteção pessoal. As fibras de Kevlar® são muito onerosas devido ao caro processo de fabricação e equipamentos específicos caros. Existem três tipos principais como: Kevlar®, Kevlar® 29, Kevlar® 49 (SABA; JAWAID, 2017; PETERS, 1998).

As fibras de carbono apresentam ampla variedade de resistências e módulos, e têm o maior número de fornecedores. Existem muitas maneiras de produzir essas fibras, mas a quantidade relativa de exposição em temperaturas de 2500-3000 °C resulta em maior ou menor grafitação da fibra. E, graus mais altos de grafitação geralmente resultam em uma fibra mais rígida (módulo mais alto) com maiores condutividades elétrica e térmica e, geralmente, custo mais alto (PETERS, 1998).

As fibras de vidro são as fibras sintéticas mais versáteis e baratas em comparação com o Kevlar® e carbono, amplamente utilizado nas indústrias de compósitos poliméricos, possuindo alto percentual (50%) de teor de sílica, ao lado de diferentes óxidos minerais. Porém, suas propriedades mecânicas não são comparáveis com outras fibras estruturais. Essas fibras são de material leve, menos quebradiço, menos rígido, extremamente forte e robusto. Compósitos poliméricos reforçado com vidro são usados onde a rigidez de fibras de carbono ou aramida não são necessárias (SABA; JAWAID, 2017; PETERS, 1998).

Em relação às propriedades mecânicas, sobre o comparativo dessas fibras (Tabela 2.1), o módulo de elasticidade, a resistência e a resistência à fadiga do Kevlar® e das fibras de carbono são maiores do que as fibras de vidro. O Kevlar® e as fibras de carbono têm uma alta relação resistência/ peso em comparação com as fibras de vidro tipo E mais comumente utilizadas. O Kevlar® e as fibras de carbono são resistentes a temperaturas elevadas, mas o Kevlar® e o vidro não conduzem eletricidade (SABA; JAWAID, 2017).

Tabela 2.1 – Comparativo das propriedades mecânicas entre as fibras sintéticas (Adaptado de SABA; JAWAID, 2017)

| Fibras sintéticas | Módulo de <i>Young</i> (GPa) | Resistência/ peso (kN.m/kg) | Resistência da fibra (MPa) | Resistência à fadiga (MPa) |
|-------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Vidro E | 30-40 | 564 | 3450 | 1500 |
| Carbono | 125-181 | 1013 | 4127 | 1600 |
| Kevlar® | 70,5-112,4 | 993 | 2757 | 1430 |

Com base no exposto, vale ressaltar que tanto as fibras naturais quanto às fibras sintéticas apresentam desvantagens. Especificamente sobre as sintéticas, embora elas tenham propriedades mecânicas benéficas, do ponto de vista ambiental e têxtil, algumas de suas desvantagens incluindo algumas já mencionadas são: a não reciclabilidade, a não biodegradabilidade, não é renovável e possui alto consumo de energia na fabricação, representa risco para a saúde quando inalado, possui alto custo e densidade duas vezes

maior quando comparado às fibras naturais, hidrofobicidade, menor conforto de uso, baixa capacidade de tingimento, aumento de carga eletrostática, tendência a pilling, dificuldades de acabamento e lavabilidade insuficiente associada à sua natureza hidrofóbica (JOHN; NAIDU, 2004; GANGIL et al., 2020; SANJAY et al., 2016; PARVINZADEH, 2012)

2.3 Fibras Naturais Lignocelulósicas (FNLs)

As fibras naturais são os reforços mais promissores, em substituição as fibras sintéticas nos compósitos poliméricos reforçados com fibras, em função da sua não toxicidade, maciez, abrasividade reduzida, maior resistência específica, menor densidade, mínimo impacto ambiental, biodegradabilidade, reciclabilidade, baixo custo, baixo consumo de energia na produção, bem como atmosfera de processamento amigável ao trabalhador fornecendo assim melhores condições de trabalho, estímulo de empregos em zonas rurais, além de possuírem propriedades mecânicas desejáveis (alta resistência elétrica, além de boas propriedades de isolamento térmico e acústico) em comparação com fibras sintéticas, como vidro, carbono e aramida. Além das vantagens já citadas, outro benefício das fibras lignocelulósicas sobre as sintéticas é seu dobramento em vez da quebra durante o processamento e a fabricação (SABA; JAWAID, 2017; KERNI et al., 2020; GHOLAMPOUR; OZBAKKALOGLU, 2020).

A aplicação de compósitos à base de fibras naturais está aumentando rapidamente devido a combinação de interessantes propriedades mecânicas e físicas junto com seu caráter ecologicamente correto, por isso tem despertado o interesse em diversos setores industriais, principalmente na indústria automotiva. Como exemplo, pode-se citar o compósito poliéster-algodão para uso em carroceria de automóveis, compósito à base de juta para uso em painéis das portas dos veículos, bem como outras fibras para utilização de componentes de acabamento interno produzido por diversos fabricantes alemães como, Mercedes, BMW, Volkswagen, Ford, Audi. Esse interesse despertado está especialmente relacionado a problemas ligados ao uso de compósitos reforçados com fibras sintéticas. O esgotamento dos recursos petrolíferos juntamente com o aumento das regulamentações ambientais está agindo cooperativamente para fornecer o impulso para novos materiais e produtos que sejam compatíveis com o meio ambiente e independentes de combustíveis fósseis. O descarte e a reciclagem de resíduos são questões importantes no âmbito mundial, onde o descarte em aterros está sendo cada vez mais excluído no mundo todo devido à crescente sensibilidade ambiental (GHOLAMPOUR; OZBAKKALOGLU, 2020; KERNI et al., 2020; AALIYA; SUNOOJ; LACKNERB, 2021).

Apesar das várias vantagens proporcionadas pelas FNLs, elas possuem algumas limitações, como por exemplo, (1) baixas temperaturas de processamento, não tolerando mais que 200 °C durante a consolidação no interior da matriz do compósito, (2) alta varia-

bilidade nas propriedades mecânicas e baixa estabilidade dimensional; (3) alta sensibilidade a efeitos ambientais, como variação de temperatura de umidade, e fraca resistência ao fogo, (4) fibras de origem vegetal sofrem influência considerável referente ao solo, a época da colheita, processamento após colheita, e localização relativa no corpo da planta, (5) apresentam seções transversais de geometria complexa e desuniforme, (6) propriedades mecânicas modestas em comparação aos materiais estruturais tradicionais, além de durabilidade inferior, (7) incompatibilidade físico-química entre fibras hidrofílicas e matriz hidrofóbica, quando utilizadas como reforço em matrizes poliméricas (SABA; JAWAID, 2017; KUMAR; MANNA; DANG, 2022; ISLAM et al., 2022; GHOLAMPOUR; OZBAKKALOGLU, 2020; FERREIRA et al., 2018).

Além da classificação descrita na Figura 2.3 segundo a origem anatômica (tipo), como fibras de caule, fibras de folhas, fibras de sementes, fibras do núcleo (floema/entrecasca), fibras de grama/ cana (trigo e arroz) e os outros tipos (madeira e raízes), as fibras de origem vegetal podem ser determinadas em função de sua utilização, como primárias (cultivadas como atividade agrícola) e secundárias (resíduos ou subprodutos especialmente da agroindústria). As fibras de utilidade primária incluem juta, cânhamo, sisal, entre outras, já as de utilidade secundária incluem fibra de coco, abacaxi, palma etc. (GHOLAMPOUR; OZBAKKALOGLU, 2020; FARUK et al., 2012; JAMIR; MAJID; KHASRI, 2018).

Além da distinção classificatória das FNLs, outras características as diferenciam como a composição química, propriedades físicas e mecânicas, entre outros exemplificados nas Tabelas 2.2 e 2.3.

Tabela 2.2 – Propriedades físicas de algumas fibras elementares naturais (Adaptado de CASTRO, 2013; KICIŃSKA-JAKUBOWSKA; BOGACZ; ZIMNIEWSKA, 2012)

| Fibra | Origem | Comprimento (mm) | Diâmetro (μm) | Densidade (kg/m^3) | Local de Cultivo |
|---------|---------|------------------|----------------------------|-------------------------------|--|
| Juta | Caule | 1,90-3,20 | 15,90-20,70 | 1300-1500 | Ásia, Europa, América do Sul |
| Linho | Caule | 27-36 | 17,80-21,60 | 1400-1500 | Todos os Continentes |
| Cânhamo | Caule | 8,30-14 | 17-23 | 1400-1500 | Europa e Ásia |
| Rami | Caule | 60-250 | 28,10-35 | 1550 | Leste da Ásia |
| Kenaf | Caule | 2-2,70 | 17,70-21,90 | 1220-1400 | Ásia, África, América, Europa |
| Sisal | Folha | 1,80-3,10 | 18,30-23,70 | 1300-1500 | América do Sul e Central, África Oriental |
| Algodão | Semente | 20-64 | 11,50-17 | 1550 | Américas, Índia e África |
| Coco | Fruto | 0,90-1,20 | 16,20-19,50 | 1150-1250 | África Ocidental, Central, Índia e Costa do Marfim |

Tabela 2.3 – Propriedades mecânicas e composição química de algumas fibras elementares naturais (Adaptado de CASTRO, 2013; KICIŃSKA-JAKUBOWSKA; BOGACZ; ZIMNIEWSKA, 2012; KUMAR; MANNA; DANG, 2022)

| Fibra | Resistência a tração (MPa) | Módulo de <i>Young</i> (GPa) | Alongamento na Ruptura (%) | Celulose (%) | Lignina (%) | Aplicações |
|---------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------|-------------|---|
| Juta | 200-450 | 20-55 | 2-3 | 61-71,50 | 11,80-13 | Embalagens, estofados, tecidos decorativos etc. |
| Linho | 500-900 | 50-70 | 1,30-3,30 | 64,10-71,90 | 2-2,20 | Indústria, alimentícia, cosmética, automotiva etc. |
| Cânhamo | 310-750 | 30-60 | 2-4 | 70,20-74,40 | 3,70-5,70 | Indústria alimentícia (óleo de cânhamo), cosmética etc. |
| Rami | 915 | 23 | 3,70 | 68,60-76,20 | 0,60-0,70 | Tecidos de roupas, tecidos técnicos etc. |
| Kenaf | 295-1191 | 22-60 | - | 31-57 | 8-19 | Tecidos para curativos etc. |
| Sisal | 80-840 | 9-22 | 2-14 | 65,80-78 | 10-14 | Cordas, tecidos para sacolas etc. |
| Algodão | 300-700 | 6-10 | 6-8 | 82,70-90 | - | Tecidos, quimonos etc. |
| Coco | 106-175 | 6 | 15-40 | 32-43 | 40-45 | Estofados, indústria automotiva |

Uma única FNL é um composto natural complexo formado por várias células. E são tidas como materiais compósitos formados pela natureza, pois são constituídas por microfibrilas à base de celulose atuando como reforço, envolvidas em uma matriz amorfa à base de lignina e/ou hemicelulose (MOHAMED et al., 2018; FERREIRA et al., 2018). A celulose é um polímero de glucano hidrofílico que consiste em uma cadeia linear de unidades de 1,4- β anidroglicose, que contêm grupos hidroxila alcoólicos. Esses grupos hidroxila formam ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares com a própria macromolécula, e com outras macromoléculas de celulose ou moléculas polares. Portanto, todas as fibras naturais são hidrofílicas por natureza. Embora a estrutura química da celulose de diferentes fibras naturais seja a mesma, o grau de polimerização (GP) varia (MASLOWSKI; MIEDZIANOWSKA; STRZELEC, 2018; RAHMAN; REZAUR; HAMDAN, 2018; RAMAMOORTHY; SKRIFVARS; PERSSON, 2015). A lignina é um aglutinante amorfo com constituintes poliméricos alifáticos e aromáticos, enquanto a hemicelulose compreende polissacarídeos que permanecem associados à celulose, mesmo após a remoção da lignina (MOHAMED et al., 2018). Além desses constituintes químicos, essas fibras também contêm pequenas quantidades de pectina, cera e substâncias solúveis em água (JAMIR; MAJID; KHASRI, 2018).

A microestrutura das FNLs apresenta células de fibras individuais, ligadas entre si por meio da lamela média, e cada célula de fibra individual consiste em três partes principais: a parede primária, a parede secundária (S1, S2, S3), e o lúmen, exibidos na Figura 2.4. Essas paredes celulares diferem em sua composição química (proporção entre celulose e lignina/ hemiceluloses), entre outros parâmetros microestruturais como ângulo microfibrilar, diâmetro e área de lúmens, grau de cristalinidade e polimerização, pois variam de uma fibra para outra, sendo assim possível determinar as propriedades mecânicas de cada FNL (MOUDOOD et al., 2018; FERREIRA et al., 2018; MONTEIRO et al., 2011). As propriedades mecânicas de uma fibra são significativamente dependentes do grau de polimerização, uma vez que este se correlaciona fortemente com a razão de aspecto da microfibrila, sabe-se que um grau mais alto é desejado para obtenção melhores propriedades mecânicas (RAMAMOORTHY; SKRIFVAR; PERSSON, 2015; SHRIVASTAVA, 2018).

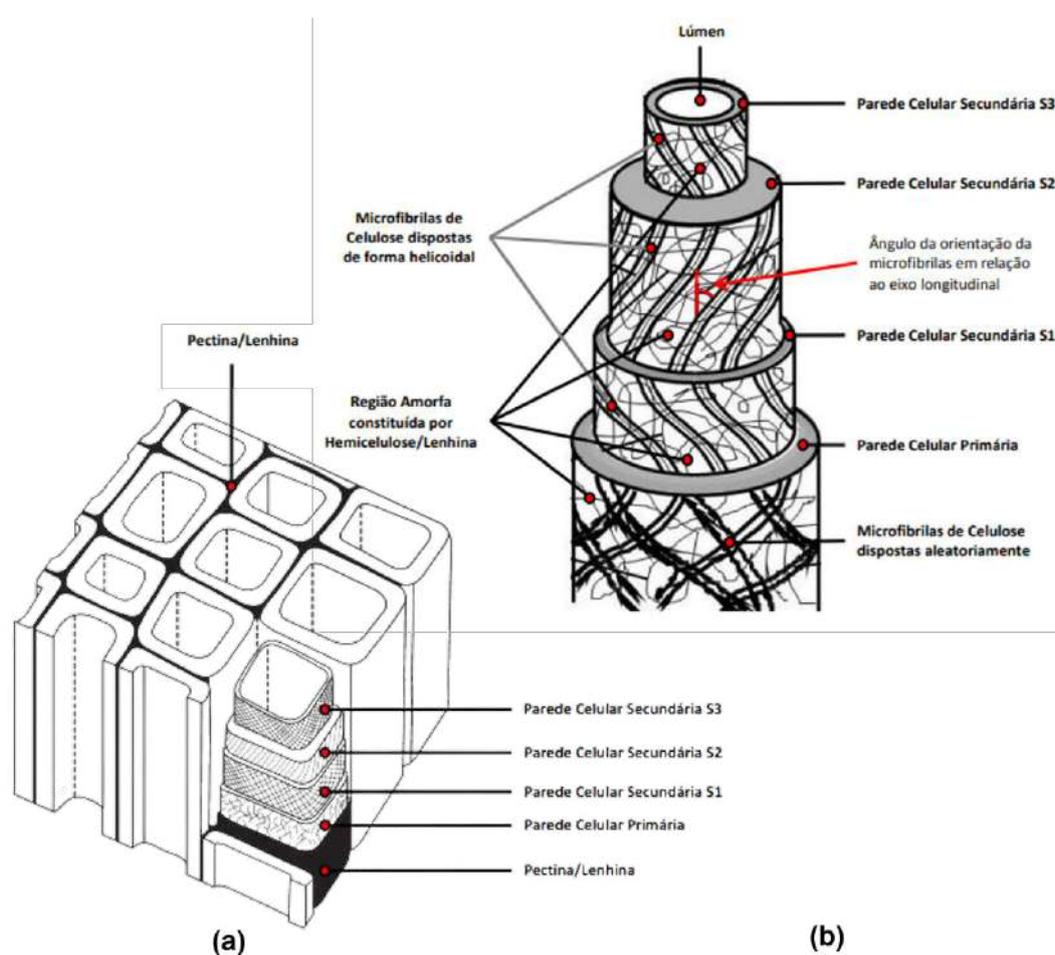


Figura 2.4 – Microestrutura das FNLs: a) fibras elementares e b) esquema da constituição estrutural (CASTRO, 2013).

O processo de degradação, as condições climáticas e a idade da planta além de influenciar a estrutura das FNLs influencia também na composição química que por sua vez influencia as propriedades mecânicas. Dentre os fatores que interferem nas propriedades

mecânicas das FNLs estão, por exemplo, o ângulo microfibrilar (ângulo entre o eixo longitudinal da fibra e da microfibrila de celulose), teor de celulose, lignina, substâncias de cera, cristalinidade, diâmetro e comprimento da fibra, e defeitos celulares (MOUDOOD et al., 2018; AALIYA; SUNOOJ; LACKNERB, 2021; RAMESH; PALANIKUMAR; REDDY, 2017).

O ângulo microfibrilar (AMF) determina a rigidez das fibras. As FNLs são mais dúcteis se as microfibrilas têm uma orientação espiral ao eixo da fibra. Se as microfibrilas estiverem orientadas paralelamente ao eixo da fibra, as fibras serão rígidas, inflexíveis e terão alta resistência à tração (REKHA; NAGARAJAGANESH, 2020). O aumento do teor de celulose das FNLs pode aumentar também a resistência à tração e módulo de *Young*. O teor de lignina influencia suas propriedades de estrutura e morfologia, e as substâncias de cera afetam a molhabilidade e a característica de adesão das fibras (MOUDOOD et al., 2018; FIDELIS et al., 2013). A eficiência de reforço da fibra natural está relacionada à natureza da celulose e sua cristalinidade, que tende a diminuir com o envelhecimento da planta (RAZALI et al., 2015). A rigidez das FNLs também depende do diâmetro e comprimento em função da superfície de contato específico entre as fibras e a matriz (JAUHARI; MISHRA; THAKUR, 2015).

2.3.1 Fibras de Abacaxi (PALF)

O abacaxi é uma planta tropical nativa de climas quentes com chuvas secas ou irregulares, e tem origem na região entre 15° a 30° de latitude sul e 40° a 60° de longitude oeste. Incluindo as áreas centro e sul da costa brasileira, nordeste da Argentina e Paraguai. Essa planta se espalhou para outras partes tropicais do mundo, como por exemplo, Ásia (Tailândia, Filipinas, Indonésia, Índia e China), América Central do Sul (Costa Rica e Brasil) e África (Nigéria e África do Sul), sendo os principais produtores (LEÃO et al., 2015; TODKAR; PATIL, 2019).

De acordo com Altendorf (2019), economista da FAO, a produção mundial de abacaxi foi estimada em aproximadamente 28,3 milhões de toneladas em 2018, representando 28% do total global ficando em segundo lugar devido à robusta demanda internacional, amplamente atendida pela Costa Rica, o maior produtor e exportador mundial de abacaxi. E pela produção destinada ao mercado interno de produtos in natura no Brasil, o segundo maior produtor de abacaxi. Conforme dados do IBGE (2021), a quantidade de frutos produzidos no Brasil em 2020 foi de aproximadamente 1,6 bilhões de unidades.

O abacaxi geralmente é cultivado por seus frutos, dessa forma é gerado resíduo pós-colheita em que a maior parte dele é queimado, ou deixado para apodrecer, levando ao desperdício das folhas e seu não aproveitamento, devido, principalmente à falta de conhecimento sobre seus usos econômicos. As fibras da folha do abacaxi (PALF) são obtidas das folhas da planta do abacaxi, conforme observado na Figura 2.5 (MOHANTY;

MISRA; DRZAL, 2005; MISHRA et al., 2001; LEÃO et al., 2015; TODKAR; PATIL, 2019).



Figura 2.5 – Fotografia das folhas e do fruto abacaxi (TODKAR; PATIL, 2019)

O abacaxi pertence à ordem *Bromeliales*, família *Bromeliaceae*, subclasse *monocotiledôneas*, gêneros *Ananas* e *Pseudoananas*, e espécies *Ananas comosus* (L.) Merrill, agora chamada de *Ananas comosus*. A cultura do abacaxi tem um caule curto que primeiro produz uma roseta de folhas perto do período de maturação, se alongando e liberando folhas fibrosas dispostas em espiral. As folhas após a maturidade têm cerca de 91 cm de comprimento, 5 a 7,5 cm de largura, carregando aproximadamente 80 folhas e formato de espada, de cor verde escura, com espinhos nas margens. Essas folhas são longas, finas, cerosas, pontiagudas e com rigidez embutida, delas fibras fortes, brancas e sedosas podem ser separadas (LEÃO et al., 2015; TODKAR; PATIL, 2019; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

O processo de extração do PALF é de extrema importância, pois é o fator chave na determinação da qualidade e quantidade da fibra, influenciando na estrutura, composição química e propriedades físicas. A extração pode ser feita manualmente ou mecanicamente, o rendimento da fibra manualmente é menor. No método manual, as fibras são arrancadas da folha por meio de uma placa ou pedaço de porcelana quebrada, concha de coco, ou uma faca pequena. Começando com a trituração, batendo, raspando e descascando as folhas. Um raspador experiente pode extrair fibra de mais de 500 folhas por dia, no entanto, o processo é muito trabalhoso, requer mão de obra de 30 pessoas por tonelada de folhas, e o rendimento relatado é cerca de 2,7 a 3,5% das fibras. Nesse processo, após a raspagem, as fibras são lavadas e secas ao ar livre, e enceradas para remover os emaranhados após a secagem (JOSE; SALIM; AMMAYAPPAN, 2016; LEÃO et al., 2015; KONWAR; BORUAH, 2018; KANNOJIYA et al., 2013; TODKAR; PATIL, 2019).

A segunda etapa desse processo consiste na maceração em água, em que as fibras raspadas são imersas em água por 15-18 dias (para se tornarem saturadas) até que os materiais carnosos que grudam após a remoção da fibra saiam, devido à ação do

microrganismo aquático, resultando em fibras limpas. Produtos químicos podem ser adicionados para acelerar a atividade de microorganismos que digerem os materiais indesejados e separam as fibras. Analogamente, também pode ser feito a maceração bacteriana podendo ser realizada em 4-5 dias, ou maceração por orvalho levando entre 3 e 6 semanas. As fibras de boa qualidade são produzidas por extração manual em comparação com a extração mecânica (JOSE; SALIM; AMMAYAPPAN, 2016; LEÃO et al., 2015; KONWAR; BORUAH, 2018; KANNOJIYA et al., 2013; TODKAR; PATIL, 2019).

Na extração mecânica, diferentes tipos de máquinas foram projetados e desenvolvidos para a extração de fibras com aumento de produtividade. Máquinas especialmente projetadas são necessárias para a extração de PALF, uma vez que os processos mecânicos como quebra e escamação podem induzir danos às fibras. Esse processo é realizado com descortecedor envolvendo mecanismo de esmagamento das folhas verdes. As fibras são retiradas lavando as partes verdes, posteriormente é escovado com um pente e os fios finos são separados dos esponjosos, e por último são feitos os nós. Embora o processo seja mais rápido, as fibras extraídas mecanicamente são mais grossas do que as extraídas manualmente. A maceração é realizada se as fibras obtidas por extração mecânica não estiverem com a qualidade desejada (JOSE; SALIM; AMMAYAPPAN, 2016; LEÃO et al., 2015; TODKAR; PATIL, 2019).

Sobre as características estruturais da fibra de abacaxi, dentre as várias fibras naturais extraídas de plantas folhas, comparativamente, a PALF possui maior porcentagem de conteúdo de celulose e baixo ângulo microfibrilar, que é o principal fator responsável pelo aumento das propriedades de tração (TODKAR; PATIL, 2019; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005). Além disso, a PALF encontra aplicações na indústria têxtil (tecidos, tapetes, cortinas, entre outros), também foram realizadas investigações científicas na área de compósitos para explorar seu potencial de reforço (GLÓRIA et al., 2017b; LUZ et al., 2018; REDDY; KUMAR; RAJU, 2018; BAHRA; GUPTA; AGGARWAL, 2017; PANYASART et al., 2014; THREEPOP NATKUL; KAERKITCHA; ATHIPONGARPORN, 2009; UMANATHA et al., 2020; MANGAL et al., 2003), devido a muitas razões, como por exemplo, disponibilidade abundante, mais barato, bom isolamento térmico e acústico, excelente resistência à tração e alta tenacidade.

2.3.2 Caracterização da Fibra de PALF

A caracterização da PALF compreende na sua composição química e estrutural, bem como suas propriedades físicas e mecânicas associadas. Quimicamente, ela é uma fibra lignocelulósica multicelular que consiste em polissacarídeos e lignina e outros compostos, como gordura, cera, pectina, anidrido urônico, pentosano, matéria corante e substâncias inorgânicas. Dentre os componentes químicos, os principais são celulose, hemiceluloses e lignina. O quantitativo dessas composições foi estudado por vários pesquisadores, e a faixa

observada por alguns desses estão descritos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Composição química das fibras de PALF (Autor)

| Referências | Celulose | Hemi-celulose | Hollo-celulose | Lignina | Pectina | Gordura e Cera | Cinza |
|--|-----------|---------------|----------------|-------------|---------|----------------|------------|
| (SENA NETO et al., 2015) | 63-49% | 6-13% | 61-74% | 20-36% | * | * | 1,20-6,70% |
| (LEÃO et al., 2015; SAPUAN et al., 2011) | 67,12-82% | 9,45-18,80% | 80-87,56% | 4,40-15,40% | 1,20-3% | 3,20-4,20% | 0,90-2,70% |
| (TODKAR; PATIL, 2019) | 67,12-83% | 15-20% | 80,50-85,50% | 4,40-15,40% | 1,10-4% | 3,20-7% | 0,90-6% |
| (JOSE; SALIM; AMMAYAPPAN, 2016) | 80-81% | 16-19% | * | 4,60-12% | 2-3% | * | * |

*Percentuais não informados pelos autores

Vale ressaltar que composições diferentes podem ser atribuídas a vários fatores, incluindo origem das fibras, idade da planta, condições climáticas, regiões geográficas, o processo de extração das fibras, entre outros (JOSE; SALIM; AMMAYAPPAN, 2016; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005; LEÃO et al., 2015).

A PALF é lustrosa como a seda, possui filamentos bem separados, sem estrutura de malha, ao contrário da juta, além disso, o filamento é mais fino que a juta e 10 vezes mais grosso que o algodão, embora o arranjo das moléculas nas fibras seja semelhante ao algodão por ser rica em celulose (JOSE; SALIM; AMMAYAPPAN, 2016; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005). Em relação à microscopia óptica, a PALF possui diâmetro médio de 10 μm , comprimento médio de 4,5 μm e diâmetro de fibra elementar de 25-34 μm , além disso possui relação de aspecto 450, que é 4 vezes maior que a da juta e a capacidade do feixe de fibras equivalente ao do sisal (TODKAR; PATIL, 2019). A rigidez à flexão e torção do PALF é comparável às fibras de juta (SAPUAN et al., 2011; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

Sobre as propriedades físicas e mecânicas da PALF, a faixa observada pesquisada por alguns autores estão tabuladas na Tabela 2.5.

Uma característica interessante da PALF é que a resistência do feixe de fibras diminui em 50% quando úmido, enquanto a resistência do fio aumenta em cerca de 13% devido ao fato de que a propriedade de fricção do PALF ser muito alta na condição úmida e predomina sobre a queda na resistência à tração da fibra de modo a aumentar a resistência úmida do fio. Portanto, sua alta natureza higroscópica e a resistência à abrasão os tornam mais peculiares para o uso. Sobre o uso de corantes, a PALF tem um problema adicional de difícil penetração devido à sua aspereza relativamente alta, além disso, a presença de grandes quantidades de lignina e outras substâncias cerosas nessa fibra faz com que os

Tabela 2.5 – Algumas propriedades físicas e mecânicas da PALF (Autor)

| Referências | Resistência à tração (MPa) | Módulo de <i>Young</i> (GPa) | Alongamento na ruptura (%) | Densidade (g/cm ³) | Ângulo microfibrilar (°) |
|--|----------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| (SENA NETO et al., 2015) | 1309-629 | 86-37 | * | * | 7,60-5,60 |
| (LEÃO et al., 2015; SAPUAN et al., 2011) | 1627-170 | 82,50-6,26 | 3,37-1,60 | 1,44-1,07 | 14-12 |
| (TODKAR; PATIL, 2019) | 1627-210 | 82,50-6,20 | 1,60-0,80 | 1,53-1,44 | 14-12 |
| (JOSE; SALIM; AMMAYAPPAN, 2016) | 1627-413 | 82,50-34,50 | 1,60 | 1,44 | * |

*Percentuais não informados pelos autores

corantes desbotem mais rapidamente quando comparados ao algodão (JOSE; SALIM; AMMAYAPPAN, 2016; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

2.4 Grafeno

A definição dada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) retrata grafeno como uma única camada de carbono da estrutura de grafite, descrevendo sua natureza por analogia a um hidrocarboneto aromático policíclico de tamanho quase infinito. Porém há uma confusão e inconsistência na nomenclatura por pesquisadores e pela indústria em função das formas de carbono em folha ou em flocos bidimensionais (2D) relacionadas, incluindo produtos de grafite (SEGAL, 2009; BIANCO et al., 2013). Como por exemplo, além do grafeno (monocamada), têm materiais multicamadas ultrafinos feitos por esfoliação de grafite, que são de grande interesse comercial, têm poucos materiais de camada com empilhamento ABA ou falha rotacional que dá origem ao desacoplamento eletrônico das camadas individuais. Também tem materiais de carbono feito de grafeno ou óxido de grafeno como precursores atômicamente finos, que podem ser empilhados, dobrados, amassados ou empilhados em uma miríade de arquiteturas tridimensionais (3D) (BIANCO et al., 2013).

Nesse contexto, a definição recomendada descreve que, grafeno é uma folha (monocamada plana) com espessura de átomos de carbono sp² ligados hexagonalmente, lembrando a estrutura de um favo de mel, que não são parte integrante de um material de carbono, mas estão livremente suspensos ou aderidos a um substrato estranho. O grafeno é um material de construção para materiais gráfiticos de outras dimensionalidades, podendo ser embrulhado em fulerenos (0D), enrolado em nanotubos (1D) ou empilhado em grafite

(3D) (BIANCO et al., 2013; MARCANO et al., 2010; GEIM; NOVOSELOV, 2007).

A nanociência e a nanotecnologia oferecem oportunidades únicas para criar combinações revolucionárias de cargas em nanoescala e materiais poliméricos para obter nanocompósitos poliméricos com propriedades interessantes (FU et al., 2019). Dessa forma, milhares de publicações sobre grafeno foram geradas em um rápido ritmo de pesquisa relacionados a materiais e nanotecnologia em função do grande interesse por suas propriedades físicas excepcionais, capacidade de ajuste químico e uma gama de aplicações potenciais. Como por exemplo, da saúde ao aeroespacial, nos campos da eletrônica, fotônica, materiais compósitos, geração e armazenamento de energia, sensores, metrologia e biomedicina (ZHU et al., 2010; TIWARI et al., 2020; WICK et al., 2014; KUMAR et al., 2021). O aspecto mais importante dos nanocompósitos é que as melhorias das propriedades são obtidas com cargas muito baixas no nanocompósito de polímero à base de grafeno em relação à matriz de polímero de base (KULLA et al., 2010).

Dentre as propriedades, é importante apontar seu alto módulo de *Young*, sua transmitância óptica, boa condutividade elétrica e térmica, alta mobilidade intrínseca de elétrons à temperatura ambiente, grande área superficial específica teórica, flexibilidade, alta resistência mecânica, estabilidade ambiental, pode sustentar densidades de corrente seis ordens de magnitude maiores do que a do cobre, é impermeável a gases e compõe características conflitantes como fragilidade e ductilidade. O aprimoramento das propriedades do grafeno por funcionalização ou modificação de superfície é outra abordagem inovadora para a exploração de novos derivados do grafeno e suas utilizações para a fabricação de produtos e dispositivos. (ZHU et al., 2010; GEIM; NOVOSELOV, 2007; TIWARI et al., 2020; NOVOSELOV et al., 2012; BONACCORSO et al., 2012).

Acerca dos termos derivados de grafeno, pode-se citar, nanofolhas de óxido de grafeno, nanofitas de grafeno de poucas camadas, filme de óxido de grafeno multicamadas que se diferem basicamente pelo número de camadas e dimensões laterais. Além dessas variações, falha rotacional, modificação química e razão atômica carbono/oxigênio, também descrevem materiais de grafeno, como por exemplo, pontos quânticos de grafeno (GQDs - *graphene quantum dots*), nanofolha de grafeno, nanofitas de grafeno, óxido de grafeno (GO), pontos quânticos de óxido de grafeno (GOQDs - *graphene oxide quantum dots*) e óxido de grafeno reduzido (rGO) (BIANCO et al., 2013; WICK et al., 2014; KUMAR et al., 2021). Determinadas aplicações exigem requisitos e propriedades específicas, que por sua vez relaciona-se com as técnicas de produção e processamento do grafeno no intuito de obter uma boa relação custo-benefício em grande escala (BONACCORSO et al., 2012).

2.4.1 Fabricação do Grafeno

Procedimentos laboratoriais que permitem obter grafeno de alta qualidade são relativamente simples e baratos (NOVOSELOV et al., 2012). Existem vários métodos para

a produção e processamento de grafeno e materiais relacionados para torná-lo acessível, ou seja, buscando a fabricação em grande escala, de baixo custo e com qualidade aceitável (BACKES et al., 2020; YU et al., 2020; KUMAR et al., 2021).

As categorias principais em que os processos de síntese de grafeno disponíveis podem ser agrupados são divididos em: *top-down* (cima para baixo) e *bottom-up* (baixo para cima) (KUMAR et al., 2021; SHAMS; ZHANG; ZHU, 2015). A abordagem *top-down* se concentra em quebrar o precursor do grafeno (grafite) em camadas atômicas de uma pilha, já a abordagem *bottom-up* implementa moléculas de carbono como blocos de construção, em que normalmente essas moléculas são obtidas de fontes alternativas (SHAMS; ZHANG; ZHU, 2015).

Dentre os métodos encontrados para a categoria *top-down*, pode-se mencionar, oxidação-redução química, esfoliação em fase líquida (LPE), esfoliação eletroquímica, esfoliação mecânica, esfoliação em fase sólida, métodos de descarga de arco. Já para os métodos encontrados para a categoria *bottom-up*, encontram-se deposição de vapor químico (CVD), crescimento epitaxial, laser e pirólise térmica, síntese orgânica direta, como exemplificado na Figura 2.6 (ZHANG et al., 2019; KUMAR et al., 2021; YU et al., 2020).

Zhang et al. (2019) destaca que apesar das abordagens *bottom-up* terem um controle refinado em cada detalhe durante a síntese de grafeno, e resultando em grafeno de alta qualidade, são difíceis de escalar até um nível industrial, além de possuir valor mais alto no campo da ciência dos materiais. Já as abordagens *top-down* sua escalabilidade é mais alta e mais orientada para a indústria.

Dos métodos mencionados, a estratégia mais simples, boa relação custo-benefício e versátil para obter dispersões coloidalmente estáveis de folhas de grafeno de uma ou poucas camadas é através da esfoliação em fase líquida (LPE). A energia na forma de ultrassom ou forças de cisalhamento é usada para superar a atração de van der Waals em meio líquido. Se feito em líquido adequado (solventes com parâmetros de solubilidade correspondentes ou aditivos que atuam como estabilizadores eletrostáticos e/ ou estéricos), a reagregação é evitada. Os flocos resultantes podem ter baixas densidades de defeito e podem ser posteriormente processados em solução por uma variedade de técnicas (BACKES et al., 2020; PHIRI; GANE; MALONEY, 2017).

Esse método baseado em intercalação oxidativa de grafite e subsequente delaminação para produzir óxido de grafeno (GO) estão entre as técnicas mais antigas. Os métodos de Hummers e Hummers modificados são usados para fazer GO que posteriormente pode ser reduzido para obter óxido de grafeno reduzido (rGO), com uma variedade de aplicações direcionadas a partir de sua produção visando propriedades específicas (BACKES et al., 2020).

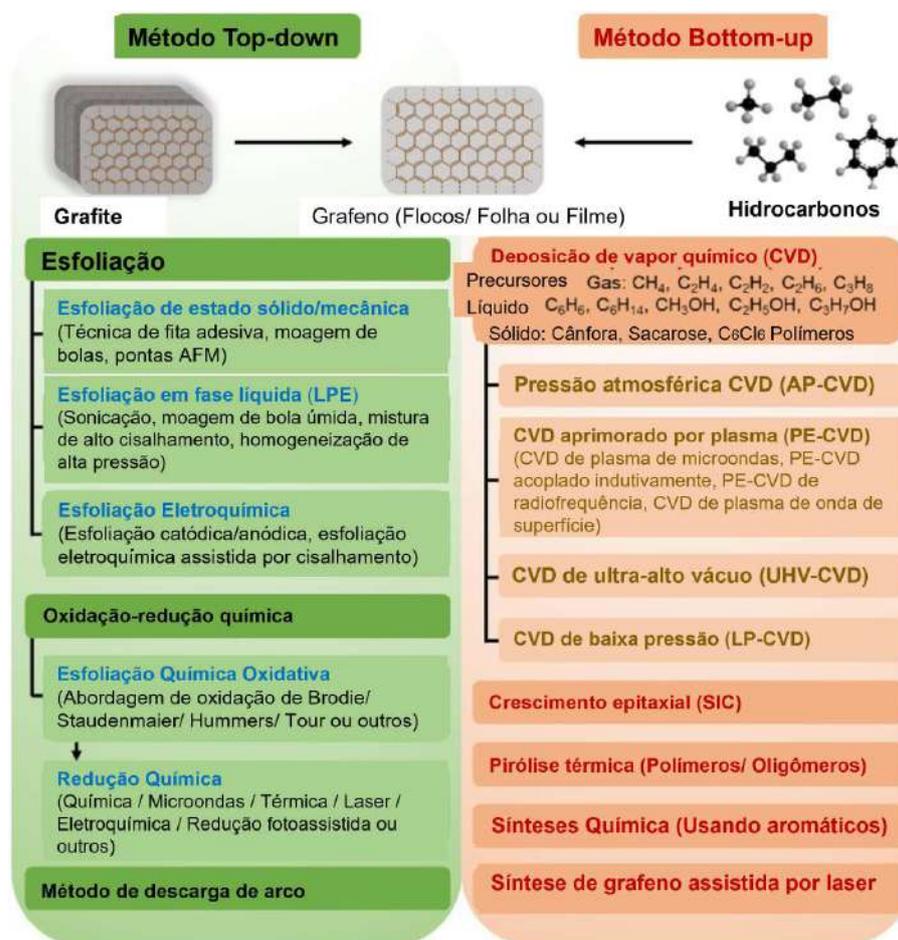


Figura 2.6 – Métodos *top-down* e *bottom-up* (Adaptado de KUMAR et al., 2021)

O método proposto por Hummers e Offeman em 1958, conhecido simplesmente como método de Hummer, utiliza produtos químicos como nitrato de sódio ($NaNO_3$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e permanganato de potássio ($KMnO_4$) como reagentes altamente oxidantes na produção de GO (PEI; CHENG, 2012; PHIRI; GANE; MALONEY, 2017; BACKES et al., 2020). Vários esforços foram feitos para melhorar o método dos Hummers, por exemplo, eliminando o uso de nitrato de sódio, onde o aumento de $KMnO_4$ e uma mistura de H_2SO_4/H_3PO_4 pode melhorar o processo de oxidação. Como a estratégia principal permanece inalterada, esses métodos são geralmente chamados de métodos Hummers modificados (PEI; CHENG, 2012; PHIRI; GANE; MALONEY, 2017; BACKES et al., 2020).

Para exemplificar esse processo é exibido na Figura 2.7, esquemas de conversão de grafite em óxido de grafeno com o aspecto da amostra correspondente em cada estágio. São formados dois produtos intermediários (estágio 1 GIC e PGO) e o produto GO final. A camadas de grafeno é representada pelas linhas pretas sólidas e as camadas simples de GO é representada pelas linhas pretas pontilhadas, o intercalante $H_2SO_4/H_2SO_4^-$ é representado pelas linhas azuis e a camada da mistura de $H_2SO_4/H_2SO_4^-$ intercalante

com a forma reduzida do agente oxidante é representado pelas as linhas roxas (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017).

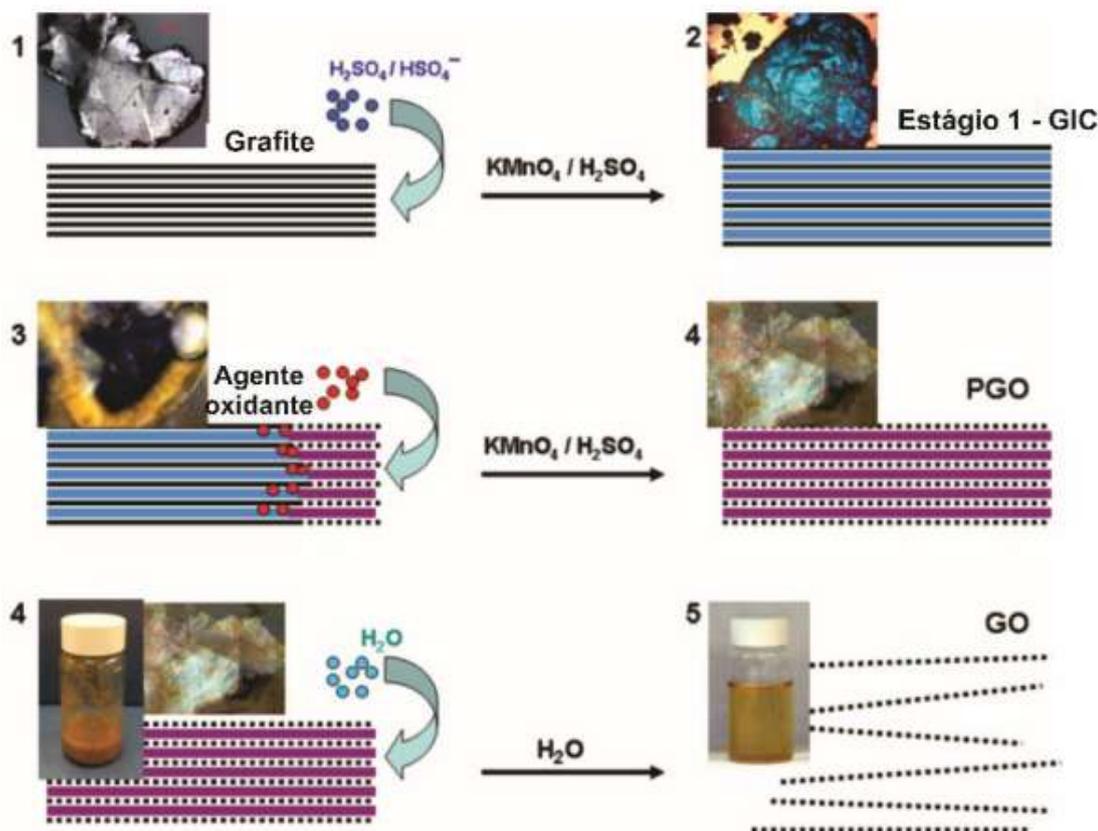


Figura 2.7 – Esquema de conversão de grafite em GO pelo método de Hummers (Adaptado de PHIRI; GANE; MALONEY, 2017)

O uso do grafeno em compósitos tem sido explorado, como um aditivo promissor porque sua forma bidimensional, alta relação de aspecto, alta flexibilidade e resistência mecânica permitem que seja usado como um revestimento na superfície da fibra de reforço ou como uma conexão mecânica/ elétrica entre diferentes camadas de fibra. Sua superfície química ajustável permite que sua interação seja aprimorada com a fibra ou a matriz polimérica usada no compósito (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; J.YOUNG, 2017; VALOROSI et al., 2019). Além disso, o GO contém grupos funcionais de oxigênio, como hidroxila, epóxi e carboxílico, que podem interagir facilmente com a matriz polimérica (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017; BACKES et al., 2020; STANKOVICH et al., 2006; PAPAGEORGIOU; KINLOCH; J.YOUNG, 2017).

2.4.2 Óxido de Grafeno (GO)

O conceito proposto por Bianco et al. (2013) referente a óxido de grafeno (GO) trata-se de grafeno quimicamente modificado preparado por oxidação e esfoliação que é acompanhado por extensa modificação oxidativa do plano basal. GO é um material de

monocamada com alto teor de oxigênio, tipicamente caracterizado por razões atômicas C/O menores que 3,0 e tipicamente mais próximas de 2,0.

A estrutura final do GO obtida depende do processo de oxidação química utilizado. Esses processos químicos interrompem a rede ligada a sp^2 e introduzem grupos hidroxila ou epóxido no plano basal, enquanto grupos carbonila e carboxílicos, juntamente com lactona, fenol e quinona se fixam nas bordas. A introdução desses grupos funcionais são essenciais para a produção do GO. O modelo estrutural dado por Lerf-Klinowski é apresentado na Figura 2.8 (BONACCORSO et al., 2012; GAO, 2015). O modelo mostra apenas a conectividade química, e não a orientação estérica, dessas funcionalidades, considerando anéis lactol de cinco e seis membros, éster de um álcool terciário, hidroxila, epóxi e cetona.

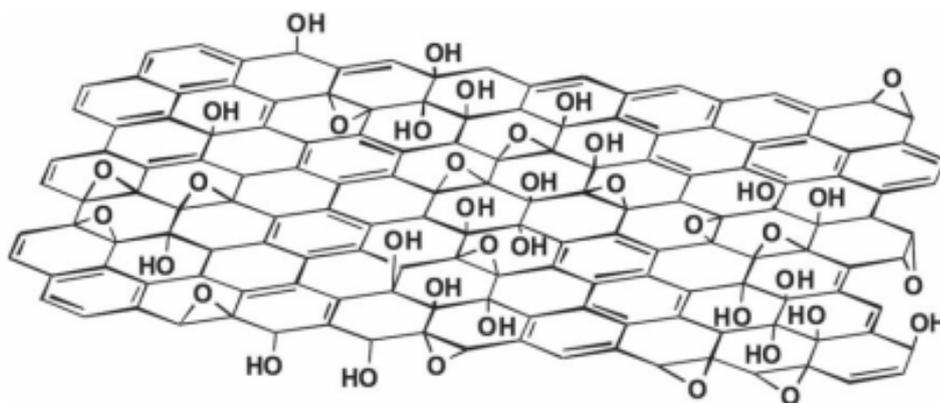


Figura 2.8 – Modelo estrutural do GO proposto por Lerf-Klinowski (ZHU et al., 2010)

O GO possui uma série de propriedades que são benéficas para diversas aplicações. Em função da sua superfície oxigenada, o GO pode sofrer esfoliação completa em água produzindo suspensões coloidais de folhas individuais que podem ser funcionalizadas posteriormente, desoxigenadas ou dispersas em matrizes poliméricas para gerar novos materiais multifuncionais e compósitos (BACKES et al., 2020).

A incorporação de GO em compósito reforçado com fibras naturais definiu recentemente uma nova classe de materiais com propriedades aprimoradas para aplicações que incluem o emprego balístico (PEREIRA et al., 2020). Dentre os estudos com essa temática pode-se citar as pesquisas de Costa et al. (2020b) e Costa et al. (2019) sobre as propriedades mecânicas de compósitos funcionalizados com óxido de grafeno na matriz epóxi ou no reforço de fibra de curauá, e o efeito do GO no compósito para o sistema de blindagem multicamada. Pode-se citar também as pesquisas de Silva et al. (2020) sobre o efeito do revestimento de GO no desempenho balístico do tecido de aramida, a pesquisa de Garcia Filho et al. (2020b) sobre o comportamento térmico da fibra de piaçava revestida com GO e seus compósitos epóxi, e a pesquisa de Pereira et al. (2020) sobre o desempenho balístico do compósito de matriz epóxi incorporado com GO para reforço de tecido de rami.

2.5 Mecanismos de Fratura de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras

A fratura em compósitos de matrizes poliméricas, assim como em outros compósitos, está associada às características das três entidades: fibras, matriz e interface. Especificamente, o descolamento da fibra/matriz, o arrancamento da fibra (*pullout*), ponte de fibras (*bridging*), a ruptura da fibra, a ruptura da matriz são os fenômenos de absorção de energia que podem contribuir para o processo de falha do compósito induzido pela carga de impacto. Evidentemente, os processos de descolamento e arrancamento dependem do tipo de interface. Em baixas temperaturas, a fratura de um compósito de matriz polimérica envolve uma falha frágil da matriz acompanhada pelo arrancamento das fibras transversais ao plano da trinca (CHAWLA, 2012; AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2006; ANDERSON, 2017).

O processo de fratura em compósitos é muito mais complexo do que em materiais homogêneos, como metais ou plásticos, porque uma série de eventos de micro falha podem ocorrer durante a propagação de fratura em um compósito. Pode-se presumir que a falha em um compósito reforçado com fibra, assim como em metais, provém de pequenos defeitos inerentes ao material. Esses defeitos podem ser fibras quebradas, falhas na matriz ou interfaces descoladas. Após a iniciação, a propagação da falha ou processo de fratura pode ser descrito usando o modelo simples mostrado na Figura 2.9. O modelo mostra várias falhas locais possíveis, eventos que ocorrem durante a fratura de um compósito reforçado com fibra. A alguma distância, antes da fissura, as fibras estão intactas. Na região de alta tensão perto da ponta, eles são fraturados, embora não necessariamente ao longo do plano da trinca (AGARWAL; BROUTMAN; CHANDRASHEKHARA, 2006).

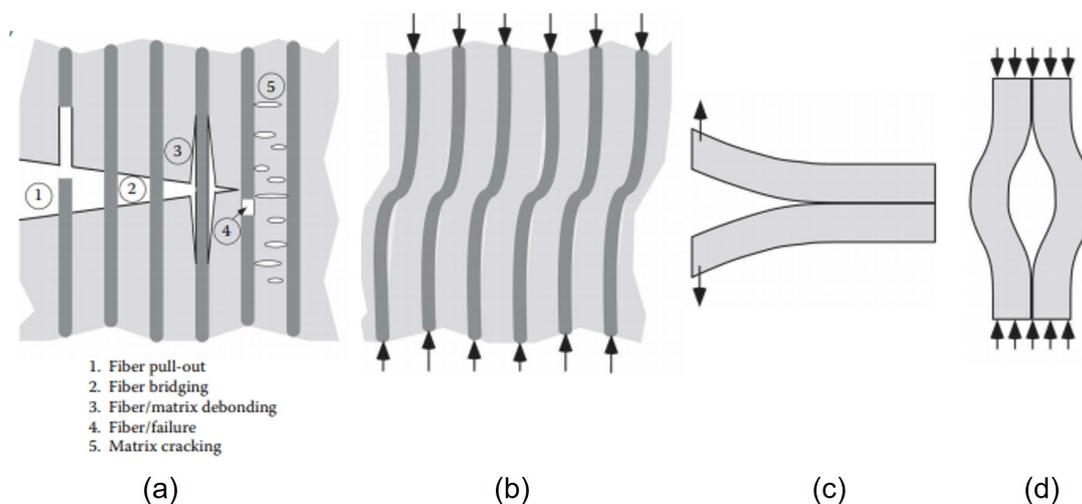


Figura 2.9 – Exemplos de mecanismos de fratura em compósito reforçado com fibra (a) falha no plano, (b) delaminação, (c) micro-curvatura e (d) delaminação por curvatura (ANDERSON, 2017)

Os estados de tensão em uma região próxima às pontas quebradas contêm (1) concentrações de tensão no vazio criado pela fibra quebrada, (2) altas concentrações de tensão de cisalhamento na matriz perto das extremidades da fibra, e, (3) um aumento na tensão normal média nas fibras adjacentes. Devido a essas ampliações de tensão local, existem possibilidades para vários modos de micro falha: (1) Descolamento parcial ou total da fibra quebrada da matriz circundante devido a altas tensões de cisalhamento interfacial em suas extremidades. Como resultado, a eficácia da fibra é reduzida completamente ou em um comprimento substancial. (2) Início de uma microfissura na matriz devido à alta concentração de tensões nas extremidades do vazio. (3) Deformação plástica (micro escoamento) na matriz, principalmente se a matriz for dúctil. (4) Falha de outras fibras na vizinhança da primeira quebra de fibra devido a altas tensões normais médias e as concentrações de tensões locais. Cada quebra de fibra cria concentrações de tensão adicionais na matriz, bem como em outras fibras. Eventualmente, muitas dessas fibras se quebram e as microfissuras da matriz ao redor podem se juntar para formar uma longa microfissura na lâmina (MALLICK, 2007).

Dependendo da resistência interfacial fibra-matriz, esses componentes de tensão são capazes de separar as fibras da matriz circundante, mesmo antes de falharem na tensão. O descolamento da fibra-matriz antes da ponta da trinca tem o efeito de debilitar a frente da trinca e reduzir a sensibilidade ao entalhe do material. A alta resistência da fibra e a baixa resistência interfacial promovem o descolamento sobre a falha de tração da fibra. Com o aumento da carga, as fibras continuam a quebrar aleatoriamente em vários locais da lâmina. Devido à distribuição estatística das falhas superficiais, a falha da fibra nem sempre ocorre no plano da fissura. Portanto, a abertura da fissura da matriz pode fazer com que fibras rompidas sejam arrancadas da matriz circundante, que é resistida pelo atrito na interface fibra-matriz. Se a resistência interfacial for alta ou os comprimentos da fibra quebrada forem maiores do que $l_c/2$, o arrancamento da fibra é precedido por descolamento ou falha da fibra, mesmo atrás da frente da trinca. Assim, as fibras rompidas atuam como uma ponte entre as duas faces da fissura da matriz. Em alguns casos, múltiplas fissuras paralelas são formadas na matriz, normal à direção da fibra. Se essas rachaduras forem preenchidas por fibras, o volume da matriz entre as rachaduras pode deformar significativamente antes da ruptura (MALLICK, 2007).

2.6 Blindagem Balística

A sobrevivência de um sistema de combate depende de três parâmetros principais, como mobilidade, proteção e poder de fogo (REDDY; SAVIO; MADHU, 2020). Nesse âmbito, a utilização de armadura é conhecida por reduzir as fatalidades em ambientes militares, mas também tem sido eficaz na redução de lesões e mortes dentro das forças policiais e de serviços correlatos (CROUCH, 2019). Porém, verifica-se que mesmo com

sistemas de blindagem modernos, fornecer proteção total para o indivíduo ou um veículo é praticamente inviável, visto que a proteção geral normalmente remete a sistemas consideravelmente volumosos e/ou pesados. Portanto, as escolhas devem ser feitas para que a localização da armadura seja mais provável de fornecer a quantidade máxima de proteção disponível enquanto mantém a quantidade necessária de conforto (para proteção pessoal) e mobilidade (para proteção de veículos) (HANZELL, 2015).

Além da localização provável, contamos com novos avanços na tecnologia de materiais e de blindagem em que não é preciso recorrer a espessuras cada vez maiores do material para fornecer resistência à penetração. Sendo assim, para maximizar a sobrevivência individual, é necessário haver várias camadas de proteção - com cada camada exercendo uma finalidade específica. Deste modo, os sistemas de blindagem são projetados com base nos requisitos de desempenho, peso, aplicação e capacidade de fabricação e redução de custo, empregando materiais de baixa densidade e alta resistência à penetração, sendo idealmente o mais eficaz e leve possível, e não muito volumoso (HANZELL, 2015; MEDVEDOVSKI, 2006; CROUCH, 2019).

Exemplificando sobre as necessidades de projeto para atender determinada espessura, várias placas mais finas de aço monolíticas comerciais são usadas embora possam ser fabricadas com uma grande espessura, tendo em vista a flexibilidade aos usuários em termos de manutenção e mobilidade que as placas multicamadas oferecem. Dessa forma, com base na literatura, a maioria dos estudos numéricos e experimentais relacionados à blindagem balística de chapas de aço focam na substituição de chapas monolíticas por chapas estratificadas de mesma espessura (PALTA; GUTOWSKI; FANG, 2018).

A combinação de cerâmicas e compósitos poliméricos é considerado uma solução de blindagem leve (menor do que a proteção de metal equivalente) para ameaças. Embora tenham propriedades específicas elevadas, eles são inferiores em termos de dureza e resistência à compressão, que são essenciais para derrotar os projéteis perfurantes na armadura (REDDY; SAVIO; MADHU, 2020; ASENOV; LAKOV; TONCHEVA, 2013). Isto posto, os sistemas de blindagem multicamadas (SBMs) é composto por pelo menos duas camadas diferentes, uma camada formada por uma placa frontal de cerâmica mais dura com a capacidade de deformar e estilhaçar o projétil, ou seja, mitigando a pressão local imposta à placa posterior. Devido a esta camada frontal de ladrilhos cerâmica, a maior parte da energia do projétil é dissipada por meio de sua fragmentação envolvendo nucleação, crescimento e coalescência de microfissuras. E uma segunda camada, formada por uma placa de suporte de compósito reforçado com fibra que possui a função de retardar o projétil no impacto balístico, absorvendo parte da energia cinética do projétil. Essa estrutura pode transferir a tensão de impacto de forma eficaz nas direções transversal e longitudinal devido à presença de reforços de fibra longa (GARCIA FILHO et al., 2020a; MONTEIRO et al., 2017; TASDEMIRCI; TUNUSOGLU; GUDEN, 2012; MORYE et al.,

2000; REDDY; SAVIO; MADHU, 2020).

Os padrões de desempenho de coletes à prova de balas são desenvolvidos pelo Instituto Nacional de Justiça dos Estados Unidos (NIJ - *National Institute of Justice*) que também opera um programa de certificação de armadura denominado Programa de Teste de Conformidade (CTP), este programa é autoridade reconhecida em coletes à prova de balas para uso policial - não apenas nos Estados Unidos, mas em todo o mundo, pois fornece confiança de que a armadura que compram e usam funciona de acordo com os requisitos mínimos de desempenho para proteção contra as ameaças comuns de armas de fogo (GREENE et al., 2018). No Brasil, os padrões seguem as especificações das normas: NBR 15000-1:2020 (ABNT, 2020a) que estabelece a terminologia aplicável aos sistemas de blindagem balística, materiais, compósitos, componentes e produtos resistentes a impactos balísticos, incluindo armas, munições e ensaios; e NBR 15000-2:2020 (ABNT, 2020b) que especifica a classificação, os requisitos e os métodos de ensaio para os materiais planos opacos e/ou transparentes, destinados a oferecer proteção balística. Para realização dos testes de impacto balístico, as especificações definidas pela NIJ 0101.04 (2000) bem como o nível de proteção do sistema de blindagem, é exibido na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Nível de proteção do sistema de blindagem em relação ao impacto balístico (Adaptado de NIJ 01.01.04, 2000)

| Nível | Rodada de teste | Munição (Calibre) | Massa do projétil (g) | Velocidade mínima do projétil ($\pm 9\text{m/s}$) | Energia cinética (J) |
|-------|-----------------|--------------------|-----------------------|---|----------------------|
| I | 1 | .22 calibre LR LRN | 2,6 | 329 | 140,71 |
| | 2 | .380 ACP FMJ RN | 6,2 | 322 | 321,42 |
| IIA | 1 | 9 mm FMJ RN | 8 | 341 | 465,12 |
| | 2 | 40 S&W FMJ | 11,7 | 322 | 606,55 |
| II | 1 | 9 mm FMJ RN | 8 | 367 | 538,76 |
| | 2 | 357 Mag JSP | 10,2 | 436 | 969,49 |
| IIIA | 1 | 9 mm FMJ RN | 8 | 436 | 760,38 |
| | 2 | 44 Mag JHP | 15,6 | 436 | 1482,75 |
| III | 1 | 7.62 mm NATO FMJ | 9,6 | 838 | 3370,77 |
| IV | 1 | .30 caliber M2 AP | 10,8 | 869 | 4077,87 |

Além de especificar os métodos e requisitos de desempenho para o teste balístico de coletes à prova de balas a NIJ 0101.04 (2000), inclui os procedimentos de teste formais. A primeira série de testes é o P-BFS (*Perforation and Backface Signature*) e requer que a armadura demonstre resistência balística consistente tanto à perfuração quanto ao trauma por força bruta excessiva. A segunda série de testes é o teste BL (*Ballistic Limit*) que é projetada para estimar estatisticamente o desempenho da perfuração.

A série de testes P-BFS requer o uso de uma testemunha de deformação plástica

(material de argila) mantida em contato direto com a superfície posterior do painel de armadura. Esta configuração é usada para capturar e medir a depressão (indentação) BFS (*Backface Signature*) produzida no material de apoio durante a rodada de impactos de ameaça não perfurantes, onde cada tamanho testado de um modelo de armadura não deve ter medições de profundidade BFS que excedam 44 mm (NIJ, 2000). A plastilina é o material de testemunha balística usada atrás da armadura para avaliar esse teste BFS, refere-se a um bloco homogêneo de argila de modelagem à base de óleo, não endurecível, que tem por objetivo avaliar o desempenho das proteções balísticas quando não ocorre perfuração, se trata de um material de baixo custo, reutilizável e que mantém sua deformação após ser impactado (GILSON et al., 2020).

O BL (*Ballistic Limit*) é normalmente denotado como o parâmetro V_{50} , que se refere à velocidade na qual o projétil tem 50% de probabilidade de apenas perfurar a armadura no impacto. Embora esse método seja mais comumente utilizado, outros testes como V_0 (velocidade de penetração zero) e V_c (velocidade crítica) são usados para a avaliação, para um critério de aprovação ou reprovação, nestes testes nenhuma penetração ocorre para medição da velocidade (WANG et al., 2014). Sabendo-se que o desempenho balístico da armadura é baseado na energia cinética, e que a velocidade é o fator chave na determinação dessa energia, Morye et al. (2000) desenvolveram um modelo simples para quantificar a energia absorvida de compósitos poliméricos por impacto balístico, o modelo fornece um valor do limite balístico, V_L (Velocidade limite), definido como a velocidade mais alta estimada na qual o projétil é parado. Dessa forma, a Equação. 2.3 descreve a energia absorvida e, a partir dessa equação outra pode ser obtida, considerando que a velocidade residual é nula de modo que o projétil fica preso na blindagem, descrevendo a velocidade limite pela Equação 2.4.

$$E_{abs} = \frac{1}{2}m(V_0^2 - V_R^2) \quad (2.3)$$

$$V_L = \sqrt{\frac{2}{m}E_{abs}} \quad (2.4)$$

Onde: E_{abs} - Energia absorvida; V_L - Velocidade limite; m - massa do projétil; V_0 - Velocidade de impacto (inicial) e V_R - Velocidade residual (após perfuração).

No teste balístico, especificamente sobre o processo de penetração, o parâmetro de saída mais vital é a velocidade residual do penetrante para o projétil que atinge o alvo. As estimativas para obtenção desse parâmetro podem ser através da execução de modelos de elementos finitos longos e sofisticados ou conduzindo experimentos que por exemplo, envolve medições de velocidade de laser Doppler (ALHULAIFI, 2022).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Aspectos Gerais

O presente trabalho compreende em três etapas. A primeira está relacionada com a caracterização das fibras, a segunda com a caracterização do compósito, e por último a análise estatística tendo em vista a aferição dos dados encontrados. Com o objetivo de fornecer uma visão geral e resumida da metodologia aplicada a cada ensaio referente às fibras e compósitos, a Tabela 3.1 apresenta as especificações das amostras utilizadas.

Tabela 3.1 – Metodologia aplicada resumidamente abordada pertinente aos ensaios (Autor)

| Amostra | Percentual de Fibras (v/v) | Arranjo | Matriz | Tratamento | Ensaio | Análise Estatística |
|---------|----------------------------|---------|---------|------------|-----------------|---------------------|
| F | - | - | - | NT e FGO | Diâmetro | - |
| F | - | - | - | NT | Densidade | - |
| F | - | - | - | NT | Teor de Umidade | - |
| F | - | - | - | NT e FGO | DRX | - |
| F e C | - | - | E e FGO | NT e FGO | FTIR | - |
| F | - | - | - | NT e FGO | Tração | WEIBULL |
| F | - | - | - | NT e FGO | "Pullout" | - |
| C | 10, 20, 30% | UD, BD | E | NT | Izod | ANOVA |
| C | 10, 20, 30% | UD, BD | E e FGO | NT e FGO | Tração | ANOVA |
| C | 10, 20, 30% | UD, BD | E | NT | Flexão | ANOVA |
| C | 10, 20, 30% | UD, BD | E e FGO | NT e FGO | Balístico | ANOVA |
| F e C | 10, 20, 30% | UD, BD | E e FGO | NT e FGO | MEV | - |
| F e C | 10, 20, 30% | UD | E e FGO | NT e FGO | TGA | - |
| F e C | 30% | UD | E e FGO | NT e FGO | DSC | - |

F - Fibras; C - Compósitos; UD - Unidirecional; BD - Bidirecional; E - Epóxi; FGO - Funcionalizadas com GO (Concentração 0,1%); NT - Não Tratadas

3.2 Fibras de PALF

As fibras de PALF utilizadas neste trabalho foram doadas para estudo científico pelo Embrapa, situado em Cruz das Almas, BA. É exibida na Figura 3.1 (a) a fotografia dessas fibras conforme angariadas. Depois de recebido, as fibras foram submetidas à escovação, limpeza e secagem em estufa para confecção dos compósitos (unidirecionais e bidirecionais). Foi necessário cortar as fibras no comprimento de 12 cm e 15 cm, sendo mostrado na Figura 3.1 (b) o aspecto da fibra após os procedimentos mencionados.

Além dos procedimentos supracitados para utilização da fibra in natura, referente ao grupo sem tratamento (de controle), pretende-se ainda realizar tratamento superficial das fibras de funcionalização com GO correspondente a 1,0%p. de PALF.



Figura 3.1 – Fibras de PALF (a) conforme adquirido e (b) após procedimentos de preparo (Autor).

3.3 Resina Epóxi

A resina epóxi utilizada para a matriz do compósito no presente estudo foi fornecido pela empresa Epoxyfiber Ltda. Trata-se de uma resina comercial do tipo éter diglicidil do bisfenol A (DGEBA), em que, seguindo as recomendações do fabricante essa resina foi misturada ao endurecedor trietileno tetramina (TETA) em uma proporção estequiométrica de 100 partes para 13.

3.4 Óxido de Grafeno (GO)

O óxido de grafeno utilizado no presente estudo foi cedido do laboratório de filmes finos do Instituto Militar de Engenharia (IME). Este foi confeccionado pelo método de Hummers e Offeman (1958) modificado por Rourke et al. (2011), como simplificado exibido na Tabela 3.2 no qual consiste em 6 etapas. A concentração recebida foi de 7,3 mg/mL, dessa forma, para corresponder à 0,1%p. de fibra, o GO foi diluído para 0,2 mg/mL.

3.4.1 Fabricação do GO

Para funcionalização nas fibras, a PALF após os procedimentos de preparo foi imersa em uma solução de GO na concentração de 0,2 mg/mL correspondendo a 1,0%p. de fibra, permanecendo em agitação para intensificar e assegurar o contato do GO, e após a absorção foram colocadas em estufa a 60 °C por 24 horas, vide Figura 3.2 referente a esse processo.

Tabela 3.2 – Etapas da produção de óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado (Adaptado de LIMA et al., 2017; COSTA, 2019)

| Etapas | Produção da dispersão de GO | Reagentes | Descrição |
|--------|-------------------------------|---|--|
| 1 | Intercalação do grafite | Nitrato de Potássio (KNO_3) + Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) | Mistura de 5g de grafite, 4,5 g de KNO_3 e 169 mL de H_2SO_4 sob agitação magnética durante 2h. |
| 2 | Oxidação do grafite | Permanganato de Potássio ($KMnO_3$) | Adição de 22,5g de $KMnO_4$ em 12 partes iguais por 2h mantido por agitação magnética e resfriamento com gelo. |
| 3 | Esfoliação do grafite oxidado | H_2SO_4 + Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) | Gotejamento de 605 mL de solução H_2SO_4 a 5% por 1h e agitação magnética por mais 3h. Com o término da oxidação, realiza-se a incorporação de 16,5 g de H_2O_2 a 30% em volume e prosseguimento da agitação por 2h. |
| 4 | Lavagem | Água deionizada (DI) e H_2SO_4 3% + H_2O_2 0,5% | Adição de solução de H_2SO_4 a 3% e H_2O_2 a 0,5% (15,8 mL de H_2SO_4 , 7,8 mL de H_2O_2 e 476,4 mL de água DI), mantendo a mistura sob agitação magnética por 12h. Mais 12 lavagens, após esse período, com adições da solução de H_2SO_4 a 3% e H_2O_2 a 0,5% são realizadas em uma centrífuga, a 9300 rpm, utilizando 4 tubos de 250 mL. Após, mais 5 lavagens com água DI realizada na mesma centrífuga. |
| 5 | Filtragem | - | - |
| 6 | Dispersão de GO concentrada | - | - |

Para funcionalização na resina epóxi, de forma a caracterizar um reforço nanométrico na matriz, foi realizado a secagem prévia em estufa, para retirada total da água, de cerca de 80 mL da suspensão de GO, com o objetivo de corresponder a 0,1%p. do epóxi, em um período de 4 dias em uma temperatura de 50 °C. Após a secagem, foi adicionado cerca de 500 mL de álcool isopropílico, obtendo uma suspensão homogênea, seguidamente, essa suspensão foi colocada no banho de ultrassom por um período de 3 horas, para dispersão total dos flocos, o tempo de sonicação é muito importante, pois concentrações mais altas de grafeno podem ser alcançadas por tempos de sonicação mais longos, às custas do consumo de energia (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; J.YOUNG, 2017). Depois, foi adicionado 584g de resina e mexido em um agitador mecânico para obtenção de uma mistura homogênea. Posteriormente foi levado à estufa por 48h na temperatura de 60 °C para retirada do álcool, restando somente resina e GO. Para confecção dos compósitos (PST/EGO e PGO/EGO),

foi adicionado o catalisador TETA visando a cura do sistema, vide Figura 3.3 referente a esse processo.

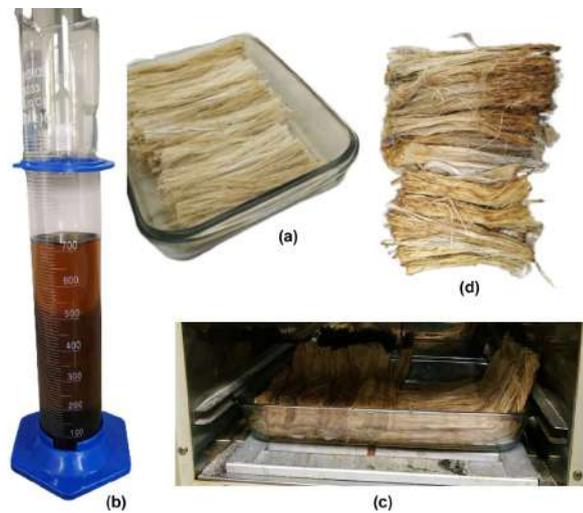


Figura 3.2 – Tratamento nas fibras com GO: a) PALF após os procedimentos de preparo; b) Solução de GO; c) PALF após a absorção da solução na estufa; d) PALF após funcionalização com GO (Autor).

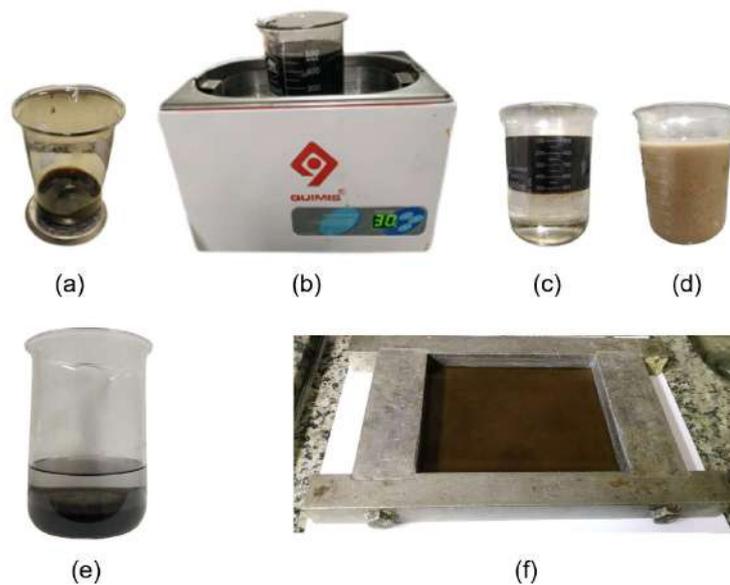


Figura 3.3 – Incorporação de GO no epóxi: a) Suspensão de GO após secagem em estufa; b) Banho de ultrassom da suspensão de GO com álcool; c) Acréscimo do epóxi na suspensão; d) Mistura homogênea após agitação mecânica; e) Separação e evaporação do álcool após algumas horas em estufa; f) Sistema com a adição do catalisador TETA (Autor).

3.4.2 Spin-coating

No intuito de verificar a dispersão dos flocos contidos na solução de GO em relação ao tempo de sonicação para funcionalização na matriz epóxi, foi realizada a técnica de spin-coating em que consiste em um processo descontínuo no qual um filme líquido é espalhado por força centrífuga sobre um substrato rotativo (LARSON; REHG, 1997), e assim serem caracterizadas por MEV. É importante destacar que, nessa técnica, em função da alta velocidade de rotação em líquidos de baixa viscosidade permite verificar espessuras de alguns microns até alguns nanômetros, com não uniformidade de espessura não superior a 1% (LARSON; REHG, 1997). Nesse contexto, foi utilizado o equipamento KW-4A, 12170 - AB, SPI Supplies, substrato de silício, e as características da deposição foram: velocidade de rotação de 2500 rpm, sendo a duração de aplicação de 30 segundos. O spin-coating foi realizado nas amostras com três condições diferentes, sendo a primeira na condição de concentração de GO de 7,3 mg/mL sem o banho ultrassônico. A segunda foi realizada na solução de GO com a adição de álcool isopropílico (como indicado no item 3.4.1) equivalente a 1,168 mg/mL, e tempo de sonicação de 30 min. A terceira foi realizada na solução de GO com a adição de álcool isopropílico equivalente a 1,168 mg/mL, e tempo de sonicação de 60 min.

O substrato de silício foi preparado conforme metodologia de Lima et al. (2017), em que consistiu em: banho de ultrassom durante 10 min em sabão neutro e água deionizada (DI) dos substratos imersos, posterior lavagem com água DI dos substratos. Após, esses substratos foram imersos por 10 min em solução de água deionizada, hidróxido de amônia e peróxido de hidrogênio em uma proporção de 5:1:1, e finalização no preparo dos substratos se deu com a secagem em estufa a 80 °C por 10 min.

3.5 Diâmetro

O método empregado neste trabalho para medição do diâmetro das fibras de PALF foi baseado na projeção de luz em referência a norma ASTM D2130, portanto se fez uso de um microscópio óptico, sendo o modelo BX53M da marca OLYMPUS utilizado no laboratório de metalografia do Instituto Militar de Engenharia (IME). As amostras analisadas foram manipuladas em modo campo escuro sob ampliação de 5x, além disso, a unidade de medida obtida para os diâmetros foi em micrômetros (μm).

Cada uma das 100 fibras de PALF selecionadas aleatoriamente foi medida a 0° e 90° ao longo de seu comprimento 15 vezes, sendo 3 medidas em cada uma das 5 seções igualmente espaçadas. Foi calculada a média das dimensões encontradas e posteriormente a média do diâmetro de cada fibra, desse modo houve a possibilidade de agrupar as fibras em 10 classes em função da distribuição de frequências e montar o histograma. Essa medição também foi feita com as fibras de PALF tratadas com óxido de grafeno.

3.6 Densidade

Duas metodologias foram utilizadas para medição da densidade para obtenção de valores comparativos, uma pelo método (1) de Arquimedes, em referência aos métodos propostos no estudo de Truong et al. (2009), e pela (3) regra das misturas.

O primeiro método também conhecido como método de flutuação é basicamente um processo em que a amostra é pesada em ar e em líquido de imersão. A diferença de peso nesses dois meios é a força de empuxo. Isto posto, a Equação 3.1 utilizada para a obtenção da densidade da amostra (ρ_f) está descrita a seguir (ASTM D3800):

$$\rho_f = \frac{(M_3 - M_1) \times \rho_l}{(M_3 - M_1) - (M_4 - M_2)} \quad (3.1)$$

Onde, ρ_l é a densidade do líquido, M_1 peso do fio de suspensão no ar, M_2 o peso do fio de suspensão em líquido (até o ponto de imersão), M_3 o peso do fio de suspensão mais o item (fibra de PALF) cuja densidade foi determinada no ar e M_4 peso do fio de suspensão mais o item (fibra de PALF) cuja densidade deveria ser determinada em líquido.

O líquido de imersão utilizado foi a água, pois possui densidade menor que a amostra em conformidade com a norma, a pesagem foi feita em 6 amostras usando uma balança analítica com resolução de 0,0001g, no laboratório de cerâmica do IME.

A densidade da fibra (ρ_f) calculada pelo segundo método, regra das misturas, se deu pela Equação 3.2:

$$\rho_f = \frac{\rho_c - V_m \times \rho_m}{V_f} \quad (3.2)$$

Onde, ρ_c é a densidade do compósito, ρ_m é a densidade da matriz, V_m é o volume da matriz (%) e V_f é o volume de fibras (%).

Os valores inseridos na equação acima são obtidos a partir da confecção dos compósitos. Sendo assim, as placas compósitas de dimensões 15x12x1,19 cm nas frações de 10, 20 e 30% em volume de PALF, constituindo 3 amostras, foram pesadas em uma balança analítica com resolução de 0,001g no laboratório de compósitos do IME.

3.7 Teor de Umidade

Para determinação do teor de umidade, foi utilizada a metodologia da norma ASTM D1348 em que se resume ao aquecimento do corpo de prova a uma temperatura de 105 °C até uma massa constante em estufa por um período de 2h, caracterizando a perda de umidade. A balança analítica utilizada para pesagem é da marca Gehaka, modelo BK-300.

Em relação ao procedimento, 5 corpos de prova de fibras foram preparados, onde foram escolhidos aleatoriamente, pesados depois do período indicado, e pesados posteriormente também a cada 30 min até que diminuição da perda de massa chegasse a um valor inferior a 0,005 g.

A Equação 3.3 indicada na norma utilizada para o cálculo de teor de umidade é:

$$\% = [(M - D)/D] \times 100 \quad (3.3)$$

Onde, M = massa original da amostra (úmida), e D = massa da amostra seca em estufa.

3.8 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi usada para determinar as características cristalográficas, estruturais e físicas das fibras de PALF tratadas e não tratadas (NAJEEB et al., 2020), ou seja, usada para obter o índice de cristalinidade e o ângulo microfibrilar da amostra em tufo de PALF in natura e tratadas com GO, com comprimento de 6 cm. O cálculo do índice de cristalinidade (I_C) foi feito para fibras nas duas condições utilizando a proporção da altura do pico, conforme o método empírico de Segal et al. (1959) segundo a Equação 3.4, onde I_{002} é o pico de altura máxima no plano de rede 002 e I_{AM} é a altura mínima entre dois picos que representam a região amorfa.

$$I_C = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \quad (3.4)$$

Considerações sobre as propriedades mecânicas dessas amostras foram feitas a partir do cálculo do ângulo microfibrilar (AMF) possibilitado pela obtenção do difratograma das fibras por meio do software OriginPro, onde a distribuição de AMF foi assumida como gaussiana e o método do parâmetro T foi introduzido para determinar esse ângulo (CAVE, 1966 apud SARÉN; SERIMAA 2005). Foi deduzido por Cave (1966) a Equação 3.5, onde o valor de T se refere a distância entre a linha base e as interseções das tangentes nos pontos de inflexão da curva no pico 002 (apud SOUZA 2017).

$$AMF = 0,6T \quad (3.5)$$

Contudo, a Equação 3.6 foi utilizada no estudo de Reis (2020), Souza (2017), em que se refere a essa metodologia supramencionada do parâmetro T para obtenção do AMF, onde a partir do pico 002 são produzidas e relacionadas três curvas (curva de Gauss, a derivada de primeira e de segunda ordem).

$$AMF = -12,198T^3 + 113,67T^2 - 348,4T + 358,09 \quad (3.6)$$

O aparelho difratômetro PANalytical usado localiza-se no IME, cujo modelo é X'pert PRO, anodo de Co/K- α , filtro de ferro, potência 40 kW, corrente de 40 mA, acoplamento $\theta/2\theta$ e detector da marca Pixcel. Os dados foram colhidos na faixa de varredura de 10° a 75° , com passe de $0,03^\circ$ e tempo de 200 segundos. As amostras foram colocadas no equipamento na posição horizontal.

3.9 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

FTIR é a técnica espectroscópica mais amplamente disponível usada para caracterizar fibras e investigar suas transformações químicas em nível molecular (QUEIROZ et al., 2019). Sendo assim, essa técnica foi realizada nas fibras de PALF sem tratamento no intuito de averiguar os alongamentos e vibrações em frequências específicas. E também foi realizada nas fibras funcionalizadas com óxido de grafeno sob o percentual de concentração de 0,1%. As análises foram registradas no espectrômetro da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 100 do IME e no espectrômetro Nicolet iS10 do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM). Para esse ensaio as fibras foram reduzidas a partículas contendo em torno de 1 g, pois o equipamento possui acessório ATR do qual fornece reconhecimento automático da amostra e seu número de reflexões, não necessitando a produção de pastilhas com KBr no preparo da amostra. As análises foram registradas com varredura na faixa espectral de 4000 a 650 cm^{-1} , em referência aos estudos de Threepopnatkul, Kaerkitcha e Athipongarporn (2009), Ibrahim et al. (2015), Asim et al. (2016), Abdul Aziz et al. (2018), Najeeb et al. (2020), Rahman et al. (2021).

3.10 Ensaio de Tração nas Fibras

Para o teste de tração nas fibras de PALF, o padrão aplicável mais próximo usado foi a ASTM D3822 que descreve o método de teste padrão para propriedades de tração de fibras têxteis simples, normalmente utilizado para quantificar as propriedades mecânicas que geralmente são de uma fonte natural, como linho ou algodão. Fornecendo uma boa orientação, pois está na escala de teste correta com as fibras sendo finas na seção transversal (SYMINGTON et al., 2009).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaio Não Destrutivos Corrosão e Soldagem (LNDC) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) em uma máquina universal Instron modelo 3365, com velocidade de ensaio de 2 mm/min, e célula de carga de 25 kN.

Os corpos de prova foram montados em um molde de papel vazado e preparados de forma que as suas extremidades fiquem fixadas por uma fita adesiva, tipo fita crepe, com o objetivo de uma ancoragem melhor das garras da máquina de ensaio com molde e dificultar o escorregamento (vide representação das dimensões e especificações na Figura 3.4). A dimensão da moldura não possui forma quadrada, porém as dimensões horizontais (60 e 20 mm) e verticais (80 e 40 mm) foram alteradas para facilitar a confecção das 10 amostras de PALF-ST (PALF sem tratamento) e 10 amostras de PALF-GO (PALF tratadas com GO) para os seus diferentes diâmetros (referente às 10 classes - em 3.5, § 2º), não seguindo fiel padronização da norma mencionada ASTM D3822. Já que na norma ASTM C1557 que descreve o método de teste padrão para resistência à tração e módulo de *Young* de fibras, menciona que outros comprimentos de referência podem ser usados, tendo em vista que o comprimento padrão é de $25,4 \times 10^{-3}$ m. Na pesquisa de Fidelis et al. (2013) sobre o efeito da morfologia da fibra na resistência à tração de fibras naturais baseia-se nessa norma ASTM C1557 para preparação das amostras.

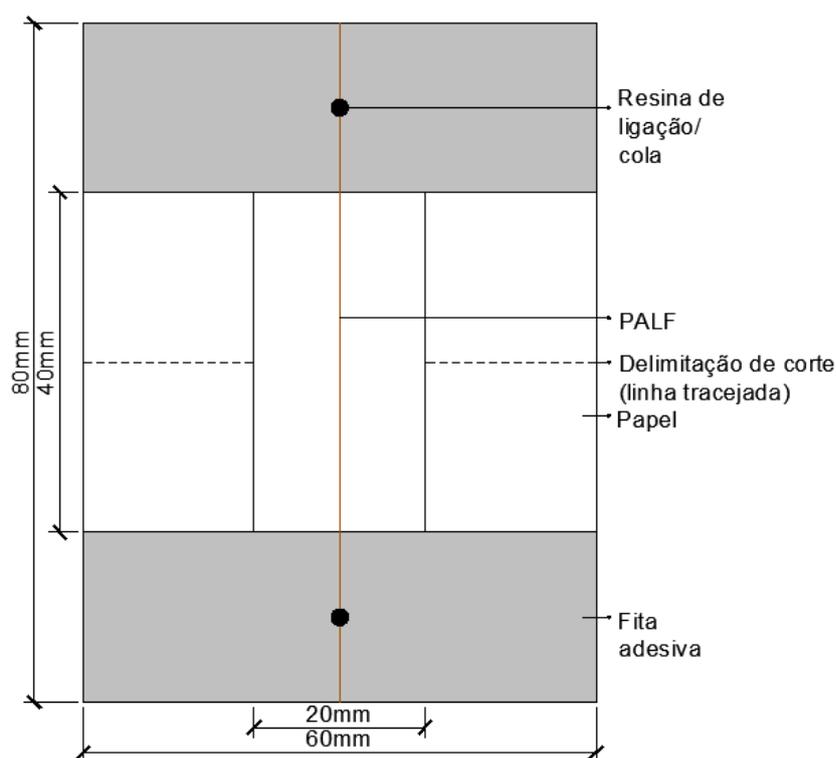


Figura 3.4 – Representação ilustrativa do corpo de prova e seu suporte para o ensaio de tração (Autor).

3.11 Ensaio de "Pullout"

O ensaio de *pullout* estuda a adesão e a interação da fibra na matriz, que no caso se trata de uma matriz de polimérica com fibras de PALF, assim como no estudo proposto

por Glória et al. (2017). Com o valor referente ao comprimento crítico dado pela Equação 2.1, é possível verificar se há descolamento caracterizando a falha da interface quando o valor do comprimento encontrado for inferior ao crítico.

No intuito de verificar essa ligação, o ensaio foi realizado em 49 corpos de prova por grupo (PALF-ST e PALF-GO), nas 7 profundidades (0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 2,5 mm) de embutimento, comprimento de embutimento este esquematizado na Figura 3.5. Para confecção da cápsula da matriz foi utilizado um canudo como molde medindo 8 mm de diâmetro e comprimento de 50 mm (LUZ et al., 2018; GLÓRIA et al., 2017). A execução do ensaio foi feita em uma máquina universal Instron, modelo 3365, com célula de carga 25 kN, velocidade de ensaio de 0,4 mm/min, temperatura ambiente e pressão na garra de 0,2 kN/m², pertencente ao LNDC da UFRJ.

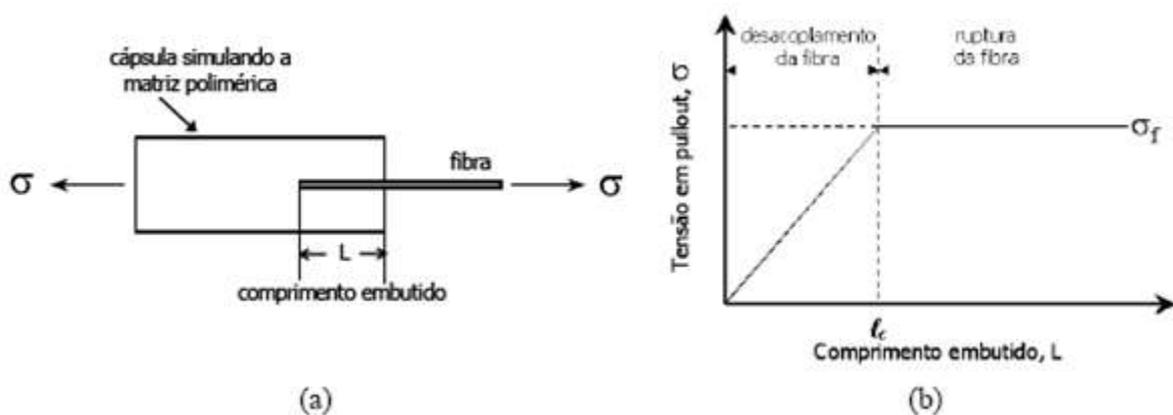


Figura 3.5 – Esquema utilizado para o ensaio *pullout* (KELLY; TYSON, 1964 apud MONTEIRO; D'ALMEIDA, 2006).

3.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fim de verificar as características pormenorizadas da superfície, estrutura, seção transversal, das fibras tratadas com GO e não tratadas, dos compósitos fraturados foi empregado MEV para essas análises.

O equipamento utilizado para visualização das imagens se localiza no IME, sendo um MEV modelo Quanta FEG 250, da FEI. Em função da tecnologia que aparelho apresenta, se tratando de uma amostra não condutora, foi necessário fazer o recobrimento metálico com ouro. Tal procedimento foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica no IME, em um equipamento LEICA EM ACE 600.

3.13 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA/DTG)

A estabilidade térmica da fibra de PALF-ST e PALF-GO e dos compósitos nas frações de volume de 10, 20 e 30% funcionalizados ou não com GO foi analisada através de análise termogravimétrica (TGA) de acordo com a norma ASTM E1131, utilizando equipamento de modelo DTG-60H da marca Shimadzu, presente no Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM), e também utilizando o equipamento NETZSCH TG 209 F1 Libra TGA209F1D-0079-L, presente no Centro Tecnológico do Exército (CTEx), realizado na seção de tecnologia de materiais de carbono.

Para esse ensaio as amostras foram reduzidas a partículas contendo em torno de 4 mg. As amostras de fibras e seus compósitos nas diferentes frações foram varridas desde a temperatura ambiente até 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/ min e fluxo contínuo de nitrogênio (N) a 100 mL/ min. Sobre a temperatura pela qual a fibra deve ser mantida em estufa, é possível acompanhar a desidratação/ perda de umidade da amostra. As variáveis a serem obtidas durante o ensaio são: perda de massa (%), temperatura de início de perda de massa e temperatura de máxima taxa de perda de massa.

3.14 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A avaliação de algumas propriedades importantes, como temperatura de transição vítrea, fusão, cristalização, capacidade de calor específico, processo de cura, pureza, comportamento de oxidação e estabilidade térmica é feita através da técnica DSC, técnica essa utilizada neste trabalho (ATABANI; AL-RUBAYE, 2020).

O ensaio foi realizado no Calorímetro Diferencial de Varredura DSC Q2000 TA Instruments com unidade de resfriamento RCS, presente na UCTS/ SEPOL/ LAMAV/ CCT/ UENF, conforme norma ASTM E2070, onde as fibras de PALF "in natura" e revestidas com GO, além dos corpos de prova reforçado com 30% de volume de fibras funcionalizados com GO foram cominuídas e analisadas. Os parâmetros de ensaio adotados foram para taxa de aquecimento foi de 10°C/min e o fluxo de nitrogênio de 20mL/min. A corrida foi realizada com um 1º aquecimento (de 20 a 220°C), resfriamento e 2º aquecimento (de 20 a 220°C) (SIREGAR et al., 2010). Uma curva contendo os eventos térmicos característicos da PALF e para os compósitos foram gerados com os resultados obtidos.

3.15 Caracterização dos Compósitos Reforçado com PALF

As frações volumétricas para os compósitos reforçados com PALF seguiram as proporções de 10, 20 e 30%, representando quantitativamente em peso 26,99 g, 53,98 g e 80,97 g de fibra, respectivamente. A confecção do compósito foi feita por moldagem

por compressão sendo utilizado um molde metálico com $214,2 \text{ cm}^3$ de volume interno, nas dimensões de $(15 \times 12 \times 1,19) \text{ cm}$, porém a profundidade foi alterada em função das espessuras referente a cada ensaio, variando de 2 mm a 1 cm, modificando assim o volume das placas. Para fabricação, uma prensa hidráulica SKAY foi utilizada, sendo aplicada 5 toneladas ao longo de 8 h. Esse tempo de cura menor que 24 h convencionalmente utilizado baseou-se no estudo de Nascimento et al. (2019), onde foi concluído que para a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), o tempo médio para 50% de cura para a resina epóxi e para o compósito reforçado com 20% de fibras de malva, foi de 138,68 e 55,26 minutos, respectivamente, otimizando o tempo de produção e disponibilidade dos equipamentos como prensas e moldes de metal.

Especificamente sobre a montagem das placas unidirecionais e bidirecionais, como mencionado na seção 3.2, em relação ao corte nos comprimentos de 12 e 15 cm das fibras, as placas unidirecionais foram dispostas em uma única direção com comprimento de 15 cm. E as placas bidirecionais foram distribuídas em 4 camadas, sendo 2 (duas) camadas com comprimento de 12 cm, e as outras 2 (duas) com 15 cm. A distribuição em camadas das placas bidirecionais segue padrão similar aos estudos de Chiu e Young (2020), Dimeski, Bogoeva-Gaceva e Srebrenkoska (2011), em que nas camadas 1 e 3 as fibras estão orientadas a 0° com dimensões de 15 cm na direção da fibra e 12 cm na direção transversal. Nas camadas 2 e 4 as fibras estão orientadas a 90° com dimensões de 15 cm na direção da fibra e 12 cm na direção transversal (vide representação esquemática na Figura 3.6 e placas produzidas na Figura 3.7).

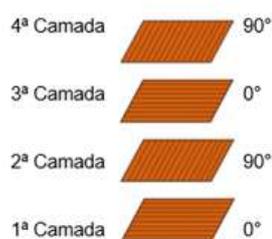


Figura 3.6 – Representação esquemática das camadas sequenciais de PALF (Adaptado de CHIU; YOUNG, 2020).

Em relação a densidade, o valor considerado para a resina foi fornecido pelo fabricante em seu relatório técnico, para o epóxi $1,1 \text{ g/cm}^3$, coerente com os valores encontrados na literatura baseado nos estudos de Bagherpour (2012), Miskolczi (2013), Agarwal, Broutman e Chandrashekhara (2006). A densidade considerada nos cálculos para a fibra de PALF foi de $1,3 \text{ g/cm}^3$ encontrada no estudo de Chollakup et al. (2010) e dentro do intervalo médio de valores apresentado na Tabela 2.5.



Figura 3.7 – Algumas placas compósitas produzidas nas diferentes frações de fibra, configurações (UD e BD), com e sem funcionalização de GO, além da placa de resina epóxi (Autor).

3.15.1 Ensaio de Impacto Izod

Para o teste de impacto Izod nos compósitos de PALF, foi utilizada a norma ASTM D256, no propósito de determinar a energia em Joules por metro (J/m) de ruptura na deformação. Dez corpos de prova por grupo foram confeccionados nas medidas (63,5 x 12,7 x 10) mm a partir das placas compósitas, na Figura 3.8 é mostrado a representação esquemática de uma amostra nas dimensões descritas na referida norma. Para o ensaio foi utilizado o equipamento Pantec, modelo XC-50 com um pêndulo de energia de 22 J, localizado na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). O entalhe dos corpos de prova sob ângulo de 45°, raio de curvatura no vértice de 0,25 mm e profundidade de 2,54 mm também foi preparado na UENF.

3.15.2 Ensaio de Tração nos Compósitos

Para o teste de tração nos compósitos de PALF, foi utilizada a norma ASTM D3039 que descreve o método de teste padrão para propriedades de tração de materiais compósitos de matriz polimérica. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da UENF com um equipamento universal Instron, modelo 5582 nas amostras compósitas sem tratamento e no IPqM com uma máquina universal de ensaios monocolumna BME-20kN, Oswaldo Filizola, nas amostras compósitas tratadas com GO.

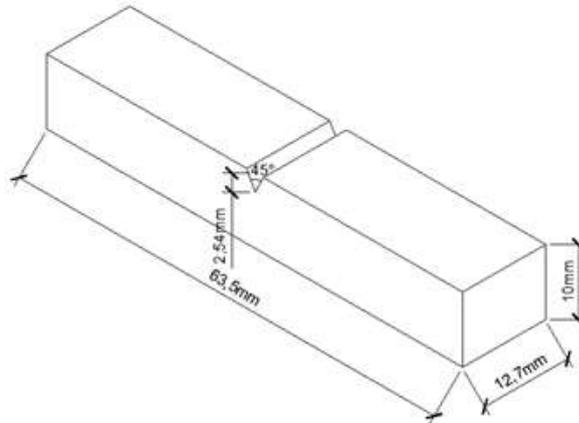


Figura 3.8 – Representação esquemática do corpo de prova para o ensaio de impacto Izod (Autor).

Nos corpos de prova tratados e não tratados a velocidade de ensaio utilizada foi de 2 mm/min.

As dimensões das amostras seguem os valores recomendados pela norma mencionada, vale destacar que o comprimento mínimo deve possuir pelo menos a soma dos comprimentos das garras, do extensômetro e duas vezes a largura do corpo de prova, atendendo assim as recomendações (vide representação esquemática dos corpos de prova na Figura 3.9). Foram confeccionados 7 corpos de provas por grupo a partir de placas nas dimensões (150x120x2) mm, com fração volumétrica de PALF de 0, 10, 20 e 30% (unidirecionais e bidirecionais). Sobre as amostras bidirecionais, foram consideradas apenas duas camadas (0°/ 90°) tendo em vista a diminuição do volume das placas e conseqüentemente dificultando o processo durante a confecção em relação ao manuseio das fibras.

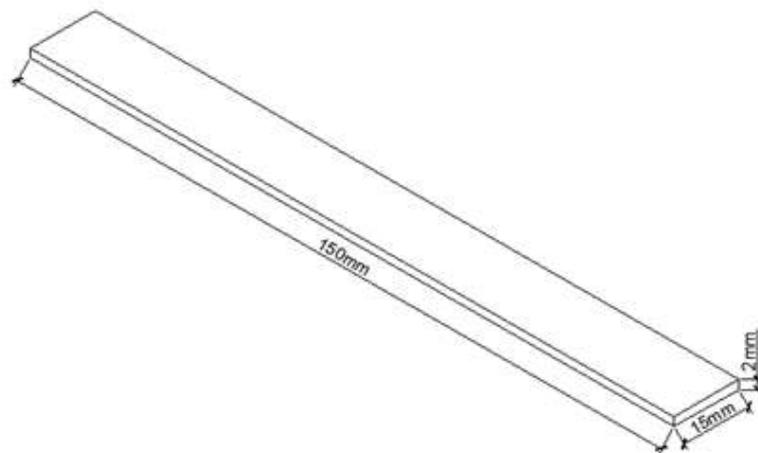


Figura 3.9 – Representação esquemática do corpo de prova para o ensaio de tração (Autor).

3.15.3 Ensaio de Flexão

Para o ensaio de flexão a três pontos nos compósitos de PALF, foi utilizada a norma ASTM D790 como parâmetro. Este ensaio foi realizado no IPqM em uma máquina universal de ensaios monocoluna BME-20kN, Oswaldo Filizola. Nos corpos de prova a velocidade de deformação no ensaio utilizada foi de 2 mm/min e a distância de 96 mm entre os suportes.

Foram confeccionados 8 corpos de prova por grupo a partir de placas nas dimensões (120x15x6) mm, com fração volumétrica de PALF de 0, 10, 20 e 30% (unidirecionais e bidirecionais). Sobre as amostras bidirecionais, foram consideradas apenas duas camadas (0°/ 90°) tendo em vista a diminuição do volume das placas e conseqüentemente dificultando o processo durante a confecção em relação ao manuseio das fibras, assim como já mencionado para o ensaio de tração.

As dimensões das amostras seguem os valores recomendados pela norma mencionada tendo em vista a relação amplitude-profundidade (vide representação esquemática dos corpos de prova na Figura 3.10).

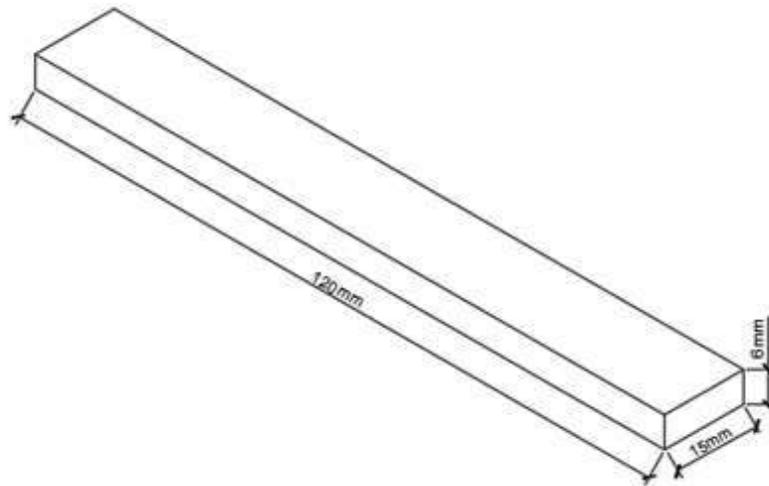


Figura 3.10 – Representação esquemática do corpo de prova para o ensaio de flexão (Autor).

As equações 3.7 e 3.8 utilizadas para o cálculo da tensão máxima (σ_m) e do módulo de flexão (E) estão discriminadas abaixo (ASTM D790).

$$\sigma_m = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.7)$$

$$E = \frac{PL^3}{4bd^3\Delta y} \quad (3.8)$$

Em que: P é a carga máxima; L é a distância entre os suportes; b é a largura do corpo de prova; d é a espessura do corpo de prova e Δy é a deflexão.

3.15.4 Ensaio Balístico

O ensaio balístico foi realizado no IME levando em consideração a adaptação da norma NIJ 0101.04 (2000), com base na metodologia descrita nas pesquisas de Reis et al. (2021), Neuba et al. (2020). O tipo de teste foi o ensaio de velocidade residual para determinação da energia de absorção nos diferentes compósitos. Para execução deste ensaio foi utilizado munição calibre 45 de chumbo com uma massa estimada do projétil de 14,4 g, bem como uma arma de pressão por ação de gás comprimido Airforce Texan a 5 m de distância do alvo, dois cronógrafos balísticos ProChrono modelo Pal, com precisão de 0,31 m/s colocados a 10 cm antes e após o alvo (vide Figura 3.11), sendo possível determinar a energia de absorção pela Equação 3.9 em referência a Equação 2.3 e a velocidade limite pela Equação 2.4 baseados no valor da velocidade de saída do projétil.

$$E_{abs} = m(V_0^2 - V_R^2)/2 - E_{abs}(sem amostra) \quad (3.9)$$

Onde, $E_{abs}(sem amostra)$ é a energia absorvida sem amostra, e as demais variáveis são as mesmas da Equação 2.3.



Figura 3.11 – Sistema de detecção no ensaio de energia de absorção (Autor).

A quantidade de disparos e a especificação dos grupos são: 5 disparos feitos por cada grupo, exceto os grupos 1 e 2, recebendo apenas 1 disparo. Os grupos se diferenciam pela composição das placas, arranjo das fibras e funcionalização com GO, sendo discriminado na Tabela 3.3. A obtenção de V_R é possível em razão dos componentes serem inteiramente perfurados.

As placas compósitas ensaiadas foram confeccionadas nas dimensões de (15x12x1) cm, e as placas para controle contendo 100% de resina epóxi nas dimensões de (7,5x6x1) cm.

Tabela 3.3 – Especificação dos grupos propostos para o ensaio balístico (Autor)

| Grupo | Composição das placas | | Disposição das Fibras | Funcionalização com GO | | Quantidade de Placas |
|-------|-----------------------|--------------|---------------------------------------|------------------------|---------|----------------------|
| | Matriz | Reforço | | Matriz | Reforço | |
| 1 | 100% | 0% v/v | - | Não | - | 5 |
| 2 | Epóxi | PALF | - | Sim | - | 5 |
| 3 | 90% Epóxi | 10% v/v PALF | Contínuas, alinhadas e unidirecionais | Não | Não | 1 |
| 4 | 90% Epóxi | 10% v/v PALF | Contínuas, alinhadas e bidirecionais | Não | Não | 1 |
| 5 | 80% Epóxi | 20% v/v PALF | Contínuas, alinhadas e unidirecionais | Não | Não | 1 |
| 6 | | | | Sim | Não | 1 |
| 7 | | | | Não | Sim | 1 |
| 8 | | | | Sim | Sim | 1 |
| 9 | 70% Epóxi | 30% v/v PALF | Contínuas, alinhadas e unidirecionais | Não | Não | 1 |
| 10 | | | | Sim | Não | 1 |
| 11 | | | | Não | Sim | 1 |
| 12 | | | | Sim | Sim | 1 |
| 13 | 80% Epóxi | 20% v/v PALF | Contínuas, alinhadas e bidirecionais | Não | Não | 1 |
| 14 | | | | Sim | Não | 1 |
| 15 | | | | Não | Sim | 1 |
| 16 | | | | Sim | Sim | 1 |
| 17 | 70% Epóxi | 30% v/v PALF | Contínuas, alinhadas e bidirecionais | Não | Não | 1 |
| 18 | | | | Sim | Não | 1 |
| 19 | | | | Não | Sim | 1 |
| 20 | | | | Sim | Sim | 1 |

3.16 Análise Estatística

As metodologias utilizadas de análise estatística englobam a distribuição de Weibull e análise de variância (ANOVA - abreviação de *ANalysis Of Variance*) através do teste Tukey. Essas técnicas permitem analisar o grau de confiabilidade, significância e igualdade dos resultados (MORETTIN; BUSSAB, 2017; MONTGOMERY, 2009).

3.16.1 Distribuição de Weibull

Um modelo probabilístico para variáveis aleatórias contínuas que tem muitas aplicações na teoria da confiabilidade é o modelo de Weibull (MORETTIN; BUSSAB, 2017).

A função de distribuição cumulativa da distribuição Weibull (Equação 3.10), a partir da forma geral de uma função de densidade de probabilidade de dois parâmetros é matematicamente dado como (NWABI; UGOMMA, 2014):

$$F(x_t) = \begin{cases} 1 - \exp\{-(x_t/\alpha)^\beta\}, & x \geq 0 \\ 0, & \text{de outra forma} \end{cases} \quad (3.10)$$

Onde, x é o vetor de dados no tempo t ; β é o parâmetro de forma; α é o parâmetro de escala que indica a propagação da distribuição dos dados amostrados.

Para o procedimento de estimativa gráfica, se ambos os lados da equação acima são transformados por $\ln(1/(1-x))$, a Equação 3.11 é obtida (NWOWBI; UGOMMA, 2014):

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - F(x_t)} \right) \right] = \beta \ln x_t - \beta \ln \alpha \quad (3.11)$$

Onde, se percebe que β e $-\beta \ln \alpha$ são o coeficiente angular e linear, respectivamente.

Esse modelo será aplicado para análise de alguns parâmetros medidos das fibras de PALF e seus compósitos, com utilização do programa Weibull Analysis.

3.16.2 ANOVA

O método de análise de variância testa a significância estatística das diferenças médias entre diferentes grupos amostrais (TABACHNICK; FIDELL, 2007). É um método amplamente usado para teste de hipótese (STAHLE; WOLD, 1989).

A ideia central desse procedimento de teste de hipótese é a de supor verdadeira a hipótese em questão e verificar se a amostra observada é “verossímil” nas condições sobre um parâmetro de uma população (MORETTIN; BUSSAB, 2017). O método de Tukey foi utilizado para investigar a comparação múltipla de médias após obter uma razão F significativa para identificar onde estão as diferenças médias significativas (LEVIN; FOX; FORDE, 2013).

Portanto, foi aferido pela ANOVA, os resultados dos ensaios balísticos e mecânicos para as diferentes configurações das fibras de PALF, e em relação às frações volumétricas e tratamento nos compósitos. O nível de significância em que o teste foi realizado é de 5% ($\alpha=0,05$). Pelo método de Tukey, foi possível comparar a disposição das fibras de PALF na matriz, a influência dos percentuais de reforço e da funcionalização com GO.

Para execução da ANOVA foram usados os parâmetros descritos na Tabela 3.4 (MONTGOMERY, 2009):

Sendo, $k-1$ é o n° de graus de liberdade (GL) de tratamentos, $n-k$ o n° de graus de liberdade do resíduo, $n-1$ o n° de graus de liberdade do total.

Onde para obtenção desses valores as equações 3.12 a 3.18 foram aplicadas.

Tabela 3.4 – Parâmetros estatísticos utilizados no experimento (MONTGOMERY, 2009)

| Causas da Variação | GL | SQ | QM | F |
|--------------------|-----|------|------|--------------------|
| Tratamentos | k-1 | SQTr | QMTr | 95% confiabilidade |
| Resíduo | n-k | SQR | QMR | |
| Total | n-1 | SQT | | |

$$C = \frac{(\Sigma y)^2}{n} \quad (3.12)$$

$$SQT = \Sigma y^2 - C \quad (3.13)$$

$$SQTr = \frac{(\Sigma T)^2}{r} - C \quad (3.14)$$

$$SQR = SQT - SQTr \quad (3.15)$$

$$QMTr = \frac{SQTr}{k - 1} \quad (3.16)$$

$$QMR = \frac{SQR}{n - k} \quad (3.17)$$

$$F = \frac{QMTr}{QMR} \quad (3.18)$$

Sendo, SQTr a soma dos quadrados de tratamento, SQR a soma dos quadrados do resíduo, SQT a soma dos quadrados totais, QMTr o quadrado médio de tratamento, QMR o quadrado médio do resíduo, F é igual ao $F_{critico}$ (valor tabelado), C a correção, y os valores adquiridos nas análises, r o número de repetições e T a soma dos valores adquiridos das análises para cada tratamento.

E a Equação 3.19 para o teste de Tukey (diferença mínima significativa - d.m.s)

$$D.M.S = q \sqrt{\frac{QMR}{r}} \quad (3.19)$$

Onde, q é um valor tabelado e r o número de repetições de cada tratamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Diâmetro

Como mencionado em 3.5, um histograma de frequência média das dimensões das seções transversais das fibras de PALF não tratadas e tratadas com óxido de grafeno, foi montado no software OriginPro, conforme pode ser visualizado na Figura 4.1 e 4.2.

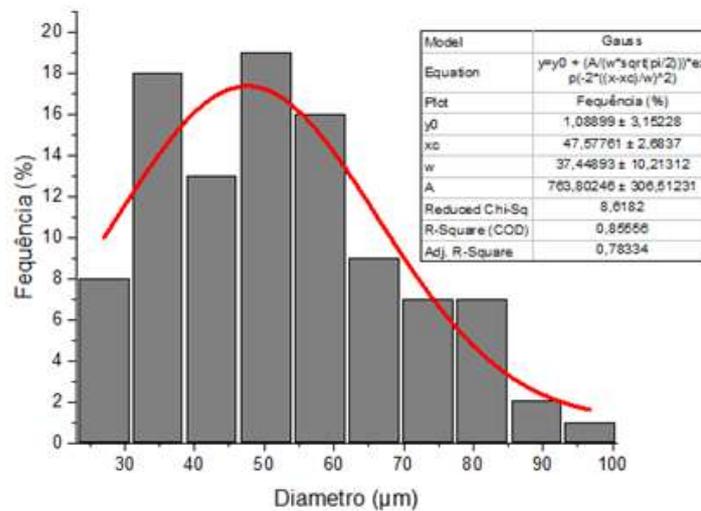


Figura 4.1 – Distribuição de frequências das dimensões médias da seção transversal das fibras de PALF não tratadas (Autor).

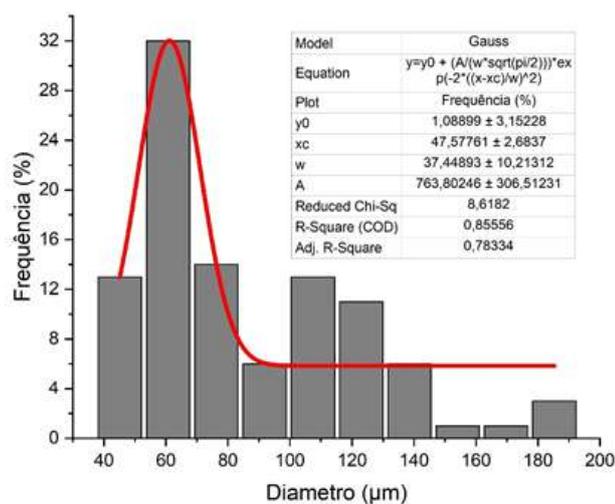


Figura 4.2 – Distribuição de frequências das dimensões médias da seção transversal das fibras de PALF funcionalizadas com GO (Autor).

Os dados utilizados para obtenção do histograma das fibras de PALF não tratadas (Figura 4.1) estão descritos na Tabela 4.1. Onde pode ser verificado que das 10 classes

referente ao diâmetro do agrupamento de fibras, as classes 2, 3, 4 e 5 possuem as maiores frequências relativas, já as classes 9 e 10 possuem quantidades menores em comparação com as outras. Pode ser verificado também que o menor diâmetro medido foi de 19,30 μm e o maior foi de 96,72 μm , portanto o diâmetro médio calculado foi de 48,16 μm .

Tabela 4.1 – Dados referente aos intervalos de dimensões das fibras de PALF não tratadas (Autor)

| Classe | Intervalo dos diâmetros (μm) | Frequência (%) |
|----------|---|----------------|
| 1 | 19,30 - 27,04 | 8 |
| 2 | 27,04 - 34,78 | 18 |
| 3 | 34,78 - 42,53 | 13 |
| 4 | 42,53 - 50,27 | 19 |
| 5 | 50,27 - 58,01 | 16 |
| 6 | 58,01 - 65,75 | 9 |
| 7 | 65,75 - 73,49 | 7 |
| 8 | 73,49 - 81,23 | 7 |
| 9 | 81,23 - 88,98 | 2 |
| 10 | 88,98 - 96,72 | 1 |

Comparando alguns resultados que seguiram a mesma metodologia aplicada, o diâmetro médio calculado nos estudos de Glória et al. (2016), Teles et al. (2015), Glória et al. (2015a) foi de 20 μm , no estudo de Asim et al. (2016) o diâmetro foi de 78,8 μm e no estudo Luz et al. (2018) foi de 238 μm . Essa variação é justificada pela não uniformidade e heterogeneidade microestrutural inerentes à natureza das FNLs, visto que o PALF tem um diâmetro equivalente inferior a 300 μm , todas as variações relatadas não ultrapassam essa dimensão (MONTEIRO et al., 2011; LUZ et al., 2018).

Para ilustrar essa variação, na Figura 4.3 é apresentado medições de duas fibras diferentes de PALF.

Já para obtenção do histograma das fibras de PALF tratadas com GO (Figura 4.2), os dados utilizados estão descritos na Tabela 4.2. Da mesma forma, verifica-se que das 10 classes, as classes 1, 2, 3 e 5 possuem as maiores frequências relativas e as classes 8, 9 e 10 possuem menores frequências em comparação com as outras. Verifica-se também que o menor diâmetro medido foi de 29,52 μm e o maior foi de 185,30 μm , portanto o diâmetro médio calculado foi de 78,29 μm . Após a funcionalização com GO, foi observado um aumento no diâmetro das fibras em 62,56%. Esse aumento não indica relação direta com o revestimento de GO, mas pode estar relacionado com a heterogeneidade microestrutural das fibras, pois o conjunto de fibras tratadas não foram exatamente o mesmo conjunto de fibras medidas in natura.

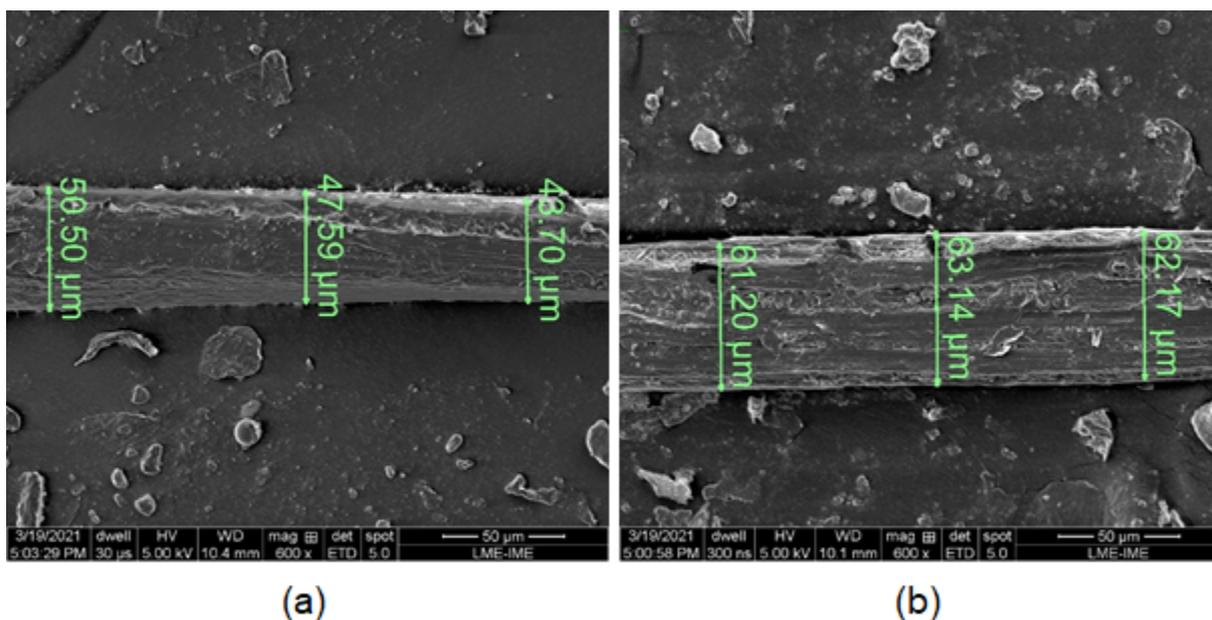


Figura 4.3 – Imagens de MEV das fibras de PALF não tratadas sob ampliação de 600x com (a) variação de diâmetro menor e (b) variação de diâmetro maior (Autor).

Tabela 4.2 – Dados referente aos intervalos de dimensões das fibras de PALF tratadas com GO (Autor)

| Classe | Intervalo dos diâmetros (μm) | Frequência (%) |
|----------|---|----------------|
| 1 | 29,52 - 45,09 | 13 |
| 2 | 45,09 - 60,67 | 32 |
| 3 | 60,67 - 76,25 | 14 |
| 4 | 76,25 - 91,83 | 6 |
| 5 | 91,83 - 107,41 | 13 |
| 6 | 107,41 - 122,98 | 11 |
| 7 | 122,98 - 138,56 | 6 |
| 8 | 138,56 - 154,14 | 1 |
| 9 | 154,14 - 169,72 | 1 |
| 10 | 169,72 - 185,30 | 3 |

4.2 Densidade

Os resultados para densidade obtidos utilizando as metodologias descritas no item 3.6 estão descritos nas Tabelas 4.3 (Arquimedes) e 4.4 (regra das misturas).

A densidade média calculada pelo método Arquimedes foi de $1,24 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$. Vale ressaltar que a precisão e repetibilidade das medições pelo método Arquimedes são altamente dependentes do fluido de imersão utilizado. Em que é preciso revestir bem a fibra e permiti-la que afunde no fluido e seja facilmente imersa. Como já mencionado no trabalho, a água foi o líquido usado, esse fluido normalmente apresenta maiores variações nos resultados quando comparados a outros que possuem parâmetros melhores de baixa

Tabela 4.3 – Parâmetros medidos e a densidade calculada pelo método Arquimedes para as amostras das fibras de PALF (Autor)

| | Amostra | | | | | |
|--------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| M_1 (g) | 24,00 | 24,00 | 24,00 | 24,00 | 24,00 | 24,00 |
| M_2 (g) | 20,99 | 20,99 | 20,99 | 20,99 | 20,99 | 20,99 |
| M_3 (g) | 25,58 | 25,66 | 25,71 | 25,24 | 25,28 | 25,42 |
| M_4 (g) | 21,33 | 21,32 | 21,35 | 21,16 | 21,26 | 21,28 |
| Densidade (g/cm ³) | 1,27 | 1,25 | 1,27 | 1,16 | 1,26 | 1,25 |

viscosidade e tensão superficial (TRUONG et al., 2009).

Tabela 4.4 – Parâmetros obtidos para densidade pelo método da regra das misturas para as amostras das fibras de PALF (Autor)

| Volume | Densidade (ρ_c) [g/cm ³] | Densidade (ρ_f) [g/cm ³] |
|--------|---|---|
| 10% | 1,12 | 1,25 |
| 20% | 1,15 | 1,28 |
| 30% | 1,08 | 1,01 |

A densidade média calculada pelo método da regra das misturas foi de $1,18 \pm 0,15$ g/cm³. Vale ressaltar que a técnica utilizada para confecção das placas compósitas foi moldagem por compressão. Uma desvantagem das peças moldadas por compressão é que elas são propensas a defeitos de superfície, como porosidade, ondulação, aspereza e afundamentos (depressões que se formam como resultado do encolhimento sobre a subestrutura moldada) (BHUYAN et al., 2019; ZUYEV; CASTRO, 2002). O principal defeito superficial remanescente é a porosidade, devida ao ar retido no compósito às vezes preso durante a moldagem formando orifícios, e conseqüentemente fazendo parte do volume desfavorecendo a precisão do método para o cálculo de densidade aplicado.

Comparando os resultados obtidos com os existentes na literatura pode-se citar os estudos de Chollakup et al. (2010) em que a densidade da fibra de PALF é de 1,3 g/cm³. O estudo de Mittal e Chaudhary (2018) com densidade de 0,98 g/cm³, além dos valores para densidade informados na Tabela 2.5 que estão conforme os precedentes.

Dentre as duas metodologias empregadas, considerando as observações feitas para cada método em função dos resultados, a que possuiu maior precisão foi pelo método de Arquimedes.

4.3 Teor de Umidade

As fibras naturais são hidrofílicas por natureza, e as propriedades das diferentes fibras podem variar amplamente dependendo de alguns fatores, dentre eles pode-se citar o teor de umidade, que atinge de 8 a 12,6% nas FNLs (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000). Os resultados referentes aos percentuais de umidade encontrados na fibra de PALF estudadas estão descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Percentual de umidade das fibras de PALF (Autor).

| Amostras | Massa original da amostra (g) | 2h | 2h30 | 3h | Umidade (%) |
|----------|-------------------------------|------|------|------|-------------|
| 1 | 3,26 | 2,93 | 2,91 | 2,90 | 12,36 |
| 2 | 5,14 | 4,59 | 4,56 | 4,55 | 12,87 |
| 3 | 2,75 | 2,44 | 2,43 | 2,44 | 12,73 |
| 4 | 4,37 | 3,89 | 3,88 | 3,88 | 12,69 |
| 5 | 3,34 | 2,98 | 2,97 | 2,97 | 12,60 |

Tendo em vista os valores encontrados, a média calculada do teor de umidade da fibra de PALF foi de 12,65% com desvio padrão de 0,36%. O valor médio descrito por Mohanty, Misra e Hinrichsen (2000) foi de 11,8%.

4.4 Difração de Raios X (DRX)

O difratograma de raios X das fibras de PALF não tratadas e tratadas com GO é apresentado na Figura 4.4. Onde pode-se observar que na curva referente as fibras sem tratamento, o pico em 2θ é de $18,58^\circ$ ligado ao plano cristalográfico (1 1 0) que especifica o material amorfo (lignina, hemiceluloses, pectinas e celulose amorfa). E observa-se também que o pico em 2θ é de $25,89^\circ$ reconhecido no plano cristalográfico (2 0 0) que direciona o material cristalino (celulose). Já na curva referente as fibras funcionalizadas com GO, o pico em 2θ é de $19,62^\circ$ ligado ao plano cristalográfico (1 1 0), e no plano cristalográfico (2 0 0) o pico em 2θ é de $26,03^\circ$.

O índice de cristalinidade influencia as propriedades mecânicas dos compósitos de fibras naturais, um índice mais alto leva a uma maior estabilidade térmica (KHAN et al., 2019; NAJEEB et al., 2020). De acordo com a Equação 3.4, o índice de cristalinidade calculado para as fibras sem tratamento foi de 65,66% e para as fibras tratadas com GO foi de 83,22%. Como percebido, a cristalinidade das fibras funcionalizadas com GO exibiu um aumento de 26,74% em relação às fibras in natura, sinalizando a influência do GO.

Esse índice de cristalinidade da PALF não tratada possui valor próximo aos encontrados nos estudos de Saha et al. (1991), onde $I_C=66,9\%$. Na pesquisa de Najeeb et al. (2020) o valor de I_C encontrado foi de 55,22%. No estudo de Sena Neto et al. (2015)

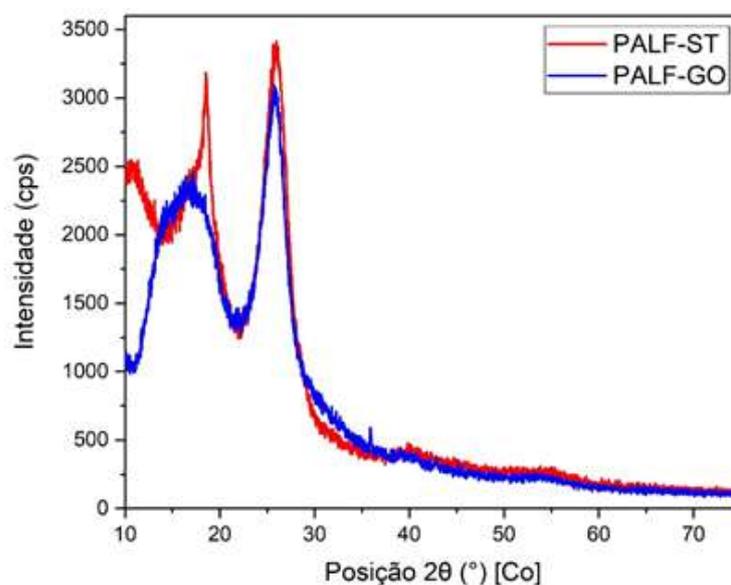


Figura 4.4 – Difratoograma de raios X das fibras de PALF não tratadas e tratadas com GO (Autor).

em que foi feito um comparativo de 12 variedades de fibras da folha de abacaxi para uso como reforço mecânico em compósitos poliméricos foram encontrados valores para I_C na faixa de 61,0-78,7%. Além disso, o I_C é semelhante a outras fibras naturais disponíveis, como Sisal (70,90%), Juta (71,39%), Guarumã (60-67%), Curauá (75,6%) (MADHU et al., 2017; MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; REIS et al., 2020; CARASCHI; ATO, 2000).

As curvas deconvoluídas usadas para o cálculo do AMF obtidas através da utilização do software OriginPro estão exibidas na Figura 4.5 (DEMOSTHENES et al., 2020).

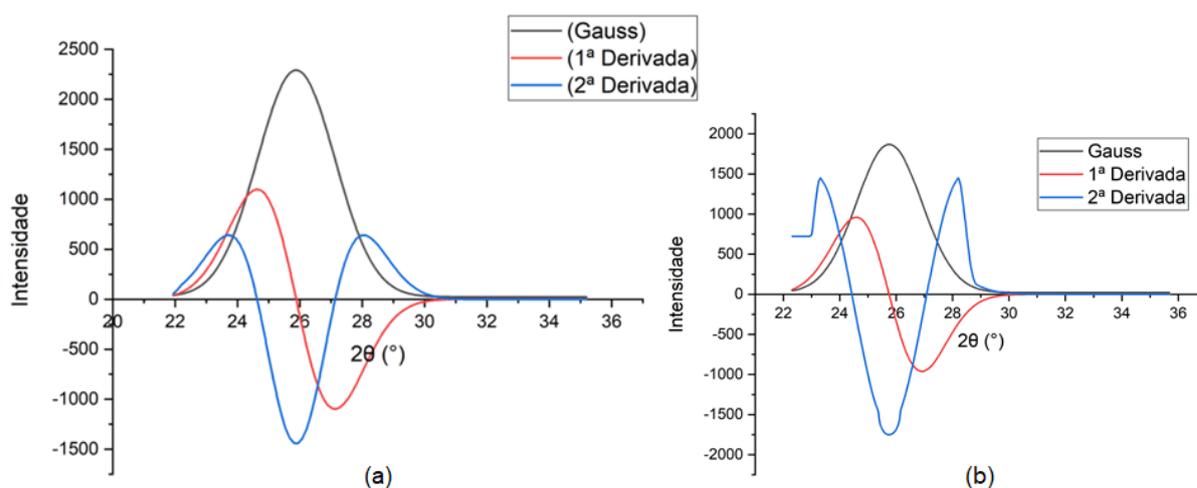


Figura 4.5 – Deconvolução para o cálculo do ângulo microfibrilar da fibra de PALF (a) sem tratamento e (b) tratadas com GO (Autor).

Conforme metodologia mencionada em 3.8, o ângulo obtido para a fibra não tratada foi de $6,29^\circ$ e para fibra tratada com GO foi de $6,14^\circ$ exibindo uma diminuição de 2,44%.

Essa redução não indica direta relação com o revestimento de GO, porém pode estar relacionado com a heterogeneidade microestrutural das fibras, pois o conjunto de fibras tratadas não foram exatamente o mesmo conjunto de fibras ensaiadas in natura. Pequenos valores de AMF implicam em propriedades superiores das fibras, como maior rigidez e resistência, enquanto ângulos maiores fornecem maior ductibilidade. Esse ângulo está relacionado à resistência à tração e ao módulo de elasticidade em função do teor de celulose (DONALDSON, 2008; DEMOSTHENES et al., 2020; AZWA et al., 2013).

O ângulo calculado da fibra de PALF no presente trabalho possui valor dentro da faixa ($7,6^{\circ}$ - $5,6^{\circ}$) determinado no estudo de Sena Neto et al. (2015). Entretanto, em outros estudos como por exemplo, aqueles discriminados na tabela 2.5 o valor de AMF foram maiores. Essa diferença pode ser justificada por diversos fatores, como por exemplo, a origem das fibras, as condições climáticas, regiões geográficas, o processo de extração das fibras, entre outros. Apontando que as fibras naturais apresentam desvios intrinsecamente grandes em suas propriedades (SENA NETO et al., 2015). Comparando o valor de AMF com outras fibras naturais conhecidas (vide Tabela 4.6) considera-se baixo o ângulo para a fibra de PALF.

Tabela 4.6 – Valores de AMF para algumas fibras naturais (Adaptado de SATHISHKUMAR et al., 2013)

| Fibra Natural | AMF ($^{\circ}$) |
|---------------|--------------------|
| Juta | 8 |
| Banana | 11-12 |
| Sisal | 20-25 |
| Coco | 30-45 |
| Rami | 69-83 |

4.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de confirmar a presença de celulose, lignina e hemiceluloses, características de fibras lignocelulósicas sem tratamento químico, a análise de FTIR foi realizada indicando os grupos moleculares ativos, e na Figura 4.6 é mostrado o espectro da fibra de PALF.

Os picos observados na Figura 4.6 correspondem com outros estudos realizados sobre a fibra de PALF, dessa forma, para fins comparativos, a Tabela 4.7 apresenta os dados das posições encontrados em referência às possíveis atribuições de bandas típicas, característica de quaisquer fibras naturais.

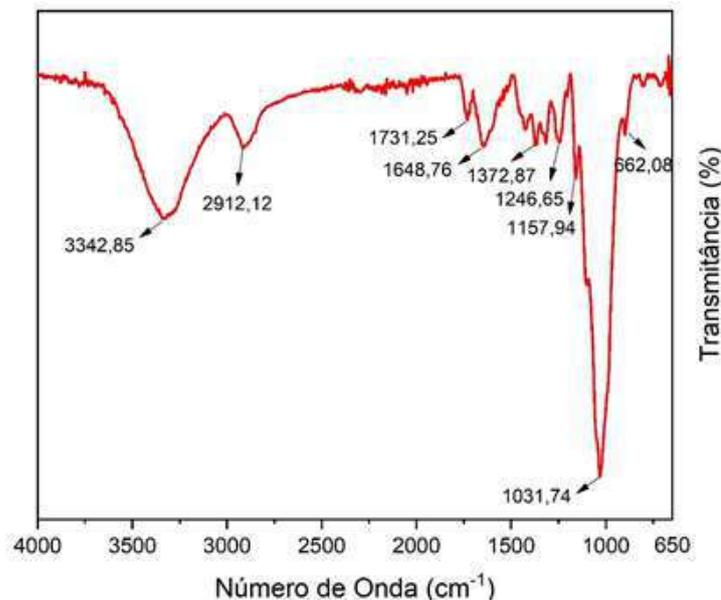


Figura 4.6 – FTIR da fibra de PALF sem tratamento (Autor).

Dos nove picos encontrados no presente trabalho, pode-se citar a banda $3342,85\text{ cm}^{-1}$ onde se observa o espectro correspondente aos grupos hidroxila (OH), em que pode estar associada não apenas à água adsorvida na superfície da fibra, mas também a álcoois existentes nos constituintes das fibras, como celulose, hemicelulose e lignina. A banda $2912,12\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao grupo funcional característico em qualquer macromolécula orgânica atribuído ao alongamento assimétrico de C-H. As bandas $1731,25$ e $1648,76\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao alongamento C=O existente em muitos constituintes, como por exemplo, o alfa-ceto carbonil na celulose, e essas bandas são afetadas pela presença de pectina. O pico de número de onda $1157,94\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao alongamento do grupo funcional C-O-C que apresenta ligação com a lignina. As bandas $1372,87$, $1246,65$ e $1031,74\text{ cm}^{-1}$ podem estar associadas a deformações C-O e C-H. E por fim, a banda $662,08\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída à atividade de grupos funcionais específicos, como por exemplo, vibração de curvatura fora do plano de O-H ligado a H intermolecular (MONTEIRO et al., 2014a; SENA NETO et al., 2013; SAMAL; RAY, 1997; NAJEEB et al., 2020).

Os espectros FTIR dos compósitos PALF-epóxi pode ser visualizado na Figura 4.7.

As curvas revelaram bandas correspondentes ao epóxi DGEBA/ TETA simples (NGONO; MARÉCHAL; MERMILLIOD, 1999), que predominam nos compósitos apresentados. Essas bandas e suas atribuições estão discriminados na Tabela 4.8.

Além disso, três bandas características da fibra de PALF (Figura 4.6), como 3342 , 2912 e 1031 cm^{-1} ainda aparecem nos espectros dos compósitos na Figura 4.7, embora com menor intensidade. Como observado por Neves et al. (2021) isso pode ser interpretado como uma indicação de interação ativa entre os grupos moleculares do epóxi e da fibra, contribuindo para o seu reforço mecânico contínuo.

Tabela 4.7 – Bandas de absorção das fibras de PALF e as atribuições possíveis características das fibras naturais lignocelulósicas (Adaptado de SAMAL; RAY, 1997; MONTEIRO et al., 2014; NEVES et al., 2021)

| Posição (cm^{-1}) | | | | Atribuição possível para a banda |
|-----------------------|--------------------|----------------------|-------------------------|--|
| Presente Trabalho | Samal e Ray (1997) | Najeeb et al. (2020) | Sena Neto et al. (2013) | Samal e Ray (1997), Monteiro et al. (2014a) |
| 3342,85 | 3349,9 | 3306,05 | - | Vibração de alongamento O-H |
| 2912,12 | 2903,8 | 2850,2 | - | Vibração de alongamento C-H |
| 1731,25 | 1737,4 | - | 1730 | Vibração de alongamento C=H de hemicelulose |
| 1648,76 | 1634,9 | - | - | Água absorvida |
| - | 1608,3 | - | - | Vibração de alongamento C=C aromático |
| - | - | - | 1595 | Vibração de alongamento C-NO ₂ assimétrico aromático |
| - | 1429,4 | 1431,77 | - | O-H na curvatura plana |
| 1372,87 | 1374,2 | - | - | Vibração de ligação alifática C-H |
| 1246,65 | 1321,1 | 1248,61 | - | Curvatura O-H e alongamento C-O |
| 1157,94 | 1163,3 | - | - | Vibração assimétrica de alongamento do anel C-O-C |
| - | 1112,1 | - | - | Assimétrica na vibração de alongamento do anel de fase |
| 1031,74 | 1058,6 | - | 1050 | Vibração de alongamento C-O / C-C |
| - | 897,9 | - | - | Ligação β -glicosídica |
| 662,08 | 668,1 | - | - | Vibração de curvatura fora do plano de O-H ligado a H intermolecular |
| - | 613 | - | - | |
| - | 561,5 | - | - | Vibração de torção do anel de piranose |
| - | 434,3 | - | - | |

O espectro FTIR das fibras de PALF tratadas com GO pode ser visualizado na Figura 4.8.

A curva referente a fibra tratada com GO possui maior intensidade nas bandas 3286,08 cm^{-1} atribuída ao alongamento e vibrações de grupos hidroxila (OH) e 1642,39 cm^{-1} atribuída a grupos carbonila (C=O) e grupos carboxílicos (-COOH) correspondentes as bandas de absorção características de GO demonstrado no espectro pesquisado por

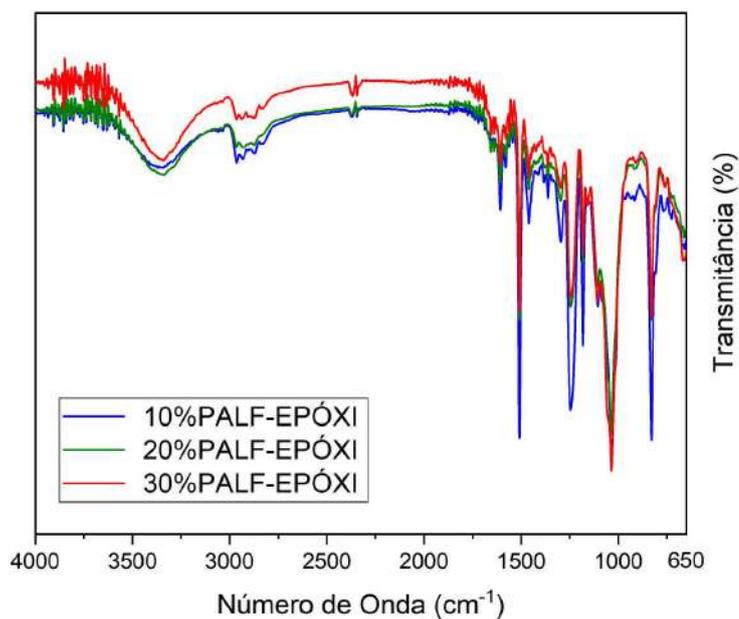


Figura 4.7 – FTIR dos compósitos sem tratamento (Autor).

Tabela 4.8 – Bandas de absorção do epóxi DGEBA/ TETA as atribuições possíveis (Autor)

| Posição (cm^{-1}) | Atribuição da banda |
|-----------------------|---------------------------|
| 2963 e 2866 | grupo C-H alquil |
| 1612 e 1510 | =anel C C fenil |
| 1456 e 1257 | - grupos H C-H |
| 1255 e 1030 | grupo C-O-C éter |
| 915 | vibração do grupo epóxido |

(SILVA et al., 2020), em que foi destacado uma grande banda na região espectral de 3000-3700 cm^{-1} de moléculas de água adsorvidas em GO e regiões de 2110 cm^{-1} (atribuída a grupos epoxidados nos planos basais) e 1633 cm^{-1} . Pode-se verificar que mesmo com baixa concentração de GO, mudanças ocorreram no espectro, aumentando a intensidade e consequentemente modificando os grupamentos funcionais da fibra (COSTA et al., 2019).

O espectro FTIR do epóxi DGEBA/ TETA com e sem o acréscimo de GO pode ser visualizado na Figura 4.9.

Além dos grupos discriminados na Tabela 4.8 referente a matriz epoxídica, os grupos alcoólicos, característicos da resina curada, são mais numerosos, pois estão presentes nas bandas em torno de 1415 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} , 3560 cm^{-1} e 3414 cm^{-1} (NGONO; MARÉCHAL; MERMILLIOD, 1999). Considerando tais grupamentos, de forma análoga das fibras ocorreu alteração dos espectros para as duas condições da matriz epoxídica em relação ao efeito do GO na interação dos grupos funcionais presentes e na intensidade das

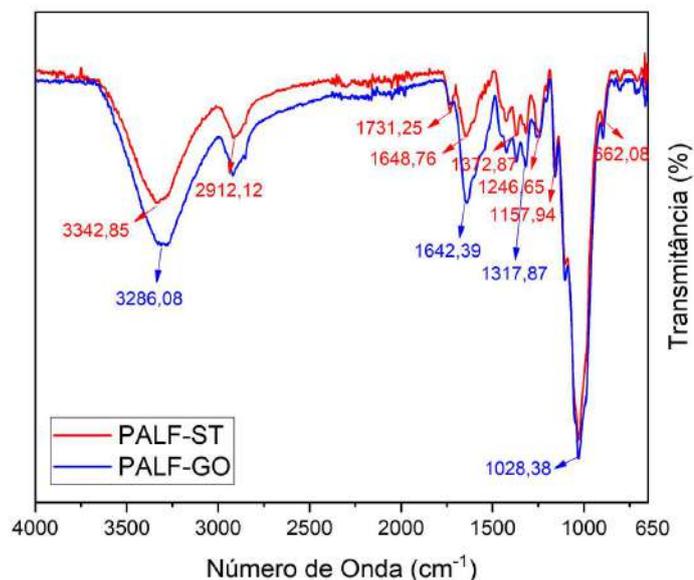


Figura 4.8 – FTIR da fibra de PALF tratadas com GO (Autor).

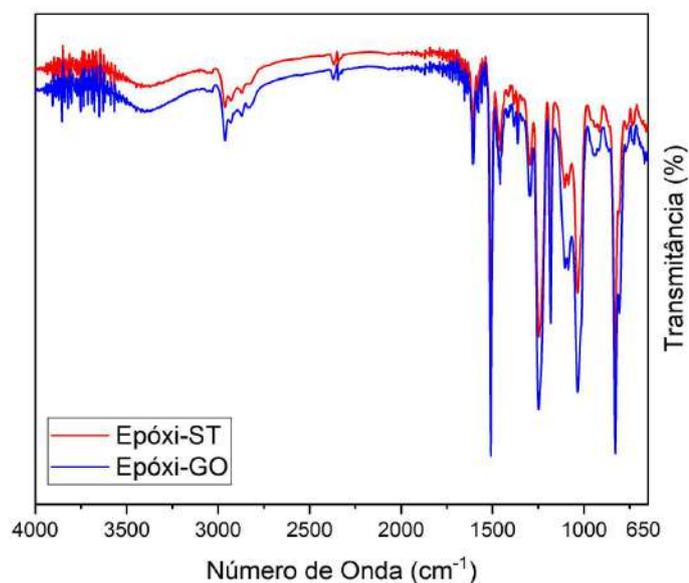


Figura 4.9 – FTIR do epóxi DGEBA/ TETA com e sem o acréscimo de GO (Autor).

bandas.

Sendo assim, como já mencionado nesta seção sobre os grupos funcionais presentes no GO, é possível verificar deslocamentos das bandas de estiramento OH e C-OH/ C-O-C para números de onda mais baixos em relação às suas posições em GO, indicando fortes interações entre esses grupos e os grupos da resina epóxi pura (RIAZ; PARK, 2019).

O espectro FTIR dos compósitos contendo 30% de PALF sem tratamento e tratadas com GO na matriz epóxi sem tratamento e tratadas com GO pode ser visualizado na Figura 4.10.

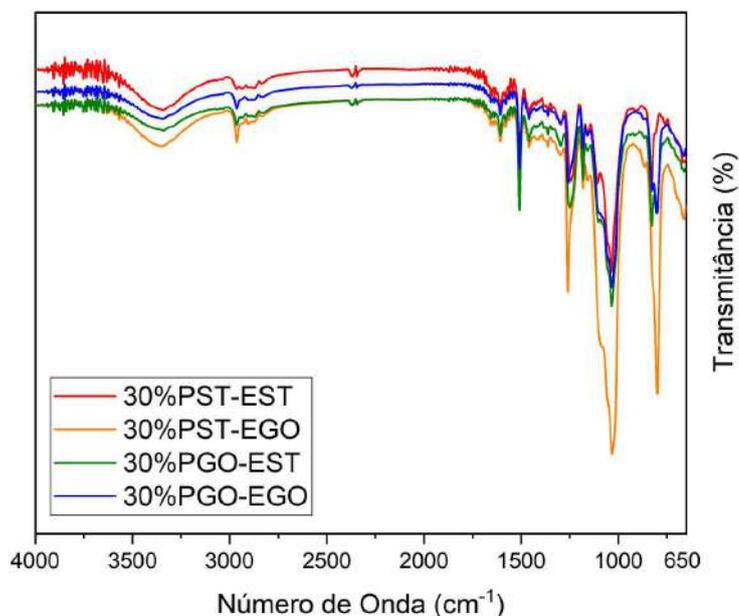


Figura 4.10 – FTIR dos compósitos contendo 30% de PALF sem tratamento e tratadas com GO, na matriz epóxi sem tratamento e tratadas com GO (Autor).

Exceto para o espectro referente ao compósito contendo 30% de PALF sem tratamento e resina sem o acréscimo de GO, a interação entre os grupos funcionais ocorre entre fibra, matriz e GO. De forma geral, a curva dos espectros possui características predominante referente ao epóxi, por ser o componente em maior percentual. O compósito contendo 30% de PALF em que tanto as fibras quanto resina possuem GO, a interação dos grupos funcionais presentes de OH e C-OH/ C-O-C são prevaletentes, tendo em vista o pequeno aumento de concentração de GO.

4.6 Ensaio de Tração nas Fibras

É apresentado na Figura 4.11 os resultados médios e os respectivos desvio padrão da resistência à tração e do módulo de elasticidade obtidos das fibras de PALF sem tratamento e tratados com GO para as diferentes classes de diâmetros exibidos nas tabelas 4.1 e 4.2.

De acordo com os resultados, as médias mais altas obtidas correspondem as classes 1 e 2, em destaque para a primeira classe pois possui menor diâmetro médio. Fibras naturais com menores diâmetros têm um impacto positivo nas propriedades mecânicas do que as

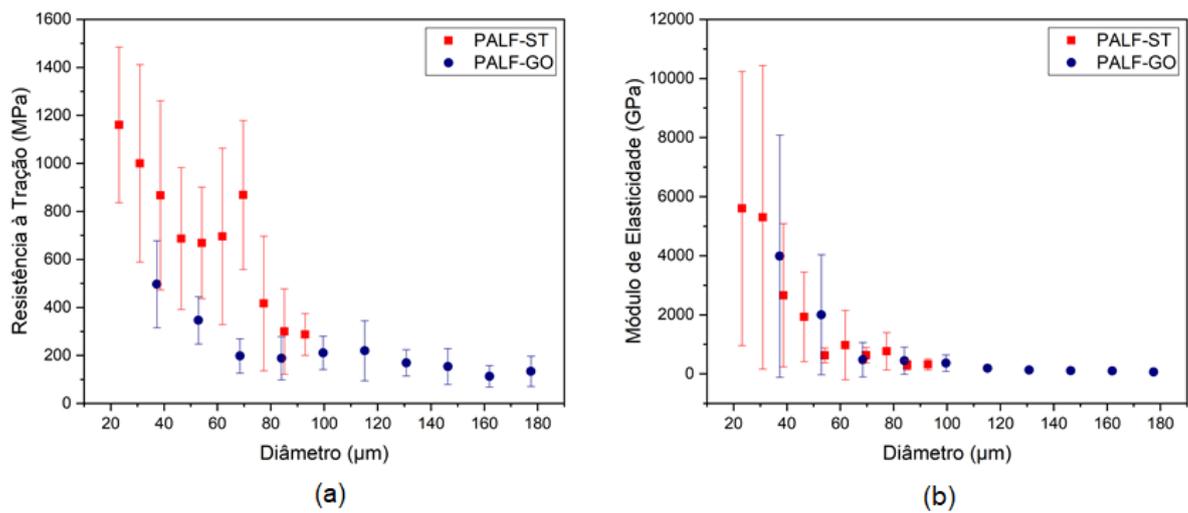


Figura 4.11 – Gráficos dos resultados médios das propriedades mecânicas: a) resistência à tração e b) módulo de elasticidade das fibras para cada classe (Autor).

fibras com diâmetros maiores, indicando uma forte dependência dessas propriedades, ou seja, quanto menor o diâmetro, maior o módulo de *Young* e resistência à tração, como observado por outros autores (KERNI et al., 2020; JARIWALA; JAIN, 2019; DUVAL et al., 2011).

É apresentado na Tabela 4.9 e 4.10, os resultados médios de resistência à tração σ (MPa) das fibras de PALF sem tratamento e tratados com GO referente a cada classe e seus respectivos diâmetro médio, além dos resultados da análise estatística de Weibull indicado pelos parâmetros β , θ , R^2 .

Tabela 4.9 – Tensão média e parâmetros de Weibull obtidas para PALF-ST (Autor)

| Classe-ST | Diâmetro Médio (μm) | σ (MPa) | Desvio Padrão | β | θ | R^2 |
|-----------|----------------------------------|----------------|---------------|---------|----------|-------|
| 1 | 23,17 | 1160,68 | 324,37 | 3,73 | 1287,08 | 0,95 |
| 2 | 30,91 | 1000,33 | 411,40 | 2,23 | 1149,30 | 0,97 |
| 3 | 38,66 | 867,14 | 393,91 | 2,23 | 992,45 | 0,95 |
| 4 | 46,40 | 687,19 | 295,51 | 2,49 | 780,28 | 0,94 |
| 5 | 54,14 | 668,89 | 232,33 | 2,55 | 765,94 | 0,94 |
| 6 | 61,88 | 696,13 | 367,50 | 1,60 | 815,12 | 0,96 |
| 7 | 69,62 | 868,60 | 310,01 | 2,75 | 982,91 | 0,99 |
| 8 | 77,36 | 416,46 | 280,29 | 1,42 | 473,02 | 0,96 |
| 9 | 85,11 | 299,69 | 178,04 | 1,52 | 346,57 | 0,95 |
| 10 | 92,85 | 287,22 | 87,11 | 3,51 | 319,75 | 0,93 |

É apresentado na Tabela 4.11 e 4.12, os resultados médios do módulo de elasticidade E (GPa) das fibras de PALF sem tratamento e tratados com GO referente a cada classe

Tabela 4.10 – Tensão média e parâmetros de Weibull obtidas para PALF-GO (Autor)

| Classe-ST | Diâmetro Médio (μm) | σ (MPa) | Desvio Padrão | β | θ | R^2 |
|-----------|----------------------------------|----------------|---------------|---------|----------|-------|
| 1 | 37,30 | 496,90 | 181,14 | 2,71 | 562,63 | 0,99 |
| 2 | 52,88 | 346,59 | 98,80 | 3,77 | 383,90 | 0,94 |
| 3 | 68,46 | 197,70 | 71,27 | 2,64 | 224,98 | 0,95 |
| 4 | 84,04 | 188,14 | 90,07 | 2,57 | 212,96 | 0,85 |
| 5 | 99,62 | 210,88 | 69,13 | 3,16 | 236,13 | 0,98 |
| 6 | 115,20 | 241,97 | 108,89 | 2,19 | 276,99 | 0,98 |
| 7 | 130,77 | 169,48 | 54,81 | 2,78 | 192,66 | 0,96 |
| 8 | 146,35 | 153,86 | 74,90 | 2,16 | 177,69 | 0,78 |
| 9 | 161,93 | 112,85 | 44,80 | 2,90 | 127,20 | 0,85 |
| 10 | 177,51 | 133,78 | 62,56 | 2,42 | 151,91 | 0,92 |

e seus respectivos diâmetro médio, além dos resultados da análise estatística de Weibull indicado pelos parâmetros β , θ , R^2 .

Tabela 4.11 – Módulo de *Young* médio e parâmetros de Weibull obtidas para PALF-ST (Autor)

| Classe-ST | Diâmetro Médio (μm) | E (GPa) | Desvio Padrão | β | θ | R^2 |
|-----------|----------------------------------|---------|---------------|---------|----------|-------|
| 1 | 23,17 | 5600,77 | 4640,54 | 1,05 | 6284,74 | 0,95 |
| 2 | 30,91 | 5298,96 | 5137,76 | 1,19 | 5668,83 | 0,95 |
| 3 | 38,66 | 2662,28 | 2423,22 | 1,13 | 2871,74 | 0,90 |
| 4 | 46,40 | 1930,61 | 1518,82 | 1,36 | 2175,57 | 0,87 |
| 5 | 54,14 | 626,46 | 248,30 | 2,04 | 731,05 | 0,94 |
| 6 | 61,88 | 977,46 | 1176,28 | 1,08 | 1050,63 | 0,80 |
| 7 | 69,62 | 637,20 | 265,94 | 2,52 | 726,98 | 0,89 |
| 8 | 77,36 | 768,30 | 630,93 | 1,31 | 851,39 | 0,91 |
| 9 | 85,11 | 295,60 | 159,30 | 2,11 | 337,08 | 0,88 |
| 10 | 92,85 | 316,69 | 186,10 | 1,97 | 363,29 | 0,82 |

Pelas tabelas 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12, é possível observar que os resultados referentes ao parâmetro θ são próximos das respectivas propriedades mecânicas para cada classe, e os valores de R^2 estão próximos de 1, justificando a variabilidade dos dados de resposta ao redor da média e indicando a confiabilidade dos resultados estatisticamente.

Em função da alta dispersão dos resultados encontrados foi utilizado a análise de variância (ANOVA) para averiguar se os valores das propriedades mecânicas são diferentes.

Na Tabela 4.13 estão descritos os parâmetros estatísticos referente à resistência à tração das fibras de PALF sem tratamento.

Na Tabela 4.14 estão descritos os parâmetros estatísticos referente ao módulo de elasticidade das fibras de PALF sem tratamento.

Tabela 4.12 – Módulo de *Young* médio e parâmetros de Weibull obtidas para PALF-GO (Autor)

| Classe-ST | Diâmetro Médio (μm) | E (GPa) | Desvio Padrão | β | θ | R^2 |
|-----------|----------------------------------|---------|---------------|---------|----------|-------|
| 1 | 37,30 | 3985,78 | 4097,50 | 0,84 | 6680,95 | 0,83 |
| 2 | 52,88 | 2003,75 | 2029,75 | 0,85 | 2005,67 | 0,91 |
| 3 | 68,46 | 480,55 | 584,08 | 1,02 | 483,31 | 0,92 |
| 4 | 84,04 | 447,48 | 458,33 | 1,16 | 474,78 | 0,88 |
| 5 | 99,62 | 364,60 | 280,27 | 1,34 | 410,87 | 0,87 |
| 6 | 115,20 | 193,26 | 79,11 | 2,50 | 219,74 | 0,96 |
| 7 | 130,77 | 133,05 | 50,64 | 2,21 | 154,38 | 0,93 |
| 8 | 146,35 | 108,07 | 36,83 | 2,83 | 122,34 | 0,96 |
| 9 | 161,93 | 99,23 | 45,52 | 2,13 | 111,86 | 0,90 |
| 10 | 177,51 | 66,73 | 22,91 | 1,83 | 80,95 | 0,74 |

Tabela 4.13 – Análise ANOVA dos resultados de resistência à tração das fibras PALF-ST (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|----|-------------|-----------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 9 | 6642248,24 | 738027,58 | 7,92 | 2,02 |
| Resíduo | 70 | 6526725,41 | 93238,93 | - | - |
| Total | 79 | 13168973,65 | - | - | - |

Tabela 4.14 – Análise ANOVA dos resultados do módulo de elasticidade das fibras PALF-ST (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|----|-------------|------------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 9 | 308788310,0 | 34309812,2 | 5,26 | 2,02 |
| Resíduo | 70 | 456188291,8 | 6516975,6 | - | - |
| Total | 79 | 764976601,8 | - | - | - |

Na Tabela 4.15 estão descritos os parâmetros estatísticos referente à resistência à tração das fibras de PALF tratadas com GO.

Tabela 4.15 – Análise ANOVA dos resultados de resistência à tração das fibras PALF-GO (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|----|------------|-----------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 9 | 1072178,38 | 119130,93 | 12,88 | 2,00 |
| Resíduo | 80 | 739805,86 | 9247,57 | - | - |
| Total | 89 | 1811984,24 | - | - | - |

Na Tabela 4.16 estão descritos os parâmetros estatísticos referente ao módulo de elasticidade das fibras de PALF tratadas com GO.

Tabela 4.16 – Análise ANOVA dos resultados do módulo de elasticidade das fibras PALF-GO (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|----|--------------|------------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 9 | 75389589,66 | 8376621,07 | 11,87 | 2,07 |
| Resíduo | 50 | 35273137,39 | 705462,74 | - | - |
| Total | 59 | 110662727,05 | - | - | - |

Conforme observado nas tabelas 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16, pode-se afirmar que a média das propriedades são significativamente diferentes visto que o valor de $F_{calculado}$ foi superior ao valor de $F_{critico}$.

No intuito de verificar se houve diferença entre os grupos não tratados e tratados com GO, foi utilizado a análise de variância (ANOVA) para analisar os resultados indicados na Figura 4.11 (a,b) apenas para a classe 1 tendo em vista a média mais alta.

Na Tabela 4.17 estão descritos os parâmetros estatísticos referente à resistência à tração entre os grupos.

Tabela 4.17 – Análise ANOVA dos resultados de resistência à tração entre os grupos (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|----|------------|------------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 1 | 2202999,52 | 2202999,52 | 31,92 | 4,41 |
| Resíduo | 18 | 1242238,67 | 69013,25 | - | - |
| Total | 19 | 3445238,20 | - | - | - |

Por meio da análise estatística, tendo em vista que $F_{calculado} > F_{critico}$, pode-se afirmar que os resultados encontrados para os grupos são diferentes, ou seja, o tratamento com GO teve interferência nos valores de resistência à tração das fibras de PALF. A baixa concentração de 0,1% de GO usada pode ser um fator que contribua para a redução da resistência à tração das fibras de PALF tratadas, tendo em vista a concentração de 1% utilizada na pesquisa de Sarker et al. (2018), com fibras de juta.

Na Tabela 4.18 estão descritos os parâmetros estatísticos referente ao módulo de elasticidade entre os grupos.

Tabela 4.18 – Análise ANOVA dos resultados do módulo de elasticidade entre os grupos (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|----|--------------|-------------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 1 | 22278607,48 | 22278607,48 | 0,25 | 4,41 |
| Resíduo | 18 | 1577499205,0 | 87638844,72 | - | - |
| Total | 19 | 1599777812,5 | - | - | - |

Já para o módulo de elasticidade, o valor de $F_{calculado}$ foi inferior ao valor de $F_{critico}$, indicando que a média dos resultados não são significativamente diferentes, ou seja, o tratamento com GO não teve interferência nos valores do módulo de *Young* das fibras de PALF.

O tratamento com GO quando comparadas com as fibras não tratadas não sucedeu em aumento das propriedades mecânicas para as fibras de PALF, contrário ao estudo de Sarker et al. (2018) com fibras de juta em que ambas as propriedades obtiveram aumento. Já no estudo de Costa et al. (2019) com fibras de curauá, houve diminuição de 71,9% da resistência à tração e aumento de 47,8% quanto ao módulo de elasticidade. No presente estudo a redução das propriedades de resistência e módulo de elasticidade referente a classe 1 reduziram em 133,58% e 40,52% respectivamente.

4.7 Ensaio de "Pullout"

Com o objetivo de determinar o comprimento crítico da PALF e a tensão interfacial entre fibra e matriz, além de avaliar o tratamento com GO para esses resultados foi realizado o ensaio de *pullout*, baseado no método de Kelly e Tyson (1965) adaptado por Monteiro e d'Almeida (2006). A Figura 4.12 (a,b) apresenta as curvas obtidas através do ensaio para diferentes comprimentos embutidos da fibra na matriz epóxi pura.

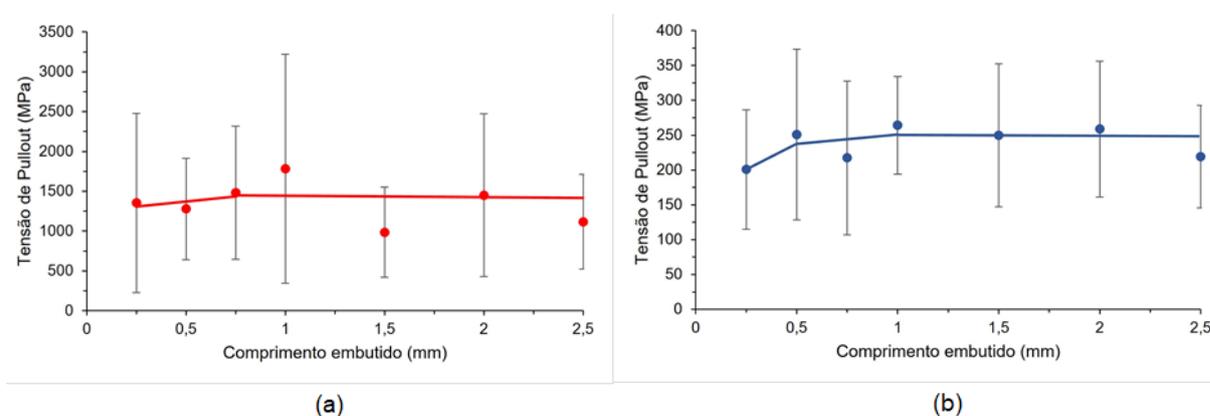


Figura 4.12 – Resultados de *pullout* para os diferentes comprimentos de embutimento: (a) PALF-ST com resina epóxi e (b) PALF-GO com epóxi (Autor).

É importante destacar que o elevado desvio padrão se dá em função de eventuais deslizamentos entre as garras do equipamento e a cápsula com a matriz epóxi, como também pela quebra da ponta da fibra antes da ocorrência de falha na interface na realização do ensaio (OLIVEIRA et al., 2020). Outro fator que contribui para a dispersão é a heterogeneidade das seções transversais das fibras, embora antes de testá-las cada uma delas tenham sido medidas e classificadas conforme descrito na seção 3.5 (LUZ et al., 2018). Ainda sobre as barras de erro, associadas a $l > l_c$, vale ressaltar que conforme

a resistência atinge a tensão limite da fibra, ocorre a ruptura, o que é consistente com a faixa de resistência à tração da fibra.

Os diferentes níveis que as curvas apresentam correspondem aos mecanismos de falha, sendo o primeiro referente a ocorrência de retirada da fibra equivalente a comprimentos de embutimento mais curtos, onde a resistência à tração aumenta linearmente com o comprimento da fibra na matriz (COSTA et al., 2019; LUZ et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2020). O segundo se refere ao arrancamento e ruptura da fibra, nesta etapa o comprimento da fibra no compósito atingiu, mas não excedeu o comprimento crítico. O terceiro se refere ao mecanismo de ruptura do compósito apenas por ruptura das fibras (sem arrancamento), neste caso, o comprimento crítico é ultrapassado (COSTA et al., 2019). Dessa forma, o comprimento crítico conhecido como o comprimento embutido pelo qual a fibra falha, é definido pelo valor máximo associado ao primeiro estágio da curva para o sistema fibra/ matriz (COSTA et al., 2019; LUZ et al., 2018).

Os valores encontrados para o comprimento crítico das fibras de PALF-ST foi $l_c=0,75$ mm e das fibras de PALF-GO foi $l_c=0,5$ mm, equivalente a interseção das duas primeiras retas dos ajustes lineares para o livre desacoplamento da interface fibra/matriz. O resultado foi 50% maior para as fibras sem tratamento entre PALF-GO e epóxi em comparação com PALF-ST e epóxi coco revelando melhor adesão, tendo em vista que menores valores de l_c indicam maior adesão interfacial entre a fibra e a matriz (MONTEIRO; D'ALMEIDA, 2006; LUZ et al., 2018). Um segundo comprimento crítico de 1 mm foi definido para as fibras de PALF-GO, em que a fibra não se desprende completamente da matriz equivalente a interseção das duas últimas retas dos ajustes lineares.

As médias dos diâmetros foram de $56,77 \mu\text{m}$ e $85,79 \mu\text{m}$ para PALF-ST e PALF-GO, respectivamente. E os valores obtidos para resistência interfacial calculados pela Equação 2.1 foram de 511,24 MPa e 206,66 MPa para PALF-ST e PALF-GO, respectivamente. Esse resultado corresponde a uma redução na resistência da interface de 147,38% para o grupo tratado. Sendo assim, as fibras não tratadas mostram-se mais resistentes do que as fibras tratadas, exibindo uma curva acima daquelas tratadas com GO.

Comparando os dados encontrados com os dados presentes na literatura, observa-se a Tabela 4.19 com a indicação do comprimento crítico, tensão interfacial para cada fibra/matriz e tratamento pesquisados.

4.8 Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada (TGA/DTG)

Estão indicadas na Figura 4.13 as curvas TGA e DTG relativo as fibras de PALF sem tratamento, em que se pode verificar em 3 estágios pela curva TGA a perda de massa (%), assim como a degradação da PALF pela curva DTG. Nas pesquisas de Jain, Jain e Sinha (2018), Neves et al. (2021) foram identificadas quatro etapas em vez de três estágios.

Tabela 4.19 – Propriedades obtidas pelo ensaio de *pullout* referente a fibra/ matriz encontrados na literatura (Autor).

| Fibra | Matriz | Diâmetro (μm) | l_c (mm) | Tensão inter-facial (MPa) | Referência |
|-----------|-----------|----------------------------|------------|---------------------------|------------------------|
| PALF-ST | Epóxi | 56,77 | 0,75 | 511,24 | Presente Trabalho |
| PALF-GO | Epóxi | 85,79 | 0,50 | 206,66 | Presente Trabalho |
| PALF-ST | Epóxi | 238 | 7,30 | 4,93 | Luz et al. (2018) |
| Coco | Epóxi | 314 | 12,40 | 1,42 | Luz et al. (2018) |
| PALF-ST | Poliéster | 20 | 1,20 | 11,66 | Glória et al. (2017) |
| Curauá-ST | Epóxi | 54,20 | 2,00 | 18,21 | Costa et al. (2019) |
| Curauá-GO | Epóxi | 51,10 | 1,00 | 27,52 | Costa et al. (2019) |
| Tucum | Epóxi | 51 | 6,30 | 2,73 | Oliveira et al. (2020) |

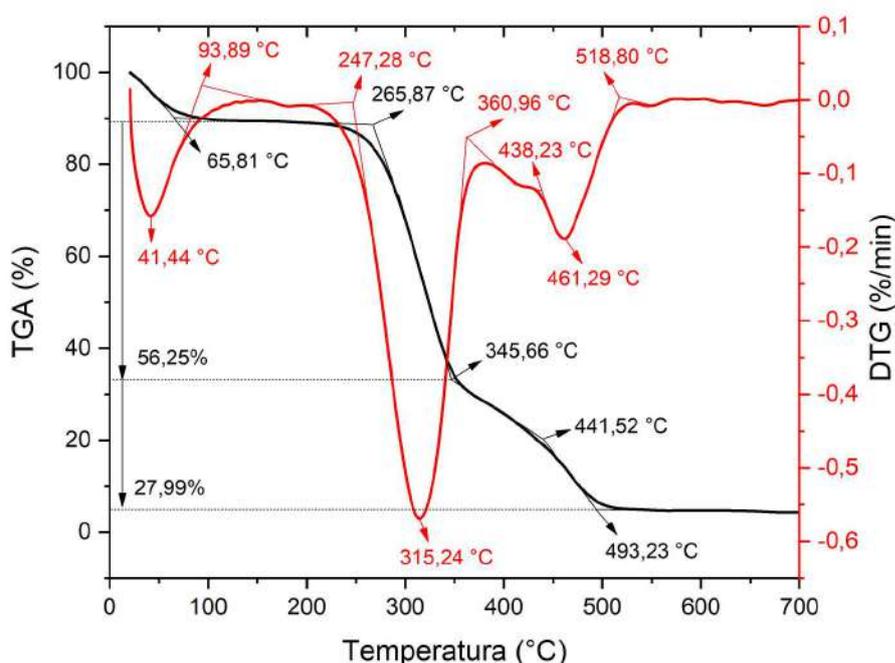


Figura 4.13 – Curvas TGA e DTG da fibra de PALF sem tratamento (Autor).

Na faixa de temperatura entre 22,16 °C e 93,89 °C, ocorre o primeiro estágio em que há 10,75% de perda de massa. Foi observado por alguns autores (ZIN; ABDAN; NORIZAN, 2019; NAGARAJAN et al., 2016; ASIM et al., 2018; JAIN; JAIN; SINHA, 2018; NAJEEB et al., 2020; SIAKENG et al., 2018; CHOLLAKUP et al., 2010; THREEPOP NATKUL; KAERKITCHA; ATHIPONGARPORN, 2009; NEVES et al., 2021) que essa inicial perda de massa se refere à desidratação da fibra, que devido ao teor de água contida na amostra ocorre a remoção de umidade. Na faixa de temperatura de 265,87 a 345,66 °C ocorre o segundo estágio, nota-se uma grande perda de peso, indicando cerca de 56,25%, revelando a estabilidade térmica da fibra de PALF, de acordo com Zin, Abdan e Norizan (2019).

Vale ressaltar que a estabilidade térmica da maioria das FNLs reportado por Najeeb et al. (2020), está na faixa de 300 a 550 °C. Nessa etapa, é característica a decomposição dos componentes hemicelulose e celulose (ZIN; ABDAN; NORIZAN, 2019; PANYASART et al., 2014; JAIN; JAIN; SINHA, 2018) ou a clivagem das ligações glicosídicas contidas na fibra natural (NAGARAJAN et al., 2016; JAIN; JAIN; SINHA, 2018).

O terceiro e último estágio ocorre na faixa de temperatura 345,66 a 493,23 °C, em que ocorre a segunda maior perda de massa, registrando cerca de 27,99%. Essa etapa representa a decomposição da celulose, lignina, entre outras estruturas complexas (JAIN; JAIN; SINHA, 2018). Sobre a sequência de degradação desses componentes, é destacado por Zin, Abdan e Norizan (2019) que a decomposição da celulose tem início somente depois da completa decomposição da hemicelulose, e os autores ainda salientam que a estrutura cristalina da cadeia de celulose concede melhor estabilidade térmica; e a maior estabilidade térmica da lignina fundamenta-se pela sua vagarosa decomposição e resistência.

Um quarto estágio foi apontado nos estudos de Jain, Jain e Sinha (2018), Neves et al. (2021), não apresentado no presente trabalho, referente a decomposição final da lignina e outros anéis aromáticos, mesmo que depois da análise TGA cinzas e resíduos possam permanecer.

Pode-se visualizar três picos bem estabelecidos, sendo o segundo o mais alto na curva DTG (Figura 4.13), contendo os eixos: taxa de degradação (%/min) x temperatura (°C). O primeiro pico, em 41,44 °C, com uma taxa de degradação de 0,16 %/min ocorre em função do descolamento de ligações glicosídicas e decomposição de celuloses e hemiceluloses (JAIN; JAIN; SINHA, 2018; ASIM et al., 2018). O segundo pico sucede na faixa de temperatura de 247,28 a 360,96 °C, possuindo a maior taxa de 0,57 %/min. E por fim, o terceiro pico em 461,29 °C e, taxa de 0,19 %/min.

Embora no estudo de Neves et al. (2021) tenha sido utilizado a mesma fibra, pequenas diferenças nas condições e realização de ensaio em outra instituição, pode ter ocasionado sutis alterações nas curvas TGA/ DTG. Dentre as modificações pode-se citar, a diminuição da quantidade de estágios, o aumento de picos, e consequentemente desvios de perda de massa e temperatura.

Estão indicadas na Figura 4.14 as curvas TGA e na Figura 4.15 as curvas DTG relativo aos compósitos poliméricos reforçados com PALF sem tratamento, onde se pode verificar o estágio com maior perda de massa pela curva TGA e o pico de degradação pela curva DTG.

Os picos que indicam os estágios de degradação fornecidos pela curva DTG referente aos compósitos contendo 10, 20 e 30% exibiram respectivamente, taxa de 0,43 %/min e temperatura 326,89°C, taxa de 0,45 %/min e temperatura 355,71 °C, e taxa de 0,49 %/min e temperatura 340,54 °C. Nota-se o aumento taxas de degradação máxima com a

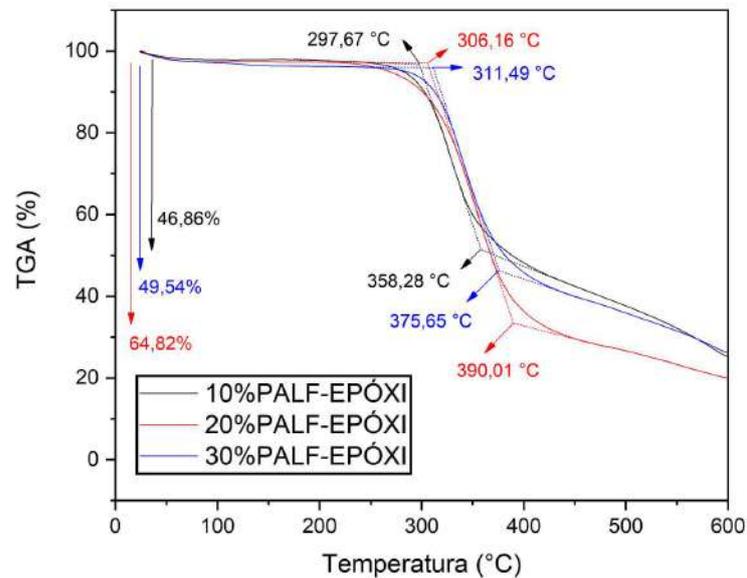


Figura 4.14 – Curvas TGA dos compósitos reforçado com PALF sem tratamento (Autor).

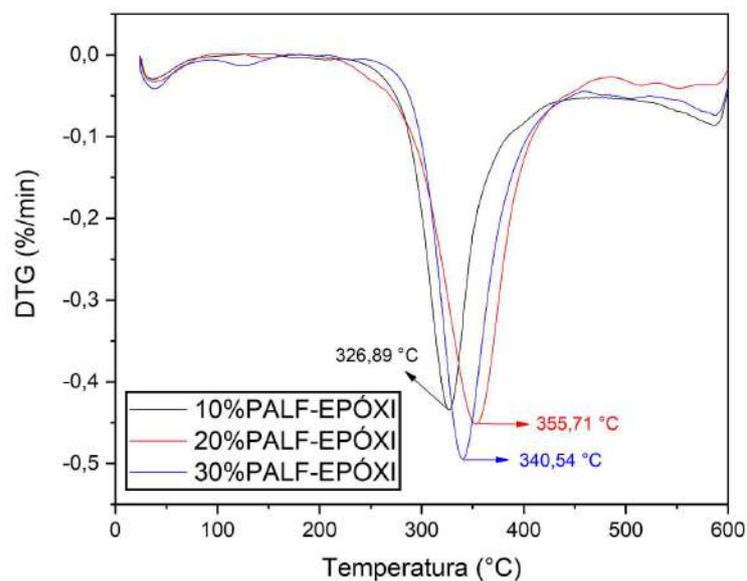


Figura 4.15 – Curvas DTG dos compósitos reforçado com PALF sem tratamento (Autor).

adição do teor de fibras.

É ressaltado por Nagarajan et al. (2016) que com o acréscimo de fibras naturais em matrizes poliméricas, taxas de decomposição mais rápidas sucedem, como visto no estudo para compósitos de matriz epóxi reforçado com 20% e 25% de PALF em comparação com o epóxi. Em relação a estabilidade térmica dos compósitos, as temperaturas apresentam

valores intermediários entre as temperaturas de degradação das fibras e da matriz ao incorporar a PALF. Geralmente, menores serão as temperaturas de início de degradação do compósito com o aumento da fração volumétrica de fibras (SOUZA et al., 2020).

Estão indicadas na Figura 4.16 as curvas TGA e DTG das fibras de PALF tratadas com GO.

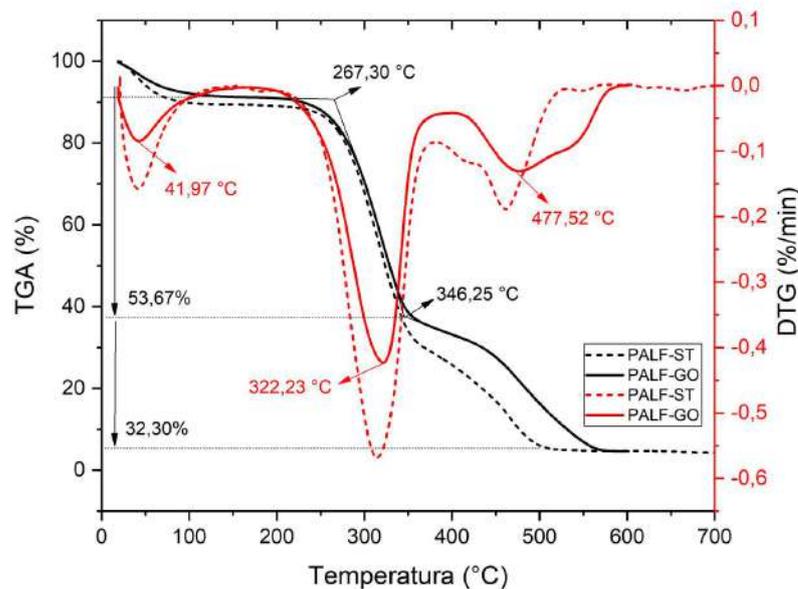


Figura 4.16 – Curvas TGA e DTG da PALF revestida com GO (Autor).

Assim como na fibra sem tratamento, sobre a curva TGA, o primeiro estágio ocorre na faixa de temperatura entre 20 e 100 °C, registrando uma pequena redução na perda de massa de 8,63%. Este decréscimo é um indicativo de que o revestimento com GO pode diminuir a absorção de água da fibra (LUZ et al., 2020). O segundo estágio ocorre na faixa de temperatura de 267,30 a 346,25 °C, e maior perda de massa (53,67%), associando-se a estabilidade térmica da fibra tratada. E o terceiro estágio, com temperaturas entre 346,25 e 569,53 °C, e a segunda maior perda de 32,30%.

A respeito da curva DTG, três picos ainda são bem definidos, sendo o segundo também mais alto. O primeiro pico, em 41,97 °C, com uma taxa de degradação de 0,08 %/min. O segundo pico ocorre na faixa de temperatura de 248,96 a 358,85 °C, possuindo a maior taxa de 0,42 %/min. E por fim, o terceiro pico em 477,52 °C e taxa de 0,13 %/min. Assim como observado por Costa et al. (2020b) para as fibras de curauá funcionalizadas com GO, o comportamento apresentado para as fibras tratadas foi um deslocamento da taxa máxima de degradação para temperaturas mais altas, indicando um aumento na estabilidade térmica das fibras como também abordado para a fibra de piaçava no estudo de Garcia Filho et al. (2020b). A decorrência desse comportamento é levantada por Luz et

al. (2020) pela formação de um isolamento (escudo carbonáceo) à propagação de calor fornecido pelo revestimento GO, retardando a degradação e melhorando a estabilidade térmica (SARKER et al., 2018).

Estão indicadas na Figura 4.17 as curvas TGA e DTG da resina DGEBA/TETA com e sem a adição de GO.

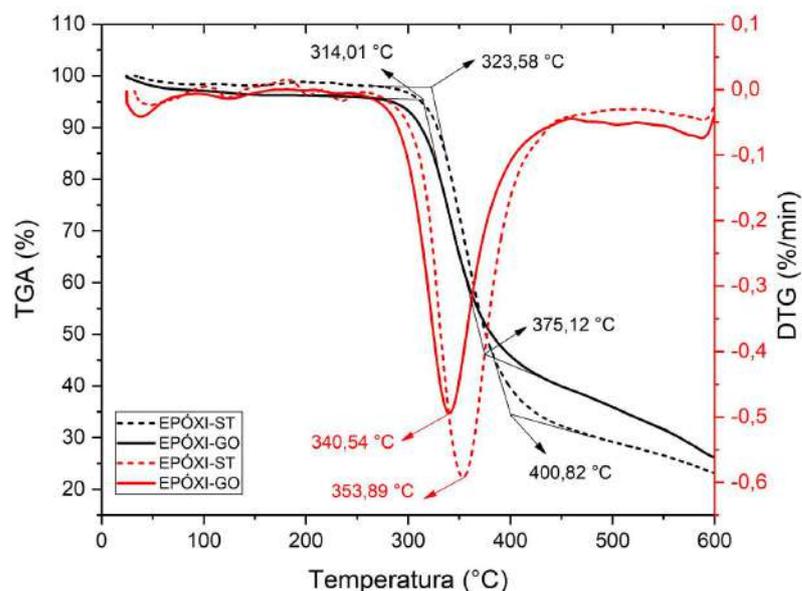


Figura 4.17 – Curvas TGA e DTG da resina DGEBA/TETA com e sem a adição de GO(Autor).

Ambas as curvas indicam que a baixíssima perda de massa inicial compreendida entre a temperatura ambiente e 75 °C é em função da perda de solventes residuais e umidade absorvida (GRASSIE; GUY; TENNENT, 1986). Na temperatura acima de 300 °C, há um aumento de forma constante da taxa de perda de peso até um máximo na mesma região. Após a temperatura de 400 °C, o processo ocorre mais lentamente. Verifica-se uma diminuição das temperaturas de início, final e taxa máxima de degradação, indicando assim uma redução da temperatura de processamento da resina acrescida com GO. Isto posto, não foi observado diminuição significativa na estabilidade térmica, tendo em vista que o aumento da estabilidade térmica com o acréscimo de GO é atribuído a uma maior capacidade calorífica em comparação com a matriz epóxi e um melhor efeito de barreira do GO que desacelera a volatilização dos produtos de decomposição do polímero em virtude à melhor dispersão e interface no sistema DGEBA-GO (WANG et al., 2014).

Estão indicadas na Figura 4.18 e 4.19 as curvas TGA e DTG dos compósitos com a adição de GO.

Considerando taxas de decomposição mais rápidas com o acréscimo de fibras, a

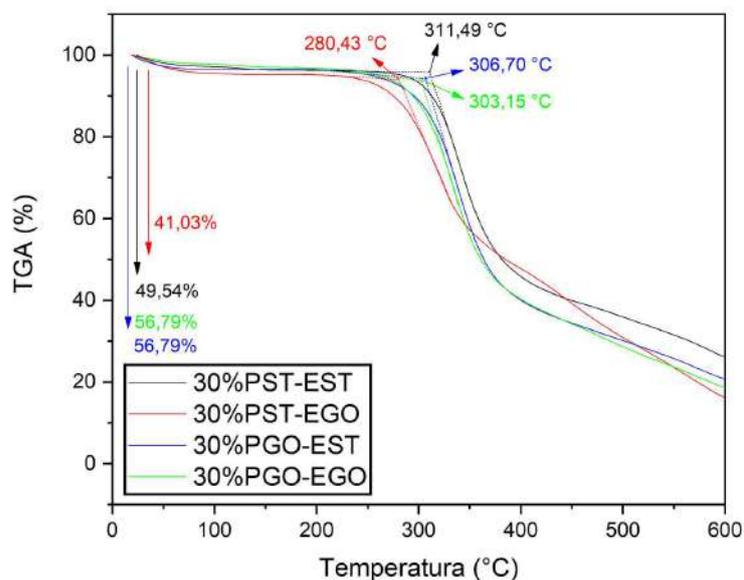


Figura 4.18 – Curvas TGA dos compósitos com e sem a adição de GO(Autor).

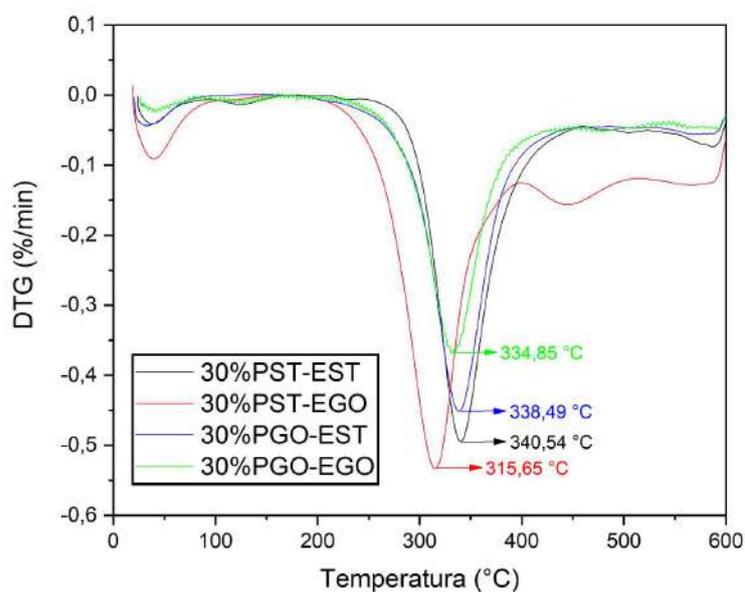


Figura 4.19 – Curvas DTG dos compósitos com e sem a adição de GO(Autor).

fração volumétrica de PALF escolhida foi 30% de maneira a não influenciar a comparação dos compósitos com a adição de GO.

Os picos que indicam os estágios de degradação fornecidos pela curva DTG referente aos compósitos contendo 30% de PALF sem tratamento e matriz funcionalizada com GO, 30% de PALF tratadas com GO e resina sem adição de GO, e 30% de PALF tratadas com

GO e matriz funcionalizada com GO apresentam respectivamente, taxa de 0,53 %/min e temperatura 315,65°C, taxa de 0,45 %/min e temperatura 338,49 °C, e taxa de 0,37 %/min e temperatura 334,85 °C. Verifica-se maior taxa de degradação máxima no compósito em que apenas a matriz é funcionalizada com GO.

Observa-se uma diminuição da temperatura de taxa máxima e de início de perda de massa com a incorporação de GO. É importante destacar que a adição de GO no compósito não mostra a degradação de quaisquer outras substâncias além dos presentes, apenas nesse caso especificamente, pode acelerar a difusão de oxigênio na matriz (MURAGAN; ZAKARIA; HASSAN, 2019; HAMDAN; ZAKARIA; HASSANB, 2019). Ao contrário do que foi notado neste trabalho, em outras pesquisas, é relatado que a adição de GO, até determinadas concentrações (0,5-1%), aumenta as temperaturas e a estabilidade térmica dos compósitos reforçados com PALF (MURAGAN; ZAKARIA; HASSAN, 2019; HAMDAN; ZAKARIA; HASSANB, 2019).

Estão apresentados na Tabela 4.20 os resultados de TGA para a fibra de PALF sem tratamento e tratadas com GO, e os compósitos nas diferentes especificações no atual estudo. Com o objetivo de comparar os resultados encontrados com aqueles presentes na literatura, tais dados foram listados na Tabela 4.21.

Tabela 4.20 – Resultados de TGA/ DTG obtidos da fibra de PALF e dos compósitos (Autor).

| Amostra | N° de transição | Temp. de Transição (°C) | | | Perda de Massa (%) |
|------------|-----------------|-------------------------|--------|--------|--------------------|
| | | Ti | Tm | Tf | |
| PALF-ST | 1 | 22,16 | 41,44 | 93,89 | 10,75 |
| | 2 | 265,87 | 315,24 | 345,66 | 56,25 |
| | 3 | 345,66 | 461,29 | 493,23 | 27,99 |
| 10-PST/EST | 1 | 297,67 | 326,89 | 358,28 | 46,86 |
| 20-PST/EST | 1 | 306,16 | 355,71 | 390,01 | 64,82 |
| 30-PST/EST | 1 | 311,49 | 340,54 | 375,65 | 49,54 |
| PALF-GO | 1 | 20,00 | 41,97 | 100,00 | 8,63 |
| | 2 | 267,30 | 322,23 | 346,25 | 53,67 |
| | 3 | 346,25 | 477,52 | 569,53 | 32,30 |
| Epóxi-ST | 1 | 323,58 | 353,89 | 400,82 | 63,57 |
| Epóxi-GO | 1 | 314,01 | 340,54 | 375,12 | 49,55 |
| 30-PST/EGO | 1 | 280,43 | 315,65 | 343,37 | 41,03 |
| 30-PGO/EST | 1 | 306,70 | 338,49 | 388,10 | 56,79 |
| 30-PGO/EGO | 1 | 303,15 | 334,85 | 388,10 | 56,79 |

Mediante tais resultados, constata-se temperaturas dentro de uma mesma faixa e curvas TGA/DTG similares.

Tabela 4.21 – Síntese dos resultados presentes na literatura por TGA/DTG em diferentes fibras e compósitos (Adaptado de NEVES et al., 2021).

| Amostra | N° de transição | Temp. de Transição (°C) | | | Perda de Massa (%) | Referências |
|--------------------|-----------------|-------------------------|--------|--------|--------------------|----------------------------------|
| | | Ti | Tm | Tf | | |
| PALF-ST | 1 | 36 | 69 | 104 | 2,4 | Siregar et al. (2011) |
| | 2 | 126 | 339 | 542 | 81 | |
| 50-PALF/ HIPS | 1 | 72 | 139 | 182 | 2,6 | Siregar et al. (2011) |
| | 2 | 202 | 338 | 367 | 26 | |
| | 3 | 371 | 425 | 479 | 62 | |
| PALF-ST | 1 | 287,09 | 333,54 | 360 | - | Panyasart et al. (2014) |
| | 2 | 360 | 446,58 | 500 | - | |
| 20-PALF/ Poliamida | 1 | 329,66 | 362,52 | 440,11 | - | Panyasart et al. (2014) |
| 30-PALF/ Poliamida | 1 | 327,75 | 366,44 | 439,01 | - | |
| 40-PALF/ Poliamida | 1 | 319,69 | 353,93 | 432,12 | - | |
| PALF-ST | 1 | 80 | 282,25 | 283,75 | 71,75 | Zin, Abdan e Norizan (2019) |
| 40-PALF/ Fenólica | 1 | 282,5 | - | 388,7 | 35,17-25,77 | Asim et al. (2018) |
| | 2 | 283,64 | - | 391,38 | 38,97-23,92 | |
| PALF-ST | 1 | 40,74 | - | 319,31 | 5,05-75,16 | Siakeng et al. (2018) |
| 5-PALF/ Epóxi | 1 | 34 | 115 | 174 | 11,7 | Fauzi et al. (2016) |
| | 2 | 275 | 344 | 595 | 79,9 | |
| 20-PALF/ Epóxi | 1 | 22 | 117 | 149 | 11,3 | Fauzi et al. (2016) |
| | 2 | 230 | 338 | 595 | 79,5 | |
| Epóxi | 1 | 286,5 | - | 386,3 | 77,6 | Souza et al. (2020) |
| Caraná | 1 | 257,5 | - | 339 | 69,7 | |
| Curauá | 1 | 290 | 329 | 350 | 78 | Teixeira, Gomes e Silva (2019) |
| Canhâmo | 1 | 290 | 336 | 350 | 67 | |
| Sisal | 1 | 290 | 342 | 350 | 72 | |
| PALF/PP-ST | 1 | - | 455 | 480 | - | Muragan, Zakaria e Hassan (2019) |
| PALF/PP-0,5GO | 1 | - | 459,3 | 480 | - | |
| PALF/PP-1,0GO | 1 | - | 457,3 | 480,3 | - | |
| PALF/PP-2,0GO | 1 | - | 455,3 | 479 | - | |
| Curauá-ST | 1 | 293 | 326,81 | - | - | Costa et al. (2020b) |
| Curauá-GO | 1 | 300 | 335,15 | - | - | |
| Piaçava-ST | 1 | 150 | 288 | 330 | 26,2 | Garcia Filho et al. (2020b) |
| Piaçava-GO | 1 | - | 317 | - | 22,1 | |

4.9 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados nas amostras de PALF-ST, PALF-GO, EP-ST, EP-GO, 30-PST/EST, 30-PST/EGO, 30-PGO/EST e 30-PGO/EGO. Os termogramas obtidos estão exibidos nas figuras 4.20 (a,b,c,d) e 4.21 (a,b), e as propriedades térmicas das amostras investigadas estão resumidas na Tabela 4.22. com as respostas exotérmicas e endotérmicas à medida que o material é aquecido/resfriado através de transições térmicas (ZAINUDIN; OTHMAN, 2020).

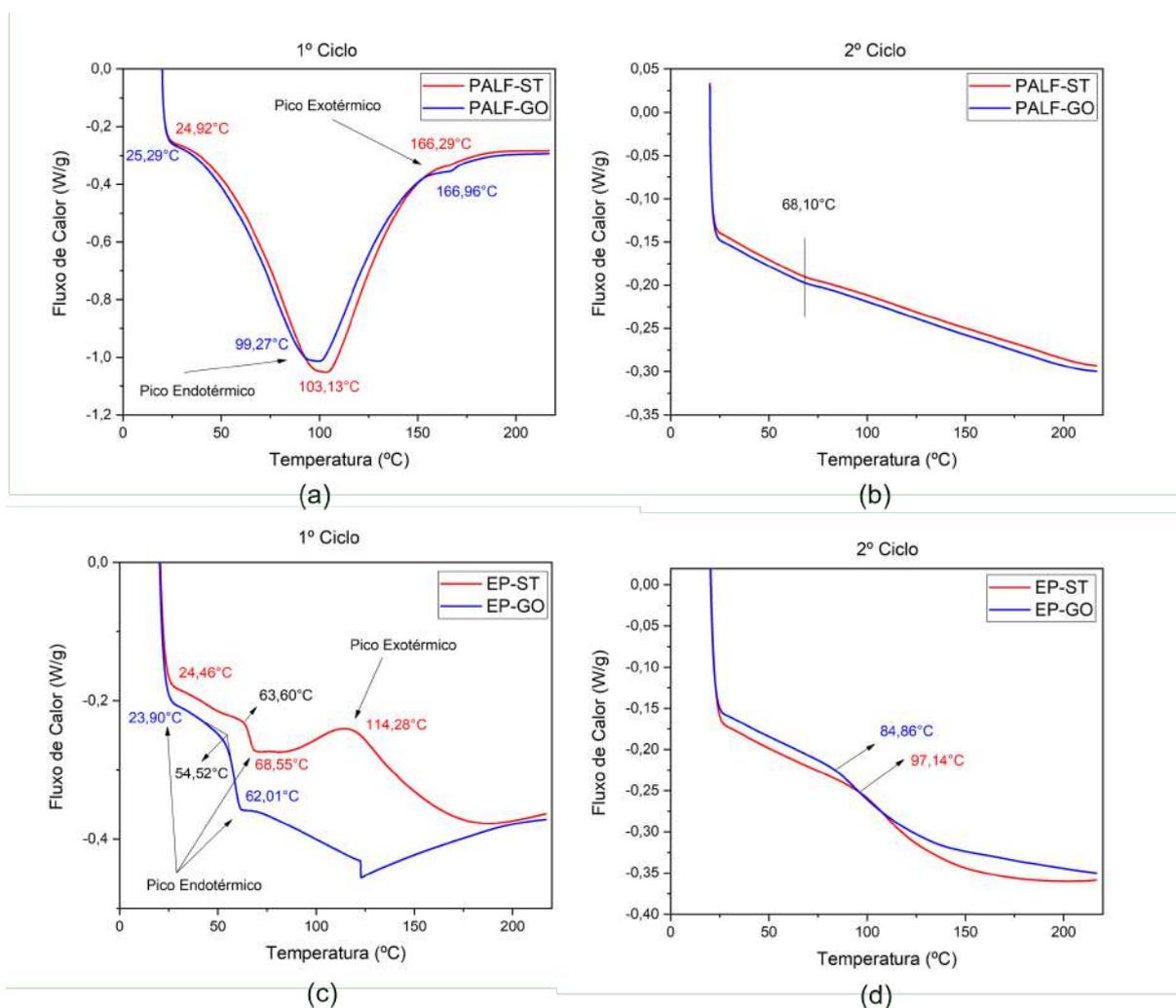


Figura 4.20 – Curvas DSC das fibras no 1º (a) e 2º(b) aquecimento, e do epóxi no 1º(c) e 2º (d) aquecimento, com e sem a adição de GO nas amostras (Autor).

Conforme apresentado na Figura 4.20 (a), a amostra de PALF sem tratamento apresentou pico endotérmico no termograma a uma temperatura de 103 °C, indicando a evaporação de umidade da amostra. Essa temperatura, correspondente ao ensaio de TGA, é um pouco maior. O segundo ciclo de aquecimento e resfriamento na Figura 4.20 (b) obviamente não mostrou mais evaporação de umidade, mas apresentou liberação residual de voláteis associados a um pequeno desvio da curva (68,10 °C)(PEREIRA et al., 2020).

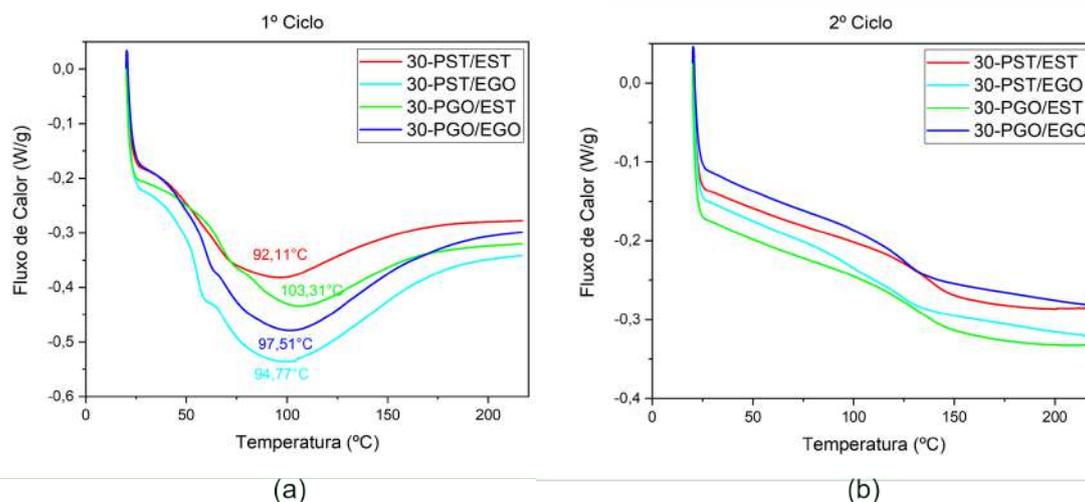


Figura 4.21 – Curvas DSC dos compósitos no 1° (a) e 2°(b) aquecimento com e sem a adição de GO nas amostras (Autor).

Tabela 4.22 – Propriedades térmicas das amostras obtidas por DSC (Autor).

| Amostras | 1° Aquecimento | | | 2° Aquecimento |
|------------|----------------|------------------|------------|----------------|
| | T (°C) | ΔH (J/g) | T_g (°C) | T_g (°C) |
| PALF-ST | 103,13 | 279,90 | - | - |
| PALF-GO | 99,27 | 268,50 | - | - |
| EP-ST | 68,65 | - | 63,60 | 97,14 |
| EP-GO | 62,01 | - | 54,52 | 84,86 |
| 30-PST/EST | 92,11 | 73,84 | 42,95 | 126,33 |
| 30-PST/EGO | 94,77 | 135,20 | 48,72 | 103,83 |
| 30-PGO/EST | 103,31 | 73,46 | 54,75 | 121,31 |
| 30-PGO/EGO | 97,51 | 125,90 | 48,99 | 118,52 |

A entalpia (ΔH) associada a este pico é de 279,9 J/g, já na pesquisa de Nadirah et al. (2012) é 259,6 J/g correspondente ao pico endotérmico de 80 °C. O gráfico DSC não exibiu temperatura de fusão (T_m), porém no estudo de Nadirah et al. (2012) essa temperatura é em torno de 290 °C, vale ressaltar que o parâmetro utilizado no ensaio se deu até 220 °C, portanto fora da faixa de análise. As temperaturas de transição vítrea (T_g) e transição cristalina (T_c) também não foram encontradas. O motivo da ausência dessas propriedades térmicas pode ser pelas diferentes espécies na família das folhas de abacaxi, em que diferentes substâncias de composição química podem afetar as temperaturas (NADIRAH et al., 2012).

Em relação a fibra revestida com GO, o pico endotérmico apresentou uma pequena diminuição na temperatura (3,9%) como também diminuição da entalpia (ΔH) (4,2%) associada a este pico. Porém no estudo de Garcia Filho et al. (2020b), o comportamento térmico da fibra de piaçava revestida com GO foi diferente, ocorrendo significativa dimi-

nuição na temperatura (105,9%) e aumento da entalpia (94,8%) associada a este pico. Foi relatado no estudo mencionado que o revestimento com GO pode ter se deslocado para temperaturas mais altas, corroborando para a melhora da estabilidade térmica. Sendo assim, neste trabalho, no caso da fibra de PALF, não foi observado melhora da estabilidade térmica com o acréscimo de GO conforme discutido na análise de TGA/ DTG.

Em relação ao epóxi funcionalizado com GO, houve uma diminuição da temperatura de pico endotérmico no 1° e no 2° ciclo de aquecimento e resfriamento. Embora a resina epóxi utilizada seja DGEBA, o comportamento apresentado está de acordo com a pesquisa de Qiu et al. (2011) em que foi investigado os efeitos do GO no comportamento de cura da resina epóxi tetrafuncional (TGDDM). Foi relatado pelos autores que o GO possui efeito acelerador no processo de cura, tendendo a picos de reação com temperaturas mais baixas. Dessa forma, foi indicado que o GO atua como catalisador facilitando a reação de cura e o efeito catalítico com o aumento dos teores de GO, tendo em vista as temperaturas iniciais da reação e de pico exotérmica pela análise DSC.

Acerca dos compósitos (Figura 4.21), as amostras analisadas possuem o mesmo percentual equivalente a 30% em volume de PALF, do qual a principal diferença entre eles está condicionada ao GO nas fibras, ou na matriz e ambas situações. No primeiro e no segundo aquecimento foi possível observar as temperaturas de transição vítrea (T_g), em que a maior faixa de temperatura observada foi no 2° ciclo.

4.10 Ensaio de Impacto Izod

Para realização do ensaio de impacto Izod, 7 grupos de corpos de prova foram testados. A denominação dada a esses grupos sem tratamento (ST) são: 10UD-PST/EST, 20UD-PST/EST e 30UD-PST/EST, para compósitos de matriz epóxi reforçados com PALF unidirecionais nos percentuais de 10, 20 e 30%, respectivamente. E 10BD-PST/EST, 20BD-PST/EST e 30BD-PST/EST, para compósitos de matriz epóxi reforçados com PALF bidirecionais nos percentuais de 10 20 e 30%, respectivamente, além do grupo contendo apenas resina epóxi. As amostras após o ensaio estão exibidas na Figura 4.22, onde observa-se que todos os compósitos contendo 30% de fibra, e uma amostra do grupo com 20% de PALF-epóxi unidirecionais, não foram rompidas totalmente.

Os resultados obtidos no ensaio estão listados na Tabela 4.23, e na Figura 4.23 apresenta o gráfico com a média desses valores referente a variação da resistência ao impacto Izod para melhor visualização.

Conforme os resultados apresentados é possível verificar que com o aumento da fração volumétrica de PALF há um acentuado aumento da energia de impacto Izod. Com o aumento de 10% para 30% do volume de fibras, a resistência ao impacto aumenta significativamente em cerca de 579% para os compósitos unidirecionais e 497% para os

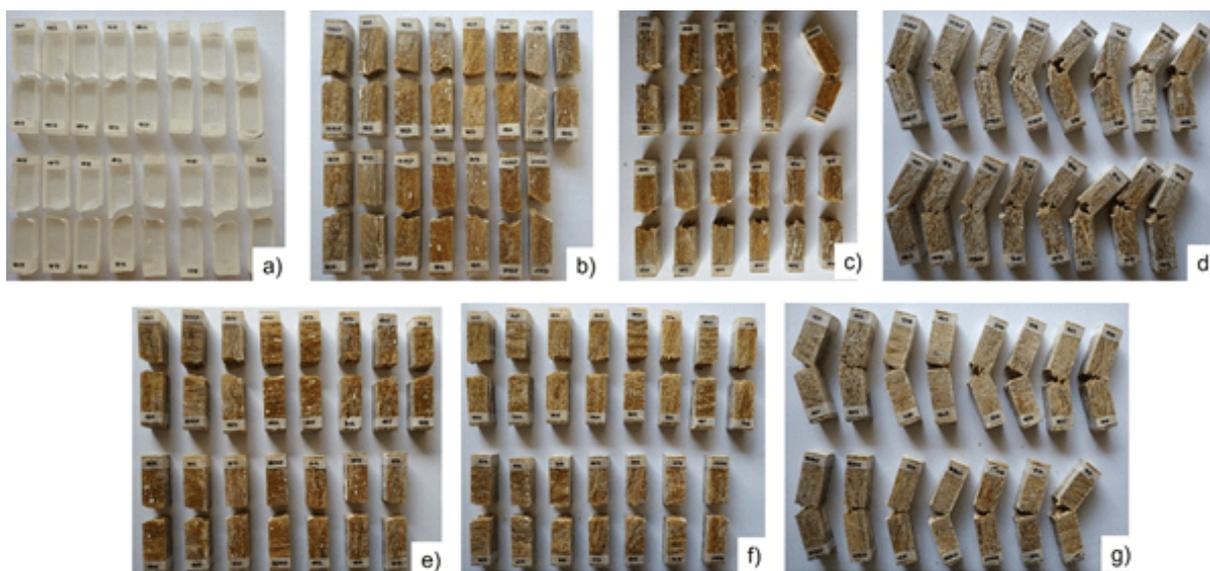


Figura 4.22 – Grupos dos corpos de prova contendo (a) 100% epóxi, compósitos unidirecionais com (b) 10%, (c) 20% e (d) 30% de PALF e compósitos bidirecionais com (e) 10%, (f) 20% e (g) 30% de PALF (Autor).

Tabela 4.23 – Energia absorvida para as amostras do ensaio de impacto Izod (Autor).

| Corpos de Prova | Energia Absorvida (J/m) | | | | | | |
|-----------------|-------------------------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | Epóxi | 10UD | 20UD | 30UD | 10BD | 20BD | 30BD |
| 1 | 10,21 | 30,86 | 112,92 | 264,08 | 17,81 | 78,47 | 198,31 |
| 2 | 15,45 | 49,15 | 110,62 | 294,12 | 26,71 | 57,27 | 101,92 |
| 3 | 10,41 | 26,62 | 70,61 | 281,58 | 22,07 | 78,67 | 186,13 |
| 4 | 10,47 | 45,13 | 83,77 | 216,26 | 26,98 | 83,92 | 101,95 |
| 5 | 10,14 | 35,81 | 102,22 | 237,05 | 22,03 | 104,80 | 105,75 |
| 6 | 10,02 | 58,40 | 66,25 | 278,02 | 22,18 | 100,70 | 105,57 |
| 7 | 10,56 | 26,98 | 44,96 | 438,60 | 22,01 | 60,82 | 101,27 |
| 8 | 10,32 | 44,72 | 141,22 | 234,38 | 26,67 | 113,24 | 129,65 |
| 9 | 10,16 | 52,82 | 185,84 | 369,72 | 22,24 | 70,36 | 103,81 |
| 10 | 9,96 | 53,00 | 60,98 | 263,16 | 22,54 | 78,13 | 246,66 |
| Média | 10,77 | 42,35 | 97,94 | 287,70 | 23,12 | 82,64 | 138,10 |
| Desvio Padrão | 1,57 | 10,95 | 40,16 | 64,30 | 2,72 | 17,55 | 50,04 |

compósitos bidirecionais, sendo o aumento em destaque para os compósitos unidirecionais. Na pesquisa de Rahman et al. (2019), a resistência ao impacto também aumenta com adição do teor de fibras, porém na fração volumétrica de 60% há uma queda de 19,30%.

Esse aumento é justificado pelo comportamento frágil da matriz epóxi, em que a trinca gerada pelo impacto nos corpos de prova sem adição de fibra se propaga sem ser retida até que o corpo de prova se separe. Entretanto, nos corpos de prova com adição de fibra a trinca inicial de propagação é bloqueada e a ruptura migra para a interface fibra/matriz. Dessa forma, as amostras que não foram rompidas totalmente, dobraram com o impacto do martelo, mas não se separaram devido à flexibilidade das fibras (MONTEIRO

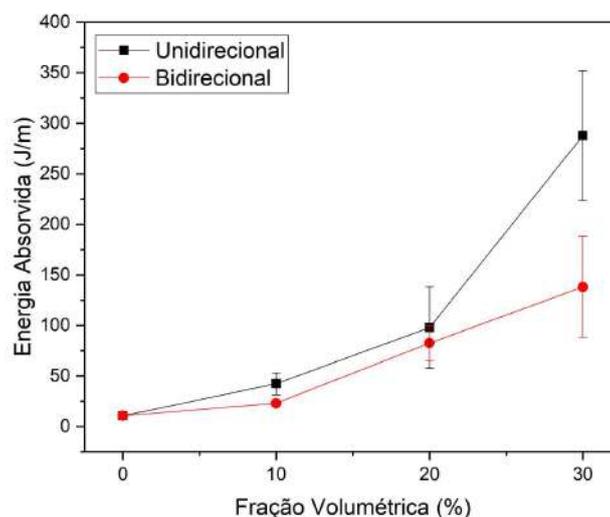


Figura 4.23 – Média da energia absorvida pelos corpos de prova obtidas pelo ensaio de impacto Izod (Autor).

et al., 2014b). A ruptura parcial dos compósitos indica alta tenacidade proporcionada pelo reforço de PALF, e indica também uma ainda maior energia absorvida, caso houvesse ruptura total (LUZ et al., 2018).

Sendo assim, as fibras desempenham um papel vital na resistência ao impacto dos compósitos, pois interagem com a formação de trincas no material da matriz e atuam como um meio de transferência de tensão (RAHMAN et al., 2019). Vale observar que o desvio padrão apresentado é devido à natureza heterogênea das fibras naturais, resultando em propriedades substanciais de dispersão dos compósitos reforçados por elas (GOMES et al., 2015).

A análise ANOVA foi realizada com o objetivo de verificar a confiabilidade dos resultados, porém os resultados obtidos referente aos corpos de prova rompidos parcialmente não devem ser considerados padrão e conseqüentemente não utilizados estatisticamente consoante ao item 5.8 da ASTM D256 (2018). Estão descritos na Tabela 4.24 os parâmetros estatísticos que exercem influência.

Tabela 4.24 – Análise ANOVA dos resultados de resistência ao impacto entre os grupos (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|----|----------|----------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 4 | 56739,42 | 14184,85 | 31,13 | 2,58 |
| Resíduo | 45 | 20504,61 | 455,66 | - | - |
| Total | 49 | 77244,02 | - | - | - |

De fato, o teste estatístico indicou que $F_{calculado} > F_{critico}$, rejeitando-se a hipótese

de que as médias são iguais com nível de significância de 5%. Portanto, a fração volumétrica das fibras de PALF nos compósitos de matriz epóxi influencia a energia de impacto Izod. Além disso, foi aplicado o teste de Tukey para comparação de médias com nível de confiança de 95%, para verificar qual grupo apresenta os melhores resultados em termos de energia de impacto Izod. A Tabela 4.25 exibe os resultados da análise, em que é mostrado os valores médios para as amostras, destacados em negrito os valores superiores ao D.M.S. para apontar a diferença.

Tabela 4.25 – Teste de Tukey para os resultados de resistência ao impacto (Autor)

| Amostra | Epóxi | 10UD | 20UD | 10BD | 20BD |
|---------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|
| Epóxi | 0 | 31,58 | 87,17 | 12,35 | 71,87 |
| 10UD | 31,58 | 0 | 55,59 | -19,23 | 40,29 |
| 20UD | 87,17 | 55,59 | 0 | -74,82 | -15,30 |
| 10BD | 12,35 | -19,23 | -74,82 | 0 | 59,51 |
| 20BD | 71,87 | 40,29 | -15,30 | 59,51 | 0 |

Com base nesses resultados, o compósito unidirecional reforçado com 20% de PALF, e o compósito bidirecional reforçado com 20% de PALF apresentaram os melhores desempenhos e maior significância relacionada ao seu valor da energia de impacto Izod.

No intuito de comparar os resultados encontrados com aqueles presentes na literatura, a Tabela 4.26 apresenta valores de energia de impacto Izod para compósitos poliméricos com diferentes FNLs. Nesta tabela, deve-se notar que o valor do compósito epóxi com 30% de PALF possui grande variabilidade entre as pesquisas.

Tabela 4.26 – Resultados de resistência ao impacto encontrados na literatura (Autor)

| Compósito | Configuração e Volume de Fibra | Energia de Impacto (J/m) | Referência |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|
| PALF/ Epóxi | Continuamente (30%) | 503±116,22 | Gomes et al. (2015) |
| PALF/ Epóxi | Continuamente (30%) | 946,0±140,0 | Luz et al. (2018) |
| PALF/LDPE | Aleatoriamente (30%) | ≈177 | Rahman et al. (2019) |
| PALF/ Poliéster | Continuamente (30%) | 80,29 | Mishra et al. (2001) |
| Malva/ Epóxi | Continuamente (30%) | 498,86 | Costa et al. (2020a) |
| Tucum/Epóxi | Continuamente (40%) | 216 | Oliveira et al. (2020) |
| Coco/Epóxi | Continuamente (30%) | 111,0±6,8 | Luz et al. (2018) |

LDPE - Polietileno de Baixa Densidade

4.11 Ensaio de Flexão

Para realização do ensaio de flexão em 3 pontos, 7 grupos de corpos de prova foram testados, como descritos no item anterior. Na Figura 4.24 são mostradas as curvas

típicas de carga de flexão (N) versus deflexão (mm), obtidas diretamente do sistema de dados de aquisição do equipamento para uma das amostras de cada grupo em cada fração volumétrica de fibra de PALF nas configurações unidirecionais e bidirecionais. Nesta figura deve-se notar uma queda repentina com o início da ruptura, indicando rompimento total dos corpos de prova apresentados (GLÓRIA et al., 2017b).

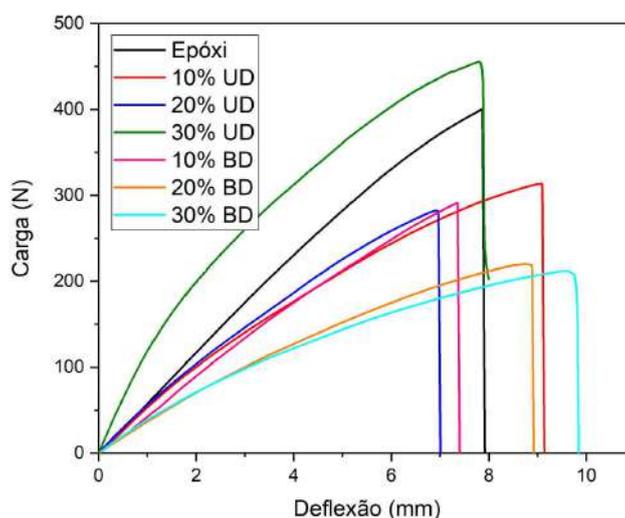


Figura 4.24 – Curvas típicas obtidas no ensaio de flexão para os compósitos testados (Autor).

A partir das curvas obtidas no ensaio mostrado na Figura 4.31, a resistência à flexão foi calculada para cada corpo de prova como indicado na Equação 3.7 e o módulo de elasticidade como indicado na Equação 3.8. Os valores médios desses resultados estão exibidos na Tabela 4.27, e nas Figuras 4.25 e 4.26 para melhor observação das propriedades mecânicas em função do volume e configuração das fibras.

Tabela 4.27 – Resistência à flexão e módulo de elasticidade dos compósitos reforçados com PALF obtidas pelo ensaio de flexão em 3 pontos (Autor)

| Fração volumétrica de PALF (%) | Configuração das fibras | Resistência à Flexão (MPa) | Módulo de <i>Young</i> à Flexão (GPa) |
|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| 0 | - | 58,11±22,26 | 3,73±0,33 |
| 10 | Unidirecional | 69,95±12,62 | 3,64±0,24 |
| 20 | | 72,23±11,51 | 4,64±1,28 |
| 30 | | 87,16±18,32 | 6,12±1,53 |
| 10 | Bidirecional | 50,89±18,44 | 2,50±0,28 |
| 20 | | 58,19±10,46 | 3,08±0,52 |
| 30 | | 58,59±11,54 | 2,97±0,55 |

Conforme os resultados apresentados, verifica-se que para os compósitos unidirecionais as propriedades mecânicas aumentam com a adição de fibra tendo em vista os corpos

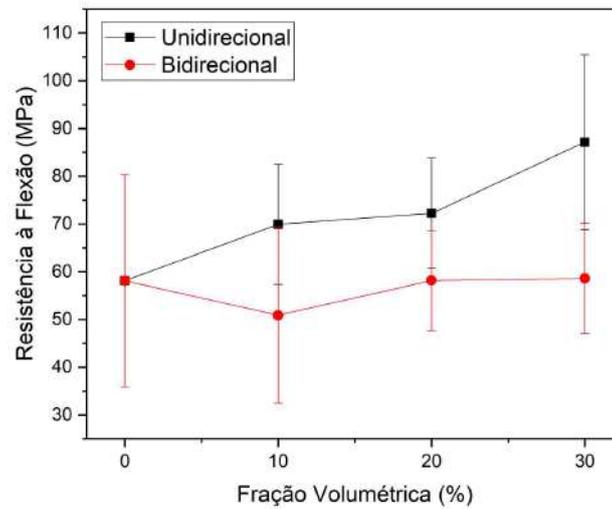


Figura 4.25 – Valores médios de resistência à flexão pelos corpos de prova obtidas pelo ensaio de flexão em 3 pontos (Autor).

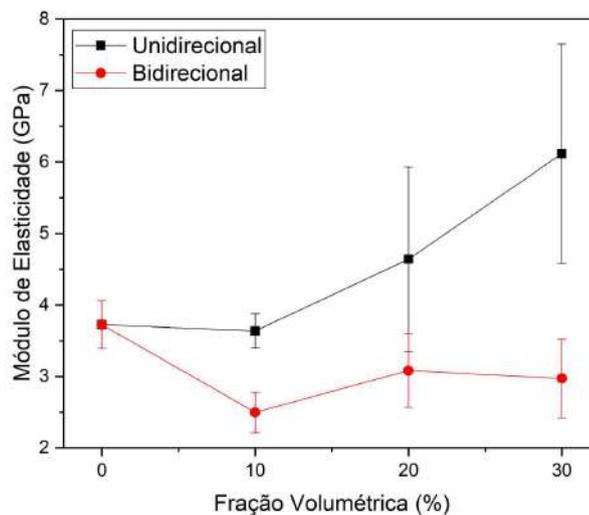


Figura 4.26 – Valores médios de módulo de elasticidade pelos corpos de prova obtidas pelo ensaio de flexão em 3 pontos (Autor).

de prova contendo apenas resina epóxi. Já para os compósitos bidirecionais verifica-se um pequeno aumento da resistência à flexão com reforço acima de 20%, e diminuição do módulo de elasticidade com a adição de PALF em comparação com aqueles sem conteúdo de fibra. É importante destacar o observado por diversos autores que as propriedades de flexão apresentam tendência crescente para os compósitos com a incorporação de fibra na matriz (GLÓRIA et al., 2017b; RAHMAN et al., 2019; COSTA et al., 2020a).

Na intenção de constatar se houve diferença significativa entre os resultados das

propriedades de resistência à flexão e módulo de elasticidade obtidas, o método ANOVA foi realizado. A Tabela 4.28 mostra a análise para as propriedades de resistência à flexão e a Tabela 4.29 mostra a análise referente ao módulo de elasticidade.

Tabela 4.28 – Análise ANOVA dos resultados de resistência à flexão entre os grupos (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|----|----------|---------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 6 | 7217,44 | 1202,91 | 4,94 | 2,29 |
| Resíduo | 49 | 11939,59 | 243,67 | - | - |
| Total | 55 | 19157,03 | - | - | - |

Tabela 4.29 – Análise ANOVA dos resultados do módulo de elasticidade à flexão entre os grupos (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|----|--------|-------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 6 | 71,98 | 12,00 | 17,40 | 2,29 |
| Resíduo | 49 | 33,79 | 0,69 | - | - |
| Total | 55 | 105,77 | - | - | - |

Em ambas as tabelas o valor de $F_{calculado} > F_{critico}$, rejeitando-se a hipótese de que as médias são iguais com nível de significância de 5%. Sendo assim, a adição das fibras de PALF nos compósitos de matriz epóxi interfere nas propriedades de flexão. Também, foi empregado o teste de Tukey para aferir os melhores resultados entre os grupos. As Tabelas 4.30 e 4.31 exibem os resultados da análise, sendo os valores médios maiores que o encontrado para o teste destacados em negrito.

Tabela 4.30 – Teste de Tukey para os resultados de resistência à flexão (Autor)

| | Epóxi | 10UD | 20UD | 30UD | 10BD | 20BD | 30BD |
|-------|--------------|--------|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Epóxi | 0 | 11,85 | 14,12 | 29,06 | -7,22 | 0,08 | 0,49 |
| 10UD | 11,85 | 0 | 2,28 | 17,21 | -19,07 | -11,77 | -11,36 |
| 20UD | 14,12 | 2,28 | 0 | 14,93 | -21,34 | -14,04 | -13,64 |
| 30UD | 29,06 | 17,21 | 14,93 | 0 | -36,28 | -28,98 | -28,57 |
| 10BD | -7,22 | -19,07 | -21,34 | -36,28 | 0 | 7,30 | 7,71 |
| 20BD | 0,08 | -11,77 | -14,04 | -28,98 | 7,30 | 0 | 0,41 |
| 30BD | 0,49 | -11,36 | -13,64 | -28,57 | 7,71 | 0,41 | 0 |

Baseando-se nesses resultados, constata-se que o melhor desempenho foi atribuído ao compósito unidirecional reforçado com 30% de PALF, com significância de 5%, tendo em vista os valores de resistência à flexão ($87,16 \pm 18,32$ MPa) e módulo de elasticidade ($6,12 \pm 1,53$ GPa), maiores que os demais, e superior aos D.M.S. encontrados.

Alguns outros resultados de pesquisas envolvendo as propriedades de flexão estão listadas na Tabela 4.32.

Tabela 4.31 – Teste de Tukey para os resultados do módulo de elasticidade à flexão (Autor)

| | Epóxi | 10UD | 20UD | 30UD | 10BD | 20BD | 30BD |
|-------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Epóxi | 0 | -0,09 | 0,92 | 2,39 | -1,23 | -0,64 | -0,75 |
| 10UD | -0,09 | 0 | 1,00 | 2,48 | -1,14 | -0,55 | -0,66 |
| 20UD | 0,92 | 1,00 | 0 | 1,48 | -2,14 | -1,56 | -1,67 |
| 30UD | 2,39 | 2,48 | 1,48 | 0 | -3,62 | -3,03 | -3,14 |
| 10BD | -1,23 | -1,14 | -2,14 | -3,62 | 0 | 0,58 | 0,47 |
| 20BD | -0,64 | -0,55 | -1,56 | -3,03 | 0,58 | 0 | -0,11 |
| 30BD | -0,75 | -0,66 | -1,67 | -3,14 | 0,47 | -0,11 | 0 |

Tabela 4.32 – Resultados de resistência à flexão encontrados na literatura (Autor)

| Compósito | Configuração e Volume de Fibra | Resistência à flexão (MPa) | Módulo de elasticidade (GPa) | Referência |
|----------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------|
| PALF/Epóxi | Continuamente (30%) | 103,25±13,31 | - | Glória et al. (2017b) |
| PALF/LDPE | Aleatoriamente (30%) | 62,74±0,99 | 2,19±0,05 | Rahman et al. (2019) |
| PALF/Poliéster | Continuamente (30%) | ≈85 | - | Mishra et al. (2001) |
| Malva/Epóxi | Continuamente (30%) | 191,27±22,68 | 10,9±0,58 | Costa et al. (2020a) |

LDPE - Polietileno de Baixa Densidade

4.12 Ensaio de Tração nos Compósitos

Para realização do ensaio de tração nos compósitos, foram testados 7 grupos de corpos de prova sem a incorporação de GO como descritos no item 4.11, e 19 grupos com GO seja funcionalizadas nas fibras de PALF (PGO), matriz epóxi (EGO) e ambos (PGO/ EGO). A denominação dada a esses grupos com GO são: 10UD-PST/EGO, 20UD-PST/EGO e 30UD-PST/EGO, para compósitos de matriz epóxi funcionalizado com GO reforçados com PALF sem tratamento unidirecionais (UD) nos percentuais de 10, 20 e 30%, respectivamente. 10BD-PST/EGO, 20BD-PST/EGO e 30BD-PST/EGO, para compósitos de matriz epóxi funcionalizado com GO reforçados com PALF sem tratamento bidirecionais (BD) nos percentuais de 10 20 e 30%, respectivamente. E, analogamente os grupos 10UD-PGO/EST, 20UD-PGO/EST, 30UD-PGO/EST, 10BD-PGO/EST, 20BD-PGO/EST, 30BD-PGO/EST, 10UD-PGO/EGO, 20UD-PGO/EGO, 30UD-PGO/EGO, 10BD-PGO/EGO, 20BD-PGO/EGO, 30BD-PGO/EGO foram nomeados. Além do grupo contendo resina epóxi com GO (EP-GO).

É apresentado na Figura 4.27 as curvas típicas de tensão (MPa) versus deformação (mm/mm) para para uma das amostras de cada grupo. Essas curvas foram plotadas a partir dos dados fornecidos pelo equipamento utilizado no ensaio de tração.

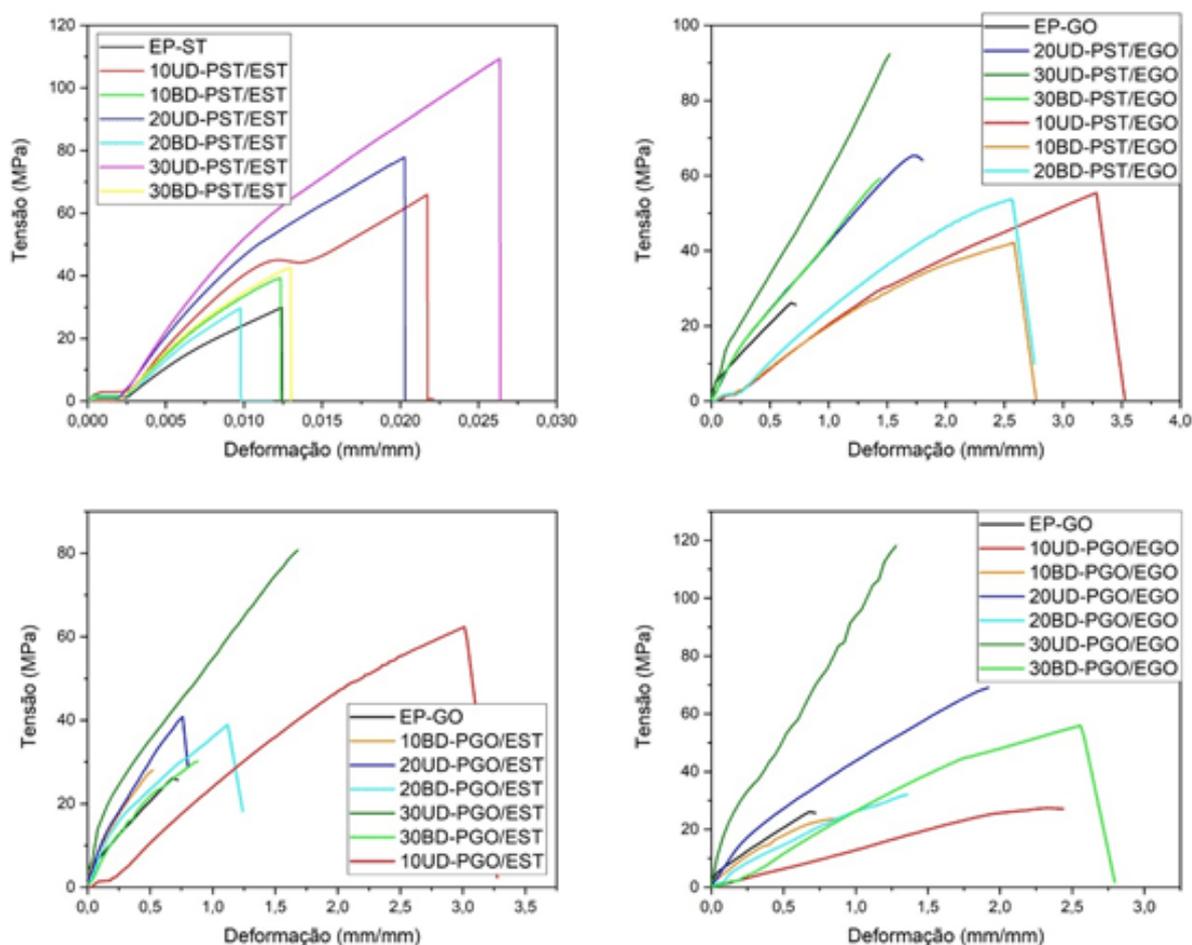


Figura 4.27 – Curvas típicas obtidas no ensaio de tração para os compósitos reforçados com PALF (Autor).

O comportamento das curvas para os compósitos PST/EST exibidas no gráfico segue padrão semelhante ao observado nos estudos de Glória et al. (2015b), Glória et al. (2017a), nos quais foram utilizadas as fibras de PALF como reforço em compósitos poliméricos. Inicialmente, é possível a visualização do ajuste dos corpos de prova às garras do equipamento até o princípio do regime elástico. Posteriormente, observa-se um aumento de resistência com a deformação plástica dos compósitos até atingir a sua resistência máxima. A partir disso, inicia-se o processo de ruptura das amostras, cuja qual é indicada pela queda brusca do estágio linear sem deformação plástica, apontando para um comportamento frágil dos materiais.

Na Figura 4.28 é exibido um corpo de prova referente a cada grupo de amostras rompidas após a realização do ensaio de tração. Sobre as fraturas apresentadas, o corpo de prova contendo epóxi indica o comportamento frágil pelo rompimento transversal exposto na matriz. Já o rompimento dos corpos de prova dos compósitos unidirecionais sem tratamento nas diferentes frações devido a maior participação das fibras apresenta desvios que indicam o leve arrancamento do reforço em função de sua baixa adesão com

a matriz polimérica. Esses significativos desvios requerem cargas superiores antes da fratura, apontando a atuação das fibras como barreira à propagação de trincas, apesar de possuir comportamento frágil. Da mesma forma, os compósitos bidirecionais nas diferentes frações também indicam comportamento frágil, porém como conteúdo de fibra na direção longitudinal se reduz a 50% não é possível visualizar grandes desvios (GLÓRIA et al., 2017a). Os compósitos funcionalizados com GO não exibiram grandes desvios, caracterizando também comportamento frágil.

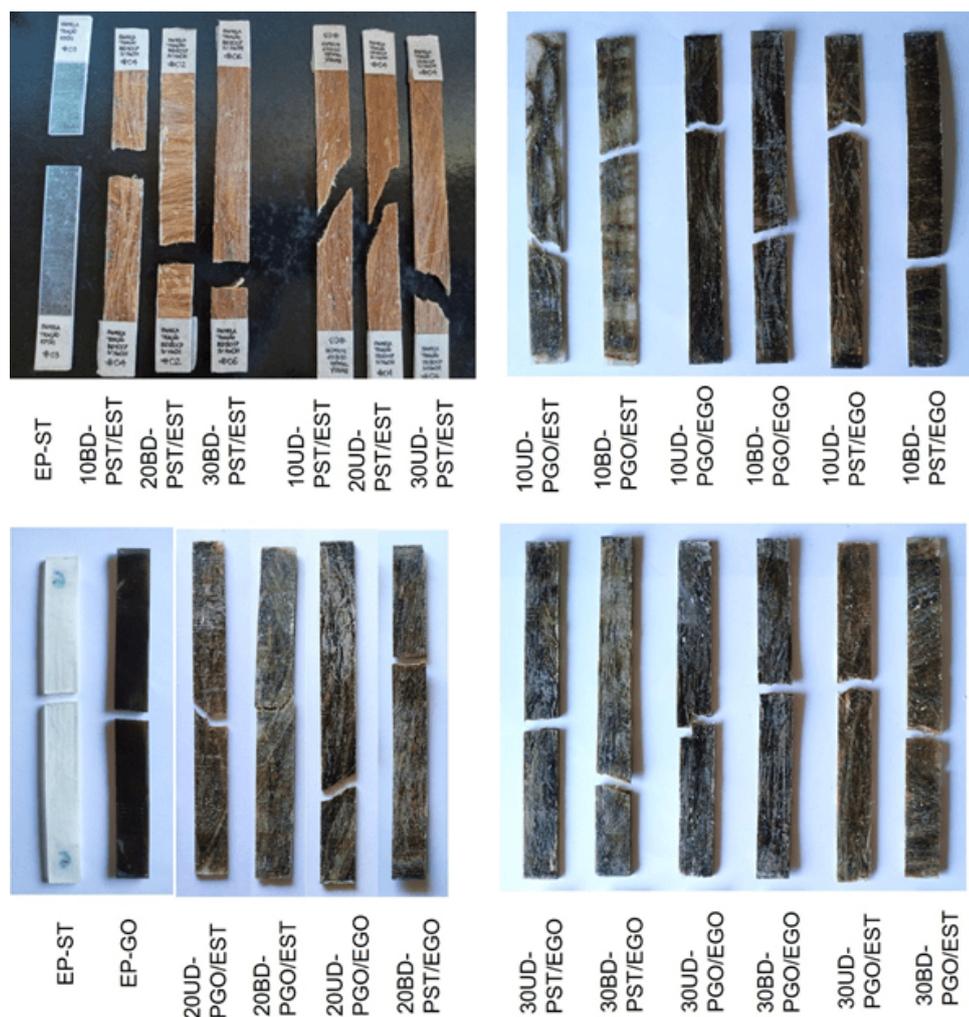


Figura 4.28 – Corpos de prova rompidos após ensaio de tração (Autor).

Na Tabela 4.33 e na Figura 4.29 (a,b,c) estão apresentados os valores médios calculados de resistência à tração, módulo de elasticidade, deformação total e seus respectivos desvios padrão.

De acordo com esses resultados, é possível verificar que a resistência à tração dos compósitos unidirecionais dos grupos aumenta com a incorporação das fibras em relação às amostras de epóxi. E o módulo de elasticidade dos compósitos unidirecionais e bidirecionais do grupo sem tratamento (PST/EST) aumentam com a adição das fibras em comparação com as amostras de epóxi. Destaca-se o aumento da resistência à tração

Tabela 4.33 – Resultados das propriedades de tração dos compósitos de matriz epóxi reforçada com fibras de PALF (Autor)

| Amostra | Resistência à tração (MPa) | Módulo de elasticidade (GPa) | Deformação total (%) |
|---------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------|
| Epóxi-ST | 22,71±5,21 | 3,55±0,18 | 1,66±0,67 |
| 10UD-PST/EST | 54,84±7,35 | 5,09±0,85 | 2,47±0,97 |
| 20UD-PST/EST | 63,21±9,28 | 5,78±0,56 | 1,76±0,46 |
| 30UD-PST/EST | 87,18±13,93 | 7,23±0,49 | 2,51±0,3 |
| 10UD-PST/EGO | 41,07±14,41 | 1,99±0,37 | 2,62±0,84 |
| 20UD-PST/EGO | 82,28±15,69 | 3,84±0,85 | 2,26±0,65 |
| 30UD-PST/EGO | 75,17±24,10 | 4,83±0,95 | 1,79±0,34 |
| 10UD-PGO/EST | 49,05±6,13 | 2,31±0,28 | 2,87±0,44 |
| 20UD-PGO/EST | 75,76±18,84 | 5,46±2,04 | 1,45±0,53 |
| 30UD-PGO/EST | 88,88±17,72 | 6,35±2,33 | 1,45±0,83 |
| 10UD-PGO/EGO | 31,54±7,54 | 2,44±0,71 | 1,87±0,66 |
| 20UD-PGO/EGO | 65,30±5,13 | 5,03±0,74 | 1,53±0,48 |
| 30UD-PGO/EGO | 78,96±23,34 | 6,18±1,10 | 1,51±0,50 |
| Epóxi-GO | 27,23±7,72 | 3,07±1,41 | 0,78 ±0,38 |
| 10BD-PST/EST | 30,10±10,52 | 4,46±0,73 | 1,59±0,57 |
| 20BD-PST/EST | 25,07±6,01 | 4,93±0,27 | 0,97±0,14 |
| 30BD-PST/EST | 34,22±5,47 | 4,79±0,40 | 1,35±0,33 |
| 10BD-PST/EGO | 26,73±9,53 | 1,74±0,40 | 2,06±0,34 |
| 20BD-PST/EGO | 41,62±8,16 | 4,48±1,57 | 1,34±0,65 |
| 30BD-PST/EGO | 48,62±12,31 | 4,37±1,37 | 1,28±0,49 |
| 10BD-PGO/EST | 22,51±3,43 | 4,74±1,42 | 0,42±0,22 |
| 20BD-PGO/EST | 32,31±9,94 | 4,08±0,97 | 0,94±0,48 |
| 30BD-PGO/EST | 43,22±9,52 | 6,79±1,02 | 0,43±0,31 |
| 10BD-PGO/EGO | 18,84±3,02 | 3,03±1,22 | 0,88±0,78 |
| 20BD-PGO/EGO | 34,07±5,99 | 2,46±0,21 | 1,26±0,35 |
| 30BD-PGO/EGO | 48,18±7,45 | 2,82±0,31 | 2,32±0,37 |

expressivo nos compósitos unidirecionais. Esse aumento pode ser justificado tendo em vista que os compósitos bidirecionais possuem 50% do volume de fibras na mesma direção ao esforço atuante no ensaio. Diminuindo assim a contribuição do reforço quando comparado com os compósitos unidirecionais que possuem 100% do volume, correspondentes às frações de 10, 20 e 30% de PALF na mesma direção ao esforço atuante.

Comparando os compósitos com apenas resina (EP-ST) em relação aos diferentes tratamentos, o grupo que apresentou maior resistência a tração foi o compósito unidirecional com 30% de PALF funcionalizada com GO, sem incorporação de GO na matriz epóxi (**30UD-PGO/EST**), registrando um aumento de 291,37%. Quanto ao módulo de elasticidade, o grupo que apresentou maior aumento de 91,27%, foi o compósito bidirecional com 30% de PALF funcionalizada com GO, sem incorporação de GO na matriz epóxi (**30BD-PGO/EST**). Já em relação a deformação total, o grupo contendo 10% de

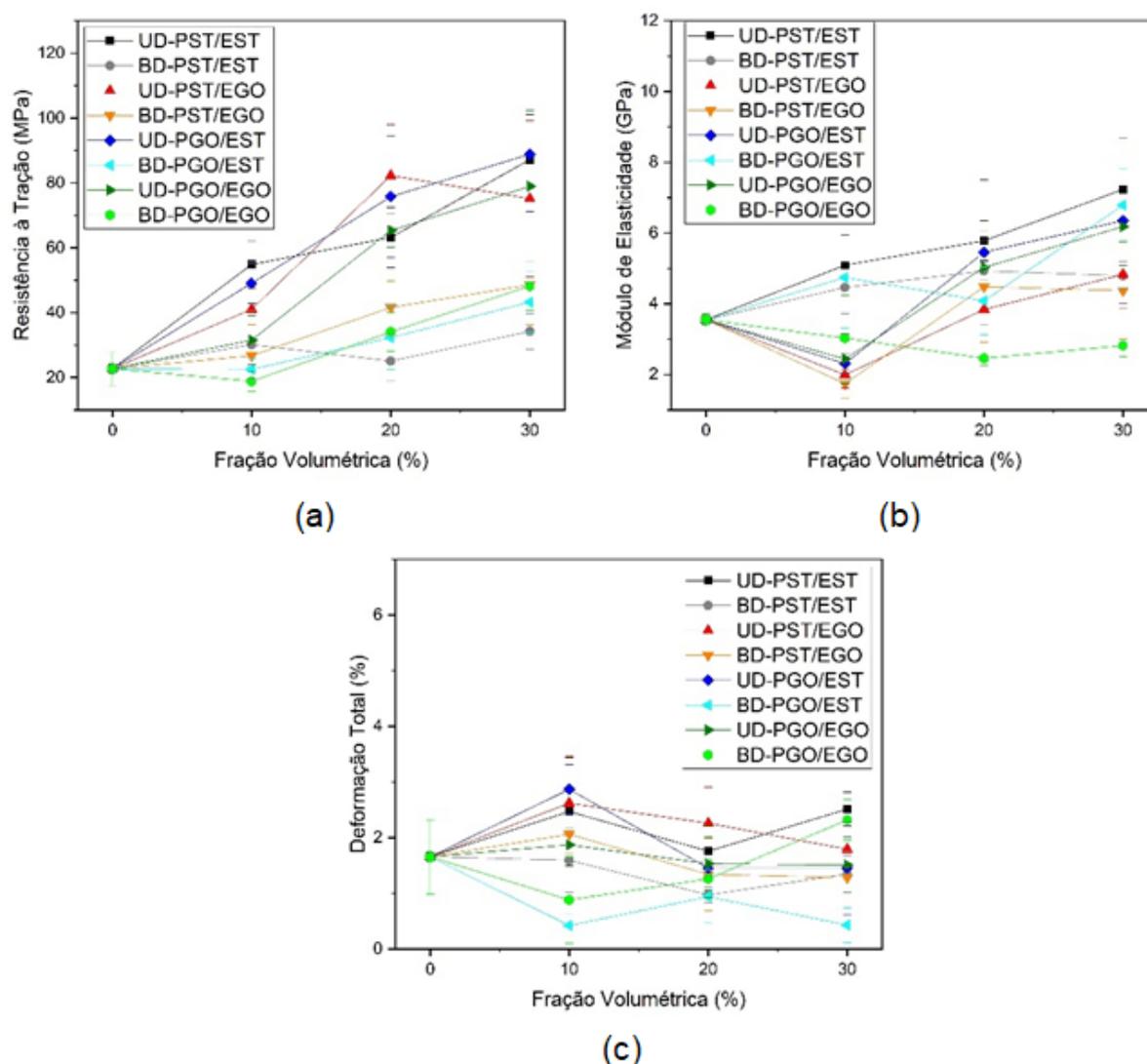


Figura 4.29 – Resultados das propriedades mecânicas obtidas no ensaio, sendo eles a (a) resistência a tração, (b) módulo de elasticidade, e (c) deformação total (Autor).

PALF unidirecionais funcionalizada com GO, sem incorporação de GO na matriz epóxi (**10UD-PGO/EST**) se destacaram.

De maneira contrária, o grupo que apresentou menor resistência a tração foi o compósito bidirecional com 10% de PALF funcionalizada com GO, com incorporação de GO na matriz epóxi (10BD-PGO/EGO), registrando uma diminuição de 20,54%. Quanto ao módulo de elasticidade, o grupo que apresentou maior redução (104,02%), foi o compósito bidirecional com 10% de PALF sem tratamento, com incorporação de GO na matriz epóxi (10BD-PST/EGO). Já em relação a deformação total, foi o grupo com 10% de PALF bidirecionais funcionalizadas com GO, sem incorporação de GO na matriz epóxi (10BD-PGO/EST).

Observando a Figura 4.29 (a) e comparando os grupos unidirecionais de uma forma

geral, quanto a resistência à tração, pois eles exibiram as maiores médias dos resultados com o aumento da fração volumétrica de fibras. O grupo PGO/EST destaca-se pelo crescente aumento superando os valores do grupo PST/EST, exceto na fração volumétrica de 10%. Já o grupo PST/EGO, decresce referente ao volume de 30% de fibras, de modo que o grupo PGO/EGO atinge uma média maior que esse grupo (PST/EGO). Sem pormenorizar, a melhora das propriedades mecânicas pode estar ligada à melhor adesão entre as fibras e a matriz, devido ao revestimento com óxido de grafeno, que possui natureza anfifílica (COSTA et al., 2020b).

No estudo de Costa et al. (2020b), em que foi avaliado as propriedades de tração em compósitos epóxi reforçado com 30% de fibra de curauá, funcionalizados e não funcionalizados com GO, foi relatado que a adição simultânea de GO à fibra e matriz epóxi, não melhorou as propriedades mecânicas (resistência à tração e módulo de elasticidade) quando comparadas com o compósito epóxi-curauá sem tratamento. O mesmo ocorreu no presente estudo, este comportamento foi justificado pela alta quantidade de GO, que não necessariamente atua como uma boa fase de reforço.

Comparando com resultados encontrados em outros estudos indicados na Tabela 4.34. A resistência à tração calculada na presente pesquisa para o compósito contendo 30UD-PGO/EST foi inferior aos valores encontrados nos estudos de Glória et al. (2015b), Glória et al. (2017a), Costa et al. (2020b).

No intuito de verificar se houve diferença significativa entre os resultados das propriedades de resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação total encontradas, o método estatístico de análise de variância (ANOVA) foi feito. A Tabela 4.35 mostra a análise para as propriedades de resistência à tração.

Como $F_{calculado} > F_{critico}$, pode-se afirmar com 95% de confiabilidade que os resultados para os grupos estudados são diferentes. Dessa forma, foi realizado o teste de Tukey para averiguar as diferenças entre as médias obtidas em cada parâmetro. Das 325 combinações, 153 são significantes, sendo os grupos 30UD-PGO/EST e 10BD-PGO/EGO com maior D.M.S. (70,043), e os grupos 10BD-PGO/EGO e 30UD-PST/EST com D.M.S. de 68,34 MPa. O tratamento que mais influenciou nos compósitos pesquisados foi a configuração unidirecional, em segundo lugar destaca-se o teor de 30% de fibras, e em terceiro lugar em relação à adição de GO nas fibras (PGO/EST).

A Tabela 4.36 mostra a análise para as propriedades do módulo de elasticidade.

Como $F_{calculado} > F_{critico}$, foi realizado o teste de Tukey para investigar as diferenças entre as médias obtidas em cada parâmetro. Das 325 combinações, 121 são significantes, sendo os grupos 10BD-FST/MGO e 30UD-PST/EST com maior D.M.S. (5,26), e os grupos 30BD-FGO/MST 10BD-FST/MGO com D.M.S. de 5,05 GPa. Assim como na resistência a tração, o tratamento que mais influenciou nos compósitos pesquisados foi a configuração

Tabela 4.34 – Resultados das propriedades obtidas pelo ensaio de tração de diferentes compósitos presentes na literatura (Autor)

| Compósitos | Resistência à tração (MPa) | Módulo de elasticidade (GPa) | Deformação total (%) | Referência |
|---------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 30%PALF/ Epóxi | 119,84±10,59 | 1,83±0,31 | 6,95 | Glória et al. (2015b) |
| 30%PALF/ Epóxi | 86,4±16,9 | 7,97±1,40 | 1,3±0,4 | Luz et al. (2018) |
| 30%PALF/ Poliéster | 103,25±13,31 | 1,99±0,28 | 5,14±0,73 | Glória et al. (2017a) |
| 30%PALF/ LDPE | 19,26±0,18 | 0,573±0,004 | - | Rahman et al. (2019) |
| 10,8%PALF/ Polipropileno | 37,28 | ≈0,69 | - | Arib et al. (2006) |
| 30%Coco/ Epóxi | 28,7±11,0 | 3,18±0,30 | 1,1±0,7 | Luz et al. (2018) |
| 30%Curauá/ Epóxi | 54,79 | - | - | Maciel et al. (2018) |
| 30% Fibra de Vidro/ Epóxi | 71,91 | - | - | Maciel et al. (2018) |
| 100% Epóxi | 28,99±6,58 | 0,83±0,23 | 3,66 | Glória et al. (2015b) |
| 30%Curauá/ Epóxi | 134,67±23,01 | 3,08±0,55 | 7,87±1,17 | Costa et al. (2020b) |
| 30%Curauá-GO/ Epóxi | 142,00±22,44 | 3,90±0,40 | 6,64±0,43 | Costa et al. (2020b) |
| 30%Curauá/ Epóxi-GO | 190,20±31,75 | 4,95±0,47 | 6,94±0,90 | Costa et al. (2020b) |
| 30%Curauá-GO/ Epóxi-GO | 116,17 | 3,89 | 4,72 | Costa et al. (2020b) |

Tabela 4.35 – Análise ANOVA dos resultados de resistência à tração entre os grupos (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|-----|-----------|---------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 25 | 86169,33 | 3446,77 | 25,69 | 1,58 |
| Resíduo | 156 | 20928,21 | 134,16 | - | - |
| Total | 181 | 107097,54 | - | - | - |

unidirecional, em segundo lugar destaca-se o teor de 30% de fibras, e em terceiro lugar em relação à adição de GO nas fibras (PGO/EST).

A Tabela 4.37 mostra a análise para as propriedades de deformação total.

Como $F_{calculado} > F_{critico}$, foi realizado o teste de Tukey para investigar as diferenças entre as médias obtidas em cada parâmetro. Das 325 combinações, 87 são significantes,

Tabela 4.36 – Análise ANOVA dos resultados do módulo de elasticidade entre os grupos (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|-----|--------|-------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 25 | 413,00 | 16,52 | 15,59 | 1,58 |
| Resíduo | 156 | 165,26 | 1,06 | - | - |
| Total | 181 | 578,26 | - | - | - |

Tabela 4.37 – Análise ANOVA dos resultados de deformação total entre os grupos (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|-----|--------|------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 25 | 75,10 | 3,00 | 10,73 | 1,58 |
| Resíduo | 156 | 43,67 | 0,28 | - | - |
| Total | 181 | 118,76 | - | - | - |

sendo os grupos 10BD-PGO/EST e 10UD-PGO/EST, 30BD-PGO/EST e 10UD-PGO/EST, com maior D.M.S. (2,45), e os grupos 10BD-PGO/EST e 10UD-PST/EGO com D.M.S. de 2,20%. Nesse caso, o tratamento que mais influenciou nos compósitos pesquisados foi a configuração unidirecional, em segundo lugar destaca-se o teor de 10% de fibras, e em terceiro lugar em relação à adição de GO nas fibras (PGO/EST).

4.13 Ensaio Balístico

Os grupos mencionados na Tabela 3.3 foram ensaiados para o teste balístico. Conforme apresentado na Figura 4.30, é possível verificar que todas as amostras foram perfuradas. Desse modo, na Figura 4.31 para facilitar a identificação das superfícies fraturadas e a ordem dos disparos foram feitas marcações guias sobrepostas à imagem.

Os valores medidos que permitiram o cálculo da energia absorvida (E_{abs}) e da velocidade limite (V_L) estão discriminados na Tabela 4.38, em que constam a massa do projétil (m), a massa do compósito (m_c), a velocidade média de impacto (V_0) e a velocidade residual média (V_R) de cada grupo.

A Tabela 4.39 apresenta os valores referentes às médias da energia de absorção (Equação 3.10) e velocidade limite (Equação 2.4). E a Figura 4.32 apresenta o gráfico com esses valores alcançados no presente trabalho para melhor visualização.

É importante ressaltar que o ensaio de velocidade residual foi realizado na região subsônica, com velocidades abaixo de 300 m/s, utilizando um rifle de pressão, e projétil de calibre 45 (SILVA; FUMIÃ, 2019). A onda de choque é surgida na região supersônica e este efeito não é percebido na região subsônica (ANDERSON, 1990). Considerando esta região, é possível aplicar a teoria clássica de campos no intuito de converter as energias absorvidas baseando-se na massa do projétil. Essa teoria física retrata a interação de

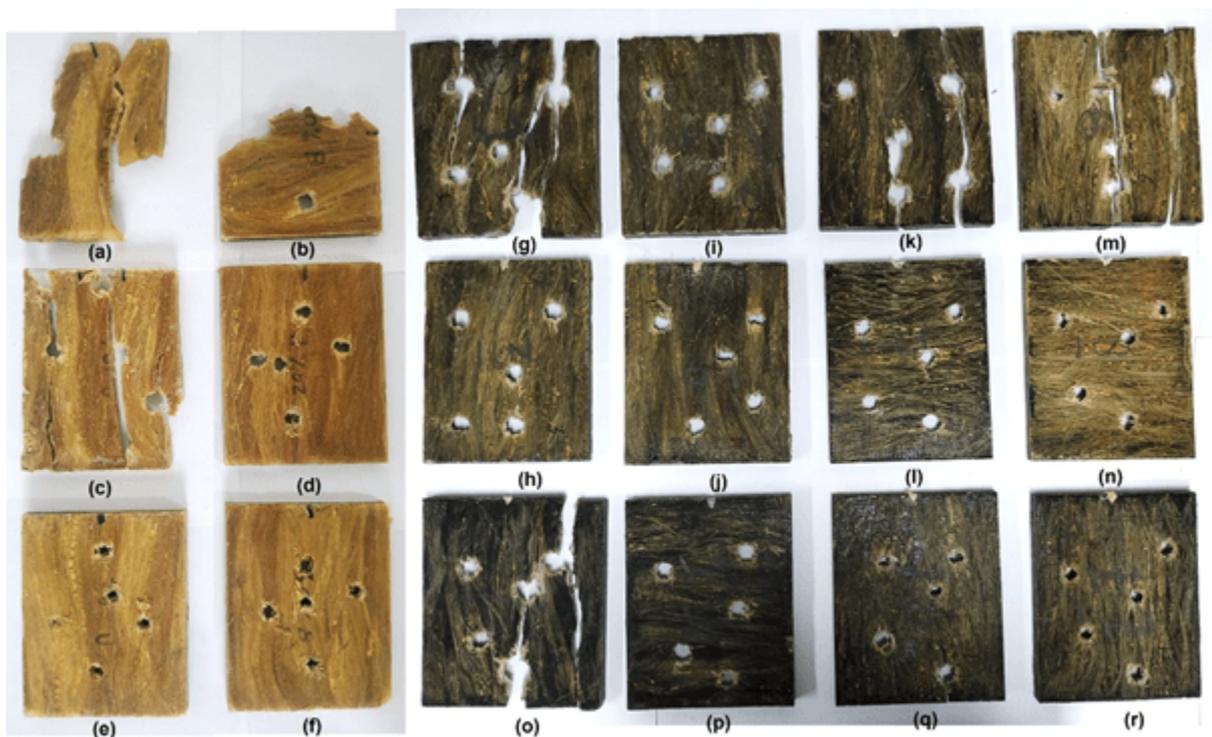


Figura 4.30 – Aspecto das placas compósitas para cada grupo: (a) 10UD, (b) 10BD, (c) 20UD, (d) 20BD, (e) 30UD, (f) 30BD referente PST/EST, (g) 20UD, (h) 20BD, (i) 30UD, (j) 30BD referente PGO/EST, (k) 20UD, (l) 20BD, (m) 30UD, (n) 30BD referente PST/EGO, (o) 20UD, (p) 20BD, (q) 30UD, (r) 30BD referente PGO/EGO após ensaio balístico sem identificação da ordem dos disparos (Autor).

sistemas constituídos de partículas e campos, tendo como entidades básicas um conjunto de funções de espaço e tempo, tomadas pelas equações de campo (BARUT, 1980; HELRICH, 2012). Vinculando o conceito com o experimento, o campo é a diferença de velocidade em módulo e a partícula é o projétil. Além disso, é requisito a invariância nas ações e equações de movimento para uma solução geral contendo uma função escalar arbitrária de coordenadas espaço-tempo (HELRICH, 2012; SUSSKIND; FRIEDMAN, 2017; RUBAKOV; WILSONN, 2002).

Nesse contexto, a energia absorvida por um corpo segue um regime quadrático possuindo uma pequena variação. Na representação parabólica entre a velocidade (eixo x) e a energia (eixo y), com uma boa tolerância, e considerando o mesmo projétil, é possível obter o mesmo valor de energia entre duas velocidades em qualquer região da parábola. Dessa forma, com o objetivo de comparar os dados de energia absorvida presentes na literatura referente a diferentes projéteis, torna-se possível converter as energias absorvidas pelas respectivas massas dividindo-as. A partir do pressuposto, foi estimada a energia absorvida do presente trabalho considerando os dados presentes na norma NIJ 01.01.04 (2000) sobre os calibres e suas respectivas massas, mostrados na Tabela 4.40. E na Tabela

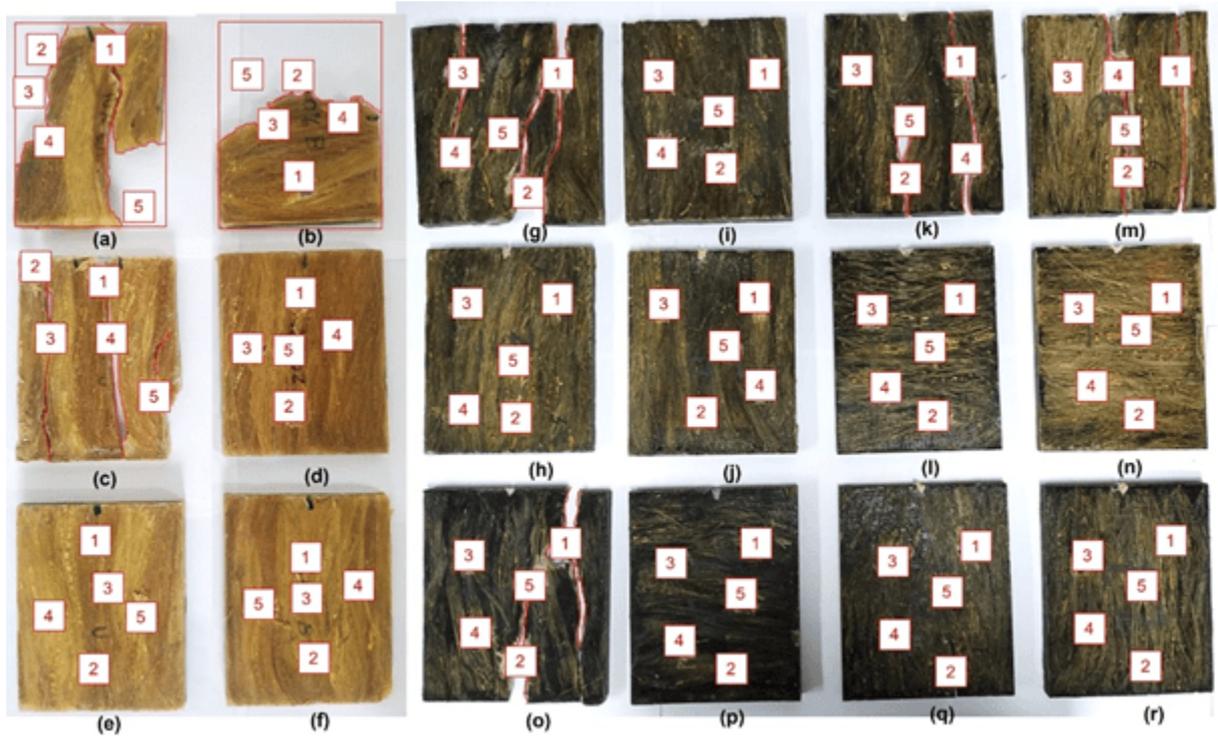


Figura 4.31 – Aspecto das placas compósitas para cada grupo: (a) 10UD, (b) 10BD, (c) 20UD, (d) 20BD, (e) 30UD, (f) 30BD referente PST/EST, (g) 20UD, (h) 20BD, (i) 30UD, (j) 30BD referente PGO/EST, (k) 20UD, (l) 20BD, (m) 30UD, (n) 30BD referente PST/EGO, (o) 20UD, (p) 20BD, (q) 30UD, (r) 30BD referente PGO/EGO após ensaio balístico com identificação da ordem dos disparos (Autor).

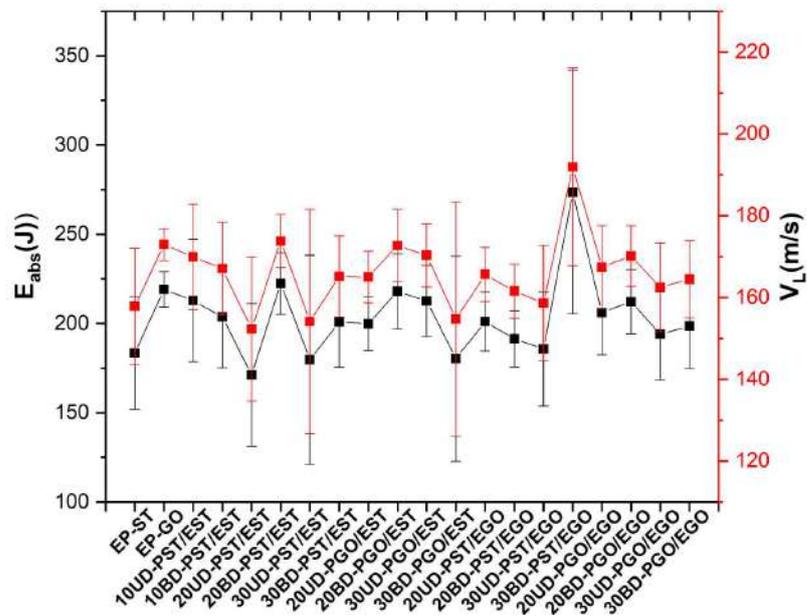


Figura 4.32 – Velocidade Limite e energia absorvida pelos corpos de prova (Autor).

Tabela 4.38 – Dados obtidos no ensaio de energia de absorção (Autor)

| Amostras | m_c (g) | m (g) | V_0 (m/s) | V_R (m/s) |
|--------------|-------------|------------|--------------|--------------|
| EP-ST | 49,30±3,20 | 14,63±0,06 | 236,12±2,91 | 160,54±12,46 |
| EP-GO | 52,47±1,82 | 14,65±0,08 | 234,42±1,24 | 148,88±17,81 |
| 10UD-PST/EST | 232,51±0,21 | 14,64±0,30 | 238,48±41,19 | 181,59±27,37 |
| 10BD-PST/EST | 229,71±0,11 | 14,53±0,20 | 244,15±24,42 | 179,04±26,08 |
| 20UD-PST/EST | 236,89±0,15 | 14,60±0,14 | 239,15±38,60 | 178,25±49,54 |
| 20BD-PST/EST | 235,32±0,12 | 14,71±0,14 | 267,74±0,79 | 200,56±4,59 |
| 30UD-PST/EST | 223,26±0,16 | 14,75±0,04 | 260,54±19,39 | 205,07±26,91 |
| 30BD-PST/EST | 220,24±0,12 | 14,67±0,15 | 251,03±35,43 | 183,98±44,93 |
| 20UD-PGO/EST | 237,86±0,10 | 14,67±0,05 | 236,42±0,44 | 156,04±5,17 |
| 20BD-PGO/EST | 242,21±0,15 | 14,60±0,19 | 237,20±2,43 | 148,67±6,44 |
| 30UD-PGO/EST | 244,77±0,12 | 14,64±0,06 | 237,50±0,82 | 150,01±8,77 |
| 30BD-PGO/EST | 245,30±0,18 | 14,66±0,05 | 235,96±2,73 | 160,60±25,26 |
| 20UD-PST/EGO | 233,61±0,14 | 14,64±0,06 | 235,96±2,51 | 152,85±8,73 |
| 20BD-PST/EGO | 231,59±0,22 | 14,65±0,09 | 236,42±1,68 | 159,67±5,93 |
| 30UD-PST/EGO | 238,79±0,17 | 14,66±0,06 | 237,04±2,18 | 160,98±14,02 |
| 30BD-PST/EGO | 238,02±0,13 | 14,67±0,11 | 237,50±2,02 | 117,14±43,47 |
| 20UD-PGO/EGO | 238,12±0,34 | 14,67±0,12 | 237,36±2,53 | 151,39±9,08 |
| 20BD-PGO/EGO | 237,74±0,37 | 14,64±0,10 | 236,44±2,22 | 148,70±4,35 |
| 30UD-PGO/EGO | 242,63±0,25 | 14,66±0,04 | 236,10±1,54 | 156,05±12,17 |
| 30BD-PGO/EGO | 241,95±0,23 | 14,64±0,08 | 236,44±2,55 | 154,76±7,92 |

4.41 seguem os dados encontrados na literatura.

Comparativamente considerando os valores alcançados de energia absorvida para os diferentes grupos de compósitos no presente estudo, o grupo 30BD-PST/EGO que atingiu maior valor de E_{abs} foi maior apenas que o compósito epóxi - Fibra de PALF (30% v/v) e o compósito poliéster - Fibra de Curauá (20% v/v) correspondente ao nível III, e o tecido de Aramida correspondente ao nível II obtidos nos estudos referidos na Tabela 4.41. Considerando o percentual de energia absorvida, os resultados encontrados são satisfatórios, visto que percentuais maiores significam maior dissipação de energia cinética por meio dos mecanismos dúcteis como delaminação entre camadas, deformação elástica do compósito, cisalhamento das camadas, tensão à ruptura das fibras, e mecanismos de fratura frágil da matriz epóxi (MORYE et al., 2000; NASCIMENTO et al., 2017).

Porém, quanto à classificação para os sistemas de proteção nível I, II, III não é possível comparar com os dados da literatura, pois nenhum dos estudos pesquisados foi testado para o nível IIIA, cujo nível apresenta proteção significativa contra armas de fogo. Além disso, vale ressaltar que um componente individual do SBM em relação à capacidade de absorção de energia não retrata o desempenho conjunto em função do efeito sinérgico, porém, indica viabilidade para emprego balístico (LUZ et al., 2018; ANDREW et al., 2019).

Tabela 4.39 – Valores adquiridos a partir do ensaio de energia de absorção (Autor)

| Amostras | E_{abs} (J) | V_L (m/s) |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| EP-ST | 183,36±31,39 | 157,84±14,19 |
| EP-GO | 219,20±9,98 | 172,96±3,92 |
| 10UD-PST/EST | 212,86±34,22 | 169,91±12,93 |
| 10BD-PST/EST | 203,71±28,44 | 167,08±11,36 |
| 20UD-PST/EST | 171,20±39,96 | 152,31±17,61 |
| 20BD-PST/EST | 222,45±17,26 | 173,83±6,50 |
| 30UD-PST/EST | 179,75±58,57 | 154,15±27,46 |
| 30BD-PST/EST | 200,83±25,26 | 165,19±9,90 |
| 20UD-PGO/EST | 199,92±15,20 | 165,03±6,28 |
| 20BD-PGO/EST | 218,04±20,92 | 172,70±8,87 |
| 30UD-PGO/EST | 212,66±19,93 | 170,31±7,75 |
| 30BD-PGO/EST | 180,29±57,50 | 154,73±28,66 |
| 20UD-PST/EGO | 201,16±16,57 | 165,65±6,61 |
| 20BD-PST/EGO | 191,48±15,76 | 161,56±6,62 |
| 30UD-PST/EGO | 185,74±31,96 | 158,69±14,08 |
| 30BD-PST/EGO | 273,52±67,99 | 191,95±24,22 |
| 20UD-PGO/EGO | 206,15±23,70 | 167,45±10,08 |
| 20BD-PGO/EGO | 212,23±17,89 | 170,16±7,40 |
| 30UD-PGO/EGO | 194,17±25,54 | 162,49±10,83 |
| 30BD-PGO/EGO | 198,63±23,80 | 164,47±9,46 |

A fim de verificar a confiabilidade dos resultados foi realizada a análise ANOVA dos dados, onde na Tabela 4.42 estão descritos os parâmetros estatísticos que exercem influência.

Foi necessário determinar o teste de Turkey tendo em vista que o $F_{critico}$ (1,72) é menor que o $F_{calculado}$ (2,22), dessa forma se rejeita a hipótese nula de que os valores médios são iguais. Das 190 combinações, 7 são significantes, sendo eles apresentados na Tabela 4.43 referente aos resultados da análise, com os valores médios maiores que o encontrado para o teste.

Dessa forma, o tratamento que influenciou na absorção de energia dos compósitos pesquisados foi em relação à adição de GO na matriz epóxi (PST/EGO). É importante salientar que os compósitos com maiores percentuais de reforço mantiveram sua integridade física, diferentemente das placas compósitas do grupo PST/EST com 10% de PALF (UD e BD) e a placa 20UD que fragmentaram após os disparos. Essa fragmentação pode estar associada à relativa fragilidade da matriz epóxi (GARCIA FILHO et al., 2020a). As placas 20UD dos grupos PGO/EST, PST/EGO e PGO/EGO, também se fragmentaram corroborando com a atuação das camadas bidirecionais na integridade física dos compósitos, seguido do volume de fibras. A fragmentação da placa 30UD-PST/EGO não possuiu comportamento previsível tendo em vista a maior fração volumétrica e o revestimento com

Tabela 4.40 – Energia absorvida em relação às massas dos projéteis correspondentes (Autor)

| Nível (Calibre) | I (.22) | II (9) | IIIA (44) | IIIA (45) | III (7.62) | |
|-----------------|---------------|--------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Massa (g) | 2,6 | 8 | 15,6 | ≈14,7 | 9,6 | |
| Amostras | E_{abs} (J) | | | | | E_{abs} (%) |
| EP-ST | 32,59 | 100,27 | 195,52 | 183,36 | 120,32 | 44,96 |
| EP-GO | 38,90 | 119,70 | 233,41 | 219,20 | 143,64 | 54,46 |
| 10UD-PST/EST | 37,80 | 116,32 | 226,82 | 212,86 | 139,58 | 51,13 |
| 10BD-PST/EST | 36,45 | 112,16 | 218,71 | 203,71 | 134,59 | 47,04 |
| 20UD-PST/EST | 30,49 | 93,81 | 182,93 | 171,20 | 112,57 | 41,01 |
| 20BD-PST/EST | 39,32 | 120,98 | 235,91 | 222,45 | 145,17 | 42,19 |
| 30UD-PST/EST | 31,68 | 97,49 | 190,11 | 179,75 | 116,99 | 35,91 |
| 30BD-PST/EST | 35,59 | 109,52 | 213,56 | 200,83 | 131,42 | 43,45 |
| 20UD-PGO/EST | 35,43 | 109,02 | 212,59 | 199,92 | 130,83 | 48,76 |
| 20BD-PGO/EST | 38,83 | 119,47 | 232,97 | 218,04 | 143,37 | 53,09 |
| 30UD-PGO/EST | 37,77 | 116,21 | 226,60 | 212,66 | 139,45 | 51,50 |
| 30BD-PGO/EST | 31,98 | 98,38 | 191,85 | 180,29 | 118,06 | 44,18 |
| 20UD-PST/EGO | 35,73 | 109,92 | 214,35 | 201,16 | 131,91 | 49,36 |
| 20BD-PST/EGO | 33,98 | 104,56 | 203,90 | 191,48 | 125,47 | 46,77 |
| 30UD-PST/EGO | 32,94 | 101,36 | 197,65 | 185,74 | 121,63 | 45,10 |
| 30BD-PST/EGO | 48,48 | 149,16 | 290,86 | 273,52 | 178,99 | 66,11 |
| 20UD-PGO/EGO | 36,54 | 112,42 | 219,22 | 206,15 | 134,90 | 49,88 |
| 20BD-PGO/EGO | 37,69 | 115,97 | 226,15 | 212,23 | 139,17 | 51,86 |
| 30UD-PGO/EGO | 34,44 | 105,96 | 206,62 | 194,17 | 127,15 | 47,52 |
| 30BD-PGO/EGO | 35,28 | 108,54 | 211,65 | 198,63 | 130,25 | 48,54 |

GO. É relatado em outros estudos que o aumento da adesão interfacial entre as fibras e a matriz epóxi é associado ao GO, sendo capaz de manter a integridade física das placas, condição essa necessária para os coletes de proteção individual (COSTA et al., 2020b; LUZ et al., 2020).

Destacando sobre a direção bidirecional das fibras nas placas compósitas poliméricas, objetivando o desempenho balístico. Uma das análises feitas no estudo de Sundaram et al. (2017) foi sobre a orientação da fibra para verificação de um desempenho mais eficaz, e a configuração bidirecional forneceu melhores resultados, em função da flexibilidade de dobra ao longo da direção de penetração da bala, motivo de uma maior absorção de energia cinética do projétil em comparação com outras configurações. Energia essa também observada na pesquisa de Kumrungsie, Maneeratana e Chollacoop (2007), o estudo trata de uma simulação computacional de impacto balístico em compósitos poliméricos com direção de fibra bidirecional, e mostrou que a placa bidirecional absorve mais energia, resultando em uma menor velocidade residual do projétil penetrado. No entanto, apesar da energia absorvida por uma área ser relativamente grande, Dimeski, Bogoeva-Gaceva e

Tabela 4.41 – Energia absorvida dos compósitos encontrados na literatura (Autor)

| Amostras | Calibre | E_{abs} (J) | $\%E_{abs}$ | Referências |
|--|---------|---------------|-------------|-----------------------------|
| Compósito epóxi- Fibra de PALF (30% v/v) | 7.62 | 169,22±27,50 | 4,94 | Luz et al. (2018) |
| Compósito epóxi- Fibra de Coco (30% v/v) | 7.62 | 190,07±12,08 | 5,36 | Luz et al. (2018) |
| Compósito epóxi- Fibra de Piaçava (20% v/v) | 7.62 | 272±19 | 8,07 | Garcia Filho et al. (2020a) |
| Compósito epóxi- Fibra de Piaçava (30% v/v) | 7.62 | 196±18 | 5,81 | Garcia Filho et al. (2020a) |
| Compósito epóxi- Fibra de Piaçava (10% v/v) | 7.62 | 200±15 | 5,93 | Garcia Filho et al. (2020a) |
| Compósito poliéster- Fibra de Curauá (10% v/v) | 7.62 | 203±69 | 6,02 | Braga et al. (2017) |
| Compósito poliéster- Fibra de Curauá (20% v/v) | 7.62 | 163±24 | 4,84 | Braga et al. (2017) |
| Compósito poliéster- Fibra de Curauá (30% v/v) | 7.62 | 197±25 | 5,84 | Braga et al. (2017) |
| Tecido de Aramida | 7.62 | 220±17 | 6,53 | Braga et al. (2017) |
| Compósito epóxi- Fibra de Guarumã (30% v/v) | .22 | 105,5±10,6 | 78,04 | Reis et al. (2021) |
| Compósito epóxi- Fibra de Junco (10% v/v) | .22 | 80,5±1,5 | 57,21 | Neuba et al. (2020) |
| Compósito epóxi- Fibra de Junco (10% v/v) | .22 | 76,3±2,5 | 54,23 | Neuba et al. (2020) |
| Compósito epóxi- Fibra de Junco (10% v/v) | .22 | 74,0±2,5 | 52,59 | Neuba et al. (2020) |
| Compósito epóxi 0,5% GO- Tecido Rami (30% v/v) | .22 | 130,34±9,51 | 92,63 | Pereira et al. (2020) |
| Tecido de Aramida c/ GO (2mg/mL) | 9 | 159,6 | 29,62 | Silva et al. (2020) |
| Tecido de Aramida | 9 | 106,4 | 19,75 | Silva et al. (2020) |

Srebrenkoska (2011) chamou atenção para desvantagem nos pontos de cruzamento para esse tipo de configuração. Em que na orientação unidirecional das fibras devido à falta de pontos de cruzamento, ou seja, devido à extensão inferior da onda de impacto reflexiva, isto é, a onda de impacto balístico é transmitida para uma área de compósito maior, podendo assim apresentar um desempenho superior.

Sobre a incorporação de GO nas placas compósitas poliméricas, objetivando o desempenho balístico. No presente estudo, a funcionalização de GO na resina resultou em um aumento de 19,54% na energia absorvida. E comparando o grupo sem tratamento (30BD-PST/EST) com os grupos na mesma configuração e volume de fibra, variando apenas a adição de GO, em relação aos grupos 30BD-PGO/EST e 30BD-PGO/EGO

Tabela 4.42 – Análise ANOVA dos dos resultados balísticos (Autor)

| Causas de Variação | GL | SQ | QM | $F_{calculado}$ | $F_{critico}$ |
|--------------------|----|-----------|---------|-----------------|---------------|
| Tratamento | 19 | 45603,82 | 2400,20 | 2,22 | 1,72 |
| Resíduo | 80 | 86671,04 | 1083,39 | - | - |
| Total | 99 | 132274,86 | - | - | - |

Tabela 4.43 – Teste de Tukey dos maiores valores médios do resultado balístico (Autor)

| Amostra | 30BD-PST/EGO |
|--------------|--------------|
| 20UD-PST/EST | 102,31 |
| 30UD-PST/EST | 93,76 |
| 30BD-PGO/EST | 93,22 |
| EP-ST | 90,154 |
| 30UD-PST/EGO | 87,77 |
| 20BD-PST/EGO | 82,04 |
| 30UD-PGO/EGO | -79,35 |

houve uma diminuição de 11,39% e 1,11%, respectivamente. Já em relação ao grupo **30BD-PST/EGO** houve um aumento de 36,19%.

No estudo de Pereira et al. (2020) foi avaliado o desempenho balístico do compósito com 0,5% de GO na matriz epóxi reforçada com 30% de volume de tecido rami, em que nos testes balísticos exibiram um aumento na energia de absorção, mostrando-se mais resistente com a presença de GO na matriz epóxi. No estudo de Silva et al. (2020), o teste balístico foi realizado no tecido de aramida, o revestimento com GO mostrou uma melhora significativa na energia absorvida de até 50% quando comparado ao tecido de aramida não revestido, possivelmente devido ao maior atrito entre as fibras. Portanto, os compósitos incorporados com grafeno promovem o aumento da energia absorvida em função das interações interfaciais.

4.14 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Melhores propriedades mecânicas resultam de uma forte ligação interfacial entre as fibras e a resina, dessa forma, a superfície da fibra desempenha um papel muito importante nessa ligação. Tendo isso em vista, a análise MEV foi utilizada para estudar a morfologia da superfície da PALF (ASIM et al., 2016).

A Figura 4.33 (a,b) apresenta micrografias de um conjunto de fibras não tratadas, em que pode ser visualizado possíveis sujidades e impurezas na superfície da PALF. Na Figura 4.34 (a,b) em que a micrografia se trata apenas um filamento de fibra sob ampliações maiores (vide legenda), pode ser melhor observado a superfície irregular da fibra e depósitos dos resíduos mencionados.

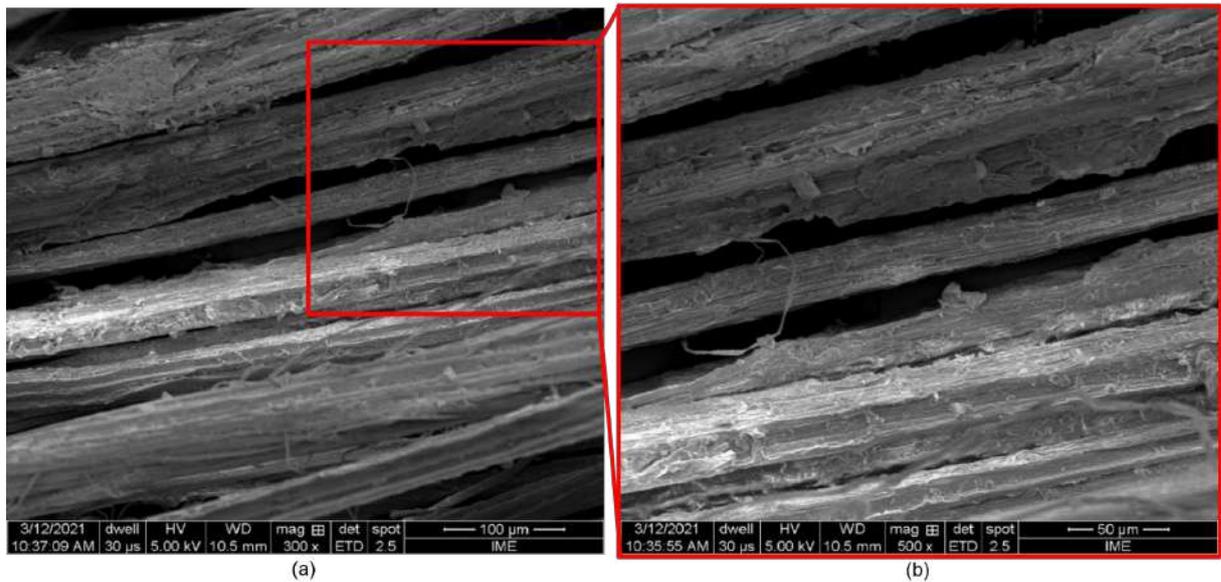


Figura 4.33 – Imagens de MEV das fibras de PALF sem tratamento sob ampliação de (a) 300x e (b) 500x (Autor).

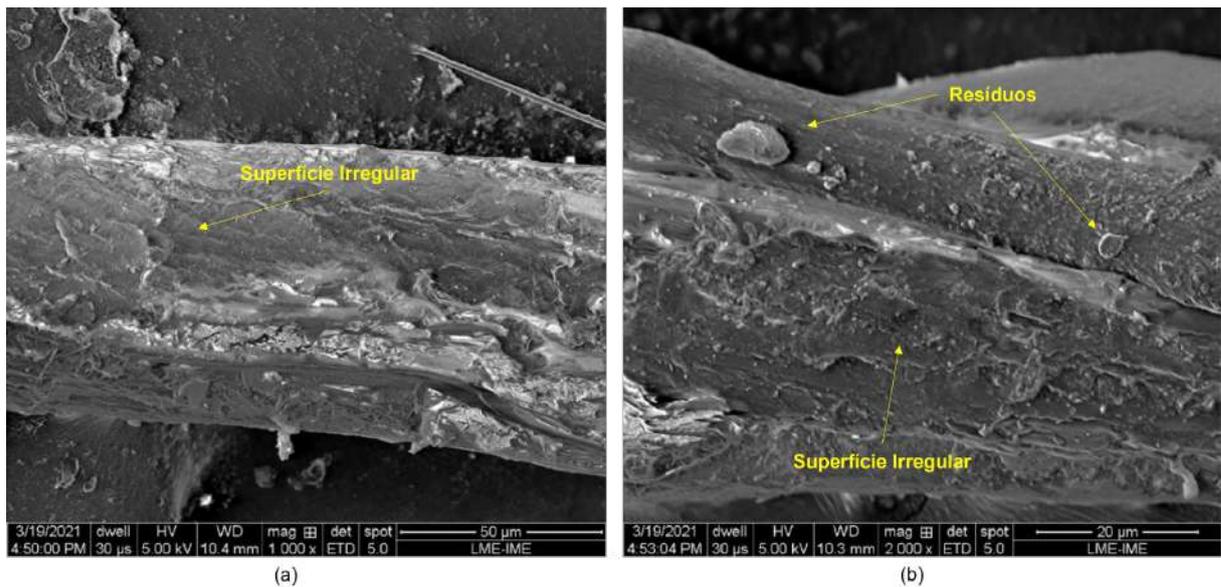


Figura 4.34 – Imagens de MEV da fibra de PALF sem tratamento sob ampliação de (a) 1000x e (b) 2000x (Autor).

Impurezas existentes na superfície da fibra causam uma má adesão interfacial da fibra devido à área limitada de contato entre a fibra e a matriz (ASIM et al., 2016; ZIN et al., 2018). Porém, vale ressaltar que segundo Luz et al. (2018), a superfície naturalmente mais áspera da PALF e a presença de poros podem levar a uma melhor ligação interfacial, pois permite eficiente penetração e fixação da resina (ASIM et al., 2016).

Já a Figura 4.35 (a,b) apresenta micrografias das fibras de PALF tratadas com GO, onde é possível verificar a diferença no aspecto da superfície quando comparadas

com as fibras não tratadas. É observado que a superfície revestida com GO aparece como uma película sobre as fibras e atua como uma proteção contra o feixe de elétrons MEV à medida que maiores magnificações são possíveis de ser obtidas em função do aumento da energia do feixe, sem que a fibra se degrade (COSTA et al., 2020b). Com magnificações muito maiores é possível visualizar a abertura de fendas da camada de GO (Figura 4.35-b). É importante destacar que, a presença de grupos funcionais GO interage com grupos hidroxila nas cadeias de celulose, modificando a superfície da fibra ao fornecer novas ligações interfaciais favoráveis. Dessa forma, a melhoria da adesão interfacial é obtida revestindo a PALF com óxido de grafeno (GO) (LUZ et al., 2020).

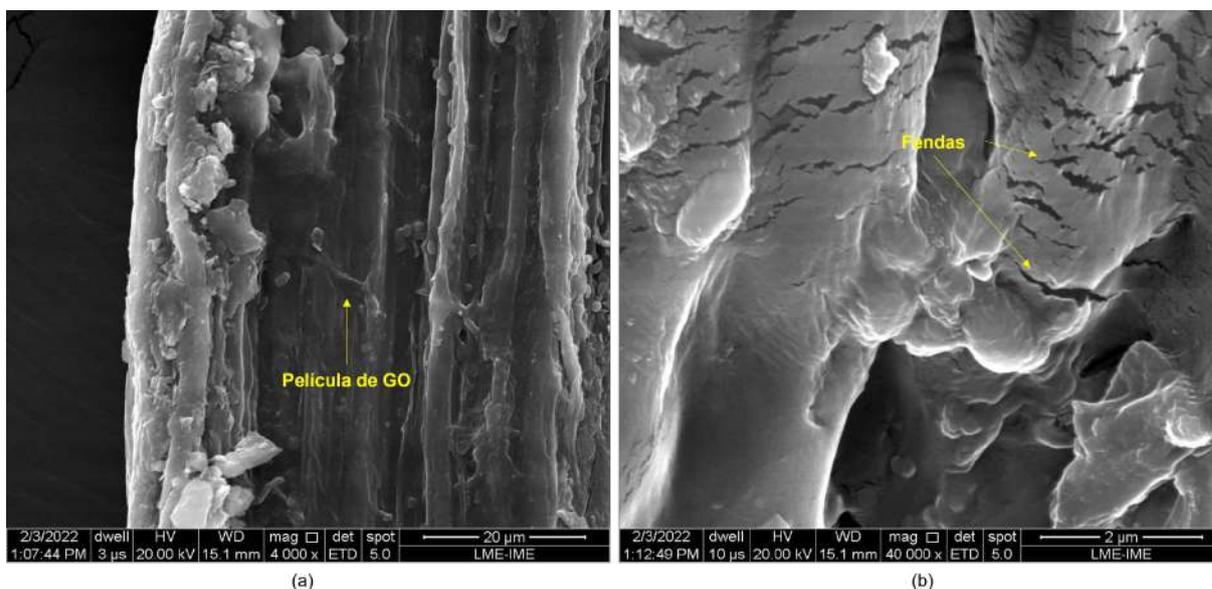


Figura 4.35 – Imagens de MEV da fibra de PALF-GO sob ampliação de (a) 4000x e (b) 40000x (Autor).

Na Figura 4.36 é possível observar saliências espinhosas à base de sílica. Essas saliências já foram observadas no estudo de Garcia Filho et al. (2020a) para a fibra de piaçava em um aumento de 2000x sem revestimento com GO. Neste estudo, foi ressaltado que as saliências espinhosas presentes na superfície da fibra podem conferir em uma adesão extra entre a fibra e a matriz em função da ancoragem mecânica. No caso da PALF, essas saliências foram encontradas apenas sob magnificações muito maiores (80000x) e revestidas com GO, essas condições podem ser justificadas pela rigidez consideravelmente inferior à fibra de piaçava.

Em relação ao ensaio de tração nos compósitos, a análise micrográfica foi realizada e, os modos de falha foram verificados usando MEV para as amostras unidirecionais e bidirecionais dos compósitos sem tratamento. As figuras 4.37, 4.38, 4.39, 4.40, 4.41 e 4.42 mostram as superfícies de fratura por tração das fibras nos diferentes compósitos. Nas quais, basicamente, apresentam marcas de rio, imperfeições, *pullout*, descolamento com

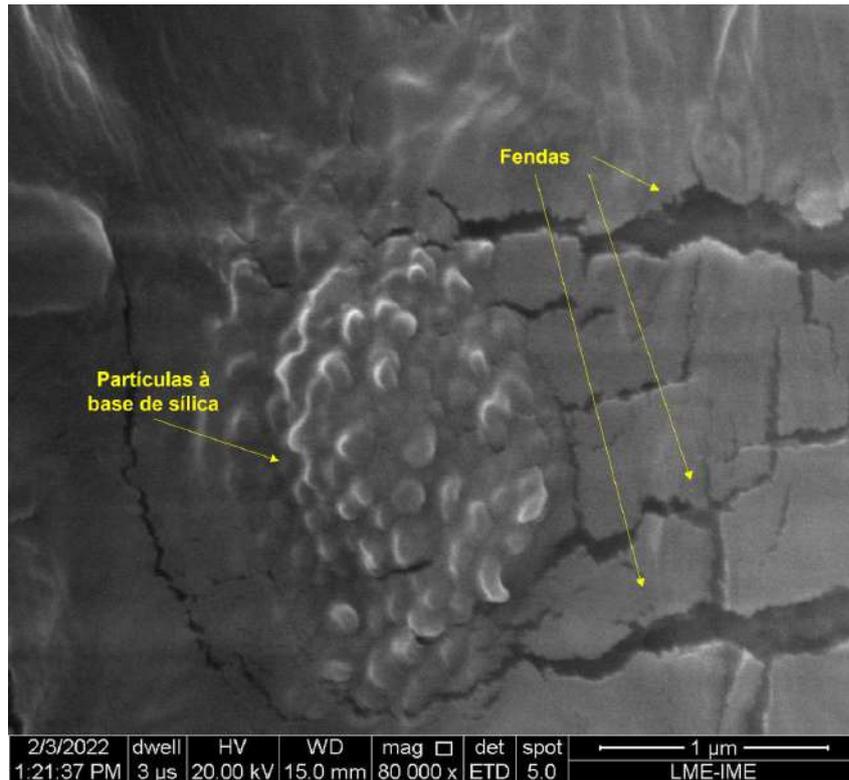


Figura 4.36 – Imagens de MEV da fibra de PALF-GO sob ampliação de 80000x (Autor).

ruptura da fibra, ruptura da fibra com delaminação, microfatura da matriz, e desfibrilação (COSTA et al., 2020b; CHONG; CHAI, 2003).

Na Figura 4.37 é possível observar na superfície de fratura do compósito bidirecional com 10% de PALF marcas de rio na matriz. É uma falha de tração típica que ocorre em fibras naturais/ resina polimérica em uma região com maior concentração de resina (HARISH et al., 2009).

Na Figura 4.38, é possível observar a presença de fibras rompidas perpendicularmente, no entanto, cabe destacar também que por se tratar de uma amostra bidirecional, as fibras aparecem em duas direções, em que a ruptura se dá tanto na seção transversal quanto longitudinal da fibra. O mecanismo de fratura dos compósitos na direção perpendicular à aplicação da carga foi predominantemente desfibrilação. Esse mecanismo ocorre devido à pouca resistência transversal das fibras de PALF (HARISH et al., 2009).

Na Figura 4.39 é possível observar as mesmas falhas mencionadas na figura anterior de descolamento e delaminação para o compósito bidirecional, e ainda a presença de alguns vazios formados na superfície da resina devido ao *pullout* da fibra (HARISH et al., 2009).

Na Figura 4.40 foi destacado as camadas bidirecionais como ocorre nas figuras 4.38 e 4.39, porém aparece uma quantidade maior de fibras pois é referente a amostra com maior fração volumétrica. Considerando a ruptura da fibra nas duas direções, e os resultados das propriedades mecânicas, o melhor desempenho dos compósitos unidirecionais pode ser

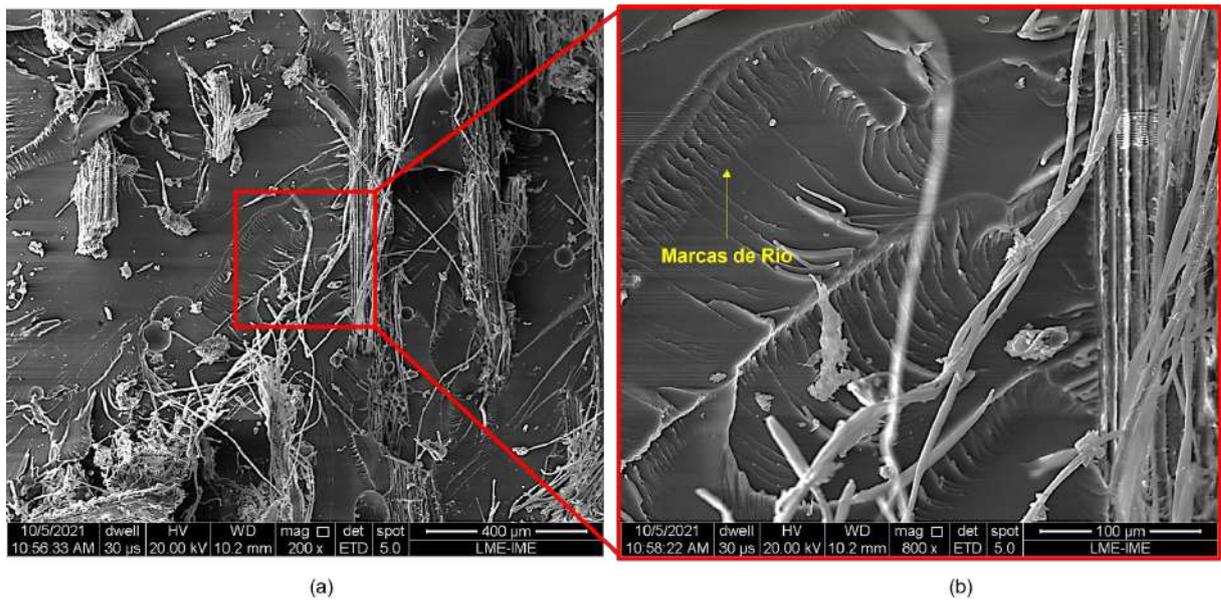


Figura 4.37 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 10% em volume de fibras com aumento de (a) 200x e (b) 800x (Autor).

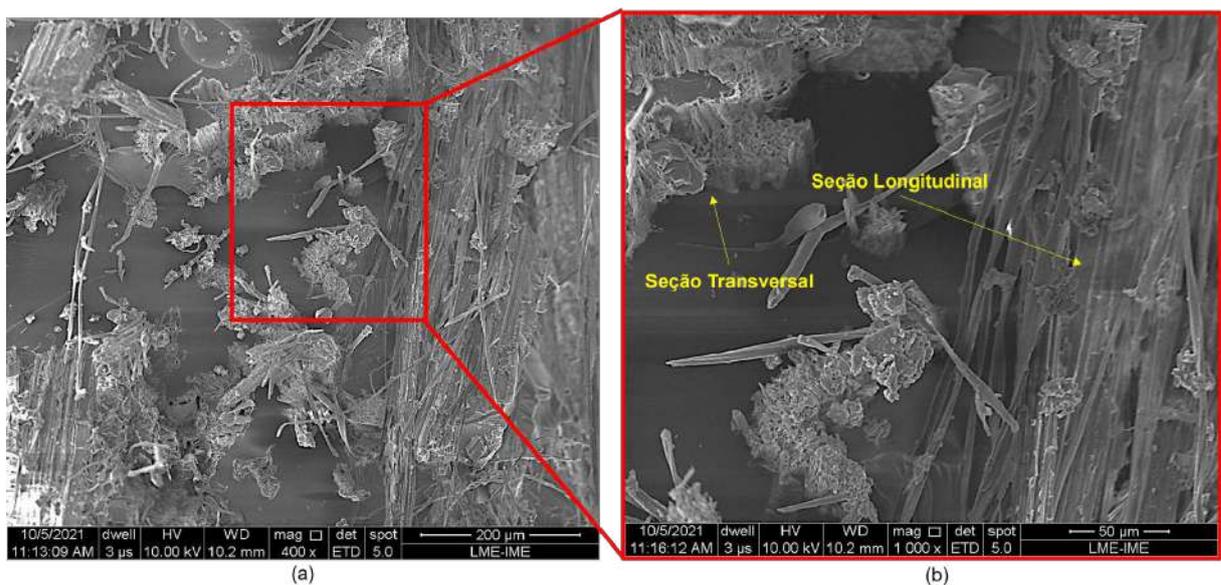


Figura 4.38 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 10% em volume de fibras com aumento de (a) 400x e (b) 1000x (Autor).

explicado pela resistência inferior de quebra perpendicular à direção da fibra, caracterizada por microfibrilas de celulose ligadas por lignina e hemicelulose (BLEDZKI; GASSAN, 1999).

Na Figura 4.41, referente ao compósito unidirecional com 10% de PALF é possível observar com mais facilidade marcas de rio na imagem com ampliação de 600x e fibras rompidas saindo da matriz. E que não há um bom embutimento da fibra na matriz epóxi na imagem com aumento de 1200x, caracterizando uma fraca adesão entre a fibra e a

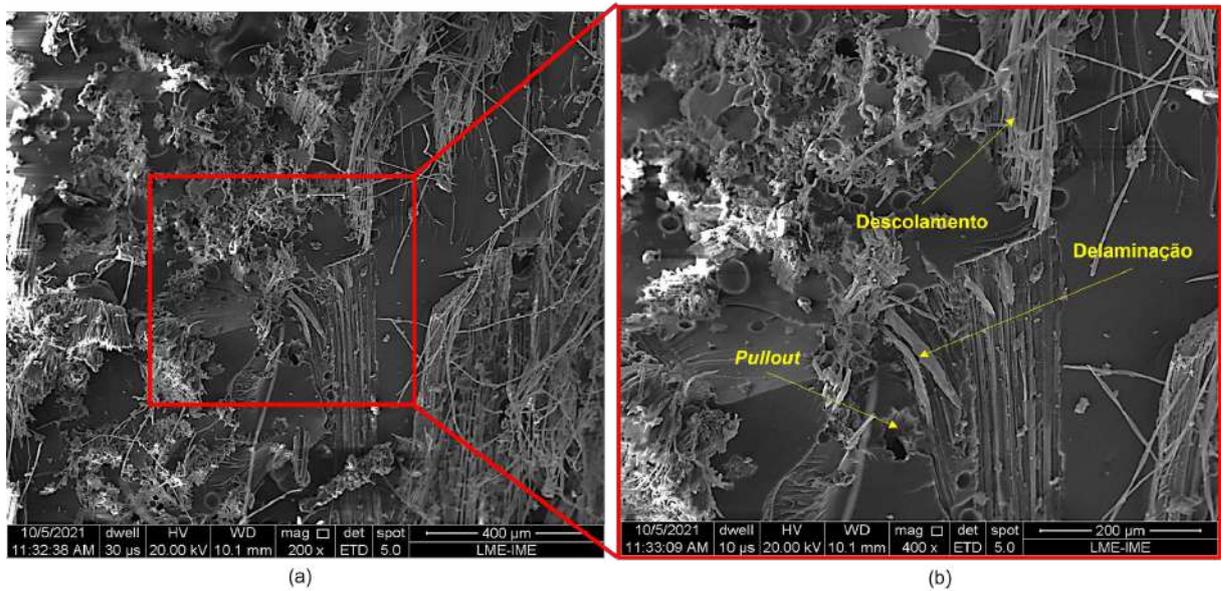


Figura 4.39 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 20% em volume de fibras com aumento de (a) 200x e (b) 400x (Autor).

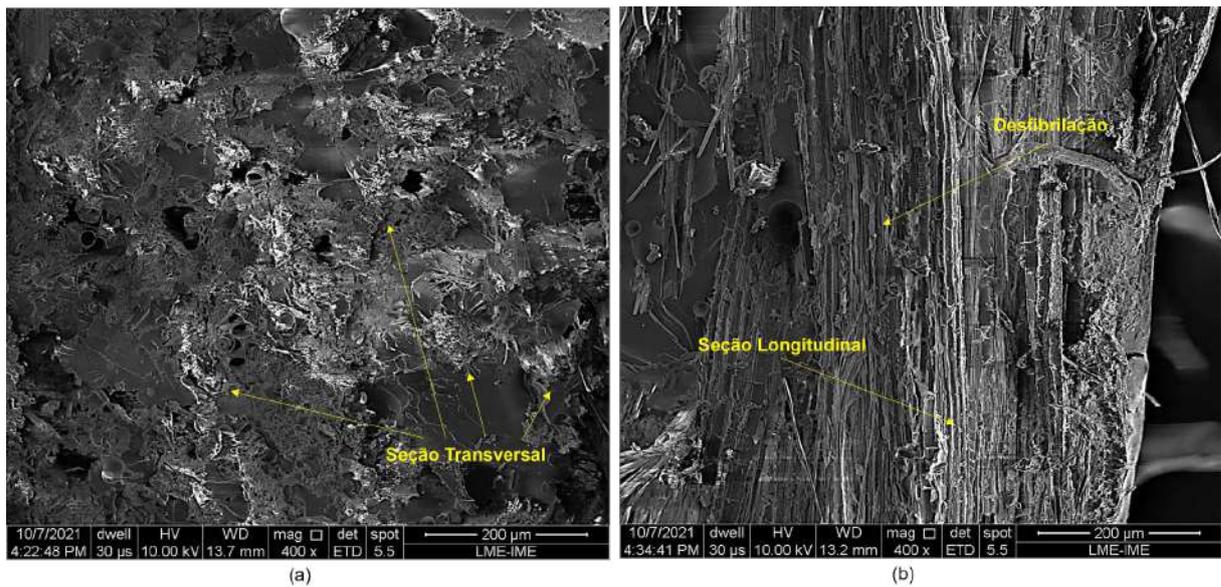


Figura 4.40 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras com aumento de 400x com as fibras referente à camada (a) 0° e (b) 90° (Autor).

matriz do compósito, fator esse limitante para o aumento de resistência e rigidez (GLÓRIA et al., 2017a).

Já na imagem da Figura 4.42 é possível observar a seção transversal das fibras de PALF (lúmens e paredes celulares) como também que elas possuem melhor aderência entre a fibra e a matriz. É sabido que melhores propriedades mecânicas resultam de uma forte ligação interfacial entre as fibras e a resina. Sobre a superfície da matriz epóxi, é

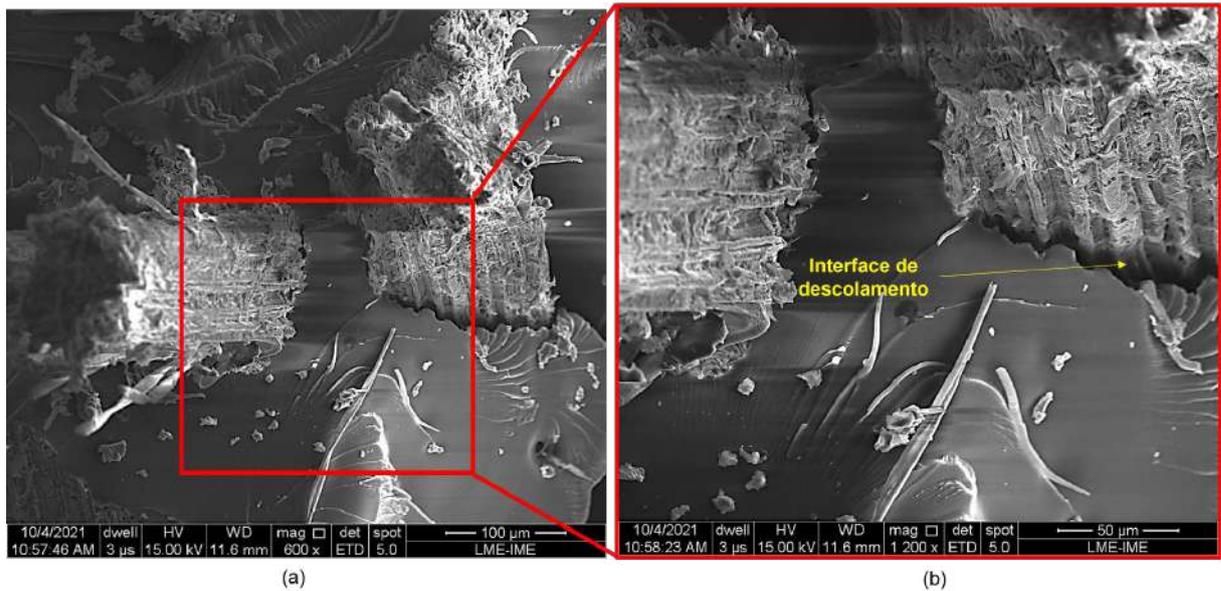


Figura 4.41 – Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 10% em volume de fibras com aumento de (a) 600x e (b) 1200x (Autor).

relativamente plana e lisa em que o plano de ruptura pode ser causado por uma trinca primária (GLÓRIA et al., 2017a; COSTA et al., 2020b; BLEDZKI; GASSAN, 1999; ASIM et al., 2016).

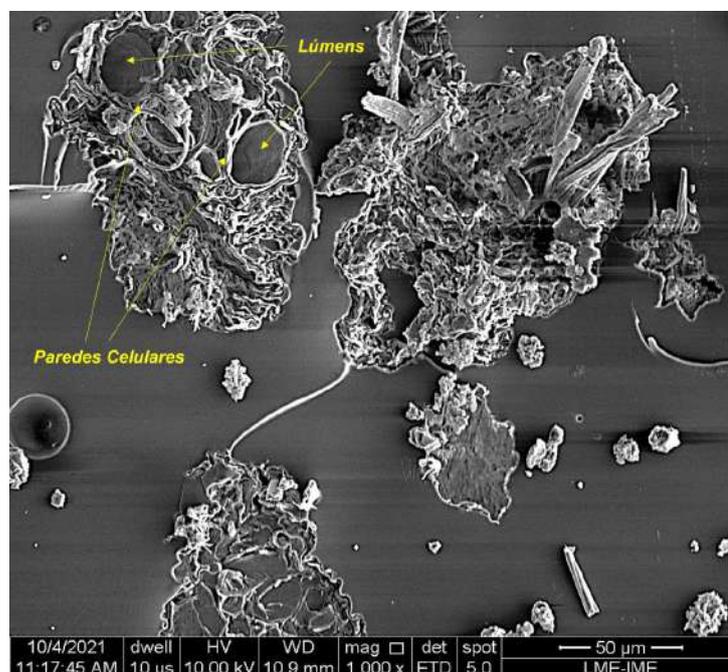


Figura 4.42 – Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 20% em volume de fibras com aumento de 1000x (Autor).

Usando o MEV, também foram verificados os modos de falha para os compósitos funcionalizados com GO contendo 30% em volume de PALF. As figuras 4.43, 4.44 (a,b,c),

e 4.45 são imagens referentes ao grupo PGO/EST, em que a fibra é revestida com GO e a matriz é a resina pura. Na Figura 4.43 é possível observar na superfície de fratura do compósito bidirecional, sendo a ruptura na direção transversal das fibras, uma melhora do embutimento e interface fibra-matriz com o revestimento das fibras com GO.

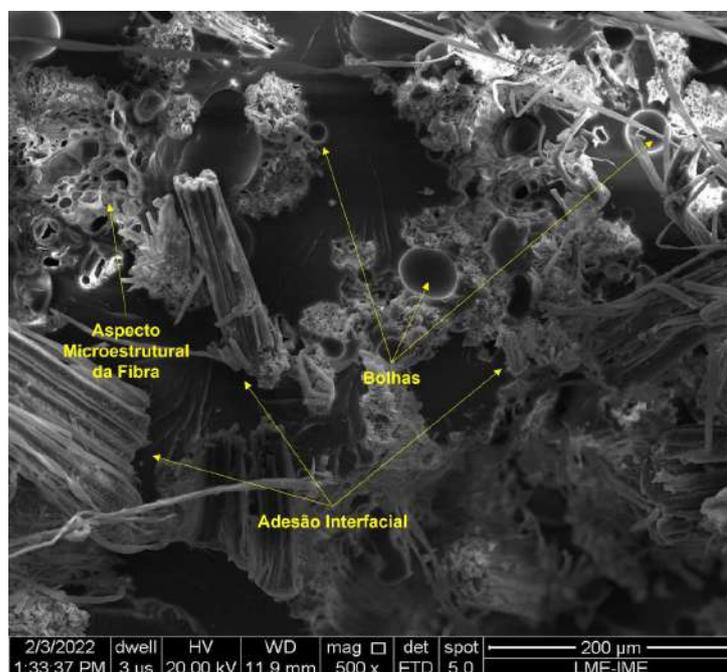


Figura 4.43 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EST) com aumento de 500x (Autor).

Na Figura 4.44 (a) é possível observar no compósito bidirecional, fibras rompidas na seção transversal e longitudinal, sendo os mecanismos de fratura descolamento, delaminação e desfibrilação. É possível visualizar também vazios formados devido ao *pullout* da fibra, assim como foi verificado nos compósitos sem tratamento. Porém o mecanismo de falha de *pullout* é verificado na Figura 4.44 (b) sob ampliação maior, assim é justificável considerar a melhora da adesão das fibras ao redor do vazio produzido por *pullout*. E, na Figura 4.44 (c) sob ampliação ainda maior é percebido que o *pullout* ocorre em uma parte da fibra, indicando que uma parte da fibra revestida com GO foi melhor aderida à matriz epóxi.

Na Figura 4.45 observa-se fibras rompidas na seção longitudinal, assim como verificado nos compósitos sem tratamento em que o mecanismo de fratura de desfibrilação foi predominante, já que a aplicação da carga foi na direção perpendicular à 50% das fibras.

Na Figura 4.46 cabe destacar a superfície de fratura característica da matriz epóxi sem GO, de aparência plana e lisa, embora também presente imperfeições (bolhas) e marcas de rio. Vale ressaltar que a fragilidade característica e baixa tenacidade à fratura dos sistemas epóxi curados são um produto de suas altas densidades de reticulação, que

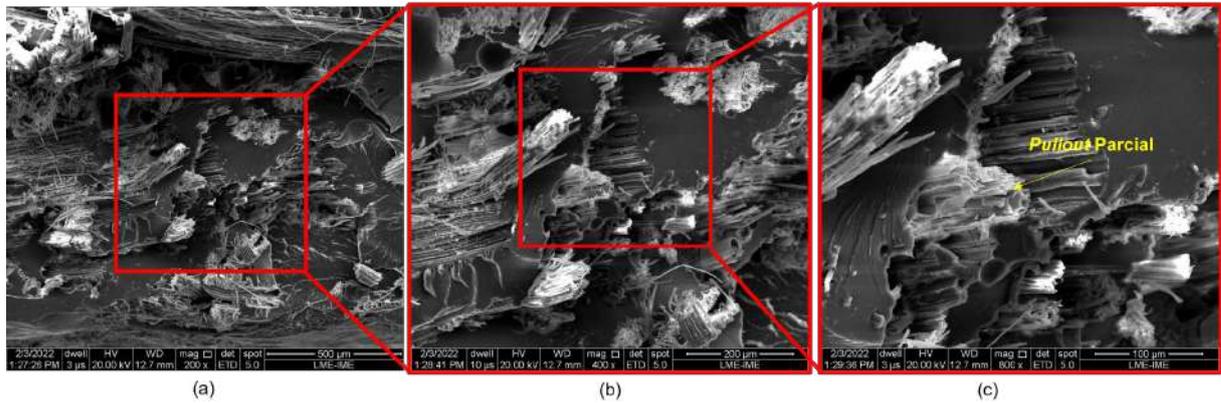


Figura 4.44 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EST) com aumento de (a) 200x, (b) 400x, (c) 800x (Autor).

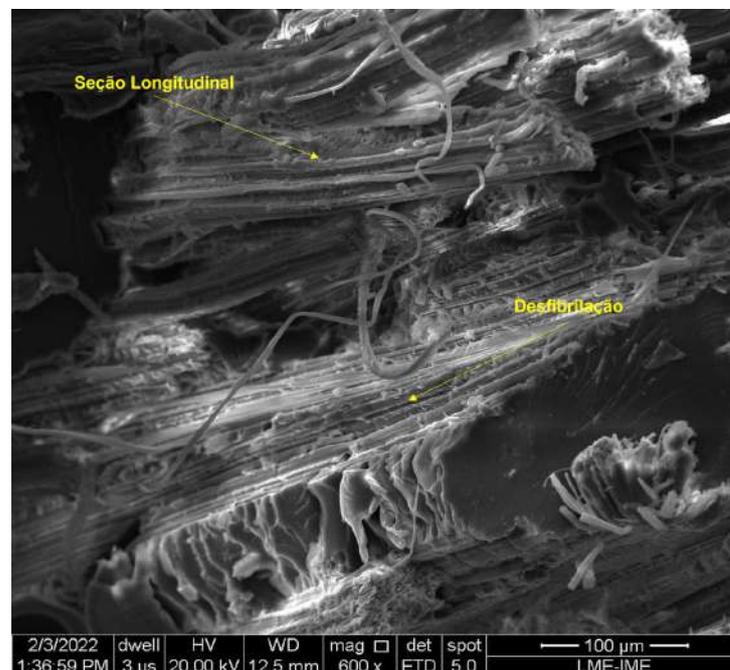


Figura 4.45 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EST) com aumento de 600x (Autor).

resultam em baixa absorção de energia durante a fratura (BORTZ; HERAS; MARTIN-GULLON, 2012).

As Figuras 4.47 (a,b) e 4.48 são imagens referentes ao grupo PST/EGO, em que a fibra não é revestida com GO e a matriz é funcionalizada com GO. Na Figura 4.47 (a) é possível observar na superfície de fratura do compósito bidirecional as fibras sem tratamento rompidas nas duas direções (transversal e longitudinal). Porém é importante salientar o aspecto da matriz epóxi, em que a funcionalização com GO não apresenta modos de falha aparentemente liso e plano como no epóxi puro. A Figura 4.47 (b) sob ampliação maior é possível verificar também uma boa adesão fibra-matriz cujo rompimento sucedeu

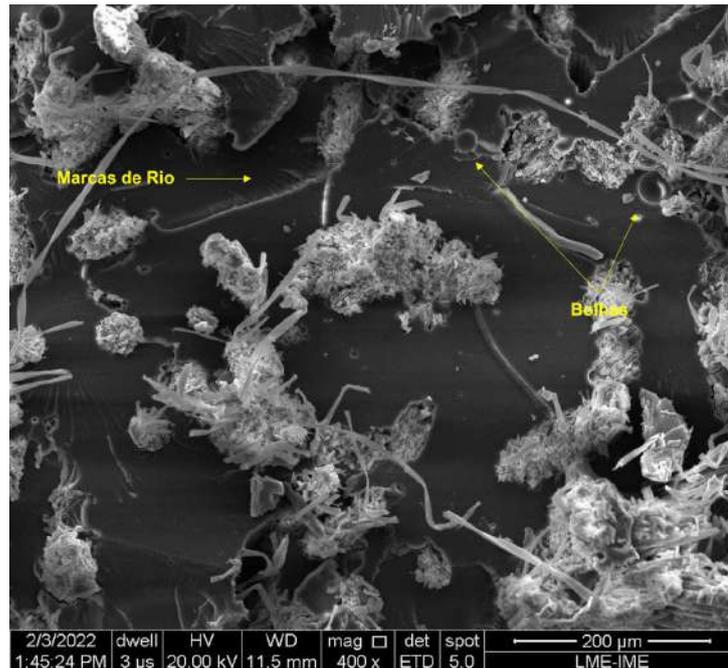


Figura 4.46 – Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EST) com aumento de 400x (Autor).

na direção perpendicular entre o esforço atuante e as fibras no compósito bidirecional.

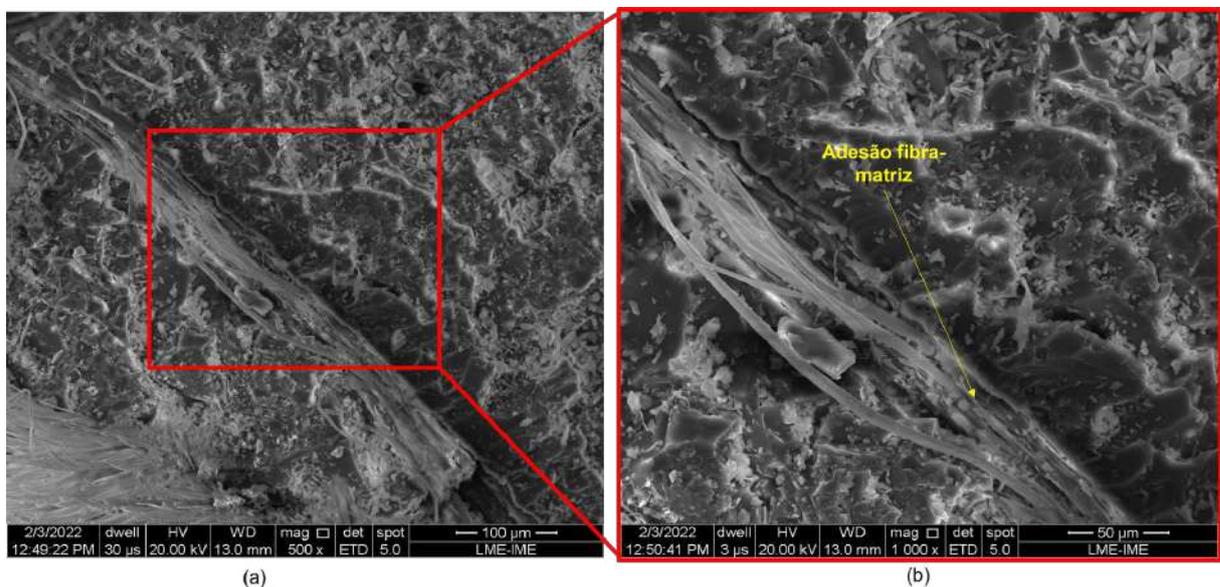


Figura 4.47 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PST/EGO) com aumento de (a) 500x, (b) 1000x (Autor).

Na Figura 4.48 observa-se as fibras sem a aparente película de GO, visto que o tratamento não foi realizado na PALF para esse grupo, já a matriz epóxi apresenta aspecto similar ao visualizado nas micrografias estudadas por Bortz, Heras e Martin-Gullon (2012) sobre a resistência à fadiga e à fratura em compósitos de Óxido de Grafeno/Epóxi. Estes

autores ressaltam que partículas e fibras de tamanho nanométrico não podem explicar a fixação de trincas pelo seu tamanho relativo ser muito menor que o deslocamento de abertura da ponta da trinca. Porém, as dimensões micrométricas 2D das folhas de GO são entendidas como grandes o suficiente para explicar a observação da fixação de trincas (irregularidade na superfície).

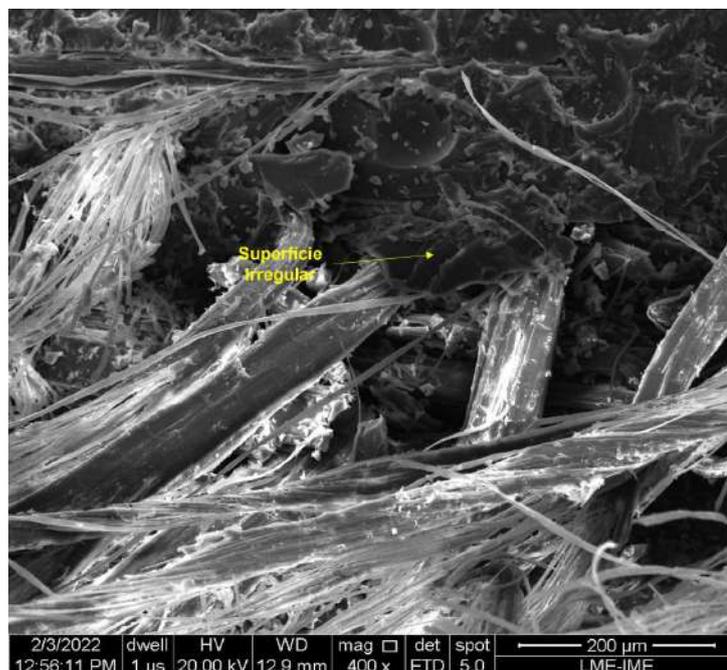


Figura 4.48 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PST/EGO) com aumento de 400x (Autor).

As figuras 4.49 e 4.50 são imagens referentes ao grupo PGO/EGO, em que a fibra e a matriz são funcionalizadas com GO. Na Figura 4.49 referente ao compósito unidirecional é possível observar as duas características do GO presentes, sendo elas a película sobre as fibras e a superfície irregular da matriz. Especificamente sobre a superfície do epóxi, é possível identificar linhas em forma de arco deixadas nas superfícies de fratura e rachaduras secundárias associadas às marcas de rio assim como na pesquisa de Costa et al. (2020b), Bortz, Heras e Martin-Gullon (2012). Foi apontado por Bortz, Heras e Martin-Gullon (2012) que características multiplanares na superfície de fratura do compósito sugerem que as folhas de GO induzem a deflexão das frentes de trincas em propagação, e que este processo introduz carregamento fora do plano gerando novas superfícies de fratura, aumentando assim a energia de deformação necessária para a continuação da fratura.

Na Figura 4.50, assim como na imagem 4.49, além das fibras revestidas com GO rompidas, em outras palavras, é observado a ocorrência da trinca na matriz devido aos obstáculos impenetráveis curvando-se mas permanece presa entre as partículas (BORTZ; HERAS; MARTIN-GULLON, 2012).

A Figura 4.51 (a,b,c) são imagens referentes apenas à matriz funcionalizada com

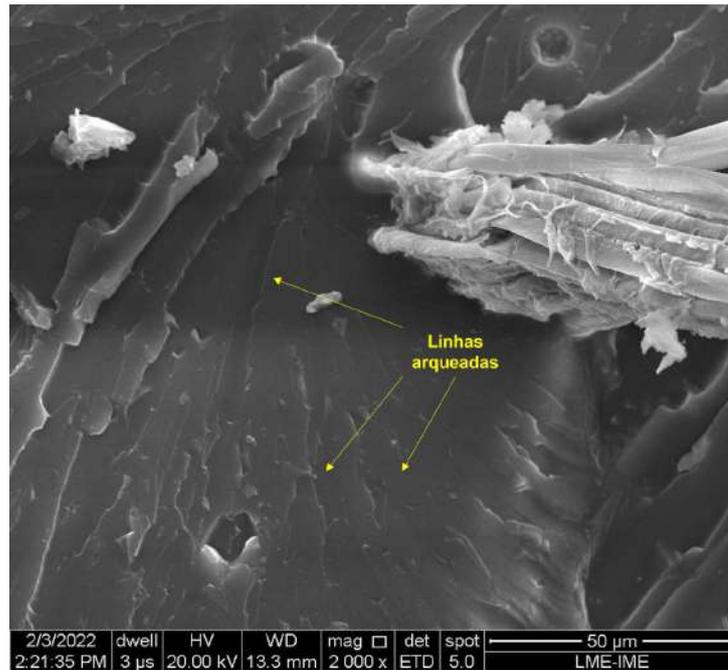


Figura 4.49 – Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EGO) com aumento de 2000x (Autor).

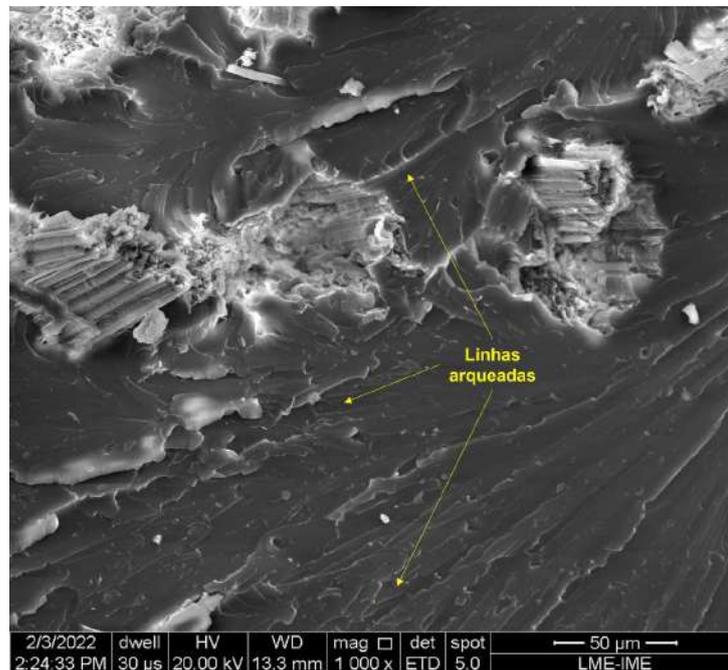


Figura 4.50 – Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EGO) com aumento de 1000x (Autor).

GO sem a adição de fibras de PALF. Em que, além das características mencionadas outrora, aparentemente fibras foram observadas. Uma hipótese para o aspecto observado é que, em função da aplicação da carga no ensaio de tração decorrer de modo paralelo ao sentido dos flocos, pode ter ocorrido um estiramento dos flocos, os enrolando, caracterizando uma

fratura “fibrosa”.

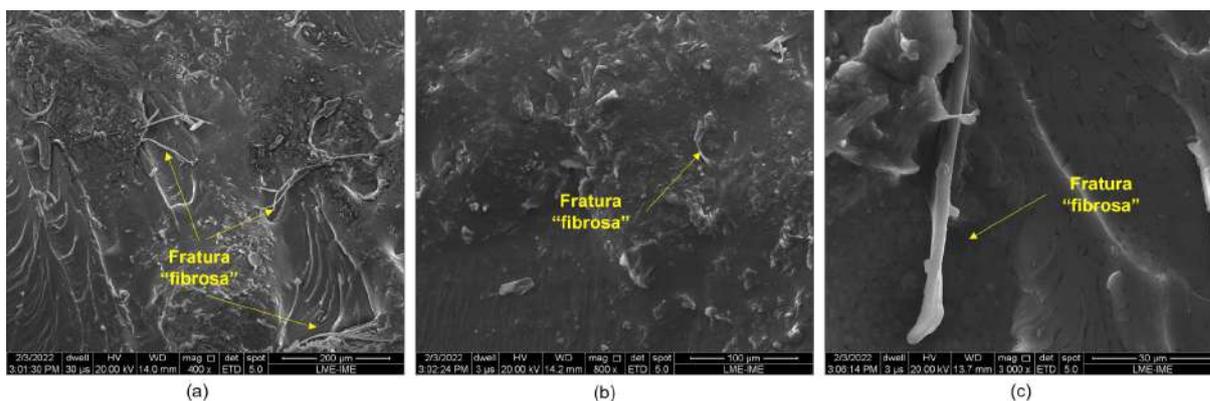


Figura 4.51 – Superfície de fratura da resina funcionalizada com GO com aumento de (a) 400x, (b) 800x e (c) 3000x (Autor).

A análise por MEV também foi realizada nas amostras após o impacto balístico, e foi verificado que os mecanismos de falha são os mesmos visualizados nas amostras após o ensaio de tração. Dessa forma, as micrografias obtidas são apresentadas com a síntese da discussão apresentada logo acima.

As figuras 4.52 a 4.55 são referentes aos compósitos sem tratamento tanto nas fibras quanto na matriz. As amostras contendo 10% em volume de fibras, ou seja, com o menor percentual de reforço, apresenta comportamento frágil da matriz epóxi, com evidências de marcas de rio, superfície lisa e plana (figuras 4.52 (a,b) e 4.53). Em relação às fibras, ruptura transversal (figuras 4.52 (a,b) e 4.54), longitudinal (Figura 4.54) e *pullout* (Figura 4.55).

As figuras 4.56 a 4.60 são referentes aos compósitos funcionalizados com GO contendo 30% em volume de PALF, ou seja, com o maior percentual de reforço dos grupos PGO/EST (figuras 4.56 e 4.59), PST/EGO (figuras 4.57 e 4.58) e PGO/EGO (Figura 4.60). Quanto aos mecanismos de falha e a observação das superfícies, pode ser visualizado a fratura frágil da matriz não funcionalizada, boa aderência fibra-matriz, poucos espaços vazios de *pullout* e fibras rompidas (Figura 4.56). Pode ser visualizado também lúmens e paredes celulares de uma fibra rompida na seção transversal, a superfície das fibras não revestida com GO (Figura 4.57), além das características de falha do epóxi funcionalizado com GO, imperfeições (bolhas) e desfibrilação (figuras 4.57 e 4.58), fibra dobrada e separação das microfibrilas (Figura 4.59). Observa-se também o aspecto geral das superfícies das amostras na Figura 4.60 (a,b) em que as duas características do GO estão presentes, sendo elas a película sobre as fibras (Figura 4.60-a) e a superfície irregular da matriz (marcas de rio e rachaduras secundárias, linhas em forma de arco) (Figura 4.60-b).

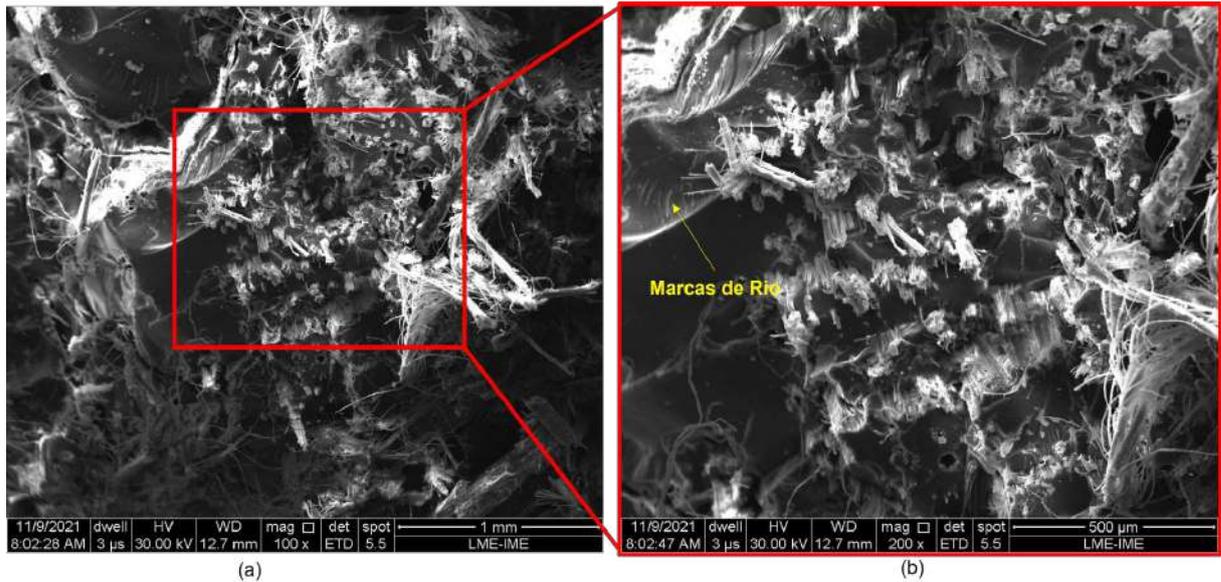


Figura 4.52 – Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 10% em volume de fibras (PST/EST) com aumento de (a) 100x e (b) 200x (Autor).

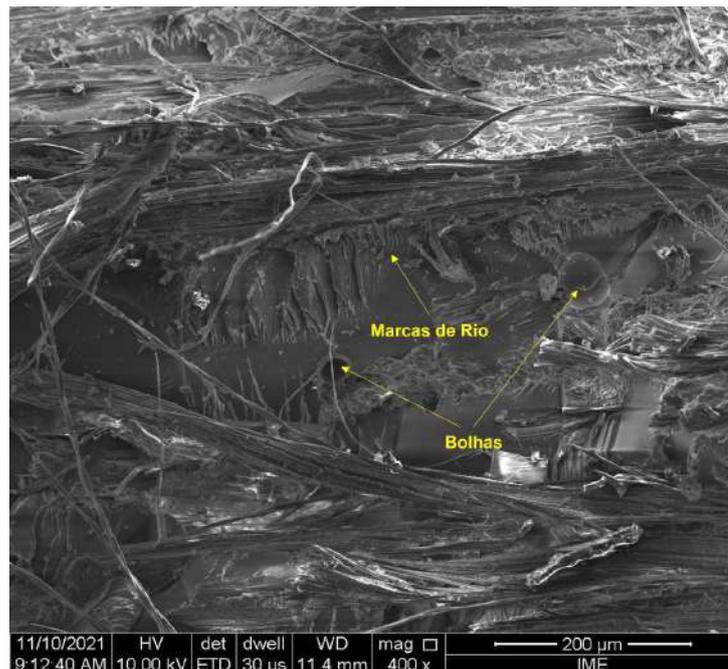


Figura 4.53 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 10% em volume de fibras (PST/EST) com aumento de 400x (Autor).

4.14.1 Spin-coating

A caracterização por MEV das amostras de solução de GO quanto ao tempo de sonicação pela técnica de spin-coating são observadas nas figuras 4.61, 4.62 e 4.63. Assim como visualizado na pesquisa de Lima et al. (2017) é possível verificar na Figura 4.61 (a,b,c) referente a amostra com concentração de GO de 7,3 mg/mL sem o banho ultrassônico

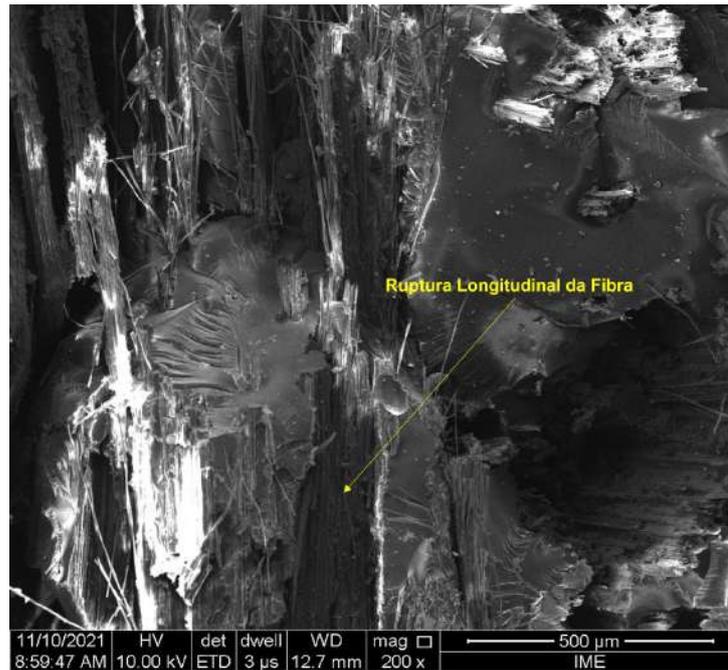


Figura 4.54 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 20% em volume de fibras (PST/EST) com aumento de 200x (Autor).

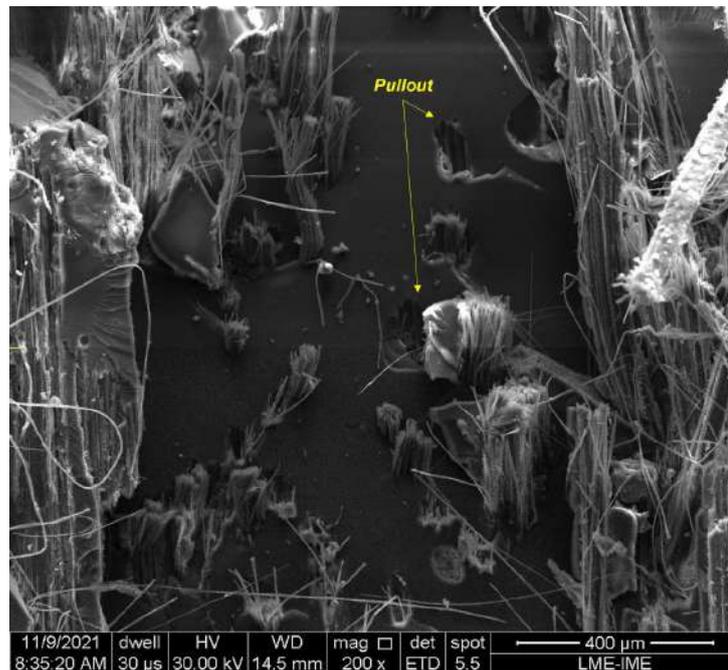


Figura 4.55 – Superfície de fratura de um compósito unidirecional com 20% em volume de fibras (PST/EST) com aumento de 200x (Autor).

a presença de dobras nas folhas de grafeno demonstrando a flexibilidade do material nos aumentos de 800x, 1600x e 3000x. Além disso, cabe destacar que as tonalidades mais escuras nas imagens indicam aparentemente o empilhamento do GO, sendo possível observar como focos em tamanho de cerca de 100 micrômetros.

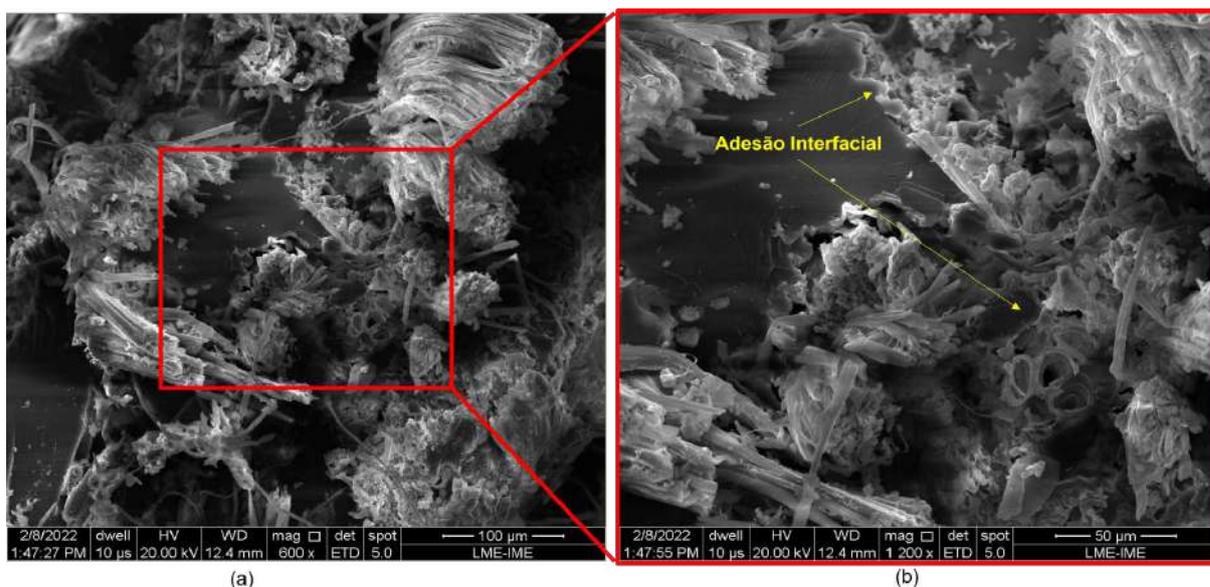


Figura 4.56 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EST) com aumento de (a) 600x e (b) 1200x (Autor).

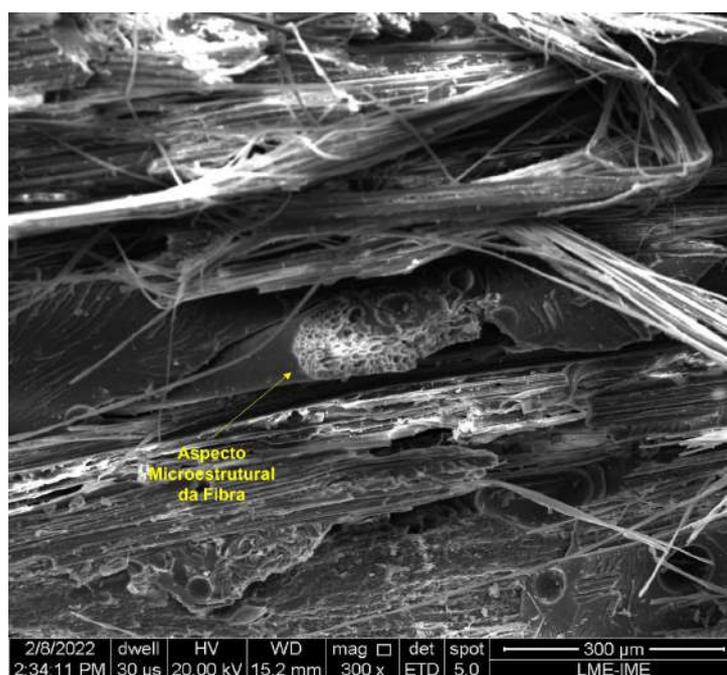


Figura 4.57 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PST/EGO) com aumento de 300x (Autor).

Na Figura 4.62 (a,b) referente a amostra com concentração de 1,168 mg/mL, e tempo de sonicação de 30 min, nos aumentos de 2500x e 5000x, é possível observar que a tonalidade mais clara nas micrografias não indica a presença de GO e sim a superfície do substrato, portanto conforme visualizado na Figura 4.61 (a,b,c) não foi possível observar empilhamentos consideráveis de GO tendo em vista a tonalidade mais escura e considerando maiores magnificações. Corroborando para dispersão dos flocos, com o tempo de sonicação.

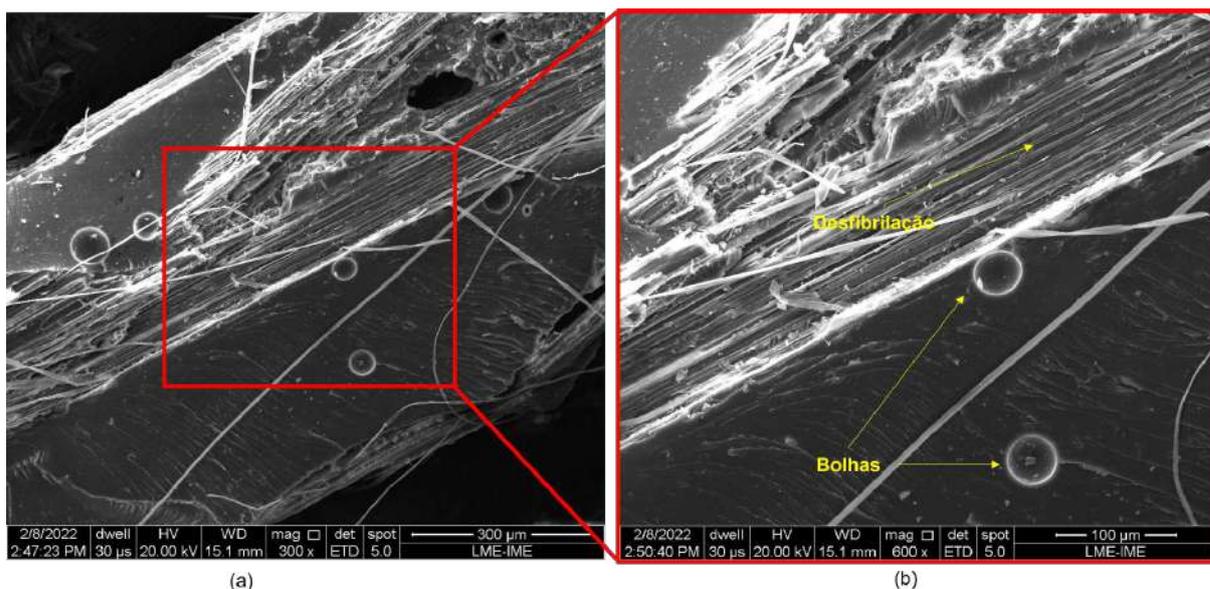


Figura 4.58 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PST/EGO) com aumento de (a) 300x e (b) 600x (Autor).

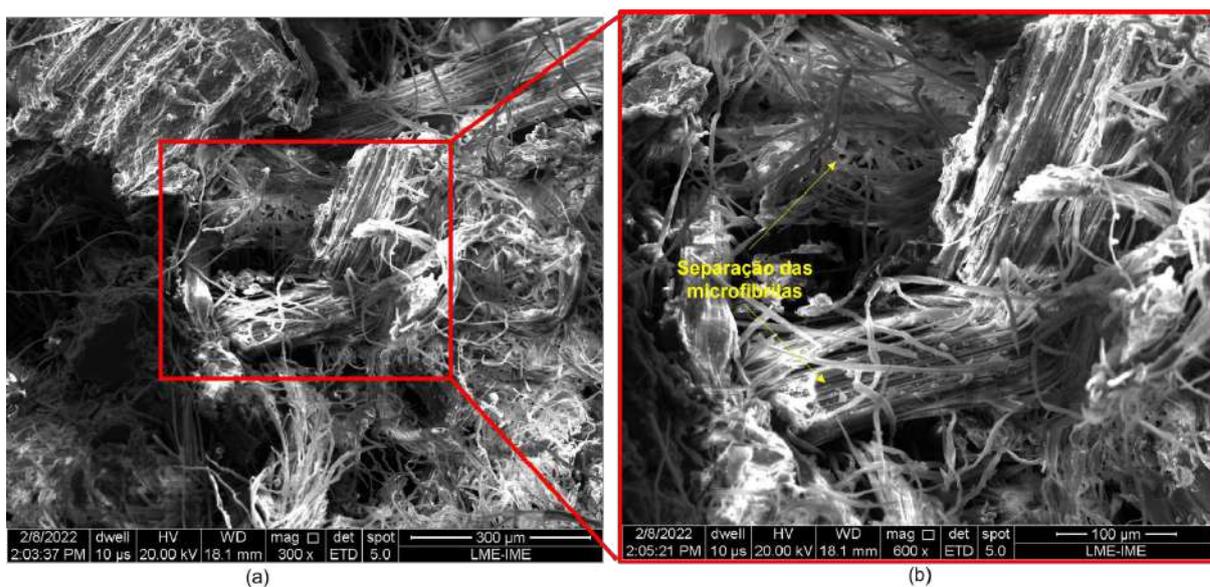


Figura 4.59 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EST) com aumento de (a) 300x e (b) 600x (Autor).

Na Figura 4.63 (a,b,c) referente a amostra com concentração de 1,168 mg/mL, e tempo de sonicação de 60 min. Com maiores aumentos de 10000x e 16000x e 30000x foi observado uma dispersão ainda maior, sendo inferida pela visualização em maiores ampliações, clareamento das camadas empilhadas, e maior área do substrato equivalente a regiões sem recobrimento com GO. Contudo, é de suma importância ressaltar a observação feita por Lima et al. (2017) referente aos resultados de deposição, que como a aderência das folhas de GO foi realizado sobre vidro comum, sem caráter hidrofílico embora tenha

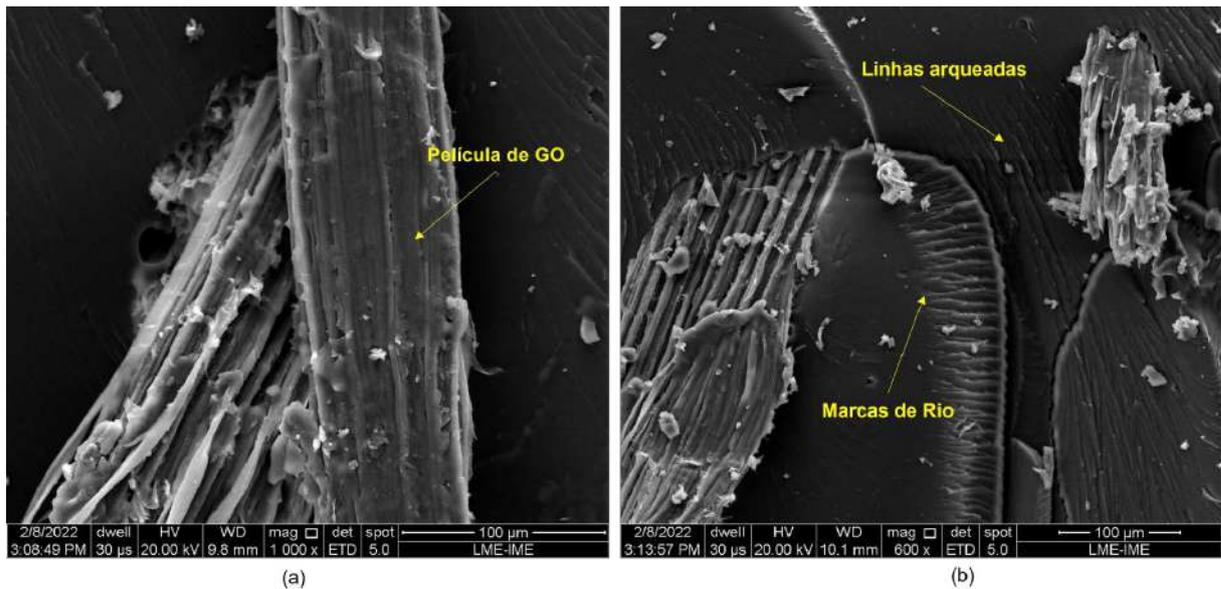


Figura 4.60 – Superfície de fratura de um compósito bidirecional com 30% em volume de fibras (PGO/EGO) com aumento de (a) 1000x e (b) 600x (Autor).

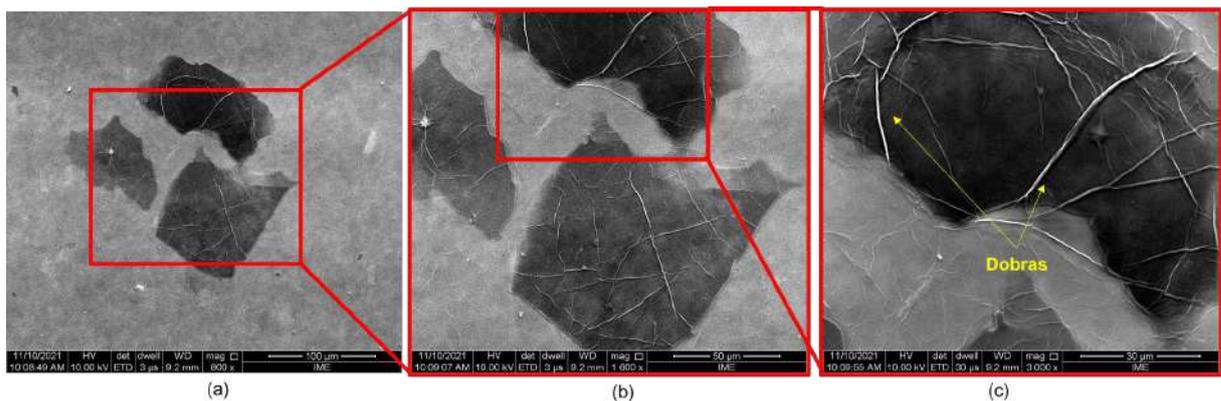


Figura 4.61 – Micrografia da amostra com concentração de GO de 7,3 mg/mL sem o banho ultrassônico sob ampliações de a) 800x, b) 1600x e c) 3000x (Autor).

passado por processo de hidrofiliação, pode ter levado a cobertura incompleta das folhas de GO pela diminuição de molhabilidade. A utilização do desse vidro como substrato é justificado pela usual utilização em aplicações de contatos transparentes e condutores.

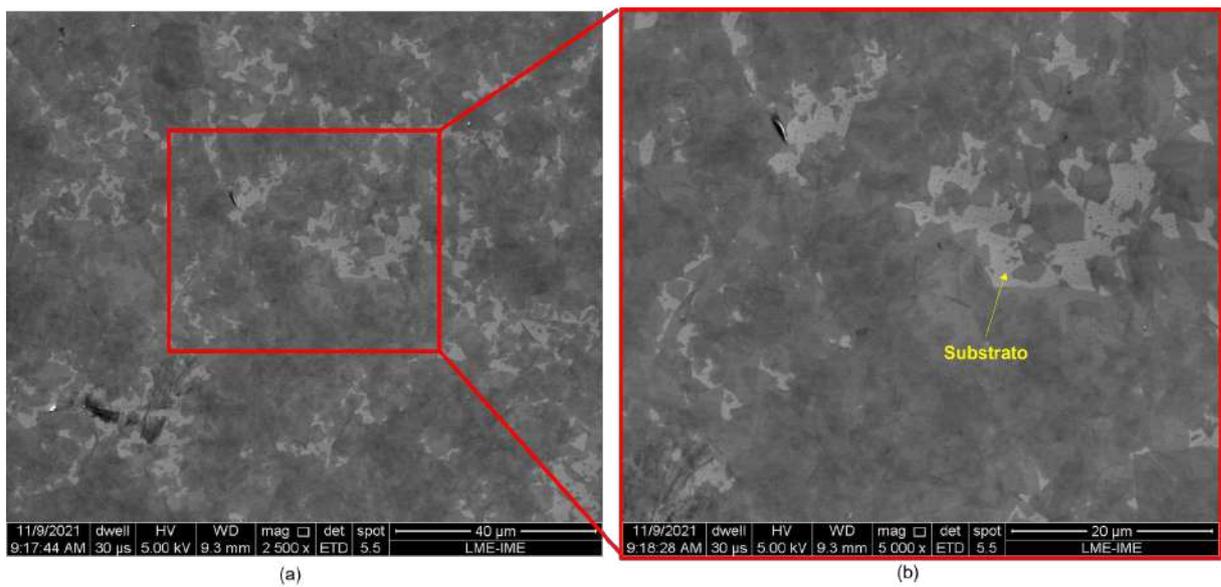


Figura 4.62 – Micrografia da amostra com concentração de GO de 1,168 mg/mL, e tempo de sonicação de 30 min sob ampliações de a) 2500x e b) 5000x (Autor).

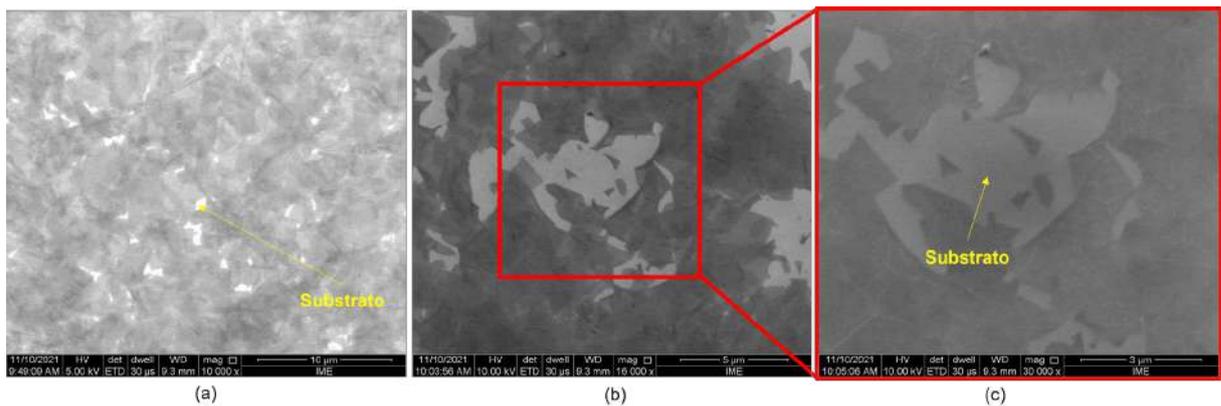


Figura 4.63 – Micrografia da amostra com concentração de GO de 1,168 mg/mL, e tempo de sonicação de 60 min sob ampliações de a) 1000x, b) 16000x e c) 30000x (Autor).

5 CONCLUSÕES

No decorrer do estudo, foram confeccionados compósitos poliméricos de matriz epóxi reforçados com 10, 20 e 30% em volume de fibras de abacaxi (PALF) contínuas e alinhadas (unidirecionais e bidirecionais), com e sem a incorporação de óxido de grafeno (GO), seja nas fibras, matriz e ambos. Por meio de diferentes ensaios foram investigadas as propriedades mecânicas, térmicas, estruturais e balísticas das fibras e seus compósitos. Pode-se concluir com os resultados encontrados que:

- As características estruturais da PALF relacionadas ao diâmetro (48,16 μm), teor de umidade (12,65%), densidade (1,18 g/cm^3), cristalinidade (65,66%) e AMF (6,29°) apresentaram valores próximos ao encontrado na literatura. Além disso, os valores encontrados no tratamento com GO nas fibras foram superiores para o diâmetro (78,29 μm) e cristalinidade (83,22%), e inferior para o AMF (6,14°). Embora o tratamento superficial promova melhoria nas propriedades, com excessão da cristalinidade, a mudança no diâmetro e no AMF pode estar relacionado com a heterogeneidade microestrutural das fibras.
- Os resultados de FTIR das fibras de PALF mostraram espectros semelhantes ao encontrado na literatura, bem como as bandas típicas de fibras naturais. Além disso, foi verificado a interação molecular das fibras e do epóxi nos compósitos, como também mudanças no espectro com a incorporação de GO ainda que em baixa concentração nas fibras, na resina e nos compósitos, interferindo nos grupamentos funcionais.
- Os melhores resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade das fibras in natura e funcionalizadas com GO corresponde a classe que possui menor diâmetro médio. Através da distribuição de Weibull, foi possível verificar a variabilidade e confiabilidade dos dados. O método ANOVA mostrou que os valores das propriedades mecânicas são estatisticamente diferentes, exceto para módulo de elasticidade entre o grupo sem tratamento e funcionalizado com GO, no mais o revestimento com GO não sucedeu em aumento nas propriedades. O comprimento crítico encontrado por meio do ensaio de *pullout* revelou uma redução com a incorporação de GO nas fibras, e a resistência ao cisalhamento interfacial encontrado nos dois casos (PST/EST e PGO/EST) foi superior aos valores encontrados na literatura referente as FNLs.
- Com base nos resultados de TGA/DTG, a temperatura de início de degradação mais alta obtida por meio dessa análise térmica entre os compósitos foi de 311,49 °C

referente a composição de 30% de fibras sem tratamento (30-PST/EST), conclui-se que a adição do reforço de PALF na resina aumenta as temperaturas de início de degradação térmica, deslocando as curvas de perda de massa para a direita. Comparando a temperatura de início de degradação entre a PALF sem tratamento (265,87 °C) e incorporado com GO (267,30 °C), também resultou em aumento, indicando que o revestimento com GO retarda a degradação e melhora a estabilidade térmica das fibras. A estabilidade térmica dos compósitos foi maior do que a da fibra de PALF isoladamente em função da taxa de degradação das fibras naturais serem mais rápidas que a resina epóxi. Além disso, foi possível observar que para frações volumétricas de PALF superiores a 30% as degradações térmicas têm início acima de 280 °C. Assim, essa temperatura fornece um indicativo da temperatura de processamento e utilização dos compósitos. Em relação aos resultados de DSC, os picos endotérmicos dos compósitos em geral, exibiram temperaturas superiores ao epóxi (68,65 °C) e inferior às fibras não tratadas (103,13°C). Tendo em vista a temperatura de pico endotérmico da PALF sem tratamento e a entalpia associada, não foi observado aprimoramento significativo da estabilidade térmica com o revestimento de GO, e sim uma melhora sutil corroborando com a análise de TGA.

- O aumento na resistência à tração e módulo de elasticidade dos compósitos verificado pelo método ANOVA deveu-se entre os grupos tratados a configuração unidirecional, em segundo lugar o teor de 30% de fibras, e em terceiro à adição de GO nas fibras (PGO/EST), já para a deformação total ocorreu diminuição com o aumento da fração volumétrica. Foi verificado que a resistência ao impacto obtida através do ensaio de impacto Izod aumenta acentuadamente com adição do teor de fibras, registrando 287,70 J/m para o compósito sem tratamento contendo 30% de PALF unidirecional. Embora tenha sido o melhor resultado, este não foi considerado no método estatístico em função do rompimento parcial dos corpos de prova. Através do ensaio de flexão, também foi verificado aumento das propriedades mecânicas com acréscimo de fibras no compósito, com os melhores resultados na configuração unidirecional, sendo a resistência à flexão e módulo de elasticidade 87,16 MPa e 6,12 GPa, respectivamente.
- Pelos resultados balísticos, o aumento da energia de absorção ($273,52 \pm 67,99$ J) e velocidade limite ($191,95 \pm 24,22$ m/s) se deu no compósito com 30% de PALF bidirecionais sem tratamento e matriz epóxi funcionalizada com GO (30BD-PST/EGO). Representando um aumento de energia absorvida comparado à resina pura de 49,17%, e 36,19% comparado ao grupo sem tratamento (30BD-PST/EST), pelas prováveis interações interfaciais com a presença de GO e a pela configuração bidirecional tendo em vista a influência da arquitetura de reforço em mais de uma direção. A energia absorvida foi verificada pelo método ANOVA, confirmando estatisticamente diferença significativa entre os valores encontrados. Foi destacado também a integridade

física das placas compósitas bidirecionais e com maior fração volumétrica (30BD). Consequentemente, o compósito estudado mostrou desempenho satisfatório para fins balísticos.

- Pela análise MEV foi destacado a diferença de superfície das fibras in natura e revestidas com GO. Foi visualizado a aspereza das fibras sem tratamento e constatado que o GO atua como película protetora, verificado por maiores magnificações. Em relação as análises MEV, das superfícies rompidas dos compósitos (UD e BD) após o ensaio de tração e balístico foi observado os modos de falha dos grupos, sendo eles: marcas de rio, imperfeições, *pullout*, descolamento com ruptura da fibra, ruptura da fibra com delaminação, microfratura da matriz, desfibrilação, além das características de fratura dos compósitos funcionalizados com GO, como superfícies multiplanares e rachaduras secundárias associadas às marcas de rio na matriz. Além disso, foi observado pela técnica spin-coating em relação ao tempo de sonificação das soluções para funcionalização na matriz, a melhora na dispersão do GO com maiores períodos em banho ultrassônico, reafirmando a descrição presente em literatura.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar compósitos com maiores aumentos do volume de fibras de PALF (40, 50 e 60%), assim como também investigar o reforço na condição de tecido ou manta.

Investigar a utilização de camadas multidirecionais, como por exemplo, orientadas a 0°, 45° e 90°.

Realizar o ensaio de *pullout* com a matriz epóxi funcionalizada com GO.

Realizar os ensaios de flexão e impacto Izod, nos compósitos reforçado com PALF e incorporados de GO seja nas fibras, matriz e ambos.

Realizar outras caracterizações térmicas como DMA.

Realizar outras caracterizações micrográficas como MET, para obtenção de informações a nível nanométrico, entre outras informações relativo a estrutura do nanocompósito.

Utilizar nos compósitos poliméricos reforçado com PALF matrizes diferentes da resina epóxi para funcionalização com GO, como por exemplo, o poliéster.

Melhorar a rota de funcionalização do GO nas fibras de PALF por meio de equipamentos a vácuo e temperatura controlada.

Investigar outros percentuais de GO (0,2; 0,5 e 1%) para funcionalização nas fibras de PALF e no epóxi, para comparar a melhor condição tendo em vista as propriedades mecânicas, térmicas e balística.

Investigar o óxido de grafeno reduzido (rGO), bem como seu percentual para funcionalização seja nas fibras, matriz e ambos.

Realizar ensaio balístico na plastilina dos compósitos reforçado com PALF e incorporados de GO seja nas fibras, matriz e ambos.

Investigar o desempenho balístico do compósito reforçado PALF e incorporados de GO no sistema de blindagem multicamada.

REFERÊNCIAS

- AALIYA, B.; SUNOOJ, K. V.; LACKNERB, M. Biopolymer composites: a review. *International Journal of Biobased Plastics*, v. 3, n. 1, p. 40–84, 2021.
- ABDUL AZIZ, F. M.; SURIP, S. N.; BONNIA, N.; AHMAD, N. The effect of pineapple leaf fiber (palf) incorporation into polyethylene terephthalate (pet) on ftir, morphology and wetting properties. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, v. 105, n. 2, p. 1–6, 2018.
- AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J.; CHANDRASHEKHARA, K. *Analysis and performance of fiber composites*. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 576 p.
- ALHULAIFI, A. S. A simplified approach for the determination of penetrant residual velocity for penetration processes. *Designs*, v. 6, n. 1, p. 1–19, 2022.
- ALTENDORF, S. *Major tropical fruits market review 2017*. Rome, 2019. 10 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D3800*: Standard test method for density of high-modulus fibers. Philadelphia, 1999. 6 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D1348*: Standard test methods for moisture in cellulose. Philadelphia, 2008. 6 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D5790*: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. Philadelphia, 2010. 11 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D2130*: Standard test method for diameter of wool and other animal fibers by microprojection. Philadelphia, 2013. 10 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D3039*: Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials. Philadelphia, 2017. 13 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D256*: Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics. Philadelphia, 2018. 20 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM E2070*: Standard test methods for kinetic parameters by differential scanning calorimetry using isothermal methods. Philadelphia, 2018. 12 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM C1557*: Standard test method for tensile strength and young's modulus of fibers. Philadelphia, 2020. 11 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D3822*: Standard test method for tensile properties of single textile fibers. Philadelphia, 2020. 11 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM E1131*: Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. Philadelphia, 2020. 6 p.

- ANDERSON, J. D. *Modern Compressible Flow*. 2. ed. New York: McGraw-Hill Inc., 1990. 760 p.
- ANDERSON, T. L. *Fracture mechanics: fundamentals and applications*. 4. ed. Boca Raton: CRC press, 2017. 680 p.
- ANDREW, J. J.; SRINIVASANA, S. M.; AROCKIARAJAN, A.; NATHDHAKAL, H. Parameters influencing the impact response of fiber-reinforced polymer matrix composite materials: A critical review. *Composite Structures*, v. 224, p. 111007, 2019.
- ARIB, R.; SAPUANA, S.; AHMAD, M.; M.T.PARIDAH; ZAMAN, H. K. Mechanical properties of pineapple leaf fibre reinforced polypropylene composites. *Materials & Design*, v. 27, n. 5, p. 391–396, 2006.
- ASENOV, S. T.; LAKOV, L.; TONCHEVA, K. R. Promising ceramic materials for ballistic protection. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, v. 48, n. 2, p. 190–195, 2013.
- ASIM, M.; JAWAID, M.; KHALIN; ABDAN; ISHAKC, M. R. Effect of alkali and silane treatments on mechanical and fibre-matrix bond strength of kenaf and pineapple leaf fibres. *Journal of Bionic Engineering*, v. 13, n. 3, p. 426–435, 2016.
- ASIM, M.; JAWAID, M.; NASIR, M.; SABA, N. Effect of fiber loadings and treatment on dynamic mechanical, thermal and flammability properties of pineapple leaf fiber and kenaf phenolic composites. *Journal of Renewable Materials*, v. 6, n. 4, p. 383–393, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 15000-1*: Sistemas de blindagem — proteção balística parte 1: Terminologia. Rio de Janeiro, 2020. 15 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 15000-2*: Sistemas de blindagem — proteção balística parte 2: Classificação, requisitos e métodos de ensaio para materiais planos. Rio de Janeiro, 2020. 15 p.
- ATABANI, A. E.; AL-RUBAYE, O. K. Valorization of spent coffee grounds for biodiesel production: blending with higher alcohols, ft-ir, tga, dsc, and nmr characterizations. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 1, n. 1, p. 1–20, 2020.
- AZWA, Z.; B.F.YOUSIF; MANALO, A. C.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, v. 47, n. 1, p. 424–442, 2013.
- BACKES, C.; ABDELKADER, A. M.; ALONSO, C.; ANDRIEUX-LEDIER, A.; ARENAL, R.; AZPEITIA, J.; BALAKRISHNAN, N.; BANSZERUS, L.; BARJON, J.; BARTALI, R. Production and processing of graphene and related materials. *2D Materials*, v. 7, n. 2, p. 1–283, 2020.
- BAGHERPOUR, S. Fibre reinforced polyester composites. In: _____. *Polyester*. London: InTech, 2012. p. 135–166.
- BAHL, S. Fiber reinforced metal matrix composites - a review. *Materials Today: Proceedings*, v. 39, n. 1, p. 317–323, 2021.
- BAHRA, M. S.; GUPTA, V. K.; AGGARWAL, L. Effect of fibre content on mechanical properties and water absorption behaviour of pineapple/hdpe composite. *Materials Today: Proceedings*, v. 4, n. 2, p. 3207–3214, 2017.

- BARBERO, E. J. *Introduction to Composite Materials Design*. 3. ed. [S.l.]: CRC Press, 2017. 534 p.
- BARUT, A. O. *Electrodynamics and classical theory of fields & particles*. 1. ed. [S.l.]: Courier Corporation, 1980. 235 p.
- BHUYAN, M. S.; KO, S.; VILLARREAL, M. G.; STRAUS, E. J.; JAMES, L.; CASTRO, J. M. Decreasing the cycle time for in-mold coating (imc) of sheet molding compound (smc) compression molding. *Polymer Engineering & Science*, v. 59, n. 6, p. 1158–1166, 2019.
- BIANCO, A.; CHENG, H.-M.; ENOKI, T.; GOGOTSI, Y.; HURT, R. H.; KORATKAR, N.; KYOTANI, T.; MONTHIOUX, M.; PARK, C. R.; TASCONE, J. M. D.; ZHANG, J. All in the graphene family—a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, v. 65, n. 1, p. 1–6, 2013.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Progress in polymer science. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 24, n. 2, p. 221–274, 1999.
- BONACCORSO, F.; LOMBARDO, A.; HASAN, T.; SUN, Z.; COLOMBO, L.; C.FERRARIA, A. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today*, v. 15, n. 12, p. 564–589, 2012.
- BORTZ, D. R.; HERAS, E. G.; MARTIN-GULLON, I. Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites. *Macromolecules*, v. 45, n. 1, p. 238–245, 2012.
- BRAGA, F. de O.; BOLZAN, L. T.; LIMA JR. Édio P.; MONTEIRO, S. N. Performance of natural curaua fiber-reinforced polyester composites under 7.62 mm bullet impact as a stand-alone ballistic armor. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 6, n. 4, p. 323–328, 2017.
- BRAGA, F. de O.; BOLZAN, L. T.; RAMOS, F. J. H. T. V.; MONTEIRO, S. N.; LIMA JR. Édio P.; SILVA, L. C. da. Ballistic efficiency of multilayered armor systems with sisal fiber polyester composites. *Materials Research*, v. 20, n. 15, p. 767–774, 2018.
- BRAGA, F. de O.; MILANEZI, T. L.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V.; LIMA JR. Édio P. Ballistic comparison between epoxy-ramie and epoxy-aramid composites in multilayered armor systems. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, n. 4, p. 541–549, 2018.
- CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. 9. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014. 912 p.
- CARASCHI, J. C.; ATO, A. L. L. Characterization of curaua fiber. molecular crystals and liquid crystals science and technology. section a. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 353, n. 1, p. 149–152, 2000.
- CASTRO, B. F. M. de. *Estudo e caracterização mecânica de compósitos reforçados com fibras naturais*. 165 p. Mestrado em Engenharia Mecânica — Instituto Superior de Engenharia do Porto, Portugal, 2013. 15 mar. de 2020. Disponível em: <<https://recipp.ipp.pt/handle/10400.22/4625>>.

CHAWLA, K. K. *Composite materials: science and engineering*. 3. ed. New York: Springer Science & Business Media, 2012. 304 p.

CHIU, H.-H.; YOUNG, W.-B. The longitudinal and transverse tensile properties of unidirectional and bidirectional bamboo fiber reinforced composites. *Fibers and Polymers*, v. 21, n. 12, p. 2938–2948, 2020.

CHOLLAKUP, R.; TANTATHERDTAM, R.; UJJIN, S.; SRIROTH, K. Pineapple leaf fiber reinforced thermoplastic composites: Effects of fiber length and fiber content on their characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, n. 4, p. 1952–1960, 2010.

CHONG, K.-H.; CHAI, J. Strength and mode of failure of unidirectional and bidirectional glass fiber-reinforced composite materials. *Int J Prosthodont*, v. 16, n. 2, p. 161, 2003.

COSTA, U. O. *Comportamento Balístico de Blindagem Multicamada com Cerâmica Frontal e Compósito de Matriz Epóxi Reforçada com Fibras de Curauá Funcionalizadas com Óxido de Grafeno*. 146 p. Mestrado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2019. 7 jun. de 2021. Disponível em: <<http://aquarius.ime.eb.br/~debiassi/dissertacao/%20Ulisses.pdf>>.

COSTA, U. O.; NASCIMENTO, L. F. C.; GARCIA, J. M.; MONTEIRO, S. N.; LUZ, F. S. da; PINHEIRO, W. A.; FILHO, F. da C. G. Effect of graphene oxide coating on natural fiber composite for multilayered ballistic armor. *Polymers*, v. 11, n. 8, p. 1–18, 2019.

COSTA, U. O.; NASCIMENTO, L. F. C.; GARCIA, J. M.; BEZERRA, W. B. A.; MONTEIRO, S. N. Evaluation of izod impact and bend properties of epoxy composites reinforced with mallow fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 1, p. 373–382, 2020.

COSTA, U. O.; NASCIMENTO, L. F. C.; GARCIA, J. M.; BEZERRA, W. B. A.; COSTA, G. F. F. da; LUZ, F. S. da; PINHEIRO, W. A.; MONTEIRO, S. N. Mechanical properties of composites with graphene oxide functionalization of either epoxy matrix or curaua fiber reinforcement. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 6, p. 13390–13401, 2020.

CROUCH, I. G. Body armour – new materials, new systems. *Defence Technology*, v. 15, n. 3, p. 241–253, 2019.

DEMOSTHENES, L. C. da C.; NASCIMENTO, L. F. C.; MONTEIRO, S. N.; COSTA, U. O.; FILHO, F. da C. G.; LUZ, F. S. da; OLIVEIRA, M. S.; RAMOS, F. J. H. T. V.; PEREIRA, A. C.; BRAGA, F. O. Thermal and structural characterization of buriti fibers and their relevance in fabric reinforced composites. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 1, p. 115–123, 2020.

DIMESKI, D.; BOGOEVA-GACEVA, G.; SREBRENKOSKA, V. Ballistic properties of polyethylene composites based on bidirectional and unidirectional fibers. In: *Conference Proceedings*. Leskovac: [s.n.], 2011. (Faculty of Technology in Leskovac), p. 184–191.

DONALDSON, L. Microfibril angle: Measurement, variation and relationships – a review. *IAWA Journal*, v. 29, n. 4, p. 115–123, 2008.

DUVAL, A.; BOURMAUD, A.; AUGIER, L.; BALEYA, C. Influence of the sampling area of the stem on the mechanical properties of hemp fibers. *Materials Letters*, v. 65, n. 4, p. 797–800, 2011.

- FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H.-P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.
- FAUZI, F.; GHAZALLI, A.; SIREGAR, J. P.; TEZARA, C. Investigation of thermal behavior for natural fibres reinforced epoxy using thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis. *MATEC Web of Conferences*, v. 8, n. 01042, p. 1–7, 2016.
- FERREIRA, S. R.; PEPE, M.; MARTINELLI, E.; SILVA, F. de A.; FILHO, R. D. T. Influence of natural fibers characteristics on the interface mechanics with cement based matrices. *Composites Part B: Engineering*, v. 140, n. 1, p. 183–196, 2018.
- FIDELIS, M. E. A.; PEREIRA, T. V. C.; GOMES, O. da F. M.; SILVA, F. de A.; FILHO, R. D. T. The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 2, n. 2, p. 149–157, 2013.
- FU, S.; SUN, Z.; HUANG, P.; LI, Y.; HU, N. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science*, v. 1, n. 1, p. 2–30, 2019.
- GANGIL, B.; RANAKOTI, L.; VERMA, S.; SINGH, T.; KUMAR, S. Natural and synthetic fibers for hybrid composites. *Hybrid Fiber Composites*, v. 1, n. 1, p. 1–15, 2020.
- GAO, W. The chemistry of graphene oxide. *Graphene Oxide*, v. 1, n. 1, p. 61–95, 2015.
- GARCIA FILHO, F. D. C.; OLIVEIRA, M. S.; PEREIRA, A. C.; NASCIMENTO, L. F. C.; MATHEUS, J. R. G.; MONTEIRO, S. N. Ballistic behavior of epoxy matrix composites reinforced with piassava fiber against high energy ammunition. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 2, p. 1734–1741, 2020.
- GARCIA FILHO, F. da C.; LUZ, F. S. da; OLIVEIRA, M. S.; PEREIRA, A. C.; COSTA, U. O.; NEVES, S.; MONTEIRO. Thermal behavior of graphene oxide-coated piassava fiber and their epoxy composites. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 3, p. 5343–5351, 2020.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- GHOLAMPOUR, A.; OZBAKKALOGLU, T. A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications. *Journal of Materials Science*, v. 55, n. 1, p. 829–892, 2020.
- GILSON, L.; L.RABET; IMAD, A.; COGHEA, F. Experimental and numerical characterisation of rheological properties of a drop test response of a ballistic plastilina. *Forensic Science International*, v. 310, n. 1, p. 110238, 2020.
- GLÓRIA, G. O.; ALTOÉ, G. R.; MORAES, Y. M.; NETTO, P. A.; MARGEM, F. M.; MONTEIRO, S. N. Evaluation of palm fibers elasticity modulus with different diameters by weibull analysis. in: Characterization of minerals, metals, and materials 2015. *Springer International Publishing*, v. 1, n. 1, p. 607–612, 2015.
- GLÓRIA, G. O.; ALTOÉ, G. R.; MORAES, Y. M.; LOYOLA, R. L. Tensile properties of epoxy composites reinforced with continuous palm fibers. in: Characterization of minerals, metals, and materials. *In book: Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2015*, v. 1, n. 1, p. 139–144, 2015.

- GLÓRIA, G. O.; ALTOÉ, G. R.; NETTO, P. A.; MARGEM, F. M.; BRAGA, F. de O.; MONTEIRO, S. N. Density weibull analysis of pineapple leaf fibers (palf) with different diameters. *Materials Science Forum*, v. 869, n. 1, p. 384–390, 2016.
- GLÓRIA, G. O.; TELES, M. C. A.; LOPES, F.; GOMES, M. de A.; MARGEM, F. M.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; MARGEM, J. I. Ensaio de pullout em matrix de poliéster com fibra de palf. In: *Anais do Congresso Anual da ABM*. São Paulo: Editora Blucher, 2017. (72º Congresso Anual da ABM, 1), p. 3062–3066.
- GLÓRIA, G. O.; TELES, M. C. A.; LOPES, F. P. D.; VIEIRA, C. M. F.; MARGEM, F. M.; GOMES, M. de A.; MONTEIRO, S. N. Tensile strength of polyester composites reinforced with palf. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 6, n. 4, p. 401–405, 2017.
- GLÓRIA, G. O.; TELES, M. C. A.; NEVES, A. C. C.; VIEIRA, C. M. F.; LOPES, F. P. D.; GOMES, M. de A.; MARGEM, F. M.; MONTEIRO, S. N. Bending test in epoxy composites reinforced with continuous and aligned palf fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 6, n. 4, p. 411–416, 2017.
- GOMES, M. de A.; ALTOÉ, G. R.; TELES, M. C.; GLÓRIA, G. O.; MARGEM, F. M.; MONTEIRO, S. N. Izod impact test of palf reinforced polymeric composites. In: *Anais do Congresso Anual da ABM*. Rio de Janeiro: Editora Blucher, 2015. (70º Congresso Anual da ABM, 1), p. 3062–3066.
- GRASSIE, N.; GUY, M. I.; TENNENT, N. H. Degradation of epoxy polymers: Part 4—thermal degradation of bisphenol-a diglycidyl ether cured with ethylene diamine. *Polymer Degradation and Stability*, v. 14, n. 2, p. 125–137, 1986.
- GREENE, M. E.; LONGHURST, D. A.; MILLER, L. L.; O’SHEA, M.; OTTERSON, D.; ROBINSON, C.; STOE, D. A.; SUNDSTROM, R. A.; HORLICK, J. The next revision of the nij performance standard for ballistic resistance of body armour. *NIJ Standard*, v. 101, n. 4, p. 1–7, 2018.
- HAMDAN, N. I.; ZAKARIA, Z.; HASSANB, A. Effect of graphene nano-fillers on mechanical and thermal properties of polypropylene (pp)/pineapple leaf fibre (palf) composites. *eProceedings Chemistry*, v. 4, n. 1, p. 1–5, 2019.
- HANZELL, P. J. *Armour: materials, theory, and design*. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. 380 p.
- HARISH, S.; PETERMICHAEL, D.; BENSELY, A.; LAL, D. M.; A.RAJADURAI. Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite. *Materials Characterization*, v. 6, n. 1, p. 44–49, 2009.
- HELDRICH, C. S. *The classical theory of fields: electromagnetism*. 1. ed. Berlin: Springer, 2012. 446 p.
- IBGE. *Produção Agrícola Municipal 2020*. Rio de Janeiro: Centro de Documentação e Disseminação de Informações. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2021. Acesso em: 11 fev 2022.
- IBRAHIM, N. A.; AZRAAIE, N.; ABIDIN, N. A. M. Z.; RAZALI, N. A. M.; AZIZ, F. A.; ZAKARIA, S. Xrd and ftir studies of natural cellulose isolated from pineapple (ananas comosus) leaf fibres. *Advanced Materials Research*, v. 1087, n. 1, p. 197–201, 2015.

- ISLAM, M. Z.; SARKER, M. E.; RAHMAN, M. M.; ISLAM, M. R.; AHMED, A. T. M. F.; MAHMUD, M. S.; SYDUZZAMAN, M. Green composites from natural fibers and biopolymers: A review on processing, properties, and applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2022.
- JAIN, J.; JAIN, S.; SINHA, S. Characterization and thermal kinetic analysis of pineapple leaf fibers and their reinforcement in epoxy. *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 1, n. 1, p. 1–20, 2018.
- JAMIR, M. R. M.; MAJID, M. S. A.; KHASRI, A. Natural lightweight hybrid composites for aircraft structural applications. in: Sustainable composites for aerospace applications. *Elsevier*, v. 1, n. 1, p. 155–170, 2018.
- JARIWALA, H.; JAIN, P. A review on mechanical behavior of natural fiber reinforced polymer composites and its applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 1, n. 1, p. 1–13, 2019.
- JAUHARI, N.; MISHRA, R.; THAKUR, H. Natural fibre reinforced composite laminates – a review. *Materials Today: Proceedings*, v. 2, n. 4-5, p. 2868–2877, 2015.
- JOHN, K.; NAIDU, S. V. Tensile properties of unsaturated polyester-based sisal fiber–glass fiber hybrid composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 23, n. 17, p. 1815–1819, 2004.
- JOSE, S.; SALIM, R.; AMMAYAPPAN, L. An overview on production, properties, and value addition of pineapple leaf fibers (palf). *Journal of Natural Fibers*, v. 13, n. 3, p. 362–373, 2016.
- KANNOJIYA, R.; GAURAV, K.; RANJAN, R.; TIYER, N.; PANDEY, K. M. Extraction of pineapple fibres for making commercial products. *Journal of Environmental Research and Development*, v. 7, n. 4, p. 1385–1390, 2013.
- KELLY, A.; TYSON, W. Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum. *J Mech Phys Solids*, v. 13, n. 6, p. 329–338, 1965.
- KERNI, L.; SINGH, S.; PATNAIK, A.; KUMAR, N. A review on natural fiber reinforced composites. *Materials Today: Proceedings*, v. 28, n. 4, p. 1616–1621, 2020.
- KHAN, A.; VIJAY, R.; SINGARAVELU, D. L.; SANJAY, M. R.; SIENGCHIN, S.; VERPOORT, F.; ALAMRY, K. A.; ASIRI, A. M. Extraction and characterization of natural fiber from eleusine indica grass as reinforcement of sustainable fiber-reinforced polymer composites. *Journal of Natural Fibers*, v. 1, n. 1, p. 1–9, 2019.
- KICIŃSKA-JAKUBOWSKA, A.; BOGACZ, E.; ZIMNIEWSKA, M. Review of natural fibers. part i—vegetable fibers. *Journal of Natural Fibers*, v. 9, n. 3, p. 150–167, 2012.
- KONWAR, M.; BORUAH, R. R. Utilization of pineapple waste as textile application: A review. *Internat. J. Appl. Home Sci.*, v. 4, n. 5, p. 906–910, 2018.
- KUILLA, T.; BHADRA, S.; YAO, D.; KIM, N. H.; BOSE, S.; LEE, J. H. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, v. 35, n. 11, p. 1350–1375, 2010.

- KUMAR, N.; SALEHIYAN, R.; CHAUKE, V.; BOTLHOKO, O. J.; SETSHEDI, K.; SCRIBA, M.; MASUKUME, M.; RAY, S. S. Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. *FlatChem*, v. 27, n. 100224, p. 1–40, 2021.
- KUMAR, S.; MANNA, A.; DANG, R. A review on applications of natural fiber-reinforced composites (nfrcs). *Materials Today: Proceedings*, v. 50, n. 5, p. 1632–1636, 2022.
- KUMRUNGSIE, P.; MANEERATANA, K.; CHOLLACOOP, N. Nuwong. effects of fiber orientation on ballistic impact upon polymer composite plate. *Matrix*, v. 2, n. 2, p. 1–7, 2007.
- LARSON, R. G.; REHG, T. J. Spin coating. In: _____. *Liquid Film Coating*. Dordrecht: Springer, 1997. p. 709–734.
- LEÃO, A. L.; CHERIAN, B. M.; NARINE, S.; M.; SOUZA, S. F.; SAIN; THOMAS, S. The use of pineapple leaf fibers (palfs) as reinforcements in composites. in: Biofiber reinforcements in composite materials. *Elsevier*, v. 1, n. 1, p. 211–235, 2015.
- LEVIN, J. A.; FOX, J. A.; FORDE, D. R. *Elementary Statistics in Social Research*. 12. ed. New York: Pearson Education, 2013. 608 p.
- LIMA, A. M.; FARIA, G. S.; NARDECCHIA, S.; CRUZ, L. R. de O.; SOUZA, M. de M. V. M.; PINHEIRO, W. A. Produção e caracterização de filmes finos transparentes e condutores de óxido de grafeno reduzido. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, n. 1, p. 1–10, 2017.
- LUZ, F. S. da; FILHO, F. da C. G.; RÍO, M. T. G. del; NASCIMENTO, L. F. C.; PINHEIRO, W. A.; MONTEIRO, S. N. Graphene-incorporated natural fiber polymer composites: A first overview. *Polymers*, v. 12, n. 7, p. 1–36, 2020.
- LUZ, F. S. da; RAMOS, F. J. H. T. V.; NASCIMENTO, L. F. C.; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; MONTEIRO, S. N. Critical length and interfacial strength of palf and coir fiber incorporated in epoxy resin matrix. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, n. 4, p. 528–534, 2018.
- MACIEL, N. de O. R.; FERREIRA, J. B.; VIEIRA, J. da S.; RIBEIRO, C. G. D.; LOPES, F. P. D.; MARGEM, F. M.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; SILVA, L. C. da. Comparative tensile strength analysis between epoxy composites reinforced with curaua fiber and glass fiber. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, n. 4, p. 561–565, 2018.
- MADHU, P.; SANJAY, M. R.; SENTHAMARAIKANNAN, P.; PRADEEP, S.; SARAVANAKUMAR, S. S.; YOGESHA, B. A review on synthesis and characterization of commercially available natural fibers: Part ii. *Journal of Natural Fibers*, v. 16, n. 1, p. 25–36, 2017.
- MALLICK, P. K. *Fiber-reinforced composites: Materials, manufacturing, and design*. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. 616 p.
- MANGAL, R.; SAXENA, N. S.; SREEKALA, M. S.; S.THOMAS; SINGHA, K. Thermal properties of pineapple leaf fiber reinforced composites. *Materials Science and Engineering: A*, v. 339, n. 2, p. 281–285, 2003.

MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.

MASŁOWSKI, M.; MIEDZIANOWSKA, J.; STRZELEC, K. Influence of peroxide modifications on the properties of cereal straw and natural rubber composites. *Cellulose*, v. 25, n. 1, p. 4711–4728, 2018.

MEDVEDOVSKI, E. Lightweight ceramic composite armour system. *Advances in Applied Ceramics*, v. 105, n. 5, p. 241–245, 2006.

MISHRA, S.; MISRA, M.; TRIPATHY, S. S.; NAYAK, S. K.; MOHANTY, A. K. Potentiality of pineapple leaf fibre as reinforcement in palf-polyester composite: Surface modification and mechanical performance. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 20, n. 4, p. 321–334, 2001.

MISKOLCZI, N. Polyester resins as a matrix material in advanced fibre-reinforced polymer (frp) composites. In: _____. *Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications*. [S.l.]: Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, 2013. p. 44–68.

MITTAL, M.; CHAUDHARY, R. Development of palf/glass and coir/glass fiber reinforced hybrid epoxy composites. *J. Mater. Sci. Surf. Eng.*, v. 6, n. 5, p. 851–861, 2018.

MOHAMED, S.; ZAINUDIN, E.; SAPUAN, S.; AZAMAN, M.; ARIFIN, A. Introduction to natural fiber reinforced vinyl ester and vinyl polymer composites. *Natural Fibre Reinforced Vinyl Ester and Vinyl Polymer Composites*, v. 1, n. 1, p. 1–25, 2018.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (Ed.). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005. 852 p.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 276-277, n. 1, p. 1–24, 2000.

MONTEIRO, S. N.; D'ALMEIDA, J. R. Ensaio de pullout em fibras lignocelulósicas: uma metodologia de análise. *Matéria*, v. 11, n. 3, p. 189–196, 2006.

MONTEIRO, S. N.; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; LIMA, E. S.; WEBER, R. P.; LOURO, L. H. L.; MATOS, M. A. de J.; NASCIMENTO, L. F. C.; BRAGA, F. de O. The role of sintered al2o3-nb2o5 front plate on the ballistic performance of multilayered armors. *Materials Science Forum*, v. 899, n. 1, p. 329–334, 2017.

MONTEIRO, S. N.; LOPES, F.; BARBOSA, A. P.; BEVITORI, A. B.; SILVA, I. L. A. D.; COSTA, L. L. D. Natural lignocellulosic fibers as engineering materials—an overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 42, n. 10, p. 2963–2974, 2011.

MONTEIRO, S. N.; MARGEM, F. M.; MARGEM, J. I.; MARTINS, L. B. de S.; OLIVEIRA, C. G.; OLIVEIRA, M. P. Infra-red spectroscopy analysis of malva fibers. *Materials Science*, v. 775–776, n. 1, p. 255–260, 2014.

MONTEIRO, S. N.; MARGEM, F. M.; OLIVEIRA, M. P.; ALTOÉ, G. R. Izod impact tests with polyester matrix reinforced with buriti fibers. *Materials Science*, v. 775-776, n. 1, p. 330–335, 2014.

- MONTGOMERY, D. C. *Introduction to Statistical Quality Control*. 6. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 754 p.
- MORETTIN, P. A.; BUSSAB, W. de O. *Estatística básica*. 9. ed. São Paulo: Saraiva Educação SA, 2017. 568 p.
- MORYE, S.; HINE, P.; DUCKETT, R.; CARR, D.; WARD, I. Modelling of the energy absorption by polymer composites upon ballistic impact. *Composites Science and Technology*, v. 60, n. 14, p. 2631–2642, 2000.
- MOUDOOD, A.; RAHMAN, A.; ÖCHSNER, A.; ISLAM, M.; FRANCUCCI, G. Flax fiber and its composites: An overview of water and moisture absorption impact on their performance. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 38, n. 7, p. 323–339, 2018.
- MURAGAN, M. D.; ZAKARIA, Z.; HASSAN, A. Mechanical and thermal properties of graphene oxide reinforced polypropylene/pineapple leaves fibre composites. *PERINTIS eJournal*, v. 9, n. 2, p. 1–10, 2019.
- MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 84, n. 12, p. 2222–2234, 2002.
- NADIRAH, W. O. W.; JAWAID, M.; MASRI, A. A. A.; KHALIL, H. P. S. A.; SUHAILY, S. S.; MOHAMED, A. R. Cell wall morphology, chemical and thermal analysis of cultivated pineapple leaf fibres for industrial applications. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 20, n. 1, p. 404–411, 2012.
- NAGARAJAN, T. T.; BABU, A. S.; PALANIVELU, K.; NAYAK, S. K. Mechanical and thermal properties of palf reinforced epoxy composites. *Macromolecular Symposia*, v. 361, n. 1, p. 57–63, 2016.
- NAGAVALLY, R. R. Composite materials-history, types, fabrication techniques, advantages, and applications. *Int. J. Mech.*, v. 5, n. 9, p. 82–87, 2017.
- NAJEEB, M. I.; SULTAN, M. T. H.; ANDOU, Y.; SHAH, A. U. M.; EKSILER, K.; JAWAID, M.; ARIFFIN, A. H. Characterization of silane treated malaysian yankee pineapple ac6 leaf fiber (palf) towards industrial applications. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 3, p. 3128–3139, 2020.
- NASCIMENTO, L. F. C.; HOLANDA, L. I. F.; LOURO, L. H. L.; MONTEIRO, S. N.; GOMES, A. V.; JR. Édio P. L. Natural mallow fiber-reinforced epoxy composite for ballistic armor against class iii-a ammunition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 48, n. 1, p. 4425–4431, 2017.
- NASCIMENTO, L. F. C.; LUZ, F. S. da; COSTA, U. O.; BRAGA, F. de O.; JÚNIOR Édio P. L.; MONTEIRO, S. N. Curing kinetic parameters of epoxy composite reinforced with mallow fibers. *Materials*, v. 12, n. 23, p. 1–9, 2019.
- NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE. *NIJ 0101.04*: Ballistic resistance of personal body armor. Rio de Janeiro, 2000. 67 p. NIJ Standard–0101.04.
- NETO, F. L.; PARDINI, L. C. *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2006. 416 p.

- NEUBA, L. de M.; JUNIO, R. F. P.; RIBEIRO, M. P.; SOUZA, A. T.; LIMA, E. de S.; FILHO, F. da C. G.; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; BRAGA, F. de O.; AZEVEDO, A. R. G. de; MONTEIRO, S. N. Promising mechanical, thermal, and ballistic properties of novel epoxy composites reinforced with cyperus malaccensis sedge fiber. *Polymers*, v. 12, n. 8, p. 1776, 2020.
- NEVES, P. P.; NASCIMENTO, L. F. C.; COSTA, U. O.; MONTEIRO, S. N. Caracterização dos compósitos de matriz epóxi reforçado com palf por análise termogravimétrica (tga). In: *Encontro nacional de modelagem computacional e encontro de ciência e tecnologia de materiais*. Uberlândia (MG): Anais, 2021. p. 26–35. 27 jan. de 2022. Disponível em: <[https://www.even3.com.br/anais/xxivenmc_xiiectm/415569-caracterizacao-dos-compositos-de-matriz-epoxi-reforcado-com-palf-por-analise-termogravimetrica-\(tga\)/](https://www.even3.com.br/anais/xxivenmc_xiiectm/415569-caracterizacao-dos-compositos-de-matriz-epoxi-reforcado-com-palf-por-analise-termogravimetrica-(tga)/)>.
- NGO, T.-D. Introduction to composite materials. in: Composite and nanocomposite materials - from knowledge to industrial applications. *IntechOpen*, v. 1, n. 1, p. 1–27, 2020.
- NGONO, Y.; MARÉCHAL, Y.; MERMILLIOD, N. Epoxy-amine reticulates observed by infrared spectrometry. i: Hydration process and interaction configurations of embedded h2o molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n. 24, p. 4979–4985, 1999.
- NOVOSELOV, K. S.; FALÓ, V. I.; COLOMBO, P. R. G. L.; SCHWAB, M. G.; KIM, K. A roadmap for graphene. *Nature*, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012.
- NWOBI, F.; UGOMMA, C. A comparison of methods for the estimation of weibull distribution parameters. *Metodoloski zvezki*, v. 11, n. 1, p. 65–78, 2014.
- OLIVEIRA, M. S.; LUZ, F. S. da; SOUZA, A. T.; DEMOSTHENES, L. C. da C.; PEREIRA, A. C.; FILHO, F. da C. G.; BRAGA, F. de O.; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; MONTEIRO, S. N. Tucum fiber from amazon astrocaryum vulgare palm tree: Novel reinforcement for polymer composites. *Polymers*, v. 12, n. 10, p. 65–78, 2020.
- PALTA, E.; GUTOWSKI, M.; FANG, H. A numerical study of steel and hybrid armor plates under ballistic impacts. *International Journal of Solids and Structures*, v. 136–137, n. 1, p. 279–294, 2018.
- PANYASART, K.; CHAIYUT, N.; AMORNSAKCHAI, T.; SANTAWITEE, O. Effect of surface treatment on the properties of pineapple leaf fibers reinforced polyamide 6 composites. *Energy Procedia*, v. 56, n. 1, p. 406–413, 2014.
- PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; J. YOUNG, R. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, v. 90, n. 1, p. 75–127, 2017.
- PARVINZADEH, M. Surface modification of synthetic fibers to improve performance: recent approaches. *Global J Phys Chem*, v. 3, n. 1, p. 1–11, 2012.
- PARVIZI-MAJIDI, A.; BEGUM, S. Whiskers and particulates. in: Reference module in materials science and materials engineering. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 1, n. 1, p. 1–23, 2016.
- PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.

- PEREIRA, A. C.; LIMA, A. M.; DEMOSTHENES, L. C. da C.; OLIVEIRA, M. S.; COSTA, U. O.; BEZERRA, W. B. A.; MONTEIRO, S. N.; RODRIGUEZ, R. J. S.; DEUS, J. F. de; PINHEIRO, W. A. Ballistic performance of ramie fabric reinforcing graphene oxide-incorporated epoxy matrix composite. *Polymers*, v. 12, n. 11, p. 1–17, 2020.
- PETERS, S. T. (ed.). *Handbook of composites*. 2. ed. London: Chapman & Hal, 1998. 1120 p.
- PHIRI, J.; GANE, P.; MALONEY, T. C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*, v. 215, n. 1, p. 9–28, 2017.
- PICKERING, K. L. (ed.). *Properties and performance of natural-fibre composites*. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 573 p.
- QIU, S. L.; WANG, C. S.; WANG, Y. T.; LIU, C. G.; CHEN, X. Y.; XIE, H. F.; HUANG, Y. A.; CHENG, R. S. Effects of graphene oxides on the cure behaviors of a tetrafunctional epoxy resin. *eXPRESS Polymer Letters*, v. 5, n. 9, p. 809–818, 2011.
- QUEIROZ, R. S. de; SILVA, A. P. V. da; BROEGA, A. C. da L.; SOUTO, A. P. G. V. New brazilian pineapple leaf fibers for textile application: cottonization and dyeing performance. *SN Applied Sciences*, v. 2, n. 1, p. 1–12, 2019.
- RAHMAN; REZAUR, M.; HAMDAN, S. Impact of silane treatment on the properties of kenaf fiber unsaturated polyester composites. *Kenaf Fibers and Composites*, v. 1, n. 1, p. 93–111, 2018.
- RAHMAN, H.; ALIMUZZAMAN, S.; SAYEED, M. M. A.; KHAN, R. A. Effect of gamma radiation on mechanical properties of pineapple leaf fiber (palf)-reinforced low-density polyethylene (ldpe) composites. *International Journal of Plastics Technology*, v. 23, n. 1, p. 229–238, 2019.
- RAHMAN, H.; YEASMIN, F.; KHAN, S. A.; HASAN, M. Z. Fabrication and analysis of physico-mechanical characteristics of naoh treated palf reinforced ldpe composites: Effect of gamma irradiation. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 11, n. 1, p. 35–45, 2021.
- RAJOLE, S.; RAVISHANKAR, K. S.; KULKARNI, S. M. Performance study of jute-epoxy composites/sandwiches under normal ballistic impact. *Defence Technology*, v. 16, n. 4, p. 947–955, 2020.
- RAMAMOORTHY, S. K.; SKRIFVAR, M.; PERSSON, A. A review of natural fibers used in biocomposites: Plant, animal and regenerated cellulose fibers. *Polymer Reviews*, v. 55, n. 1, p. 107–162, 2015.
- RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. H. Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, n. 1, p. 558–584, 2017.
- RAUCH, H. W.; SUTTON, W. H.; MCCREIGHT, L. R. *Ceramic Fibers and Fibrous Composite Materials*. 1. ed. [S.l.]: Academic Press, 1968. 452 p.

- RAZALI, N.; SALIT, M. S.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; LAZIM, Y. A study on chemical composition, physical, tensile, morphological, and thermal properties of roselle fibre: Effect of fibre maturity. *BioResources*, v. 10, n. 1, p. 1803–1824, 2015.
- REDDY, M. I.; KUMAR, M. A.; RAJU, C. B. Tensile and flexural properties of jute, pineapple leaf and glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 1, p. 458–462, 2018.
- REDDY, P. R. S.; SAVIO, S. G.; MADHU, V. Ceramic composite armour for ballistic protection. in: Handbook of advanced ceramics and composites. *Springer International Publishing*, v. 1, n. 1, p. 357–402, 2020.
- REIS, R. H. M. *Caracterização e avaliação das fibras de guarumã como reforço em compósito de matriz epoxídica em sistemas de blindagem multicamada*. 95 p. Mestrado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2020. 01 abr. de 2020. Disponível em: <<http://aquarius.ime.eb.br/~debiasi/dissertacao/%20Raphael.pdf>>.
- REIS, R. H. M.; NUNES, L. F.; LUZ, F. S. da; CANDIDO, V. S.; SILVA, A. C. R. da; MONTEIRO, S. N. Ballistic performance of guaruman fiber composites in multilayered armor system and as single target. *Polymers*, v. 13, n. 8, p. 1203, 2021.
- REIS, R. H. M.; NUNES, L. F.; OLIVEIRA, M.; VEIGA, V.; FILHO, F. D. C. G.; PINHEIRO, M. A.; SILVA, A. C. R. da; CANDIDO, V. S.; MONTEIRO, S. N. Guaruman fiber: another possible reinforcement in composites. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 1, p. 622–628, 2020.
- REKHA, B.; NAGARAJAGANESH, B. X-ray diffraction: An efficient method to determine microfibrillar angle of dry and matured cellulosic fibers. *Journal of Natural Fiber*, p. 1–8, 2020.
- RIAZ, S.; PARK, S.-J. Thermal and mechanical interfacial behaviors of graphene oxide-reinforced epoxy composites cured by thermal latent catalyst. *Materials*, v. 12, n. 8, p. 1–14, 2019.
- RIDZUAN, M. J. M.; MAJID, M. S. A.; KHASRI, A.; GAN, E. H. D.; RAZLAN, Z. M.; SYAHRULLAIL, S. Effect of pineapple leaf (palf), napier, and hemp fibres as filler on the scratch resistance of epoxy composites. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 6, p. 5384–5395, 2019.
- ROURKE, D. J. P.; PANDEY, P. A.; MOORE, J. J.; BATES, M.; KINLOCH, D. I. A.; YOUNG, P. R. J.; WILSON, D. N. R. The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 50, n. 1, p. 3173–3177, 2011.
- RUBAKOV, V.; WILSONN, S. S. *Classical theory of gauge fields*. 1. ed. New Jersey: Princeton University Press, 2002. 456 p.
- SABA, N.; JAWAID, M. Epoxy resin based hybrid polymer composites. in: Hybrid polymer composite materials. *Elsevier*, v. 1, n. 1, p. 57–82, 2017.
- SAHA, S. C.; RAY, P. K.; PANDEY, S. N.; GOSWAMI, K. Ir and x-ray diffraction studies of raw and chemically treated pineapple leaf fiber (palf). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42, n. 10, p. 2767–2772, 1991.

- SAMAL, R. K.; RAY, M. C. Effect of chemical modifications on ftir spectra. ii. physico-chemical behavior of pineapple leaf fiber (palf). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, n. 11, p. 2119–2125, 1997.
- SANJAY, M. R.; ARPITHA, G. R.; NAIK, L. L.; GOPALAKRISHNA, K.; YOGESHA, B. Applications of natural fibers and its composites: An overview. *Natural Resources*, v. 7, n. 3, p. 108–114, 2016.
- SAPUAN, S. M.; MOHAMED, A. R.; SIREGAR, J. P.; ISHAK, M. R. Pineapple leaf fibers and palf-reinforced polymer composites. in: Cellulose fibers: Bio- and nano-polymer composites. *Springer Berlin Heidelberg*, v. 1, n. 1, p. 325–343, 2011.
- SARÉN, M.; SERIMAA, R. Determination of microfibril angle distribution by x-ray diffraction. *Wood Science and Technology*, v. 40, n. 6, p. 445–460, 2005.
- SARKER, F.; KARIM, N.; KARIM, N.; KARIM, N.; AFROJ, S.; KONCHERRY, V.; NOVOSELOV, K. S.; POTLURI, P. High-performance graphene-based natural fiber composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 1, n. 1, p. 1–10, 2018.
- SATHISHKUMAR, T. P.; NAVANEETHAKRISHNAN, P.; SHANKAR, S.; RAJASEKAR, R.; RAJINI, N. Characterization of natural fiber and composites – a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 32, n. 19, p. 1457–1476, 2013.
- SEGAL, L.; CREELY, J., JR., A. M.; CONRAD, C. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Research Journal, SAGE Publications*, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.
- SEGAL, M. Selling graphene by the ton. *Nature Nanotechnology*, v. 4, n. 10, p. 612–614, 2009.
- SENA NETO, A. R.; ARAUJO, M. A. M.; BARBOZA, R. M. P.; S.FONSECA, A.; TONOLI, G. H. D.; SOUZA, F. V. D.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Comparative study of 12 pineapple leaf fiber varieties for use as mechanical reinforcement in polymer composites. *Industrial Crops and Products*, v. 64, n. 1, p. 68–78, 2015.
- SENA NETO, A. R.; ARAUJO, M. A. M.; SOUZA, F. V. D.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products*, v. 43, n. 1, p. 529–537, 2013.
- SHACKELFORD, J. F. *Ciência dos materiais*. 6. ed. São Paulo: Pearson, 2008. 575 p.
- SHAMS, S. S.; ZHANG, R.; ZHU, J. Graphene synthesis: a review. *Materials Science-Poland*, v. 33, n. 3, p. 566–578, 2015.
- SHRIVASTAVA, A. Polymerization. in: Introduction to plastics engineering. *Elsevier*, v. 1, n. 1, p. 17–48, 2018.
- SIKENG, R.; JAWAID, M.; ARIFFIN, H.; SALIT, M. S. Effects of surface treatments on tensile, thermal and fibre-matrix bond strength of coir and pineapple leaf fibres with poly lactic acid. *Journal of Bionic Engineering*, v. 15, n. 6, p. 1035–1046, 2018.

- SILVA, A. O. da; WEBER, R. P.; MONTEIRO, S. N.; LIMA, A. M.; FARIA, G. S.; SILVA, W. O. da; OLIVEIRA, S. de S. A.; MONSORES, K. G. de C.; PINHEIRO, W. A. Effect of graphene oxide coating on the ballistic performance of aramid fabric. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 2, p. 2267–2278, 2020.
- SILVA, S. L. L. da; FUMIÃ, H. F. É seguro atirar para cima? uma análise da letalidade de projéteis subsônicos. *Rev. Bras. Ensino Fís.*, v. 41, n. 3, p. 1–5, 2019.
- SIREGAR, J. P.; SAPUAN, S. M.; RAHMAN, M. A.; DAHLAN, K. M. Thermogravimetric analysis (tga) and differential scanning calorimetric (dsc) analysis of pineapple leaf fibre (palf) reinforced high impact polystyrene (hips) composites. *Pertanika Journal of Science and Technology*, v. 19, n. 1, p. 161–170, 2011.
- SIREGAR, J. P.; SAPUAN, S. M.; RAHMAN, M. Z. A.; ZAMAN, K. The effect of alkali treatment on the mechanical properties of short pineapple leaf fibre (palf) reinforced high impact polystyrene (hips) composites. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, v. 8, n. 2, p. 1103–1108, 2010.
- SOUZA, A. T.; JUNIO, R. F. P.; NEUBA, L. de M.; CANDIDO, V. S.; SILVA, A. C. R. da; AZEVEDO, A. R. G. de; MONTEIRO, S. N.; NASCIMENTO, L. F. C. Caranan fiber from mauritiella armata palm tree as novel reinforcement for epoxy composites. *Polymers*, v. 12, n. 9, p. 2037, 2020.
- SOUZA, N. C. M. de. *Estudo do ângulo microfibrilar da madeira de Eucalyptus grandis, úmida e seca, por microscopia de luz polarizada e estimada por difração de raios x*. 38 p. Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira — Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017. 01 abr. de 2020. Disponível em: <<http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/15095>>.
- STAHL, L.; WOLD, S. Analysis of variance (anova). *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 6, n. 4, p. 259–272, 1989.
- STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; DOMMETT, G. H. B.; KOHLHAAS, K. M.; ZIMNEY, E. J.; STACH, E. A.; PINER, R. D.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Graphene-based composite materials. *Nature*, v. 442, n. 7100, p. 282–286, 2006.
- SUNDARAM, A. S.; ERANEZHUTH, A. A.; KRISHNA, K. V. V. R.; KUMAR, P. K.; SIVAKUMAR, V. Ballistic impact performance study on thermoset and thermoplastic composites. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, v. 17, n. 6, p. 1260–1267, 2017.
- SUSSKIND, L.; FRIEDMAN, A. *Special relativity and classical field theory*. 1. ed. London: Penguin, 2017. 448 p.
- SYMINGTON, M. C.; SYMINGTON, M. C.; BANKS, W. M.; WEST, O. D.; PETHRICK, R. Tensile testing of cellulose based natural fibers for structural composite applications. *Journal of Composite Materials*, v. 43, n. 9, p. 1083–1108, 2009.
- TABACHNICK, B. G.; FIDELL, L. S. *Experimental designs using ANOVA*. 1. ed. Belmont: Duxbury, 2007. 769 p.
- TASDEMIRCI, A.; TUNUSOGLU, G.; GUDEN, M. The effect of the interlayer on the ballistic performance of ceramic/composite armors: Experimental and numerical study. *International Journal of Impact Engineering*, v. 44, n. 1, p. 1–9, 2012.

- TEIXEIRA, F. P.; GOMES, O. da F. M.; SILVA, F. de A. Degradation mechanisms of curaua, hemp, and sisal fibers exposed to elevated temperatures. *BioRes*, v. 14, n. 1, p. 1494–1511, 2019.
- TELES, M. C. A.; GLÓRIA, G. O.; ALTOÉ, G. R.; NETTO, P. A.; MARGEM, F. M.; BRAGA, F. O.; MONTEIRO, S. N. Evaluation of the diameter influence on the tensile strength of pineapple leaf fibers (palf) by weibull method. *Materials Research*, v. 18, n. 2, p. 185–192, 2015.
- THREEPOP NATKUL, P.; KAERKITCHA, N.; ATHIPONGARPORN, N. Effect of surface treatment on performance of pineapple leaf fiber–polycarbonate composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 40, n. 7, p. 628–632, 2009.
- TIWARI, S. K.; SAHOO, S.; WANG, N.; HUCZKOC, A. Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 5, n. 1, p. 10–29, 2020.
- TODKAR, S. S.; PATIL, S. A. Review on mechanical properties evaluation of pineapple leaf fibre (palf) reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 174, n. 1, p. 1–16, 2019.
- TRUONG, M.; ZHONG, W.; BOYKO, S.; ALCOCK, M. A comparative study on natural fibre density measurement. *Journal of the Textile Institute*, v. 100, n. 6, p. 525–529, 2009.
- UMANATHA, K.; PRABHU, M.; YUVARAJ, A.; DEVIKAC, D. Fabrication and analysis of master leaf spring plate using carbon fibre and pineapple leaf fibre as natural composite materials. *Materials Today: Proceedings*, v. 33, n. 1, p. 183–188, 2020.
- VALOROSI, F.; MEO, E. D.; BLANCO-VARELA, T.; MARTORANA, B.; VECA, A.; PUGNO, N.; KINLOCH, I. A.; ANAGNOSTOPOULOS, G.; GALIOTIS, C.; BERTOCCHI, F.; GOMEZ, J.; TRESSI, E.; YOUNGH, R. J.; PALERMO, V. Graphene and related materials in hierarchical fiber composites: production techniques and key industrial benefits. *Composites Science and Technology*, v. 185, n. 107848, p. 1–38, 2019.
- WANG, L.; KANESALINGAM, S.; NAYAK, R.; PADHYE, R. Recent trends in ballistic protection. *Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST)*, v. 3, n. 1, p. 37–47, 2014.
- WICK, P.; LOUW-GAUME, A. E.; KUCKI, M.; KRUG, H. F.; KOSTARELOS, K.; FADEEL, B.; DAWSON, K. A.; SALVATI, A.; VZQUEZ, E.; BALLERINI, L.; TRETACH, M.; BENFENATI, F.; FLAHAUT, E.; GAUTHIER, L.; PRATO, M.; BIANCO, A. Classification framework for graphene-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 30, p. 7714–7718, 2014.
- YU, W.; SISICD, L.; HAIYANA, Y.; JIEE, L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. *RSC Advances*, v. 10, n. 26, p. 15328–15345, 2020.
- ZAINUDIN, A. S.; OTHMAN, A. R. Thermal stability of palf-pp and palf-pla for natural fiber honeycomb core materials. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, v. 87, n. 1, p. 20–29, 2020.
- ZHANG, Z.; FRASER, A.; YE, S.; MERLE, G.; BARRALET, J. Top-down bottom-up graphene synthesis. *Nano Futures*, v. 1, n. 1, p. 1–30, 2019.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOF, R. S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.

ZIN, M. H.; ABDAN, K.; MAZLAN, N.; ZAINUDIN, E. S.; LIEW, K. E. The effects of alkali treatment on the mechanical and chemical properties of pineapple leaf fibres (palf) and adhesion to epoxy resin. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 368, n. 1, p. 1–11, 2018.

ZIN, M. hanafee; ABDAN, K.; NORIZAN, M. N. The effect of different fiber loading on flexural and thermal properties of banana/pineapple leaf (palf)/glass hybrid composite. *Structural Health Monitoring of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, v. 1, n. 1, p. 1–17, 2019.

ZUYEV, K.; CASTRO, J. M. Applications of chemo-rheology to develop process windows in reactive in-mold coating. *Journal of Polymer Engineering*, v. 22, n. 4, p. 1–28, 2002.