

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

RAÍ FELIPE PEREIRA JUNIO

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO EPÓXI-FIBRA DE CARNAÚBA PARA
EMPREGO EM BLINDAGEM BALÍSTICA**

**RIO DE JANEIRO
2020**

RAÍ FELIPE PEREIRA JUNIO

CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO EPÓXI-FIBRA DE CARNAÚBA PARA
EMPREGO EM BLINDAGEM BALÍSTICA

Dissertação de Mestrado 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: Lucio Fabio Cassiano Nascimento, D.Sc.
Coorientador: Sergio Neves Monteiro, Ph.D.

Rio de Janeiro
2020

©2020

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, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

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

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

Junio, Raí Felipe Pereira.

Caracterização do compósito epóxi-fibra de carnaúba para emprego em blindagem balística / Raí Felipe Pereira Junio. — Rio de Janeiro, 2020.

147 f.

Orientador: Lucio Fabio Cassiano Nascimento.

Coorientador: Sergio Neves Monteiro

Dissertação (mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2020.

1. *Copernícia prunífera*.
 2. Fibras naturais lignocelulósicas.
 3. Compósitos.
 4. Blindagem balística.
- I. Nascimento, Lucio Fabio Cassiano, orient. II Neves Monteiro, Sergio, coorient. III. Título

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RAÍ FELIPE PEREIRA JUNIO

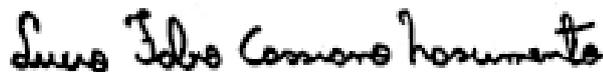
**CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO EPÓXI-FIBRA DE CARNAÚBA PARA
EMPREGO EM BLINDAGEM BALÍSTICA**

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

Orientador: Prof. Lucio Fabio Cassiano Nascimento – D.C. do IME.

Coorientador: Prof. Sergio Neves Monteiro – Ph.D. do IME

Aprovada em 16 de dezembro de 2020 pela seguinte banca examinadora:



Prof. Lucio Fabio Cassiano Nascimento – D.C. do IME - Orientador



Prof. Sergio Neves Monteiro – Ph.D. do IME – Coorientador



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



Prof. Fábio de Oliveira Braga – D.C. da UFF

Rio de Janeiro

2020

AGRADECIMENTOS

De início devo agradecer a Deus, por todas as conquistas já realizadas e por toda luz presente em minha vida, por me dar forças para enfrentar as batalhas diárias e por me proporcionar a oportunidade de conquistar meus sonhos.

Aos integrantes da minha família, por todo incentivo e motivação depositados em mim a cada dia, o que me torna cada vez mais decidido a buscar e alcançar meus objetivos de vida. A minha mãe Tereza Cristina, por usar o dom do ensino para me guiar por entre as dificuldades. Ao meu pai Francisco Junior, por usar seu conhecimento de mundo e vivência, no qual me ensinou a batalhar por meus objetivos sem desistir. Ao meu irmão Alex Bruno por sempre estar presente nos momentos de descontração em família e pela confiança depositada em mim.

Aos meus amigos e agora familiares da cidade do Rio de Janeiro, os quais me acolheram e me fizeram se sentir um pouco mais próximo de casa. Ao Expedito Lira, por me acolher de forma familiar, dando possibilidade de continuar nessa longa jornada. A toda família Alves, por me tratar como parte integrante de sua família, assim me proporcionando momentos especiais ao longo dessa jornada.

Ao meu orientador Lúcio por todos os ensinamentos transmitidos, pelas discussões científicas, pela paciência, pela confiança depositada, pelas oportunidades de aprendizagem e principalmente pela amizade gerada. Muito obrigado!

Aos colegas de turma, os quais passaram pelas mesmas dificuldades durante o curso, onde sempre foram uma válvula de escape do estresse gerado durante o estudo, me proporcionando momentos de descontração e alegria. De uma forma geral pela grande amizade criada, creio que se estenderá pelo resto das nossas vidas, agradeço do fundo do coração. Aos meus colegas de profissão e amigos de estudo: Hugo, Isaque, Vanessa, Aragão e Lucas.

Aos amigos do grupo de fibras naturais: Lucas, Luana, Andressa, Matheus, Fernanda, Ulisses, Artur, Wendell, Michelle, Raphael, pela amizade, paciência, orientação, ajuda durante as atividades de laboratório e pelos trabalhos científicos gerados.

Ao professor Sérgio Neves pelo tempo dedicado, pelos ensinamentos e experiência de vida transmitidos.

Aos professores do programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais do IME, por todo o conhecimento científico transmitido.

Ao Laboratório de Ensaio Não Destrutivo, Soldagem e Corrosão (LNDC) da UFRJ, em especial ao técnico Brendon responsável pela realização dos ensaios mecânicos dos compósitos.

A UFCA por possibilitar a realização das análises de caracterização, em especial a pessoa do João Victor, técnico, pesquisador, conselheiro e acima de tudo amigo. Obrigado!

A UFF e por possibilitar a realização os ensaios de tração das fibras e compósitos estudados neste trabalho.

A CAPES (Coordenação de Apoio à Pessoal de Ensino Superior), pelo suporte financeiro deste projeto.

Ao CAEx (Centro de Avaliações do Exército), por possibilitar a realização dos ensaios balísticos.

*“Conhece o teu inimigo e
conhece-te a ti mesmo e nunca
porás a vitória em dúvida.
Conhece o terreno, conhece o
tempo, e a tua vitória será total.”
Sun Tzu*

RESUMO

Diversos países vivenciam cenários de violência patrocinados por movimentos políticos, religiosos ou financeiros, fatos diretamente relacionados ao crescimento descontrolado de grupos armados extremistas. No Brasil a violência está diretamente relacionada aos conflitos urbanos existentes, geralmente associados ao interesse do poder público em reduzir a criminalidade. É evidenciada a necessidade no desenvolvimento de sistemas de blindagens cada vez mais eficientes, que sejam capazes de satisfazer as exigências atuais e futuras, a nível corporal ou veicular. Diante do evidente problema, o presente trabalho é direcionado ao estudo das propriedades térmicas, mecânicas e balísticas apresentadas por compósitos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas (CFNLs), destinados a aplicações de blindagem corporal. No presente trabalho foram utilizadas fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) de carnaúba (*Copernícia prunifera*), para produção de compósitos epóxi-fibras nas frações volumétricas de 0, 10, 20, 30 e 40%. Foi realizada a caracterização química, térmica e mecânica das fibras e compósitos. Foi avaliada a eficiência balística dos compósitos produzidos através da medição da velocidade residual e energia absorvida, após impacto de munição 7,62 mm. As fibras apresentaram densidade de $1,13 \pm 0,21 \text{ g/cm}^3$, com diâmetros médios variando entre 0,31 a 1,21 mm. As fibras de carnaúba apresentaram teor de umidade de 7,2% e composição química constituída por 4,8% de extrativos, 36,9% de lignina, 40,9% de hemicelulose e 20,2% de celulose. Os ensaios termogravimétricos das fibras apresentaram perda de umidade em 64,4°C e temperatura de início de degradação em 267°C. As fibras apresentam propriedades mecânicas razoáveis com resistência à tração de 70 MPa, módulo de elasticidade de 1,54 GPa e alongamento de 5,5%. As micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as fibras, apresentaram porosidade superficial ao longo do comprimento útil e seção transversal aproximadamente elíptica. Foram produzidos compósitos nas frações de 0, 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras. As análises termogravimétricas (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos compósitos apresentaram estabilidade térmica até 300°C. Através da análise dinâmico-mecânica (DMA) foi possível calcular a temperatura de transição vítrea dos compósitos (T_g) (82 ~ 86°C). Os compósitos com 40% de volume de fibras apresentaram o melhor resultado para energia de impacto Izod, as superfícies de fratura dos corpos de prova evidenciaram a transição de mecanismos de fratura totalmente frágil, para dúctil-frágil com o aumento fibras no compósito. Através do ensaio de tração dos compósitos foi comprovado o reforço efetivo pelas fibras, onde a amostra com 40% em volume de fibras apresentou ganho de 53% em resistência à tração e 68% em módulo de elasticidade. Através dos ensaios de velocidade residual os parâmetros obtidos V_L (216 ~ 238 m/s) e E_{abs} (228 ~ 279 J), foram superiores aos valores apresentados para o tecido de aramida. Diante dos resultados obtidos constatou-se um elevado potencial para utilização das fibras de carnaúba em compósitos poliméricos de matriz epóxi destinados para aplicações de responsabilidade. Contudo, para sua implementação como parte constituinte de um sistema de blindagem multicamadas (SBMs) se faz necessário uma investigação mais abrangente das propriedades balísticas apresentadas.

Palavras Chave: *Copernícia prunifera*; Fibras naturais lignocelulósicas; Compósitos; Blindagem balística.

ABSTRACT

Several countries experience scenarios of violence sponsored by political, religious or financial movements, facts directly related to the uncontrolled growth of extremist armed groups. In Brazil, violence is directly related to existing urban conflicts, generally associated with the interest of the government in reducing crime. The need is evidenced in the development of increasingly efficient ballistic armors, which are capable of meeting current and future requirements, at the body or vehicular level. In view of the evident problem, the present work is directed to evaluate of the thermal, mechanical and ballistic properties presented by composites reinforced with natural lignocellulosic fibers (CNLFs), intended for body armor applications. In the present work, natural lignocellulosic fibers (NLFs) from carnauba (*Copernicia prunifera*) were used to produce epoxy-fiber composites in 0, 10, 20, 30 and 40% volumetric fractions. Chemical, thermal and mechanical characterization of fibers and composites were realized. The ballistic efficiency of the composites produced was evaluated by residual speed and absorbed energy, after impact of 7.62 mm ammunition. The fibers presented a density of $1.13 \pm 0.21 \text{ g/cm}^3$, with average diameters ranging from 0.31 to 1.21 mm. The carnauba fibers had a moisture content of 7.2% and a chemical composition consisting of 4.8% waxes, 36.9% lignin, 40.9% hemicellulose and 20.2% cellulose. The thermogravimetric tests of the fibers shown moisture loss at 64.4 °C and temperature of onset degradation at 267 °C. The fibers have reasonable mechanical properties with tensile strength of 70 MPa, elastic modulus of 1.54 GPa and elongation of 5.5%. For the fibers micrographs obtained by scanning electron microscopy (SEM), shown surface porosity along the useful length and approximately elliptical cross section. Composites were produced in fractions of 0, 10, 20, 30 and 40% by volume of fibers. For the composites thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) analyzes shown thermal stability up to 300 °C. Through dynamic-mechanical analysis (DMA) it was possible to calculate the glass transition temperature of the composites (T_g) (82~86 °C). Composites with 40% volume of fibers presented the best result for Izod impact energy, the fracture surfaces shown the transition from totally fragile to ductile-fragile fracture mechanisms with increased fibers in the composite. Through the tensile test of the composites, the effective reinforcement by the fibers was confirmed, where the sample with 40% in volume of fibers presented a gain of 53% in tensile strength and 68% in elastic modulus. Through the residual velocity tests, the parameters obtained V_L (216~238 m/s) and E_{abs} (228~279 J), were superior to the values presented for the aramid fabric. In view of the results obtained, there was a high potential for the use of carnauba fibers in polymeric epoxy composites intended for responsible applications. However, for its implementation as a constituent part of a multilayer armor system (MAS), a more comprehensive investigation of the presented ballistic properties is necessary.

Key Words: *Copernicia prunifera*; Natural lignocellulosic fibers; Composites; Ballistic armor.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

AMF	Ângulo Microfibrilar
CFNLs	Compósitos Reforçados com Fibras Naturais Lignocelulósicas
CP	Corpo de Prova
d.m.s.	Diferença mínima significativa
DGEBA	Diglicidil Éter do Bisfenol A
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
FNLs	Fibras Naturais Lignocelulósicas
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GL	Grau de Liberdade
IC	Índice de Cristalinidade
L_c	Comprimento Crítico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minuto
mm	Milímetro
QM	Quadrado Médio
QMR	Quadrado Médio do Resíduo
QMT	Quadrado Médio Total
QMT_r	Quadrado Médio dos Tratamentos
SBMs	Sistemas de Blindagem Multicamadas
SQ	Soma de Quadrados
SQR	Soma de Quadrados do Resíduo
SQT_0	Soma de Quadrado Total
SQT_r	Soma de Quadrado dos Tratamentos
TG	Análise Termogravimétrica
Vol	Volume

SÍMBOLOS

\varnothing_1	Diâmetro Menor (0°)
\varnothing_2	Diâmetro Maior (90°)
E	Módulo de Elasticidade
K	N° de tratamentos
R	N° de repetições
μm	Micrômetro
ρ_{Arq}	Densidade obtida pelo método de Arquimedes
σ_{Max}	Resistência à Tração Máxima
E_{abs}	Energia de Absorção

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing of Materials</i>
CAEx	Centro de Avaliações do Exército
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CGEE	Centro de Gestão de Estudos Estratégicos
IME	Instituto Militar de Engenharia
LNDC	Laboratório de Ensaio Não Destrutivo, Soldagem e Corrosão
NIJ	Instituto Nacional de Justiça (<i>National Institute of Justice</i>)
UFCA	Universidade Federal do Cariri
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Níveis de blindagens segundo a norma ABNT NBR 15000.....	30
Figura 2.2	Indentação causada no material de referência (plastilina) em (a) antes do impacto e (b) após impacto.....	31
Figura 2.3	Curva da probabilidade de perfuração.....	32
Figura 2.4	Esquema de classificação para as moléculas poliméricas.....	34
Figura 2.5	Classificação dos polímeros quanto ao comportamento mecânico.	35
Figura 2.6	Reação de produção da resina epóxi (a) epicloridrina + bisfenol -A, (b) DGEBA e (c) DEGEBA - n=0 em forma tridimensional.....	36
Figura 2.7	Classificação das fibras.....	39
Figura 2.8	Representação esquemática de uma FNL.....	40
Figura 2.9	Estrutura química da celulose.....	41
Figura 2.10	Estrutura química da lignina.....	41
Figura 2.11	Localidades em que a espécie <i>Copernícia prunífera</i> está presente, (a) América do Sul, (b) Brasil e (c) Nordeste.....	44
Figura 2.12	A carnaúba como encontrada na natureza, (a) O carnaubal, (b) muda jovem em desenvolvimento e (c) árvore adulta com cerca de 15 metros de altura.....	45
Figura 2.13	A carnaúba e os subprodutos extraídos das folhas da planta.....	45
Figura 2.14	Volume e valor de produção de pó cerífero entre os anos de 2010 a 2015 (CONAB, 2017).....	46
Figura 2.15	Artesanatos produzidos no estado do Rio Grande do Norte com a utilização de fibras de carnaúba como matéria prima.....	47
Figura 2.16	Classificação para os tipos de compósitos segundo a geometria do reforço.....	49
Figura 2.17	Curva Tensão deformação para (a) fibra frágil e matriz dúctil e (b) compósito cuja matriz foi reforçada com fibras alinhadas, expostos a uma tensão uniaxial aplicada.....	50
Figura 2.18	Micrografia da superfície da fibra de carnaúba (a) <i>in natura</i> 2000x e (b) tratada com H ₂ O ₂ 1000x.....	51
Figura 2.19	Briquetes de palha de carnaúba (a) e (b) após ensaio de compressão.....	52

Figura 2.20	Molde de silicone utilizado para produção dos corpos de prova (a), (b) corpos de prova confeccionados e (c) microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura dos compósitos 25x.	52
Figura 2.21	Alguns mecanismos de falha de possível ocorrência em compósitos reforçados por fibras.	53
Figura 2.22	Mecanismos de falhas em compósitos poliméricos (a) <i>Pullout</i> e ruptura das fibras de aramida em matriz epoxídica 1000x, (b) descolamento das fibras de coco em matriz epóxi 1000x e (c) <i>Pullout</i> de fibras de malva em compósito de matriz polimérica 500x.....	54
Figura 3.1	Fluxograma das etapas propostas.	56
Figura 3.2	Folhas de carnaúba como recebidas.	57
Figura 3.3	Fluxo de etapas tomadas para tratamento das fibras de carnaúba.	57
Figura 3.4	Fibras de carnaúba imersas em água.....	58
Figura 3.5	Ferramentas utilizadas no processamento, folhas de carnaúba desfiadas e fibras obtidas.	58
Figura 3.6	Microscópio óptico Olympus – BX53M do IME.	59
Figura 3.7	Balança hidrostática utilizada para a determinação da densidade pelo princípio de Arquimedes.	64
Figura 3.8	Esquema utilizado para as molduras de papel para ensaio de tração das fibras (a) e (b) fibras de carnaúba montadas sob as molduras de papel.	65
Figura 3.9	Amostra montada para análise de DRX.....	66
Figura 3.10	Metodologia adotada para determinação do AMF. (a) Plotagem das curvas obtidas através do difratograma e (b) Valor T lido no eixo das abscissas.	67
Figura 3.11	Matriz utilizada para confecção dos compósitos (a) e (b) prensa Skay 30 T.....	68
Figura 3.12	Placas compósitas produzidas nas frações de 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras de carnaúba.	69
Figura 3.13	Esquema do corpo de prova para o ensaio de <i>pullout</i> (a) e (b) corpo de prova epóxi/carnaúba.....	70
Figura 3.14	Geometria adotada para produção dos corpos de prova (a) e (b) Pêndulo instrumentado utilizado no ensaio.....	71

Figura 3.15	Corpos de prova nas frações de 0, 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras de carnaúba.	72
Figura 3.16	Espectrômetro Perkin Elmer modelo <i>Spectrometer – Spectrum Two</i> (a) e (b) pastilhas produzidas.	73
Figura 3.17	Equipamento <i>Shimadzu</i> modelo <i>TG-50</i>	74
Figura 3.18	Equipamento <i>Shimadzu</i> modelo <i>DSC – 60A Plus</i>	75
Figura 3.19	Munição 7,62 x 51 mm (a), (b) provete 7,62 mm utilizado no ensaio e (c) <i>Setup</i> utilizado nos testes balísticos.	77
Figura 4.1	Medição do diâmetro das fibras, aumento 5x. (a) Fibra fina e (b) Fibra grossa.	81
Figura 4.2	Histograma da frequência por intervalo de diâmetro das fibras de carnaúba.	81
Figura 4.3	Histograma da frequência por intervalo de comprimento das fibras de carnaúba.	82
Figura 4.4	Microscopia óptica da seção transversal dos aglomerados de fibras, aproximação 5x.	83
Figura 4.5	Dependência da massa específica da fibra em relação ao diâmetro.	85
Figura 4.6	Espectro de FTIR para as fibras de carnaúba.	88
Figura 4.7	Curvas TG/DTG para as fibras de carnaúba.	90
Figura 4.8	Curva DSC para as fibras de carnaúba.	91
Figura 4.9	Difratograma de fibras de carnaúba <i>in natura</i>	93
Figura 4.10	Difratograma das fibras de carnaúba indexado pela ficha de celulose I β	93
Figura 4.11	Micrografia da superfície longitudinal das fibras de carnaúba. (a) d = 0,385 mm 100x e (b) 800x; (c) d = 1,14 mm 100x e (d) 500x.	95
Figura 4.12	Micrografia da seção transversal de diferentes fibras de carnaúba fraturadas por ação mecânica. (a) 280x, (b) 700x (c)1000X e (d) 1400x.	97
Figura 4.13	Propriedades mecânicas em função do diâmetro médio das fibras de carnaúba. (a) Resistência à tração, (b) Módulo de elasticidade e (c) Alongamento.	98
Figura 4.14	Curva de <i>pullout</i> para o compósito epóxi-fibras de carnaúba.	102

Figura 4.15	Micrografias obtidas do corpo de prova de <i>pullout</i> . (a) 200x, (b) 800x.	103
Figura 4.16	Espectros de FTIR gerados para fibra, resina e compósitos epóxi/fibras de carnaúba.....	104
Figura 4.17	Banda de absorção em 1737cm^{-1} . (a) Fibras de carnaúba e epóxi e (b) Compósitos nas frações de 10, 20, 30 e 40 % em fibras.....	105
Figura 4.18	Curva TG da resina epóxi DGEBA-TETA.	106
Figura 4.19	Curvas TG/DTG para os compósitos epóxi/fibras de carnaúba.	107
Figura 4.20	Curva de DSC da resina epóxi DGEBA-TETA.....	108
Figura 4.21	Curva DSC para os compósitos produzidos em relação às curvas da carnaúba e resina DGEBA-TETA.	109
Figura 4.22	Curvas do módulo de armazenamento para as amostras de 10, 20, 30 e 40 % em volume de fibras de carnaúba.....	111
Figura 4.23	Curvas do módulo de perda para as amostras de 10, 20, 30 e 40 % em volume de fibras de carnaúba.	112
Figura 4.24	Curvas da Tan Delta para as amostras de 10, 20, 30 e 40 % em volume de fibras de carnaúba.	113
Figura 4.25	Energia de impacto Izod em função das frações volumétricas de fibras de carnaúba implementadas nos compósitos.	114
Figura 4.26	Corpos de prova rompidos após ensaio de impacto Izod. (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40%.	115
Figura 4.27	Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura. (a) 0% 400x; (b) 10% 400x; (c) 20% 600x; (d) 30% 400x; (e) 40% 300x. .	116
Figura 4.28	Curvas tensão-deformação para a resina epóxi e compósitos com fibras de carnaúba. (a) resina epóxi, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30% e (e) 40%.....	119
Figura 4.29	Propriedades mecânicas em função da fração volumétrica de fibras presente nas amostras. (a) Resistência à tração, (b) Módulo de Elasticidade e (c) Deformação total.	121
Figura 4.30	Corpos de prova rompidos após ensaio de tração (a) e (b) em destaque a região de fratura da amostra.	122
Figura 4.31	MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados por tração (400X). (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30% e (e) 40% em volume de fibras.	123

Figura 4.32	Curva de pontos experimentais do compósito epóxi com 40% em volume de fibras de carnaúba.....	126
Figura 4.33	Energia de absorção média para os compósitos nas frações de 10, 20, 30 e 40% de volume de fibras de carnaúba.....	127
Figura 4.34	Amostras após ensaio balístico de velocidade residual. (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% e (d) 40%.	129
Figura 4.35	Micrografias MEV da região de impacto balístico. (a)10%-50X, (b)10%-100x, (c)40%-50x e (d) 40%-50x.....	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Classificação dos níveis de proteção em blindagens balísticas.....	30
Tabela 2.2	Propriedades das resinas epóxi.....	37
Tabela 2.3	Produção anual de fibras naturais comercialmente mais importantes e a produção anual dos países.....	38
Tabela 2.4	Composição química e características estruturais de algumas FNLs.....	42
Tabela 2.5	Propriedades mecânicas para algumas fibras, em destaque as propriedades apresentadas pelos materiais sintéticos.....	42
Tabela 3.1	Nomenclatura utilizada para as placas compósitas produzidas.....	69
Tabela 3.2	Parâmetros utilizados na análise de variância (ANOVA).....	77
Tabela 4.1	Densidade média das fibras de carnaúba obtidas pelo princípio de Arquimedes.....	84
Tabela 4.2	Teor de umidade das fibras de carnaúba em comparação a dados existentes e comparação a outras FNLs.....	86
Tabela 4.3	Composição química da fibra de carnaúba em comparação a dados da folha da carnaúba e outras FNLs.....	87
Tabela 4.4	Parâmetros termogravimétricos observados para as fibras de carnaúba.....	90
Tabela 4.5	Propriedades mecânicas das fibras de carnaúba.....	98
Tabela 4.6	Análise de variância da tensão média em tração para os diferentes intervalos de diâmetros das fibras.....	99
Tabela 4.7	Resultados obtidos para as diferenças entre os valores de tensão média em tração para cada intervalo de fibras, após aplicação do teste de Tukey.....	100
Tabela 4.8	Valores médios das propriedades de tração da fibra de carnaúba em comparação a outras FNLs.....	101
Tabela 4.9	Parâmetros termogravimétricos observados para as fibras de carnaúba.....	107
Tabela 4.10	Parâmetros obtidos pela análise dinâmico-mecânica (DMA).....	110
Tabela 4.11	Energia média absorvida e desvio padrão, obtidos através do ensaio Izod.....	114

Tabela 4.12	ANOVA da energia de impacto Izod dos compósitos reforçados com 0, 10, 20, 30 e 40% de volume de fibras de carnaúba.	117
Tabela 4.13	Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de energia de impacto Izod, para os compósitos de 0 a 40% de fibras de carnaúba.	118
Tabela 4.14	Propriedades mecânicas para resina epóxi e para os compósitos reforçados com fibras de carnaúba.....	120
Tabela 4.15	ANOVA da resistência à tração das amostras com 0, 10, 20, 30 e 40% de volume de fibras de carnaúba.....	124
Tabela 4.16	Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de resistência à tração, para os compósitos de 0 a 40% em volume de fibras.	124
Tabela 4.17	Parâmetros obtidos no ensaio de velocidade residual e velocidade limite.....	126
Tabela 4.18	ANOVA da energia de absorção para amostras com 10, 20, 30 e 40 % vol. de fibras de carnaúba.....	128
Tabela 4.19	Comparação entre os valores de energia de absorção para os compósitos reforçados com 40% de fibras de carnaúba, compósitos reforçados com diferentes FNLs e Kevlar®.	131

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	22
1.2	JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	25
1.3	OBJETIVOS DO TRABALHO.....	26
1.3.1	OBJETIVO GERAL.....	26
1.3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	SISTEMAS DE BLINDAGEM BALÍSTICA	29
2.2	MATERIAIS POLIMÉRICOS	33
2.2.1	CONCEITOS GERAIS.....	33
2.2.2	RESINA EPÓXI	35
2.3	FIBRAS NATURAIS LIGNOCELULÓSICAS	37
2.3.1	FIBRA DE CARNAÚBA	43
2.3.2	APLICAÇÕES DA FIBRA DE CARNAÚBA	47
2.4	MATERIAIS COMPÓSITOS.....	47
2.4.1	CONCEITOS GERAIS.....	47
2.4.2	COMPÓSITOS DE POLIMÉRICOS COM FIBRAS DE CARNAÚBA	51
2.5	MECANISMOS DE FRATURA EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS FIBROSOS.....	53
3	MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.1	ASPECTOS GERAIS	56
3.1.1	FIBRAS DE CARNAÚBA.....	56
3.1.2	RESINA EPÓXI	59
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE CARNAÚBA	59
3.2.1	HISTOGRAMA DE VARIAÇÃO DIAMETRAL	59
3.2.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE	60
3.2.3	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	60
3.2.4	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE	63
3.2.5	ENSAIOS MECÂNICOS DAS FIBRAS.....	65
3.2.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	65

3.3	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO	67
3.3.1	FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS EPÓXI-CARNAÚBA	67
3.3.2	ENSAIOS DE ESCORREGAMENTO DAS FIBRAS (<i>PULLOUT</i>).....	69
3.3.3	ENSAIO DE IMPACTO IZOD	70
3.3.4	ENSAIO DE TRAÇÃO	71
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	72
3.5	ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	73
3.6	ANÁLISES TÉRMICAS	74
3.6.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	74
3.6.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	75
3.6.3	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	75
3.7	ENSAIO BALÍSTICO DE VELOCIDADE RESIDUAL	76
3.8	MÉTODOS ESTATÍSTICOS	77
3.8.1	ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	77
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CARNAÚBA	80
4.1.1	HISTOGRAMAS DE VARIAÇÃO GEOMÉTRICA.....	80
4.1.2	ESTUDO DA DENSIDADE PELA VARIAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO ..	84
4.1.3	TEOR DE UMIDADE E COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	85
4.1.4	CARACTERIZAÇÃO POR FTIR.....	88
4.1.5	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	89
4.1.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	92
4.1.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	94
4.1.8	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	97
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	101
4.2.1	ENSAIO DE <i>PULLOUT</i>	101
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO POR FTIR.....	104
4.2.3	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	106
4.2.4	ENSAIOS DE IMPACTO (IZOD)	113
4.2.5	ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	118
4.2.6	ENSAIO BALÍSTICO DE VELOCIDADE RESIDUAL	125

5	CONCLUSÕES	133
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
	REFERÊNCIAS.....	138

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Diversas nações ao redor do mundo vivenciam guerras e ou atentados terroristas, seja por motivos políticos, religiosos ou interesses financeiros, fatos estes estão diretamente associados ao crescimento exacerbado de grupos armados extremistas. No Brasil, o aumento da violência tem relação com os diversos conflitos urbanos existentes, geralmente associados pela procura do poder público em reduzir o aumento do tráfico de entorpecentes e redução da criminalidade. Nas últimas décadas houve um crescente desenvolvimento direcionado a tecnologia empregada na indústria bélica, ocasionando o aparecimento de novas armas e munições com elevado poder de destruição. Tais fatos podem ser considerados problemas sérios, pois, ataques com armas de fogo constituem séria preocupação, tanto para soldados em conflito, quanto para policiais e civis envolvidos com segurança pública. Conforme é apresentado por Da Silva (2019), o desenvolvimento da indústria bélica iniciado pelo fim das grandes guerras é um fator essencial para um impulso econômico das grandes potências, principalmente quando se trata de fornecer formas para proteção em meio à conflitos eminentes.

A ocorrência de eventos que desenvolvam novos tipos de armamentos acarreta na necessidade do desenvolvimento de sistemas de blindagens cada vez mais eficientes, que sejam capazes de satisfazer as exigências atuais e futuras, seja a nível corporal ou veicular. Para a Associação Brasileira de Blindagem (ABRABLIN, 2020) a blindagem balística é caracterizada como uma proteção resistente à projéteis balísticos, os quais podem ser direcionadas ao uso em pessoas, automóveis, veículos de transporte de cargas valiosas, veículos militares, fachadas ou edificações.

Atualmente, o emprego de munições com alto poder de impacto como no caso do projétil 7,62x51 mm, torna-se ponto de preocupação para órgãos ligados à segurança pública. Visto que, existe a dificuldade de se encontrar materiais unitários e com dimensões aceitáveis que possam resistir aos esforços gerados através do impacto balístico de projéteis desse calibre, dessa forma, proporcionando nível de proteção III (DA LUZ et al., 2015). Quando se trata do desenvolvimento de novos sistemas de proteção balística, os pontos antes evidenciados são parâmetros desafiadores para

os pesquisadores da área. É observada a busca incessante por novos materiais que resistam aos diversos artefatos, com isso, a dificuldade está diretamente relacionada ao desenvolvimento de produtos que atendam tanto as aplicações militares quanto civis.

Em meados da Segunda Guerra mundial, as blindagens empregadas eram compostas basicamente por materiais metálicos, porém com desenvolvimento de novas munições, estas blindagens começaram a ficar muito pesadas. Este problema acarretou a obsolescência desses sistemas, buscando-se a partir de então, o emprego de materiais mais leves e com melhor desempenho (BÜRGER et al., 2012).

Existe uma grande necessidade por parte do Exército Brasileiro, bem como das demais Forças armadas e Auxiliares do Brasil da utilização de novos meios de proteção através do desenvolvimento de sistemas de blindagens eficazes. Geralmente os materiais empregados em aplicações individuais devem apresentar resistência a diversos calibres, os quais podem apresentar velocidades de impacto inferiores a 300 m/s, ou que possam superar 800 m/s. Diante do informado, se faz necessário o desenvolvimento de sistemas de blindagem balística, que sejam cada vez mais resistentes, sendo isso um fator primordial para a garantia de segurança pessoal e veicular.

O desenvolvimento de novos sistemas de blindagens exige atenção às características primordiais que devem ser apresentadas, destacando-se a mobilidade, a resistência à penetração e a alta absorção de impacto. Dever ser fundamental o equilíbrio entre essas propriedades, pois, o melhoramento excessivo em uma dessas características pode acarretar na redução de funcionalidade de outros fatores. Dessa maneira, uma elevação no poder de penetração de um sistema de blindagem pode ter como consequência direta o aumento do peso do sistema, geralmente devido ao alargamento de sua espessura, assim, dificultando a mobilidade do usuário (BORVIK et al., 1999). Então há uma busca pelos chamados Sistemas de Blindagem Multicamadas (SBMs), os quais devem apresentar sinergia entre os pontos anteriormente abordados, para que possam produzir proteção equilibrada e eficiente.

Torna-se imperativo o desenvolvimento de novos materiais capazes de melhorar a proteção dos alvos. Dessa maneira, diversos sistemas de blindagem que utilizam o emprego de materiais cerâmicos aliados a outros materiais, como compósitos e metais, os quais apresentam boa relação entre peso/proteção/custo, vem sendo

intensamente investigados por diversos pesquisadores (DA LUZ et al., 2015; PEREIRA et al., 2017; BRAGA et al., 2018; DA SILVA et al., 2018).

Os materiais compósitos são projetados para resistir aos mais diversos esforços mecânicos, os quais quando submetidos a impactos balísticos, podem absorver a energia proveniente dos estilhaços por meio de mecanismos como, ruptura de fibras, descolamento da fibra, saque da fibra (*Pullout*) e ou deformação das fibras, atuando na absorção de energia e retenção dos fragmentos provenientes do projétil.

Os produtos que são largamente empregados na produção da camada intermediária dos SBMs apresentam diversos inconvenientes, podendo-se destacar o elevado custo de produção e aquisição como também os danos ambientais causados durante o seu descarte. Os esforços de pesquisa estão centrados na substituição dos materiais sintéticos utilizados, por materiais ambientalmente corretos, os quais apresentam incontáveis benefícios (MONTEIRO et al., 2009). Neste cenário se destaca o emprego das fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) para aplicações de responsabilidade, as quais apresentam inúmeras vantagens como: boas propriedades específicas, baixa toxicidade, biodegradabilidade, menor custo e menor desgaste de equipamento durante o processamento (MONTEIRO et al., 2011). Nesse ponto também pode-se destacar como vantagens para a utilização das FNLs no Brasil, o desenvolvimento regional sustentável de regiões com economia fragilizada, pois seu cultivo e processamento atuam possibilitando a empregabilidade de recursos humanos onde a oferta de emprego é escassa.

Diversos estudos apresentam a utilização de compósitos de matriz polimérica reforçadas com FNLs para proteção balística (MONTEIRO *et al.*, 2017; DA LUZ *et al.*, 2018 (b); MONTEIRO et al., 2018; COSTA et al., 2019 (a); DEMÓSTHENES et al., 2019; PEREIRA et al., 2019). O Brasil possui uma grande diversidade de fibras naturais em sua flora, as quais podem ser estudadas com o intuito de aplicações diversas, destacando assim a produção de compósitos direcionados para blindagem balística. Conforme apresenta o Centro de Estudos Estratégicos (CGEE, 2010) o mercado interno de fibras naturais cresce 5,5% ao ano, possibilitando a substituição das fibras sintéticas em aplicações de responsabilidade. Como o Brasil possui elevado potencial agrícola e biodiversidade em seus biomas, apresenta vantagem competitiva, com grande possibilidade se projetar como importante participante no mercado mundial de fibras naturais (CGEE, 2010).

No presente estudo é proposta a aplicação da fibra de Carnaúba (*Copernícia prunífera*) como material de reforço para as placas compósitas destinadas a aplicações balísticas. A fibra é retirada da folha da carnaubeira como popularmente é conhecida, esta planta tem maior ocorrência na região nordeste do país, mais precisamente dos estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte.

Devido à falta de informações na literatura para a utilização dessas fibras na produção de compósitos destinados a aplicações balísticas, se faz de suma importância e elevado valor científico a realização da caracterização mecânica e térmica destes materiais. A caracterização das fibras atua como fundamental ponto para se predizer o comportamento desses materiais perante aplicações de responsabilidade. Dessa maneira, o presente estudo se propõe a realizar ensaios de comportamento balístico, caracterização das fibras e compósito quanto as suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas. Com isso, objetiva-se contribuir diretamente para o conhecimento científico sobre as fibras de carnaúba e seus compósitos, como também buscar futuras aplicações para esse material, não só se restringindo a área de blindagem balística.

1.2 Justificativa do Trabalho

A atual crescente da violência, seja por meio de conflitos internacionais ou motivos de segurança pública, alavanca diversos estudos na busca por meios que proporcionem uma melhoria da segurança de militares ou civis atuantes no sistema de segurança pública do país. Nesse âmbito, o Departamento de Engenharia de Materiais do IME destina esforços para a pesquisa relacionadas à materiais que possam ser aplicados em blindagem balística, destacando-se o emprego das FNLs para essa finalidade. Busca-se desenvolver novos materiais, que possam apresentar desempenho similar aos comercialmente utilizados, porém, renováveis, biodegradáveis, nacionais e que possuam o poder de desenvolvimento regional associado.

O emprego das FNLs na composição dos compósitos pode trazer inúmeros benefícios ao país, destacando-se a possibilidade do desenvolvimento social e econômico de regiões menos favorecidas, por meio do emprego de mão de obra aplicada diretamente no cultivo e produção dessas fibras.

Diante do exposto, objetiva-se desenvolver novos materiais que possam atender aos requisitos nacionais estabelecidos, através da utilização de matéria prima ambientalmente correta e nacional. Dessa maneira, os estudos direcionados aos compósitos tornam-se interessantes, podendo assim contribuir não só com os avanços para a tecnologia de defesa militar, como também, em aplicações convencionais ou estruturais.

A escassez de informações referentes as propriedades apresentadas pelos compósitos epóxi/fibras de carnaúba, justifica a necessidade do levantamento de informações relativas as propriedades químicas, térmicas, mecânicas e balísticas desses materiais. A busca pelo desenvolvimento de materiais resistentes e que possam ser utilizados em aplicações de engenharia, são fatores de extrema importância, podendo assim estabelecer um produto que possa substituir em nível de equivalência em determinadas aplicações, materiais sintéticos como a fibra de vidro.

No cenário científico, justifica este trabalho pela caracterização de material inédito destinado a aplicação em blindagem balística, contribuindo para o entendimento das propriedades mecânicas, térmicas e dinâmicas dos compósitos produzidos, assim tais pontos se apresentam como características originais deste estudo.

1.3 Objetivos do Trabalho

1.3.1 Objetivo geral

O presente estudo se propõe a avaliar a eficiência balística do compósito reforçado com fibras de carnaúba. As fibras de Carnaúba foram incorporadas na matriz epóxi nas frações de 10, 20, 30 e 40% em volume, em forma de fibras alinhadas preferencialmente na direção de carregamento. O presente trabalho tem como finalidade analisar e comparar os resultados obtidos para as propriedades mecânicas e térmicas e comportamento balístico dos compósitos, com os dados preexistentes na literatura para outros compósitos poliméricos com fibras naturais.

Objetivou-se realizar ensaios químicos, térmicos e mecânicos para caracterizar as propriedades das fibras e compósito epóxi-fibras de carnaúba. Dentre os ensaios realizados pode-se destacar: Análise diametral das fibras, composição lignocelulósica, ensaio de tração (fibras e compósitos), ensaio de impacto Izod, análise termogravimétrica (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise

dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e ensaio de velocidade residual (VR).

1.3.2 Objetivos específicos

Buscando alcançar o objetivo geral, destacam-se os seguintes objetivos específicos:

- a) Avaliar a variação diametral e comprimento médio das fibras de carnaúba, relacionando-os com a densidade das fibras;
- b) Avaliar a composição dos constituintes lignocelulósicos das fibras de carnaúba;
- c) Realizar a caracterização química das fibras através de análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- d) Realizar a caracterização das fibras de carnaúba através de TG, como também avaliar o comportamento térmico das fibras através da análise de DSC;
- e) Determinar o Índice de cristalinidade e ângulo microfibrilar das fibras de carnaúba através do emprego da Difração de raios X;
- f) Realizar microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies transversais e longitudinais de fibras de diferentes diâmetros;
- g) Avaliar as propriedades mecânicas das fibras de carnaúba através de ensaios de tração;
- h) Avaliar o comprimento crítico e a tensão de cisalhamento através do ensaio de *Pullout*;
- i) Avaliar a viabilidade de produção dos compósitos nas frações volumétricas de 0, 10, 20, 30 e 40% de fibras;
- j) Avaliar as propriedades vibracionais dos compósitos através dos ensaios de FTIR;
- k) Realizar caracterização dos compósitos através de TG e avaliar o comportamento térmico dos compósitos através da análise de DSC;
- l) Obter as temperaturas de transição vítrea e os parâmetros de ensaio através da análise de DMA, para a resina epóxi e compósitos;
- m) Calcular a energia de impacto Izod absorvida pelos CFNLs, relacionando-a com a fração volumétrica de fibras de carnaúba, seguido da verificação dos mecanismos de falha presentes através da análise de MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto;

- n) Avaliar as propriedades mecânicas apresentadas pelos compósitos com diferentes frações volumétricas de fibras de carnaúba através do ensaio de tração, seguida da análise das superfícies de fratura dos compósitos produzidos após os ensaios de tração, através da utilização de MEV, verificando os mecanismos de fratura atuantes;
- o) Avaliar o comportamento balístico dos compósitos estudados através do Ensaio de Velocidade Residual e comparar o desempenho balístico dos compósitos epóxi-fibras de carnaúba com os dados obtidos para outros compósitos também aplicados em blindagem balística;
- p) Avaliar a possibilidade de utilização das fibras de carnaúba como reforço em de matriz epóxi na produção de compósitos destinados ao emprego em aplicações de responsabilidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sistemas de blindagem balística

A norma internacional NIJ Standard 0101.06 (2008) define blindagem balística da seguinte forma: “item ou equipamento que promove proteção contra ameaças balísticas específicas dentro de sua área de cobertura”. De maneira similar a ABNT NBR 15000 (2005) descreve como: “anteparo para oferecer resistência à penetração de projéteis provenientes de armas de fogo”. O decreto nº 10.030 da Presidência da República (2019) trata dos sistemas de blindagem, enquadrando-as no tipo: Proteção Balística e dentro do grupo “Blindagem Balística”, assim, classificando-as como Produtos Controlados pelo Comando do Exército (PCE), caracterizando-as como aqueles que apresentam algum poder destrutivo, propriedade que possa causar danos às pessoas, patrimônios ou indicação de necessidade de restrição de uso por motivo de incolumidade pública (BRASIL, 2019). Meyers (1994) aponta que o emprego da blindagem corporal deve se destinar à proteção de seus usuários, protegendo-os contra fragmentos e projéteis, sendo que o desenvolvimento de blindagens é vital para a evolução tecnológica militar nos atuais cenários de guerrilha.

Diversos estudos direcionados ao desenvolvimento de novos materiais para aplicação em sistemas de blindagem balística vêm sendo desenvolvidos atualmente (PEREIRA *et al.*, 2017; DE ASSIS *et al.*, 2018; DA SILVA *et al.*, 2018; BEZERRA *et al.*, 2019), os quais contribuem diretamente para o desenvolvimento tecnológico, não só para área de blindagens como de outras classes de aplicações.

Na avaliação do desempenho balístico de blindagens, o Exército Brasileiro e Forças Auxiliares tomam como base padrões internacionais estabelecidos pela norma NIJ 0101.06 (2008) (Tabela 2.1) e nacionais através da norma ABNT NBR 15000 (2005) (Figura 2.1), assim como as classificam em diferentes níveis de proteção. Os níveis são classificados de acordo com a massa, calibre e velocidade mínima apresentadas por cada tipo de projétil.

Tabela 2.1 Classificação dos níveis de proteção em blindagens balísticas.

Nível	Calibre	Massa (g)	Vel. Mínima	Energia (J)
I	.22 Lr	2,6	310	125
	.36 SPL	10,2	239	291
II – A	9 mm	8	320	410
	.357 Mag.	10,2	369	694
II	9 mm	8	343	471
	.357 Mag.	10,2	410	857
III-A	9 mm	8	411	676
	.44 Mag.	15,6	411	318
III	7,62 x 51 mm	9,7	823	3285
IV	.30-06	10,8	823	3929

(Adaptado de NIJ 0101.04, 2000).

Níveis	Projéteis	Armamento	Munição	Massa	Velocidade	Energia
I			.22 LRHV Chumbo	2,6±0,1g 40 gr	320±10m/s	133,12 J
			.38 Special	10,2±0,1g	254±15m/s	329 J
			RN chumbo	158 gr		
II-A			9 mm FMJ	8,0±0,1g 124 gr	332±12m/s	440,9 J
			.357 Mag. JSP	10,2±0,1g 158 gr	381±12m/s	740,3 J
II			9 mm FMJ	8,0±0,1g 124 gr	358±15m/s	512,66 J
			.357 Mag. JSP	10,2±0,1g 158 gr	425±15m/s	921 J
III-A			9 mm FMJ	8,0±0,1g 124 gr	426±15m/s	925,5 J
			.44 Mag. SWC GC	15,6±0,1g 240 gr	426±15m/s	1405,5 J
III			7,62x51 FJM	9,7±0,1g 150 gr	838±15m/s	3405,9 J
IV			.30-06 AP	10,8±0,1g 166 gr	868±15m/s	4068,5 J

Figura 2.1 Níveis de blindagens segundo a norma ABNT NBR 15000.

(Adaptado de ABNT NBR 15000).

A ausência de perfuração do sistema de blindagem não o isenta de reprovação no teste de eficácia balística. De maneira direta, ocorre a verificação e de forma imediata após o impacto, caso seja comprovado trauma (indentação) gerado no material de referência, ocorre a checagem se a deformação atingiu valores elevados. De acordo com NIJ 0101.06 (2008) a deformação máxima permitida é de 1,73 polegadas (44 mm), caso a indentação supere esse valor pré-estabelecido, ocorre a reprovação imediata do SBM. O material de referência utilizado como alvo é um bloco

homogêneo de massa de modelar (plastilina) a base de óleo e não-endurecível, o qual é posto em contato à face posterior ao sistema de blindagem.

A Figura 2.2 apresenta os pontos de referência tomados como base para medição do trauma na plastilina, conforme NIJ 0101.06 (2008).

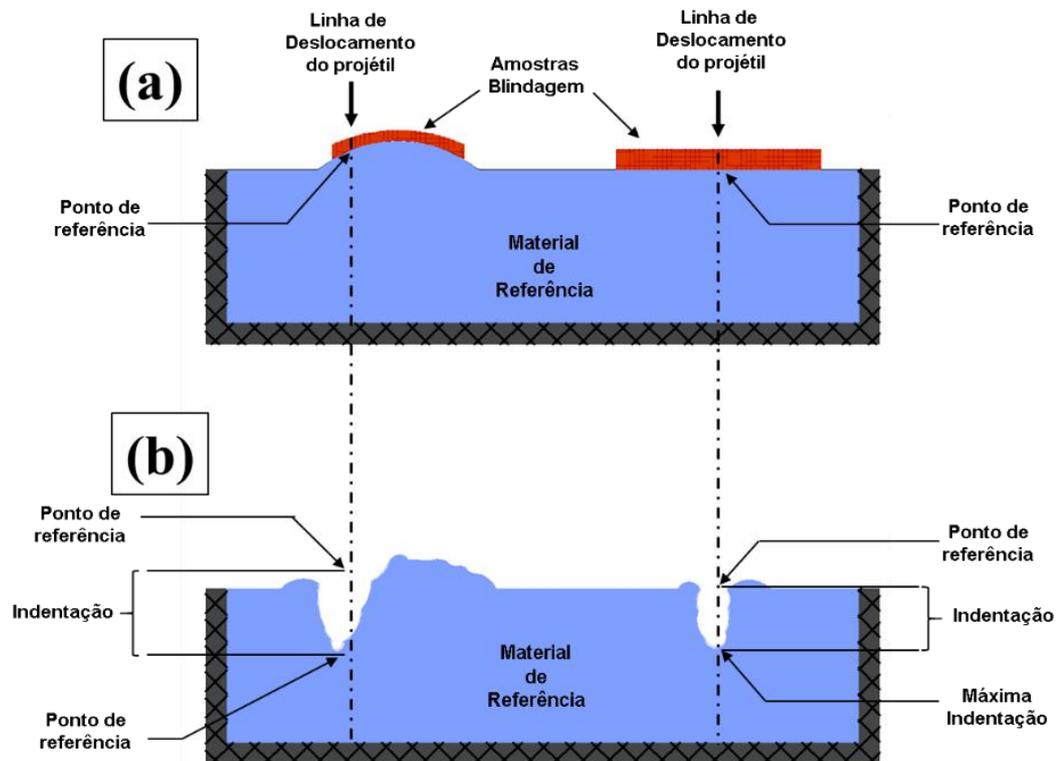


Figura 2.2 Indentação causada no material de referência (plastilina) em (a) antes do impacto e (b) após impacto.

Existem diversas maneiras de se avaliar a eficácia de blindagens, as que possuem maior importância baseiam-se nas medidas de velocidade de impacto do projétil no alvo. O objetivo principal é a determinação da velocidade limite (V_L), velocidade mínima na qual o projétil consegue perfurar a blindagem. O principal estimador da velocidade limite é o parâmetro conhecido como limite balístico (V_{50}), caracterizada como a velocidade na qual a probabilidade de perfuração seria 50% (ZUKAS *et al.*, 1982; WANG *et al.*, 2014). A Figura 2.3 representa a curva característica da probabilidade de perfuração em função da velocidade de impacto.

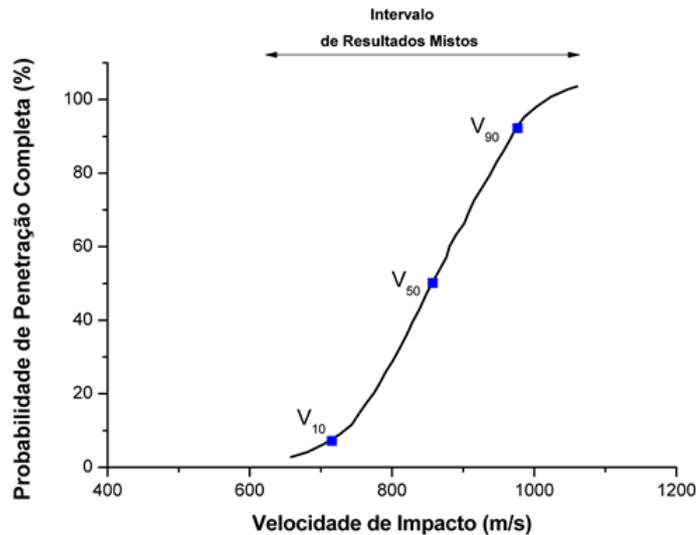


Figura 2.3 Curva da probabilidade de perfuração.

Durante a determinação do limite balístico lista-se um inconveniente, o qual atua como dificultador da aplicação desse procedimento, principalmente ao se trabalhar com o emprego de projéteis que apresentam velocidades superiores a 800 m/s, como no caso da munição 7,62 x 51 mm. Nesse teste são necessários três impactos, os quais não devem causar perfuração ao atingir a blindagem. Com isso, são tomados como base os valores de velocidade do projétil, e dessa forma torna-se possível a determinação do parâmetro V_{50} (WANG *et al.*, 2014).

Em virtude da dificuldade para determinação do limite balístico para projéteis que apresentam elevada velocidade, geralmente se emprega um modelo analítico para a estimativa de V_L , o qual baseia-se em parâmetros como a energia absorvida pela blindagem (MORYE *et al.*, 2000). A energia absorvida (E_{abs}) pode ser determinada pela diferença de energia cinética, de acordo com a Eq. 2.1.

$$E_{abs} = \frac{M(V_0^2 - V_R^2)}{2} \quad (2.1)$$

Onde:

V_0 : Velocidade do projétil imediatamente antes do impacto;

V_R : Velocidade residual do projétil após perfurar o alvo;

M : Massa do projétil.

Desse modo, quando o sistema de blindagem absorver totalmente a energia cinética do projétil, isto é, velocidade residual igual a zero, pode-se estimar o valor da velocidade limite apenas pela manipulação da Eq. 2.2, obtendo-se:

$$V_L = \sqrt{\frac{2E_{abs}}{M}} \quad (2.2)$$

2.2 Materiais Poliméricos

2.2.1 Conceitos gerais

Conforme apresenta Canevarolo Jr. (2002) a palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição), sendo caracterizada como uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição (meros), conectadas entre si por ligações covalentes.

O primeiro contato da humanidade com materiais poliméricos (graxas), se deu há milhares de anos, através do uso de carimbos, colas e formas de vedação de vasilhames em métodos empregados pelos egípcios e romanos. A descoberta das américas trouxe consigo o primeiro contato com substâncias extraídas de uma árvore (*Havea brasiliensis*), através do produto da coagulação do látex. O desenvolvimento de novos produtos poliméricos acontecia à passos lentos, até o advento da Segunda Guerra Mundial, o que atuou alavancando um enorme crescimento no desenvolvimento de novos polímeros sintéticos (CANEVAROLO JR, 2002).

O Brasil também teve sua contribuição para o desenvolvimento da ciência dos materiais poliméricos, através da pesquisadora memorável Eloisa Bisoto Mano, a qual foi responsável pela criação do primeiro grupo de pesquisas em polímeros do país, se consagrando assim pela criação do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) (CANEVAROLO JR, 2002).

Os materiais poliméricos podem ser obtidos de forma natural e sintética, no primeiro caso destacam-se dos derivados de plantas e animais como: madeira, fibras vegetais, borracha, couro, lã, dentre outros. Os polímeros sintéticos geralmente apresentam propriedades superiores aos seus análogos naturais, geralmente são produzidos com a finalidade de substituição de produtos já empregados (metais, cerâmicos) (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2016).

Geralmente, os polímeros são classificados de acordo com: à estrutura química (polímeros de cadeias carbônicas ou heterogêneas), o método de preparação

(polímeros de adição ou condensação), desempenho mecânico (termoplásticos convencionais, especiais, de engenharia ou de engenharia especiais) e comportamento mecânico (plásticos, elastômeros ou fibras) (CANEVAROLO JR, 2002).

Callister Jr e Rethwisch (2016) também apresentam possíveis classificações quanto as características moleculares, as quais são apresentadas na Figura 2.4.

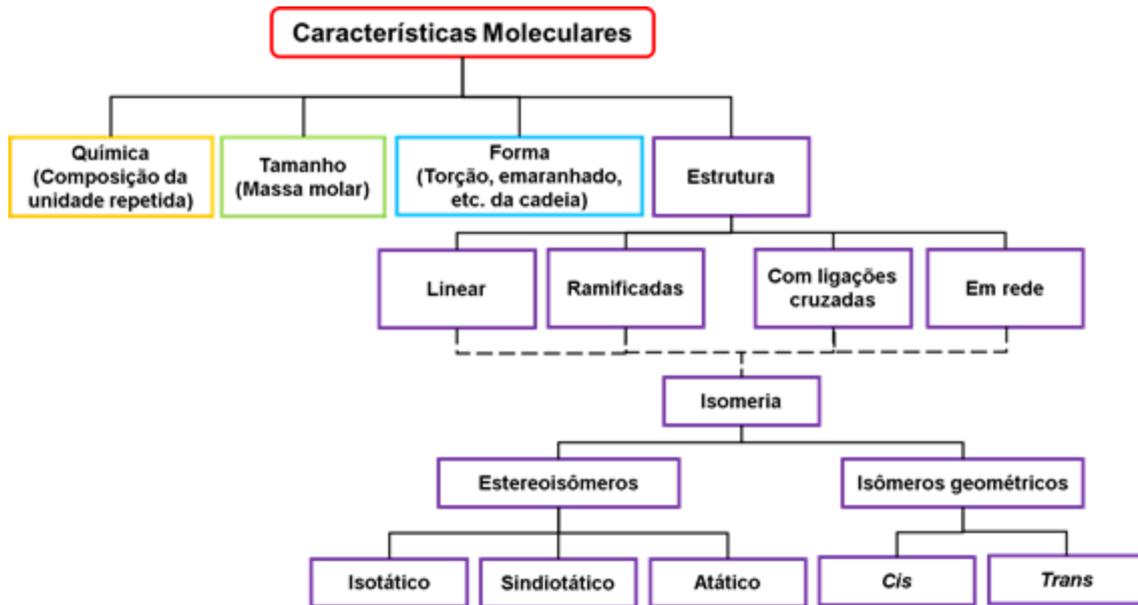


Figura 2.4 Esquema de classificação para as moléculas poliméricas.

A sensibilidade dos polímeros à variação de temperatura é um parâmetro de extrema importância, pois, as respostas desses materiais quanto a aplicações de variadas cargas em diferentes temperaturas, passa a ser um fator crítico para se prever possíveis falhas. Os termoplásticos são caracterizados por apresentar amolecimento e fluidez com aumento substancial da temperatura e marginal da pressão, se solidificam com a retirada dessas variáveis, podendo assim serem reciclados (CANEVAROLO JR, 2002). Geralmente, esses polímeros são relativamente macios por apresentarem cadeias lineares com poucas ramificações. Alguns exemplos são o polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), dentre outros (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

Os polímeros termorrígidos ou termofixos, são materiais que apresentam ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas após o processo de cura. São polímeros em rede ou retículo, quando são submetidos a aumento de temperatura amolecem e fluem, porém, diferentemente dos termoplásticos, após sua solidificação a variação

da temperatura não mais apresenta influência, tornando-os infusíveis e não recicláveis (CANEVAROLO JR, 2002). As borrachas vulcanizadas, resina fenol-formaldeído (baquelite[®]), resinas epóxi (araldite[®]), resinas poliéster são alguns exemplos de termofixos (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2016).

Já os elastômeros apresentam cadeias flexíveis amarradas entre si, com baixa quantidade de ligações cruzadas, proporcionando características bastante peculiares como: aceitar grandes deformações (> 200%) e recuperação total da deformação. A borracha natural (poli-isopreno natural), o Neoprene[®] (cloropreno), silicone (polissiloxano) podem ser tomados como exemplos dessa classe de materiais. A Figura 2.5 representa a classificação dos polímeros quanto ao comportamento mecânico.

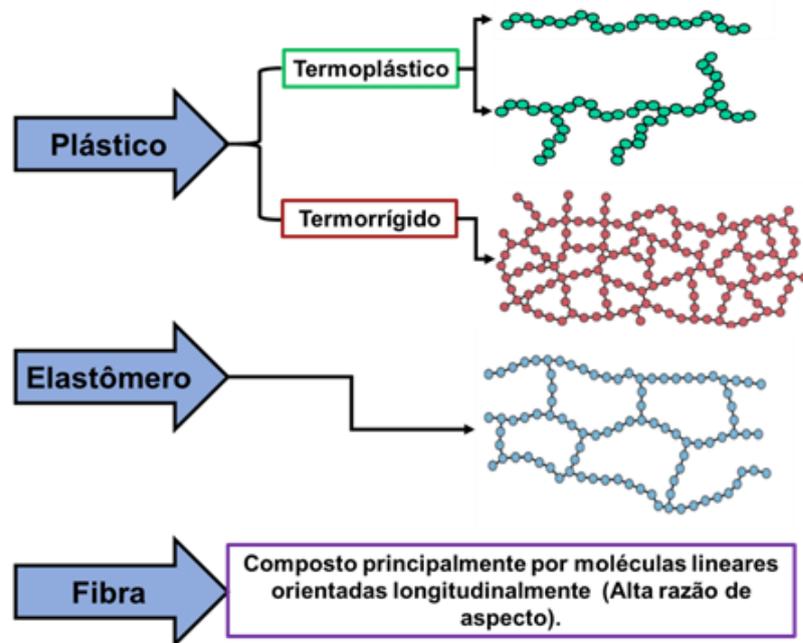


Figura 2.5 Classificação dos polímeros quanto ao comportamento mecânico.

2.2.2 Resina epóxi

A palavra epóxi deriva do grego “EP” (sobre ou entre) e do inglês “OXI” (oxigênio), que na acepção da palavra significa oxigênio entre carbonos. Os conhecimentos científicos relacionados a essa resina vem desde a década de 40, onde eram empregadas em uma infinidade de aplicações, devido ao seu baixo custo agregado a boa resistência (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

A resina epóxi está enquadrada no grupo dos polímeros termofixos, sendo consideradas como uma das mais importantes devido ao seu nicho de aplicações. São formadas através da reação do grupo glicídico com um agente reticulante (endurecedor), tais reações são consideradas complexas pela capacidade de alterar propriedades químicas e físicas na resina. Através dos agentes de cura pode-se transformar o epóxi, com estrutura molecular linear, em um polímero termorrígido com ligações cruzadas conforme apresenta Askeland e Phulé (2008).

A epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano) é o componente que possui o grupo epóxi, o qual necessita reagir com espécies químicas que apresentem hidrogênios trocáveis para se atingir as propriedades exigidas por um termorrígido. O bisfenol A (2,2-bis 4'-hidroxifenilpropano) se destaca entre as espécies químicas disponíveis, sendo a mais comum a possuir tais hidrogênios ativos (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

Diversos trabalhos direcionam esforços para levantar informações relevantes sobre a cinética de cura, dinâmica molecular, síntese e caracterização de compósitos com base na resina epóxi (IQBAL *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2019). A reação entre esses compostos produz a resina Diglicidil éter bisfenol – A (DGEBA) a qual pode ser observada na Figura 2.6 (YANG *et al.*, 2019).

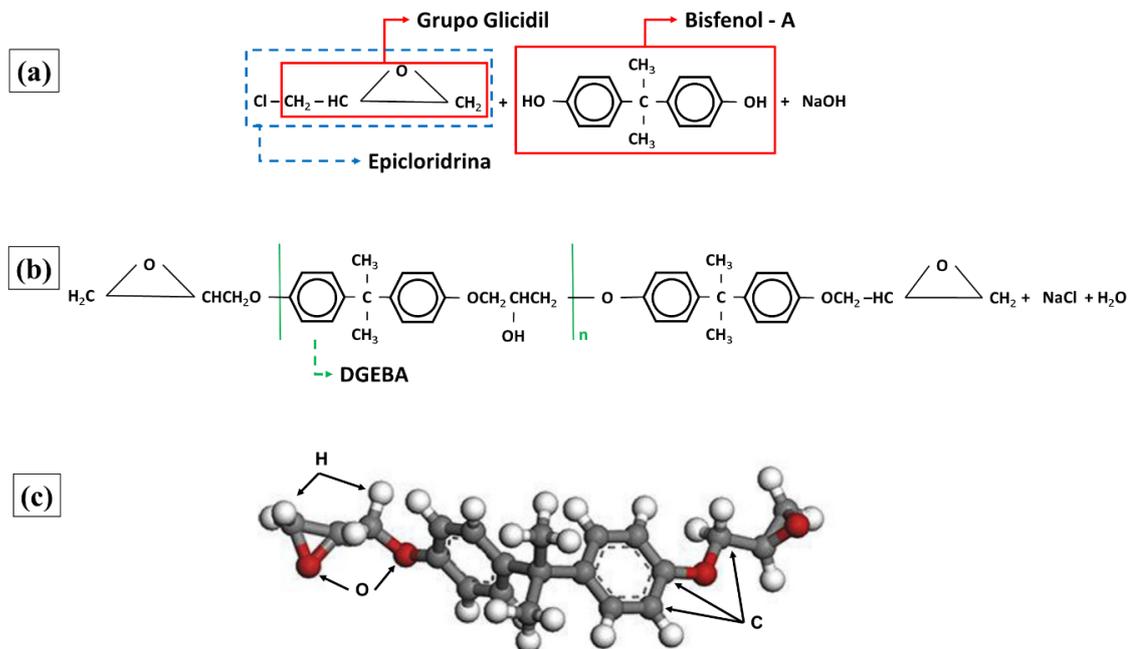


Figura 2.6 Reação de produção da resina epóxi (a) epícloridrina + bisfenol -A, (b) DGEBA e (c) DGEBA - n=0 em forma tridimensional.

As resinas epóxi são geralmente utilizadas em aplicações estruturais (adesivos e revestimentos), devido ao seu fácil processamento, boas propriedades elétricas e apresentar alta tensão de adesão, contudo, apresentam baixa resistência à fratura. A boa adesão apresentada por esses polímeros é devida a polaridade dos grupos éteres e hidroxilas presentes no composto, servindo para criar forças de interação entre as moléculas, elevando sua empregabilidade como adesivos (RUSHING, THOMPSON e CASSIDY, 1994).

A resina epóxi (DGEBA) é utilizada como material da matriz para produção de compósitos polímero-fibra de carnaúba no presente estudo. Callister e Rethwisch (2016) apresentam alguns valores observados para as propriedades das resinas epóxi, os quais estão representados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Propriedades das resinas epóxi.

Massa Específica (g/cm³)	Módulo de Elasticidade (GPa)	LRT (MPa)	Alongamento Percentual (%)	Tenacidade à Fratura (Mpa.m^{1/2})
1,10 a 1,40	2,41	27,6 a 90,0	3 a 6	0,6

(Adaptado de Callister & Rethwisch (2016)).

A matriz polimérica empregada na construção de compósitos destinados à aplicações balísticas é de extrema importância, pois, é responsável por desempenhar a ligação e transmissão de cargas para o reforço, realizar a proteção das fibras e atuar como barreira para a propagação de trincas (COSTA *et al.*, 2019 (b)).

2.3 Fibras Naturais Lignocelulósicas

É crescente a empregabilidade de fibras naturais lignocelulósicas em diversos setores tecnológicos, conforme apresenta John e Thomas (2008) ao se referir às fibras de bananas aplicadas pela Mercedes Benz no modelo Classe A. No Brasil em especial pode-se listar alguns exemplos de aplicações de FNLs para a indústria automotiva, onde as fibras de algodão, juta, rami e coco são aplicadas em: revestimentos internos, painéis e plásticos (MATTOSO e FRAGALLE, 1996; JOSEPH e CARVALHO, 1999). O aumento na aplicação de fibras naturais em setores industriais pode ser correlacionado ao aumento na produção anual desses materiais (LOTFI *et al.*, 2019),

os dados observados para produção anual de algumas fibras naturais em diferentes países estão representados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Produção anual de fibras naturais comercialmente mais importantes e a produção anual dos países.

Fibras	Espécie	Países	Produção Mundial (10³ tons)
Coco	<i>Cocos nucifera</i>	Índia, Vietnam, Sri Lanka	100
Kenaf	<i>Hibiscus cannabinus</i>	Índia, Bangladesh, Estados Unidos	970
Linhaça	<i>Linum usitatissimum</i>	Canadá, França, Bélgica	830
Bambu	> que 1250 espécies	China, Índia, Indonésia	30000
Abacá	<i>Musa textilis</i>	Filipinas, Equador, Costa Rica	70
Juta	<i>Corchorus capsularis</i>	Índia, Bangladesh	2500
Sisal	<i>Agave sisalana</i>	Tanzânia, Brasil, Quênia	378
Rami	<i>Boehmeria nivea</i>	China, Brasil, Filipinas	100
Algodão	<i>Gossypium sp.</i>	China, Índia, Estados Unidos	25000
Banana	<i>Musa indica</i>	Brasil, Índia	200
Seda	<i>Bicho-da-seda</i>	China, Índia, Europa	202
Lã	<i>Ovelha, alpaca ou camelo</i>	Austrália, Nova Zelândia, China	2000
Cânhamo	<i>Cannabis sativa</i>	China, França, Filipinas	215
Abacaxi	<i>Ananas comosus</i>	Filipinas, Tailândia, Indonésia	74
Agave	<i>Agave fourcroydes</i>	Colômbia, Cuba, México	56
Sumaúma	<i>Ceiba pentandra</i>	China, Índia	316
Bagaço	-	Brasil, Índia, China	75000

(Adaptado de Lotif *et al.* (2019)).

A elevada utilização de FNLs pela indústria pode estar aliada as propriedades apresentadas por esses materiais, podendo citar o custo baixo, baixa massa específica e serem provenientes de fontes ecológicas. Segundo Canevarolo Jr. (2002) as fibras são materiais que apresentam cadeias orientadas em uma direção preferencial (sentido longitudinal da fibra), satisfazendo a relação de largura e diâmetro maior ou igual a 100 vezes. As fibras quando em uso, podem ser submetidas a uma grande variação de deformações mecânicas (estiramento, torção, cisalhamento e abrasão), as quais devem apresentar limite de resistência e módulo de elasticidade elevados (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2016).

As fibras possuem duas principais classificações, podendo ser fibras naturais ou químicas. Dentro da primeira designação, as fibras podem ser agrupadas em diversos subgrupos (vegetal, animal ou mineral). As fibras naturais, em especial as lignocelulósicas são obtidas em vegetais e constituem bons exemplos de materiais

ecologicamente corretos (MONTEIRO *et al.*, 2011). As diversas formas de classificações para as fibras podem ser observadas no diagrama representado na Figura 2.7 (LOTFI *et al.*, 2019).

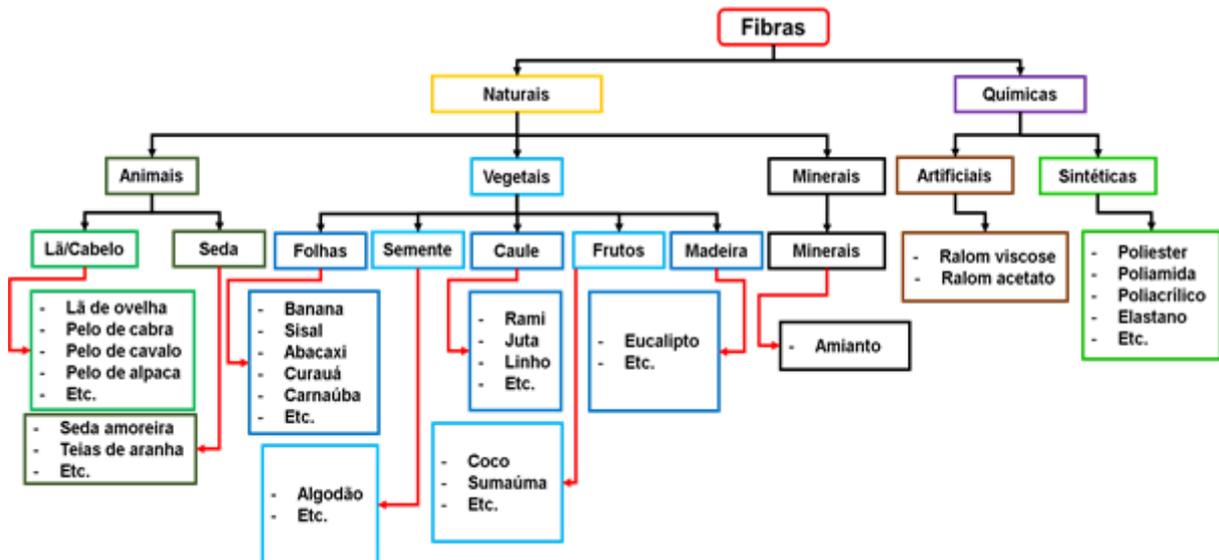


Figura 2.7 Classificação das fibras.

As FNLs são materiais que apresentam elevada complexidade em sua constituição celular (BLEDZKI e GASSAN, 1999; MONTEIRO *et al.*, 2011). Segundo John e Thomas (2008), as FNLs são compostas basicamente por uma matriz de hemicelulose e lignina, a qual envolve fibrilas de celulose semicristalina, representada esquematicamente na Figura 2.8.

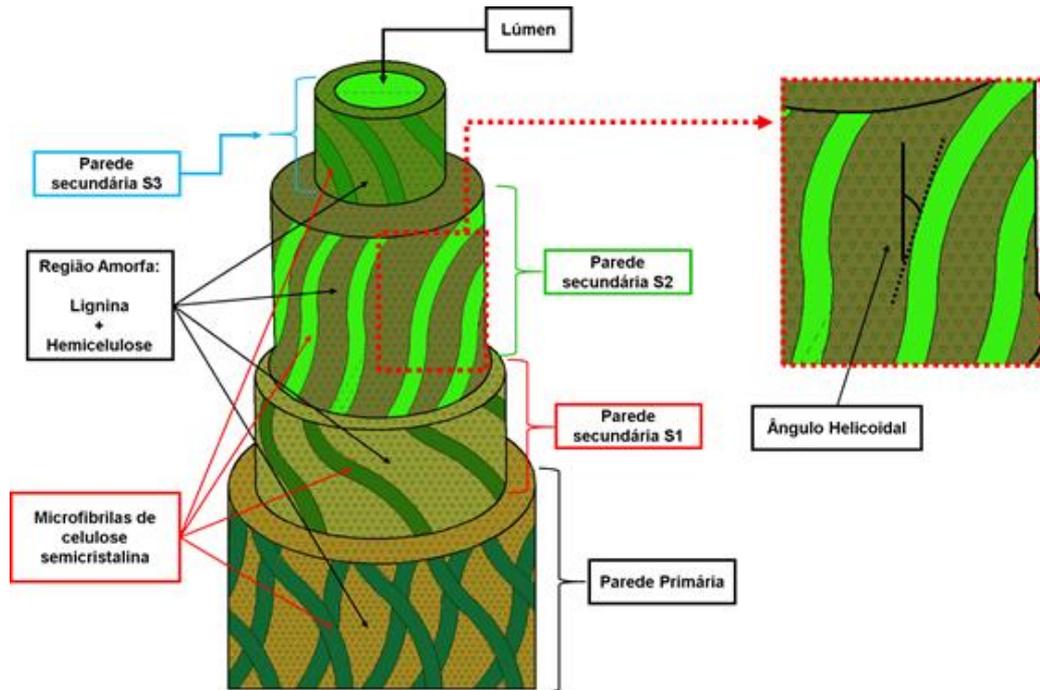


Figura 2.8 Representação esquemática de uma FNL.

A Figura 2.8 expõe a complexidade constitucional desses materiais. Pode-se observar que as fibras são compostas por parede primária e secundária, sendo que a parede secundária é constituída por três camadas (S1, S2 e S3), em que as microfibrilas estão alocadas de forma helicoidal. O ângulo helicoidal entre o eixo longitudinal da fibra e as microfibrilas é chamado de ângulo microfibrilar (JOHN & THOMAS, 2008), o qual é característico para cada espécie de planta.

A celulose está incluída na classe dos polímeros naturais, os quais são sintetizados pela natureza, sendo considerada um carboidrato presente em quase todos os vegetais. A celulose apresenta uma estrutura química constituída por unidades de glicose ligadas por átomos de oxigênio, formando longas cadeias poliméricas (CANEVAROLO JR, 2002). A celobiose representada na Figura 2.9 é a unidade repetitiva da celulose, composta por moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1-4-glicosídicas (BLEDZKI e GASSAN, 1999; MOHANTY, MISRA e HINRICHSEN, 2000).

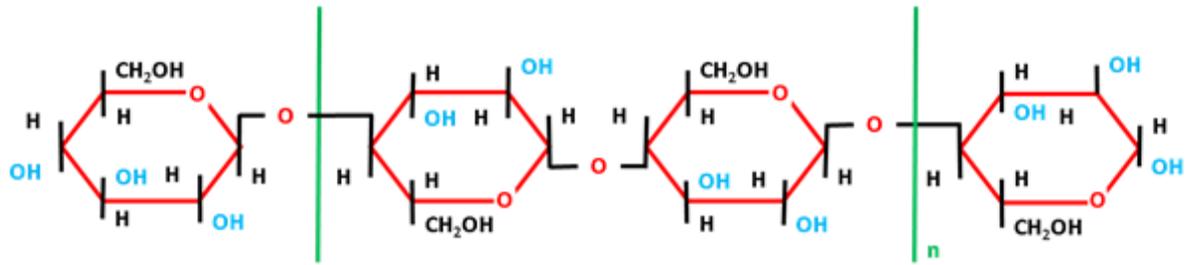


Figura 2.9 Estrutura química da celulose.

A lignina, o segundo componente mais abundante da parede celular, caracterizada como ligante amorfo, hidrofóbico, de alto grau de polimerização e com caráter aromático (BLEDZKI e GASSAN, 1999). É responsável por conferir rigidez às plantas, através da transferência de tensões entre as fibras, aparecendo geralmente nos tecidos vasculares (D'ALMEIDA e QUINAYÁ, 2013). A estrutura química da lignina pode ser observada na Figura 2.10 (MOHANTY, MISRA e HINRICHSEN, 2000).

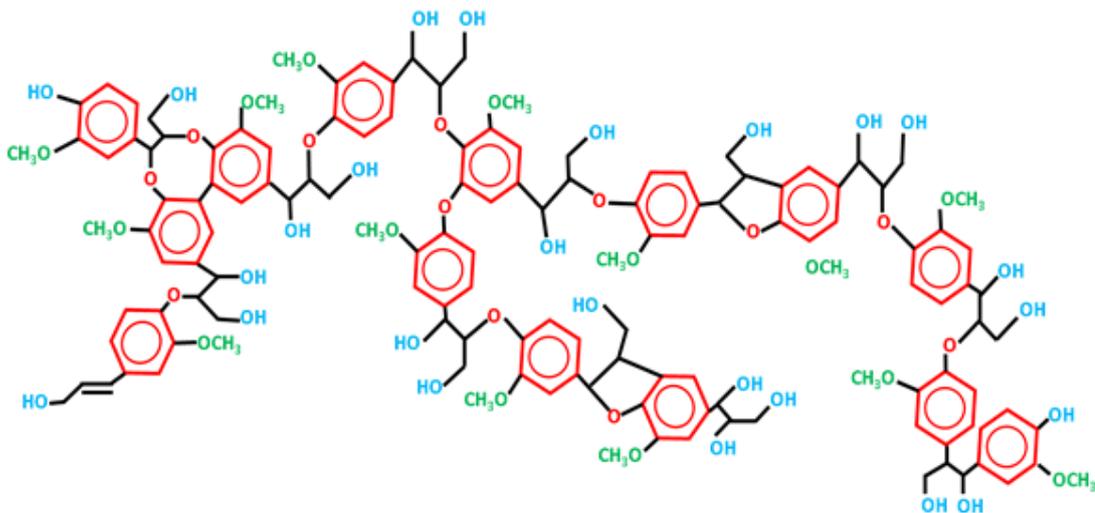


Figura 2.10 Estrutura química da lignina.

Outro componente importante presente nas FNLs é a hemicelulose, designada como polissacarídeo de cadeias ramificadas, o qual apresenta baixa massa molecular, sendo responsável por promover flexibilidades às plantas e atuar como agente de ligação entre a celulose e a lignina (FENGEL e WEGENER, 1989).

Cada fibra natural apresenta variação de suas propriedades, isso pode ser atrelado a diversos fatores como: proporção de seus constituintes (celulose, hemicelulose e lignina), ângulo microfibrilar, local de cultivo, idade da planta, dentre outros fatores (MOHANTY, MISRA e HINRICHSEN, 2000; KALIA, KAITH e KAURS, 2011). Alguns trabalhos se destinam a estudar as variações da composição química

e parâmetros estruturais que algumas fibras, tais dados podem ser observados na Tabela 2.4 (WUPPERTAL, 1981; HON, 1992; BLEDZKI e GASSAN, 1999).

Tabela 2.4 Composição química e características estruturais de algumas FNLs.

Fibra	Celulose (%)	Lignina (%)	Hemicelulose (%)	Ângulo Microfibrilar	Umidade (%)
Juta	61 - 71,5	12 - 13	13,6 - 20,4	8	12,6
Linho	71	2,2	18,6 - 20,6	10	10
Cânhamo	70,2 - 74,4	3,7 - 5,7	17,9 - 22,4	6,2	10,8
Rami	68,6 - 76,2	0,6 - 0,7	13,1 - 16,7	7,5	8
Kenaf	31 - 39	15,19	21,5	-	-

(Adaptado de Wuppertal, (1981); Hon, (1992); Bledzki e Gassan, (1999)).

A não uniformidade, limitação dimensional e heterogeneidade microestrutural podem ser apontadas como parâmetros que dificultam a aplicabilidade das FNLs em setores industriais. Ao comparar fibras naturais às sintéticas se destaca outro fator importante, a interação com a umidade. As fibras naturais apresentam caráter hidrofílico, fator esse que dificulta sua aplicação em matrizes poliméricas (em geral hidrofóbicas) (SAHED e JOG, 1999). A água presente nas fibras pode agir como agente dificultador da interação entre fibra e matriz polimérica (compósitos), podendo ainda causar vazios no interior da matriz através da evaporação, assim criando concentradores de tensão e reduzindo a resistência dos compósitos.

A comparação entre algumas propriedades mecânicas apresentadas pelas FNLs em relação às fibras sintéticas pode ser observada na Tabela 2.5 (MONTEIRO *et al.*, 2011).

Tabela 2.5 Propriedades mecânicas para algumas fibras, em destaque as propriedades apresentadas pelos materiais sintéticos.

FNL	Massa específica ρ (g/cm ³)	Resistência à tração σ (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Máx. σ/ρ (MPa.cm ³ /g)
Bambu <i>Bambusa vulgaris</i>	1,03 - 1,21	106 - 204	-	198
Banana <i>Musa sapientum</i>	0,67 - 1,50	700 - 800	27 - 32	1194
Coco <i>Cocos nucifera</i>	1,15 - 1,52	95 - 220	4 - 6	191
Cânhamo <i>Cannabis sativa</i>	1,07	389 - 690	35	649
Juta <i>Corchorus capsularis</i>	1,30 - 1,45	393 - 800	13 - 27	615

FNL	Massa específica ρ (g/cm ³)	Resistência à tração σ (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Máx. σ/ρ (MPa.cm ³ /g)
Malva <i>Urena lobata</i>	1,37 – 1,41	160	17,4	117
Linho <i>Linum usitatissimum</i>	1,30 - 1,50	344 – 1035	26 - 28	496
Rami <i>Boehmeria nivea</i>	1,5	400 - 1620	61 - 128	1080
Sisal <i>Agave sisalana</i>	1,26 – 1,50	287 - 913	9 - 28	725
Vidro E	2,50 – 2,58	2000 - 3450	70 - 73	1380
Carbono	1,78	2500 - 6350	230 - 400	3567
Aramida	1,44	3000 - 4100	63 - 131	2847

(Adaptado de Monteiro *et al.*, (2011)).

Alguns fatores como: redução da cristalinidade com a idade da planta, ângulo microfibrilar, variação do diâmetro, comprimento e redução da quantidade de defeitos com o inverso do diâmetro são fatores apresentados por Monteiro e colaboradores (2011), como possíveis responsáveis pela variação da resistência mecânica das fibras naturais.

Os inconvenientes apresentados pelas fibras naturais são sobrepostos por vantagens como: custo baixo, maior flexibilidade, baixa massa específica, não abrasividade e possibilidade de desenvolvimento social e econômico. O fato de serem biodegradáveis e provenientes de recursos renováveis, as qualificam como potenciais fontes de renda para regiões em desenvolvimento, em especial as regiões mais pobres do Brasil (MONTEIRO *et al.*, 2011). Diante do exposto, ocorre uma tendência de substituição de fibras sintéticas por fibras naturais, sendo observada principalmente em alguns setores industriais, em especial o setor automobilístico (JOHN e THOMAS, 2008; KALIA, KAITH e KAURS, 2011).

2.3.1 Fibra de carnaúba

A carnaubeira é uma palmeira da família Palmae do tipo xerófito, cuja o nome científico da espécie originária no Brasil é *Copernícia prunifera* (LORENZINE *et al.*, 1996; CONAB, 2017). A palavra carnaúba é derivada diretamente da língua indígena, significando “a árvore que arranha”, recebendo tal nomenclatura por apresentar

espinhos ao longo de seu caule, pode-se destacar outras designações para essa planta, como: carnaúva, carnaba, carandaúba e carnaíba.

O gênero *Copernícia* possui cerca de 28 espécies, as quais são encontradas em algumas regiões da Índia e na América do Sul. No continente sul americano se destacam a: *Copernícia tectorum* (Venezuela e Colômbia), *Copernícia alba* (Bolívia, Argentina e Paraguai) e *Copernícia prunífera* encontrada principalmente no Brasil (LORENZINE *et al.*, 1996). De acordo com o site Gbif (2020), o qual reporta a ocorrência de diversas espécies vegetais no mundo, a *Copernícia prunífera* está presente em países como Índia, Paraguai, Cuba e sua maior incidência ocorre no Brasil, principalmente na região Nordeste Figura 2.11.

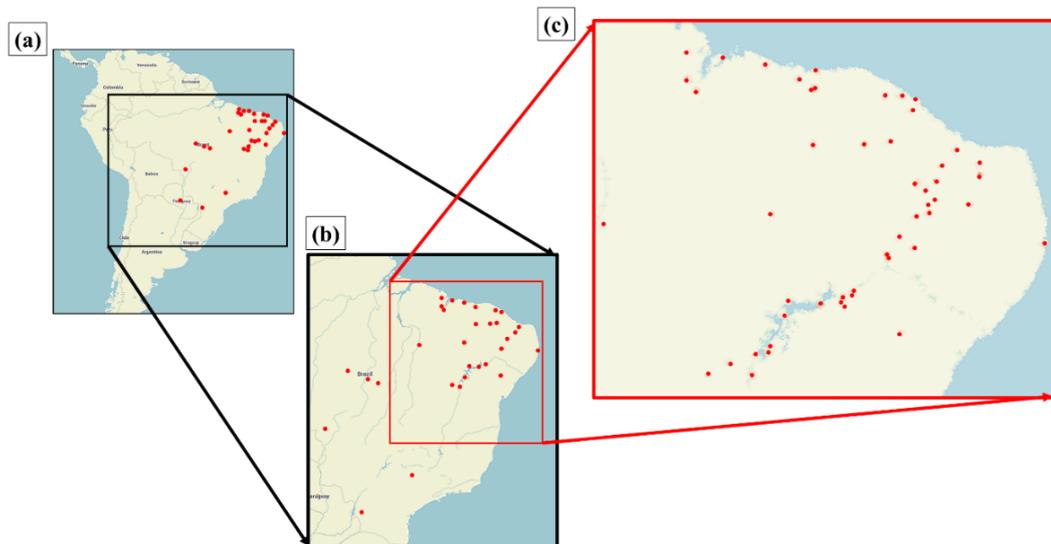


Figura 2.11 Localidades em que a espécie *Copernícia prunífera* está presente, (a) América do Sul, (b) Brasil e (c) Nordeste. (Adaptado de Gbif (2020)).

No Brasil a carnaubeira pode ser encontrada no Pantanal mato-grossense em menor incidência e na região Nordeste principalmente nos estados do Ceará, Piauí, Maranhão e Rio Grande do Norte (CONAB, 2017). A produção da *Copernícia prunífera* tem principal predominância nos estados do Ceará e Piauí, os estados restantes são responsáveis pela contribuição minoritária para a produção dessa espécie no país (GLASSMAN, 1972).

Estima-se que a carnaubeira possa chegar de 10 a 15 metros de altura, possuindo vida produtiva de 200 anos, é bastante resistente e se adapta muito bem a estiagens severas e inundações (CONAB, 2017). As várzeas e margens dos rios são os meios físicos propícios para o seu desenvolvimento, geralmente em altitudes que variam

desde o nível do mar até aproximadamente quinhentos metros. Em seu habitat natural ela se multiplica de forma espontânea, principalmente em solos arenosos e úmidos. A palmeira em si apresenta folhas verdes opacas, encontradas na copa da planta, dispostas em espiral ao redor do caule, conforme a Figura 2.12 (BASTOS, 1994).

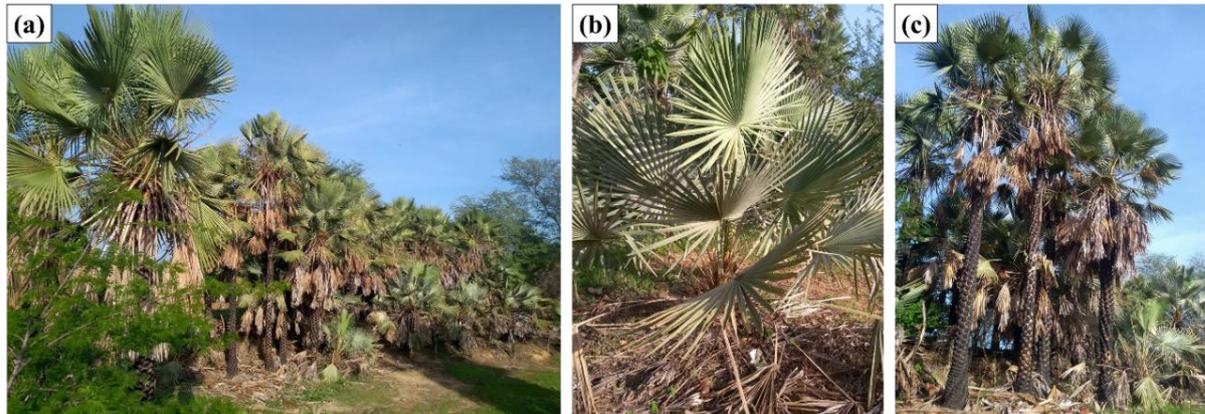


Figura 2.12 A carnaúba como encontrada na natureza, (a) O carnaubal, (b) muda jovem em desenvolvimento e (c) árvore adulta com cerca de 15 metros de altura.

Fonte: O Autor

A carnaúba foi apelidada de “árvore da vida” por Alexandre Von Humblodt, conforme apresenta Cascudo, 1964. Tal definição está atrelada ao fato das variadas formas de se explorar os benefícios que a planta é capaz de ceder. Da carnaúba tudo pode ser aproveitado, as raízes possuem uso medicinal; os frutos são largamente empregados para alimentação animal; seu tronco serve como madeira para construção civil; a cera é intensamente aplicada na produção de lubrificantes, anticorrosivos e velas; e as folhas são empregadas para cobertura de casas, produção de artesanatos e fibras (MOTTA, 2012).

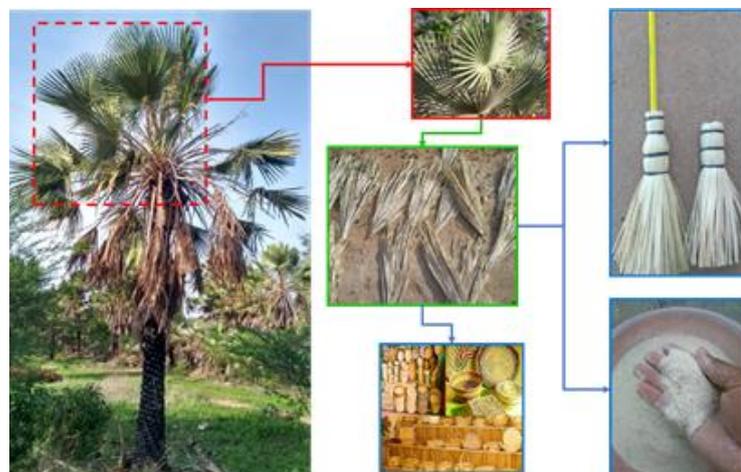


Figura 2.13 A carnaúba e os subprodutos extraídos das folhas da planta.

Conforme observado na Figura 2.13 das folhas da carnaubeira é retirado um produto cetrífero, onde o Brasil é o único país em que as carnaubeiras produzem essa cera (CARVALHO, 2014). A exploração desse subproduto representa uma atividade economicamente viável, representando fonte de renda para várias comunidades carentes do nordeste brasileiro, além de sua extração ser ecologicamente correta, pois as folhas são repostas em pouco tempo. A cera de carnaúba é atualmente o subproduto de maior valor agregado da planta, é elemento de exportação para diversos países: Estados Unidos, Japão Alemanha, China, Holanda e Itália (LIMA, 2011). A Figura 2.14 (CONAB, 2017) representa graficamente o volume de produção anual de pó cerífero entre os anos de 2010 e 2015, a qual mostra uma crescente na curva de produção, significando um aumento no cultivo da carnaúba.

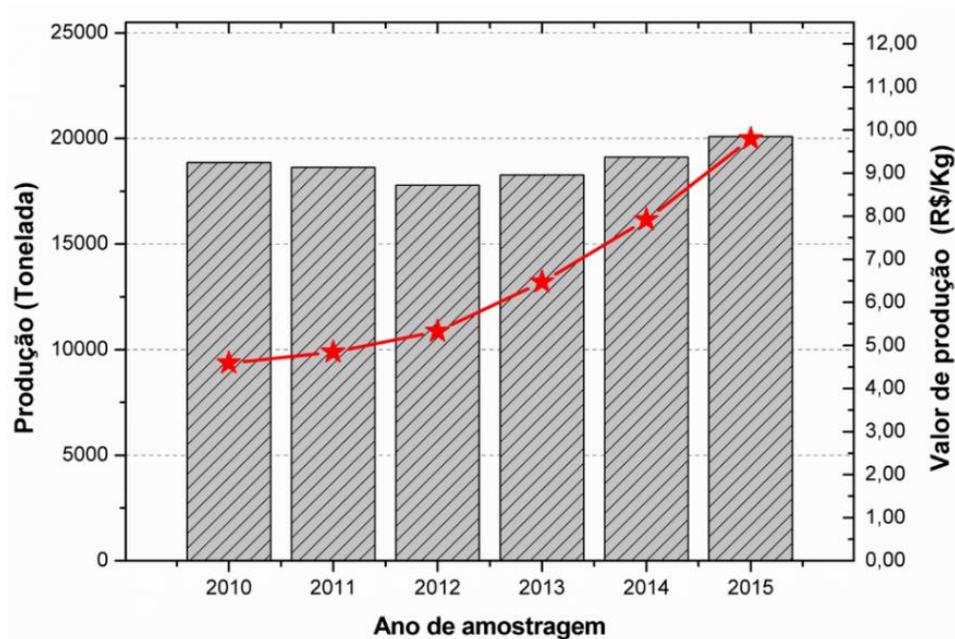


Figura 2.14 Volume e valor de produção de pó cerífero entre os anos de 2010 a 2015 (CONAB, 2017).

As fibras da carnaúba são originadas nas folhas da planta se apresentando em forma de fibrilas coladas entre si pela lignina, assim constituindo a morfologia da folha da planta, são duras, geralmente se necessita de esforços mecânicos para desagrega-las da composição da planta. Diante da elevada empregabilidade dessas fibras de forma genérica para produção de artesanatos, se observa um elevado potencial para destiná-las a aplicações de engenharia ou de responsabilidade, como no caso de materiais compósitos com matriz polimérica.

2.3.2 Aplicações da fibra de carnaúba

Diversos estudos relacionados a aplicação das fibras naturais vêm sendo desenvolvidos ao longo dos últimos anos (COSTA *et al.*, 2019 (b); NASCIMENTO, JUNIO e MONTEIRO, 2019), porém, ao se analisar estudos direcionado às fibras de carnaúba a grande maioria das aplicações são direcionadas à produção de artesanatos conforme Figura 2.15.



Figura 2.15 Artesanatos produzidos no estado do Rio Grande do Norte com a utilização de fibras de carnaúba como matéria prima. (Adaptado de Rosenbaum (2012)).

Dentre as aplicações propostas por alguns autores pode destacar: aplicação como isolante térmico em galpões; revestimentos de dutos de vapor (LAVOR, 2008; PETROBRÁS, 2014), produção de itens de decoração de ambiente e telhados (JOHN, 2013; ROSENBAUM, 2012), produção de papel artesanal, destinado a recobrir abajures e luminárias (CAMARA SETORIAL DA CARNAÚBA, 2009), substituição da lenha pela produção de briquetes adensados com a palha (TAVARES e SANTOS, 2013), desenvolvimento de compósitos biodegradáveis com matriz de polihidroxitirato (PHB) (MELO, 2012) ou aplicação como biocombustível (LIMA *et al.*, 2019).

2.4 Materiais Compósitos

2.4.1 Conceitos gerais

Atualmente é possível observar diversas aplicações que necessitam de materiais que apresentem elevadas propriedades aliadas ao peso reduzido e baixo custo. Diante desse aspecto surge a empregabilidade dos materiais compósitos, onde o

desenvolvimento é fundamentado na necessidade de melhoramento das propriedades de materiais pré-existentes (metais, cerâmicos e polímeros).

Atender solicitações que materiais unitários não são empregáveis é uma característica dos materiais compósitos. Nesse aspecto, os compósitos podem ser definidos como uma junção de materiais quimicamente distintos, separados por uma interface bem definida, em que apresentam propriedades superiores aos seus constituintes de forma individual (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2016). Outras denominações para os compósitos são apresentadas por Chawla (1993), Morozov e Vaziliev (1989), em que também podem ser chamados de conjugados ou reforçados.

De maneira geral os compósitos estão presentes em uma classe de materiais heterogêneos, em que as propriedades observadas do conjunto são superiores às propriedades apresentadas pelos seus componentes de forma isolada.

Os materiais compósitos geralmente são produzidos de forma artificial “engenheirada”, os quais muitas vezes apresentam a junção de materiais com propriedades antagônicas, como a combinação da alta resistência e ductilidade razoável (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2016). Os materiais compósitos além de apresentarem propriedades derivadas dos seus constituintes, também apresentam características intermediárias, que são atribuídas a formação de uma região interfacial (CHAWLA, 1993). As propriedades observadas nos materiais compósitos podem ser correlacionadas a diversos fatores, como a geometria da fase dispersa, sua distribuição no compósito, orientação e afinidade entre os constituintes (NETO, 2009).

Diante das características apresentadas por esses materiais, seu emprego em aplicações de engenharia cresce de forma elevada. Dentre as áreas em que são aplicadas podem-se destacar a aeroespacial, indústria automobilística, construção civil e biomedicina (NETO e PARDANI, 2006).

Compósitos são formados por uma fase contínua (matriz) podendo ser um material metálico, cerâmico ou polimérico, a qual tem o papel principal de transferir a solicitação mecânica, servir de barreira para a propagação de trincas e realizar a ligação e proteção da fase dispersa (reforço). As matrizes poliméricas possuem maior empregabilidade no meio industrial, devido a facilidade de processamento, custo e peso relativamente baixo.

Segundo Callister Jr e Rethwisch (2016) os compósitos podem ser classificados quanto a fase reforço em três grandes grupos: reforçados com partículas, com fibras

e estruturais. A representação esquemática das divisões pode ser observada na Figura 2.16.

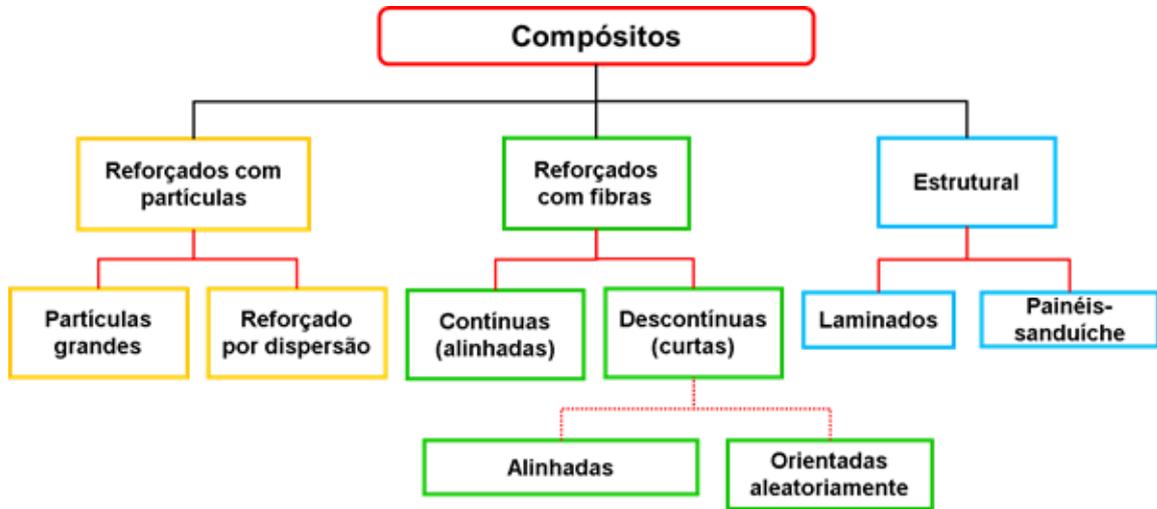


Figura 2.16 Classificação para os tipos de compósitos segundo a geometria do reforço.

Para Callister Jr e Rethwisch (2016) os compósitos de maior valor tecnológico são aqueles em que a fase dispersa está na forma de fibras. Os compósitos reforçados por fibras podem apresentar elevado módulo de elasticidade e resistência específica, possibilitando diversas aplicações tecnológicas. Os compósitos reforçados por fibras, conforme é apresentado na Figura 2.16, são classificados de acordo com o comprimento da fibra empregada, dessa forma as fibras contínuas são normalmente distribuídas alinhadas na direção longitudinal do compósito, enquanto que as descontínuas podem ou não possuir esse alinhamento.

Propriedades mecânicas como módulo de elasticidade dos compósitos reforçados com fibras contínuas e alinhadas, podem ser previstas de acordo com a regra das misturas conforme Eq. 2.3, a qual é representada pela média ponderada das propriedades das fases presentes.

$$E_{Comp} = E_m \cdot V_m + E_f \cdot V_f \quad (2.3)$$

Onde:

E_{Comp} : Módulo de elasticidade do compósito;

E_m : Módulo de elasticidade da matriz;

E_f : Módulo de elasticidade da fibra;

V_m : Fração volumétrica da matriz;

V_f : Fração volumétrica da fibra.

A representação do comportamento tensão-deformação para uma fibra frágil e matriz dúctil, juntamente com o comportamento do compósito submetidos a uma tensão uniaxial podem ser observados na Figura 2.17 (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2016).

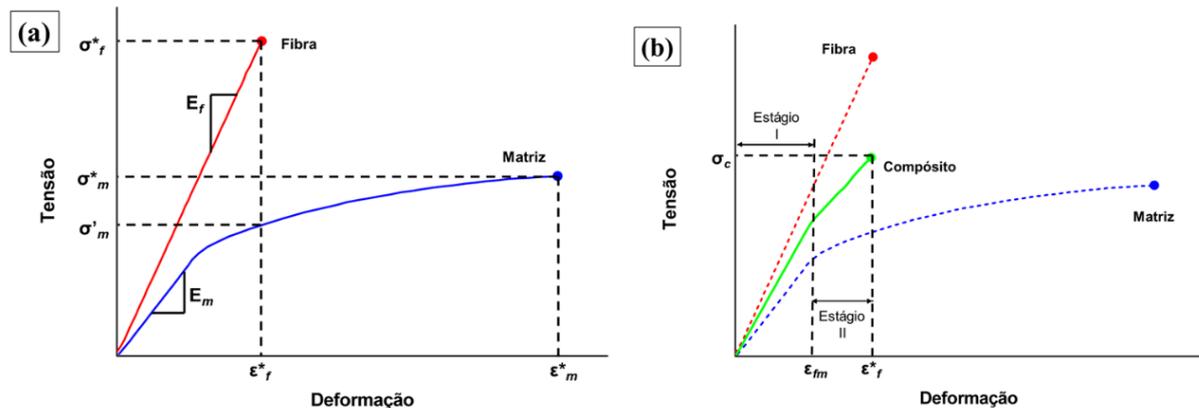


Figura 2.17 Curva Tensão deformação para (a) fibra frágil e matriz dúctil e (b) compósito cuja matriz foi reforçada com fibras alinhadas, expostos a uma tensão uniaxial aplicada. (Adaptado de Callister Jr e Rethwisch, 2016).

A fase matriz possui elevada responsabilidade no desempenho do material compósito, pois uma de suas responsabilidades é a transferência de carga para fase reforço, sendo que uma pequena porção é suportada pela matriz. De acordo com esse comportamento, a matriz deve ser essencialmente dúctil e a fibra deve apresentar um módulo de elasticidade muito superior, de acordo com a Figura 2.17 (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2016).

De acordo com Nascimento (2019) as propriedades finais dos compósitos não dependem apenas das propriedades apresentadas pelas fibras empregadas, mas da interação entre a fibra e a matriz (interface). A efetividade do reforço fibroso está ligada à interface, sendo necessário que a fibra possua um determinado comprimento crítico (L_c), o qual apresenta dependência diretamente do diâmetro da fibra e da resistência à tração por ela apresentada. A relação entre L_c e os parâmetros de determinação são representados na Eq. 2.4.

$$L_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2\tau_i} \quad (2.4)$$

Onde:

L_c : Comprimento crítico da fibra;

σ_f : Limite de resistência à tração da fibra;

d – Diâmetro da fibra;

τ – Tensão de escoamento ao cisalhamento da matriz.

2.4.2 Compósitos de poliméricos com fibras de carnaúba

O estudo da aplicação de fibra de carnaúba no reforço de matrizes poliméricas em CFNLs é um campo de pesquisas relativamente novo. Contudo, encontra-se alguns estudos direcionados a aplicabilidade dessas fibras como modificador de matrizes poliméricas. Melo (2012) verifica a empregabilidade das fibras de carnaúba (*Copernícia prunífera*) na produção de compósitos biodegradáveis com matriz de polihidroxibutirato. Foi verificado o efeito do tratamento superficial (alcalinização, acetilação, permanganato de potássio e tratamento com peróxido de hidrogênio) para melhoramento das propriedades de interface fibra/matriz, foi comprovado o acréscimo de resistência à tração após a modificação química das fibras, onde o tratamento com peróxido de hidrogênio apresentou o melhor resultado. Melo (2012) apresenta os efeitos dos tratamentos superficiais por meio de microscopia eletrônica de varredura conforme Figura 2.18, onde se destaca a retirada de parte do material cerífero presente na superfície da fibra.

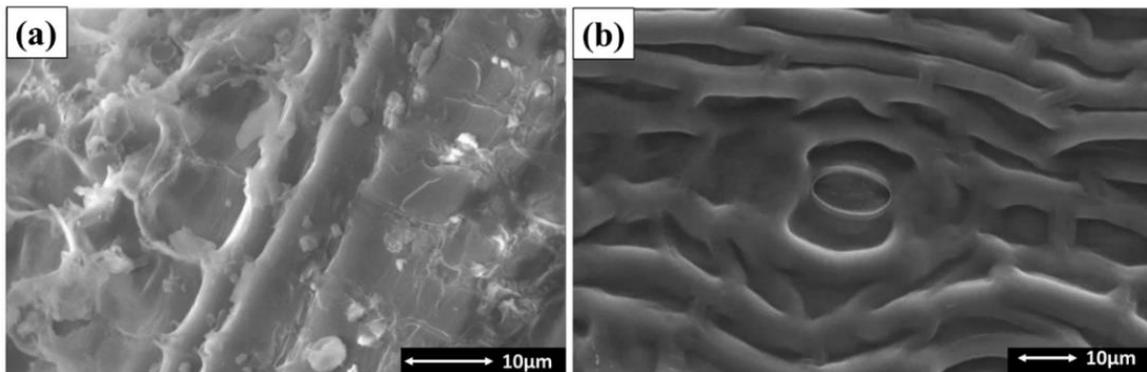


Figura 2.18 Micrografia da superfície da fibra de carnaúba (a) *in natura* 2000x e (b) tratada com H_2O_2 1000x. (Adaptado de Melo (2012)).

Buscando o pleno aproveitamento dos resíduos gerados na cadeia produtiva da carnaúba, Lima e outros (2019) avaliam a implementação da palha e talo da carnaúba como pó densificado para produção de briquetes ecologicamente corretos. Os autores realizaram a caracterização termoquímica e mecânica dos briquetes, após ensaios de compressão foi observado o valor de 0,1 MPa (talo) e 0,3 MPa (palha) de resistência à compressão. Assim, concluíram que tanto a palha quanto o talo, são fortes

candidatos à utilização como biocombustíveis, os briquetes produzidos podem ser observados na Figura 2.19 (LIMA *et al.*, 2019).

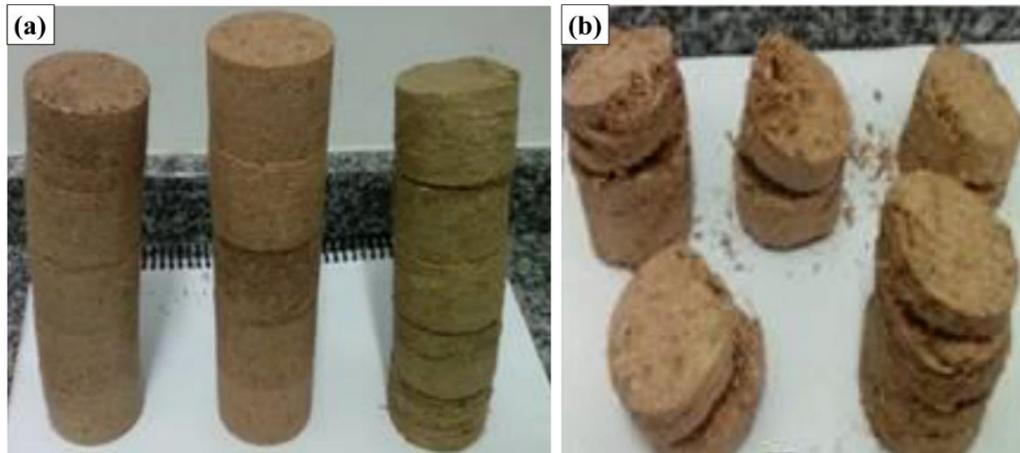


Figura 2.19 Briquetes de palha de carnaúba (a) e (b) após ensaio de compressão. (Adaptado de Lima (2019)).

Filho e outros (2019) apresentaram um resumo completo retratando a aplicabilidade das fibras de carnaúba como reforço em matriz poliéster insaturada tereftálica. No estudo os autores produziram compósitos com fibras de carnaúba através do método manual (*hand lay-up*), com a utilização de moldes de silicone. As fibras foram empregadas na condição *in natura* e tratadas quimicamente, durante a implementação na matriz as fibras foram cortadas nas dimensões de 5, 10 e 15 mm. Filho e colaboradores (2019) observaram baixa adesão interfacial entre a matriz e o reforço através de microscopia eletrônica de varredura, o molde utilizado, os corpos de prova produzidos e a imagens de MEV podem ser observados na Figura 2.20.

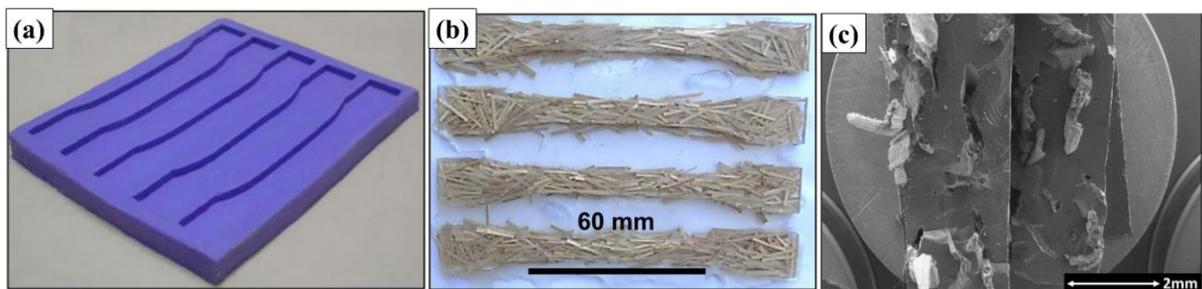


Figura 2.20 Molde de silicone utilizado para produção dos corpos de prova (a), (b) corpos de prova confeccionados e (c) microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura dos compósitos 25x.

(Adaptado de Filho e colaboradores (2019)).

Se faz necessário o desenvolvimento de estudos relacionados a produção de compósitos que empreguem fibras de carnaúba como reforço, tal fato irá retornar

informações importantes para o desenvolvimento científico relacionado a produção de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais. Diante do exposto, o presente estudo se propõe a aplicação das fibras de carnaúba como reforço de matriz epóxi em compósitos destinados à proteção balística.

2.5 Mecanismos de fratura em compósitos poliméricos fibrosos

A compreensão dos mecanismos de falhas em materiais compósitos é um fator de extrema importância para se predizer formas de melhoramento contínuo das propriedades apresentadas por esses materiais. O arranjo geométrico das fibras no interior do compósito pode influenciar diretamente na sua tenacidade, dessa maneira as fibras podem atuar como formas de interrupção da propagação de trincas internas, quando for submetido à esforços mecânicos. As fibras atuam interrompendo a propagação de trincas através da inibição ou divisão das trincas em fraturas secundárias, sendo desviadas em direções menos críticas, dessa maneira a delaminação pode ocorrer (ALMOND, EMBURY e WRIGHT, 1969).

O impacto balístico ao ocorrer em materiais poliméricos proporciona diversos mecanismos de absorção de energia, como por exemplo: deformação plástica do compósito, cisalhamento das camadas, delaminação e fratura das fibras (MORYE *et al.*, 2000).

A Figura 2.21 representa alguns mecanismos de fratura de possível ocorrência em falhas de compósitos fibrosos (ANDERSON, 1995).

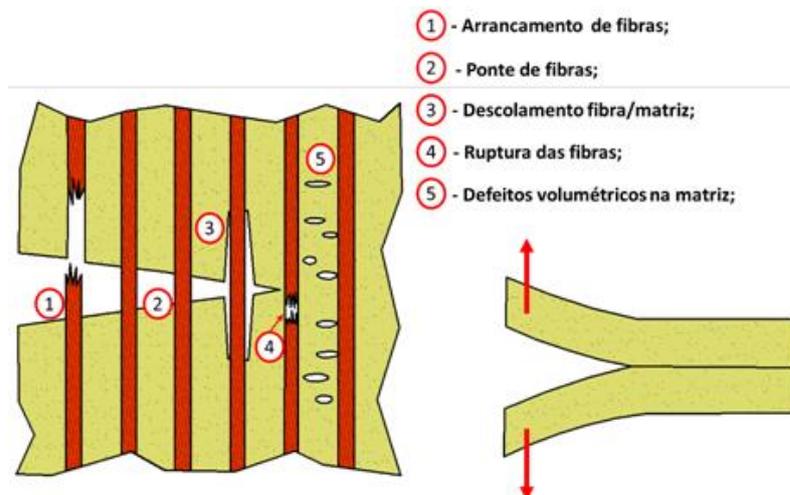


Figura 2.21 Alguns mecanismos de falha de possível ocorrência em compósitos reforçados por fibras. (Adaptado de Anderson (1995)).

Os possíveis mecanismos de fratura observados em compósitos poliméricos são apresentados por Satyanarayana e outros (2009), onde os autores apontam a adesão interfacial como um dos principais responsáveis pelas falhas acometidas nos compósitos fibrosos, aumentando a possibilidade de ocorrência do descolamento da fibra na matriz (*pullout*). Alguns pesquisadores estudam os possíveis mecanismos de falhas ocorridos em compósitos poliméricos, os resultados podem ser observados através de micrografias da superfície de falha dos compósitos conforme é apresentado na Figura 2.22 (BRAGA *et al.*, 2018; DA LUZ *et al.*, 2018 (b); COSTA *et al.*, 2019 (b)).

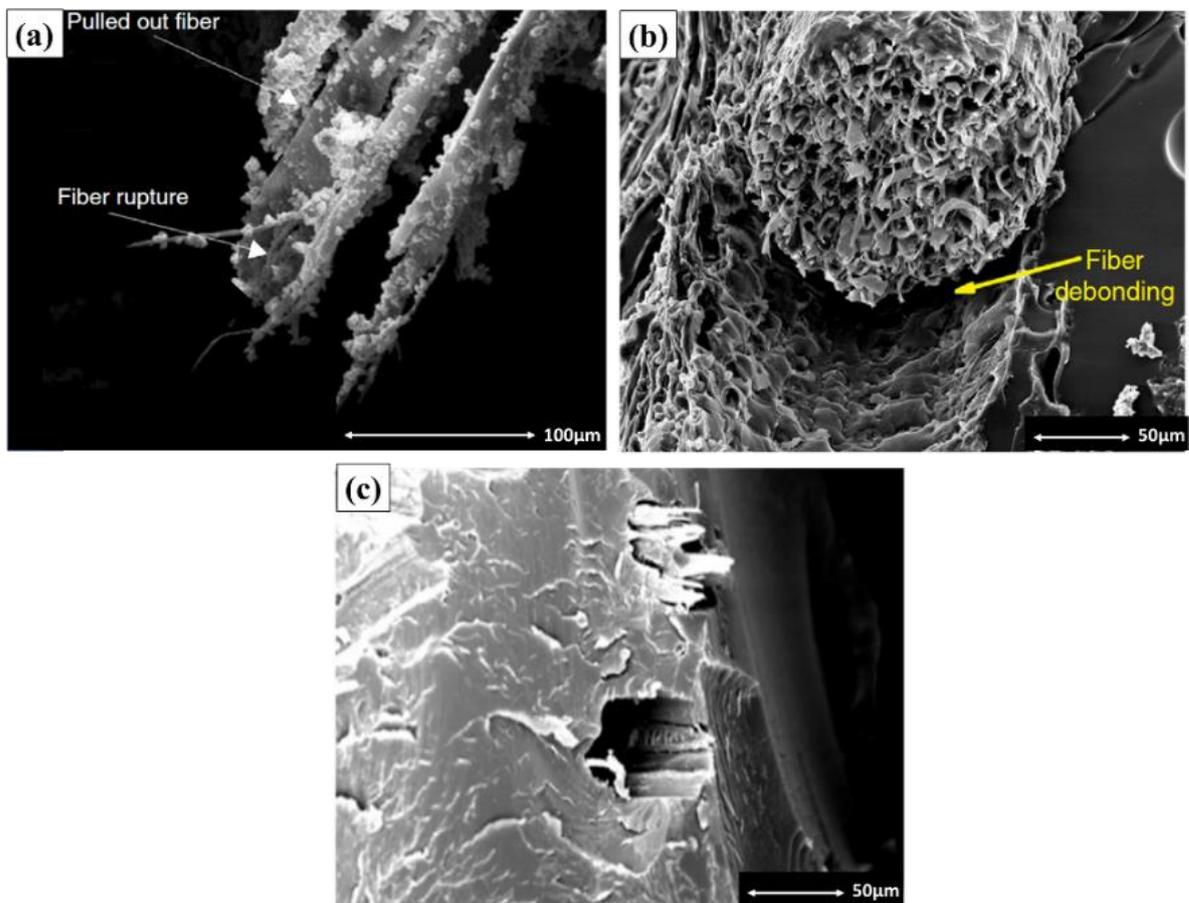


Figura 2.22 Mecanismos de falhas em compósitos poliméricos (a) *Pullout* e ruptura das fibras de aramida em matriz epoxídica 1000x, (b) descolamento das fibras de coco em matriz epóxi 1000x e (c) *Pullout* de fibras de malva em compósito de matriz polimérica 500x. (Adaptado de Braga *et al.*, (2018); Da Luz *et al.*, (2018 (b)); Costa *et al.*, (2019 (b))).

Na Figura 2.22 (a) Braga e outros (2018) apresentam a ocorrência de *pullout* e ruptura das fibras de aramida em compósito polimérico aplicado como parte intermediária de SBMs, as falhas ocorridas são identificadas após impacto balístico. Segundo os autores não foi observado uma forte aderência ente a matriz e a fibra,

pois a aramida necessita de agentes modificadores para compatibilizar a interação. Na Figura 2.22 (b) Da Luz e outros (2018 (b)) apontam o descolamento da fibra de PALF ocorrido na resina epóxi, os autores citam uma melhor impregnação das fibras pela resina utilizada como meio de se evitar tal mecanismo, com isso espera-se um aumento na resistência mecânica dos compósitos estudados. Costa e outros (2019 (b)) apresentam na Figura 2.22 (c) o fenômeno de *pullout* de fibras de malva em matriz epóxi, os mecanismos foram observados em superfície de fratura de corpos de prova de impacto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Aspectos Gerais

O presente trabalho teve como objetivo principal a caracterização térmica e mecânica de fibras de carnaúba juntamente aos compósitos reforçados com 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras, seguido da avaliação do comportamento balístico dos compósitos produzidos. Para o desenvolvimento do trabalho foi proposto uma sequência de etapas, as quais estão representadas na Figura 3.1.

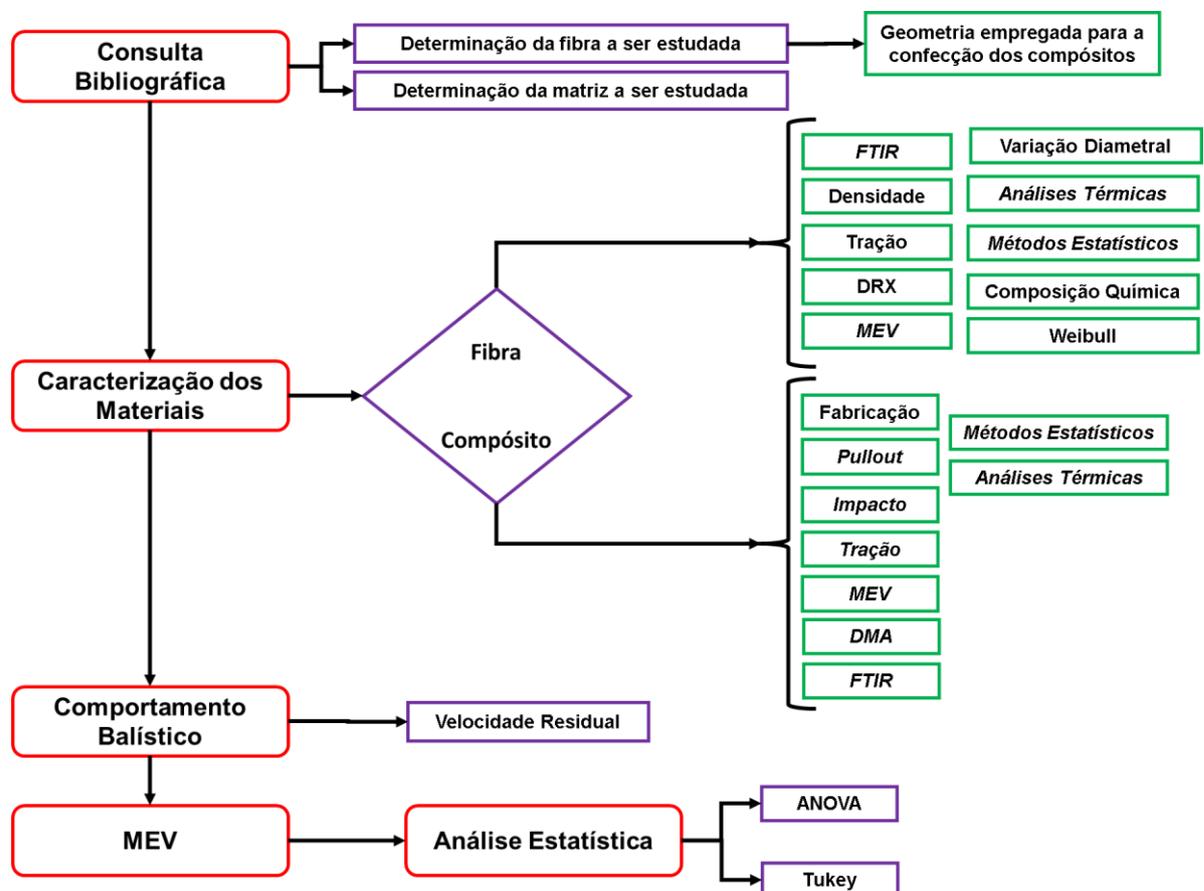


Figura 3.1 Fluxograma das etapas propostas.

3.1.1 Fibras de carnaúba

As fibras de carnaúba utilizadas neste trabalho foram adquiridas de produção rural, as quais vieram da cidade de Barro, Ceará. O material foi disponibilizado em forma de folhas, portanto ainda verdes, dessa forma foram submetidas a imersão em

água durante 24 h, seguidas de secagem ao sol por 12 h e posterior desfio. As folhas de carnaúba como recebidas estão ilustradas na Figura 3.2.



Figura 3.2 Folhas de carnaúba como recebidas.

As folhas recebidas foram submetidas a um conjunto de etapas para a obtenção das fibras propriamente ditas, as etapas adotadas estão representadas na Figura 3.3.

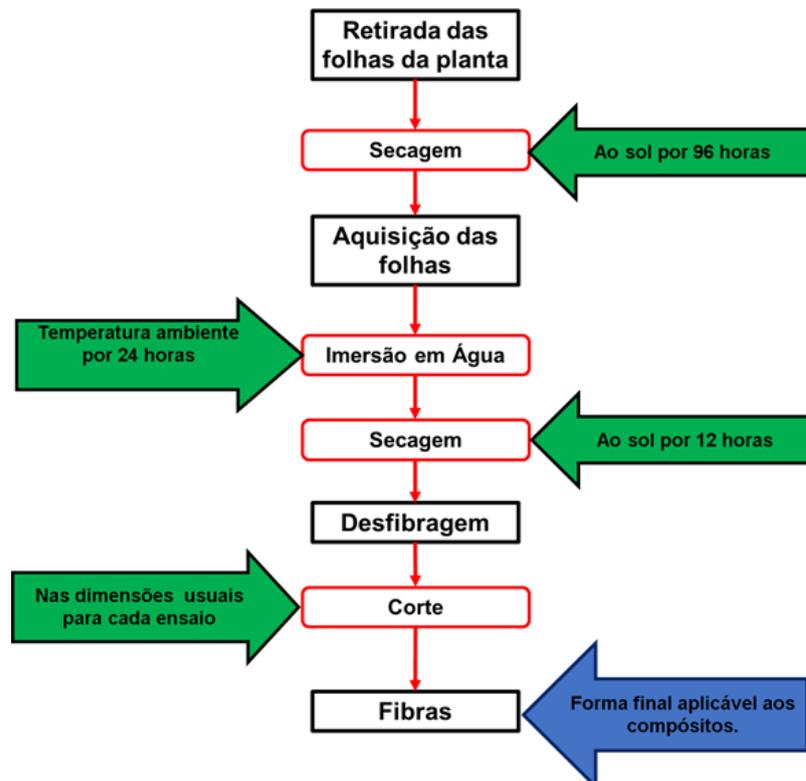


Figura 3.3 Fluxo de etapas tomadas para tratamento das fibras de carnaúba.

A técnica de imersão em água foi essencial para a obtenção das fibras, pois ao se realizar o desfio das folhas conforme recebidas, foi observada a ruptura repentina, inviabilizando processo. A água absorvida pelas folhas proporciona hidratação e flexibilidade às fibras, sendo características ideais para o desfio. A etapa de imersão das fibras em água pode ser observada na Figura 3.4.



Figura 3.4 Fibras de carnaúba imersas em água.

O desfio foi realizado logo após secagem ao sol, nessa etapa foram utilizadas ferramentas perfuro cortantes para o auxílio no processo. Os filamentos foram retirados através da utilização de ferramentas, o desfio foi realizada desde o início da folha até sua extremidade. Foi utilizada uma lâmina curva no processo, a geometria da ferramenta utilizada favoreceu a retirada das fibras, ocorrendo de forma contínua e sem haver ruptura, assim sendo possível obter fibras de maior comprimento. A ferramenta utilizada e as fibras obtidas são representadas na Figura 3.5.



Figura 3.5 Ferramentas utilizadas no processamento, folhas de carnaúba desfiadas e fibras obtidas.

3.1.2 Resina epóxi

O material utilizado como matriz da placa compósita foi a resina epóxi comercial do tipo éter, diglicídico do bisfenol A (DGEBA), endurecida com trietileno tetramina (TETA), utilizando a proporção estequiométrica de 13 partes de endurecedor para 100 partes de resina. Fabricada pela empresa a Dow Chemical do Brasil, fornecida e distribuída pela EPOXY FIBER Ltda.

3.2 Caracterização da Fibra de Carnaúba

3.2.1 Histograma de variação diametral

Foi observada elevada variação diametral das fibras, para isso foi empregado métodos de determinação do diâmetro médio. A primeira etapa de caracterização foi a análise da variação diametral. Inicialmente as folhas de carnaúba foram desfiadas de forma manual até que se obtivesse cerca de cem fibras.

Foi utilizado o microscópio óptico com câmera digital embutida (Olympus – BX53M) (Figura 3.6), pertencente ao laboratório de metalografia do IME para medição dos diâmetros. As cem fibras foram medidas em cinco pontos distintos ao longo do seu comprimento útil. Em cada ponto foram realizadas seis leituras, sendo que três dessas a 0° outras três a 90° , totalizando 30 pontos de coleta de dados ao longo do comprimento da fibra.



Figura 3.6 Microscópio óptico Olympus – BX53M do IME.

A microscopia óptica foi uma ferramenta útil para a determinação da geometria da seção transversal das fibras. Desse modo, as fibras foram embutidas em resina epóxi, após cura foram lixadas e levadas ao microscópio. Foi observada uma predominância da geometria elipsoidal para a seção transversal das fibras, a média das observações para 0° e 90° foram tomadas como diâmetro maior e menor da elipse.

Com a obtenção da média diametral, os valores observados foram divididos em seis intervalos, para que posteriormente fosse construído o histograma da variação diametral. As análises posteriores aplicadas às fibras, tomaram os valores médios obtidos, seguidos da determinação das propriedades por diâmetro.

Com a utilização de régua graduada foi observado o comprimento das cem fibras. De modo similar foi encontrada a média para o comprimento observado, seguida da determinação do histograma.

3.2.2 Determinação do teor de umidade

Para a determinação do teor de umidade foi tomado como base a metodologia proposta por Morais *et al* (2010), foi pesado 2,0 g de material vegetal e alocado em recipiente adequado. O conjunto material-recipiente foi levado à estufa em uma temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por três horas, após decorrido o tempo necessário, o conjunto foi resfriado em dessecador e pesado. O Procedimento foi repetido até que não fosse observado mais variação na massa do conjunto.

Com os valores da massa do recipiente (MR), massa da amostra úmida (MAU), massa do conjunto recipiente-amostra úmida (MRAU) e da massa do conjunto seco (MRAS), foi possível o cálculo da massa da amostra seca (AS). A determinação do teor de umidade (TU%) em percentagem, se deu através do uso da Eq. 3.1.

$$TU\% = \frac{(MRAU - MRAS) \times 100}{MAU} \quad (3.1)$$

3.2.3 Determinação da composição química

Com o objetivo de se determinar a percentagem dos constituintes lignocelulósicos presentes nas fibras de carnaúba, foi utilizada a metodologia proposta por Morais *et*

al (2010). A quantificação da fração dos constituintes é composta por uma sequência de etapas, as quais serão detalhadas a seguir:

- Determinação do teor percentual de cinzas

Foi pesado 2,0 g de material vegetal seco, o qual foi adicionado em cadinho previamente calcinado à 600°C por 30 minutos. O conjunto foi levado ao forno mufla em temperatura ambiente, onde foi submetido a uma rampa de aquecimento de 9,6°C/min, para que a temperatura de trabalho (600°C) fosse atingida em 60 min. A temperatura foi mantida por três horas, decorrido esse tempo, a temperatura foi reduzida para 200°C e mantida por uma hora. Decorrida essa etapa o conjunto cadinho-amostra foi retirado e levado ao dessecador.

Sabendo-se os valores da massa do recipiente (MR), da amostra (MA) e massa do conjunto calcinado (MRAC), foi possível o cálculo do teor de cinzas totais (TC%) em percentagem com a utilização da Eq. 3.2.

$$TC\% = \frac{MRAC - MR}{MA} \times 100 \quad (3.2)$$

- Determinação do teor de extrativos

Para a quantificação do teor de extrativos, os equipamentos utilizados foram limpos e desengordurados para a realização da extração por Soxhlet. Foi utilizado um cartucho com cerca de 4,0 g de matéria vegetal seca. Foi preparado 100 ml da mistura tolueno:etanol (1:1 v/v) e adicionado em Erlenmeyer de 500 ml e submetido ao refluxo por cinco horas.

Decorrido o tempo de refluxo o solvente foi recuperado em rota-evaporador, onde o extrato foi transferido para uma placa Petri previamente limpa, seca e pesada. A placa juntamente ao extrato foi levada à estufa a 105 ± 2°C por uma hora, resfriados em dessecador e pesados.

Com o conhecimento das massas da placa (MR), amostra (MA), do conjunto placa-extrativos (MRE) e da massa do conjunto placa-resíduo de solvente (MRRS), foi possível o cálculo do teor de extrativos (TE%) com a utilização da Eq. 3.3.

$$TE\% = \frac{MRE - MRRS}{MA} \times 100 \quad (3.3)$$

- Determinação do teor de lignina insolúvel

Foi utilizada a metodologia proposta por ASTM 1106 (2007), onde foi utilizada 1,0 g de amostra moída sem umidade. O material vegetal foi alocado em garrafa de 300 ml juntamente à 17,0 ml de ácido sulfúrico 72% (m/m). O conjunto foi submetido a agitação com pistilo por 15 minutos, após a dissolução das partículas do material vegetal o conjunto foi transferido para Becker, seguido de digestão por 24h.

Após a digestão, o ácido sulfúrico foi diluído com 306 ml de água destilada, onde o conjunto foi transferido para um Erlenmeyer de 500 ml, o qual foi mantido sob aquecimento em placa aquecedora e refluxo por 4h.

Após as etapas anteriores, o conjunto foi submetido à uma filtragem através da utilização de funil, kitassato e uma bomba de vácuo. O conteúdo filtrado foi transferido para um balão de fundo chato, seguido de aquecimento em estufa à $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por três horas. De acordo com a Eq. 3.4, foi possível a obtenção do teor de lignina insolúvel (TLI%), através dos valores de massa do funil limpo e seco (MF), massa da amostra (MA), massa do funil somada à massa de lignina após secagem em estufa (MFL) e massa do funil com cinzas após a calcinação em mufla (MFC).

$$TLI = \left(\frac{MFL - MF}{MA} \times 100 \right) - TC\% \quad (3.4)$$

- Determinação da lignina solúvel

Para a determinação da lignina solúvel é necessário a utilização de espectrômetro UV-Vis (ASTM-1106, 2007), onde é realizada uma varredura nos comprimentos de onda de 280 nm a 215 nm. A amostra ensaiada foi diluída à 4%, objetivando uma absorvância menor que 1,0.

Com o uso da Eq. 3.5, a concentração de lignina solúvel (CLS) é obtida através dos valores de absorvância em 215 nm (A_{215}) e absorvância em 280 nm (A_{280}).

$$CLS = \frac{(4,53 \times A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (3.5)$$

O teor de lignina (TLS%) é definido com a utilização da Eq. 3.6, por meio da massa de lignina solúvel (MLS).

$$TLS\% = \frac{MLS}{MA} \times 100 \quad (3.6)$$

- Determinação de hemicelulose

Foi adicionado 3,0 g do material vegetal seco e sem extrativos em Erlenmeyer de 500 ml, seguida da adição de 120 ml de água destilada. O conjunto foi mantido em banho-maria a 70 °C, onde foi adicionado 2,5 g de clorito de sódio juntamente a 1 ml de ácido acético glacial, seguido de agitação magnética por uma hora. Foram adicionados mais 2,5 g e clorito de sódio e 1 ml de ácido acético, seguido de agitação magnética por mais uma hora, este procedimento foi realizado por 4 horas. Após esta etapa foi realizada a filtragem do conjunto com a utilização de funil.

Com as massas do funil limpo (MF), amostra (MA), massa do funil juntamente a massa da hemicelulose (MFH), pode-se calcular o teor de hemicelulose presente (TH%), de acordo com a Eq. 3.7.

$$TH\% = \frac{MFH - MF}{MA} \times 100 \quad (3.7)$$

- Determinação da alfacelulose

Foi pesado cerca de 1,0 g de hemicelulose seca obtida na etapa anterior, a qual foi alocada em gral de 100 ml juntamente à 15 ml de hidróxido de sódio a 17,5%, seguido de trituração do conjunto por oito minutos. Ao conjunto foi adicionado 40 ml de água destilada, onde em seguida a mistura foi transferida para um funil.

Com os dados das massas do funil limpo e seco (MF), da amostra de hemicelulose (MAH) e a massa do funil somada à massa da alfacelulose (MFA), utiliza-se a Eq. 3.8 para a quantificação da alfacelulose (TA%).

$$TA\% = \frac{MFA - MF}{MAH} \times 100 \quad (3.8)$$

3.2.4 Determinação da densidade

Para a avaliação da densidade das fibras foi tomado por base o princípio de Arquimedes (ASTM D30, 1990; TRUONG, 2009; ASTM D3800-99, 2010).

Para a avaliação pelo princípio de Arquimedes foram utilizadas cem fibras com cerca de 50 mm de comprimento, balança hidrostática Gehaka – BK300, béquer de 250 ml e 200 ml de gasolina. As fibras passaram por secagem em estufa por 24h a 80°C para a realização do ensaio. Conforme a norma ASTM D3800-99 (2010), o ensaio foi realizado em água e óleo vegetal, porém a balança não detectou variação do peso durante a leitura. Com isso foi utilizada gasolina como líquido de imersão, a qual apresenta densidade em torno de 0,76 g/cm³ à temperatura ambiente. O método de Arquimedes se baseia na seguinte equação Eq. 3.9.

$$\rho_{ARQ} = \frac{P_{AS}}{(P_{AM} + P_{AI})\rho_{liq}} \quad (3.9)$$

Onde:

ρ_{Arq} : densidade da amostra;

P_{AS} : peso da amostra seca;

P_{AM} : peso da amostra úmida;

P_{AI} : Peso da amostra imersa;

ρ_{liq} : densidade do líquido utilizado.

A metodologia adotada na determinação da densidade das fibras é ilustrada na Figura 3.7.



Figura 3.7 Balança hidrostática utilizada para a determinação da densidade pelo princípio de Arquimedes.

3.2.5 Ensaios mecânicos das fibras

O ensaio de tração das fibras foi realizado em parceria com o Laboratório de Ensaios Mecânicos da Universidade Federal Fluminense (UFF) com equipamento Emic Serie 23, foi utilizada célula de carga de 20 kN a uma taxa de tração de 0,5 mm/min.

A realização do ensaio tomou como base orientações conforme a norma ASTM C1557-14 (2014). A seção transversal das fibras foi determinada através do diâmetro médio para 0° e 90° , as quais foram obtidas no Laboratório de Metalografia do IME. As fibras ensaiadas foram selecionadas de acordo com o diâmetro médio, dessa forma foram escolhidas doze fibras de cada intervalo de diâmetro, sendo ensaiadas 72 fibras ao todo.

Conforme norma, foram confeccionadas molduras de papel representados pela Figura 3.8 (a). As molduras de papel possuem as funções de: proteção das fibras, auxiliar o contato da garra, evitar escorregamento, evitar ruptura prematura, evitar esmagamento das fibras e mascaramento dos dados. Algumas fibras selecionadas estão representadas na Figura 3.8 (b).

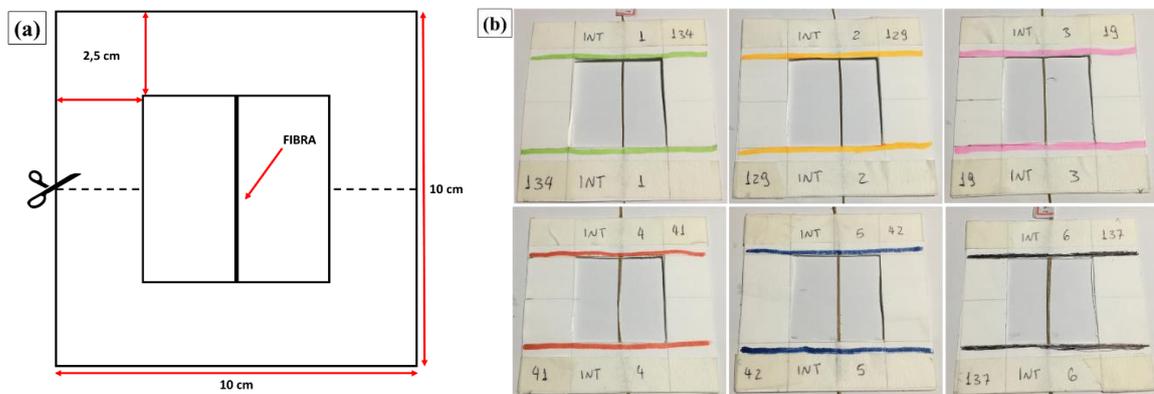


Figura 3.8 Esquema utilizado para as molduras de papel para ensaio de tração das fibras (a) e (b) fibras de carnaúba montadas sob as molduras de papel.

3.2.6 Difração de raios X

A análise por difração de raios x foi realizada no Laboratório de Cristalografia do IME, com a utilização do equipamento Xpert Pro MRD System com radiação Cobalto $K\alpha$ (1,789 Å) da PANalytics, com velocidade de varredura de $4^\circ/\text{min}$, potência de 40 mA x 40 kV e varredura de 10° a 80° . Os dados obtidos possibilitaram a determinação do índice de cristalinidade (I_c), ângulo microfibrilar das fibras (AMF) e o perfil de

difração. Diversos autores apontam a relação entre a cristalinidade, o ângulo microfibrilar com a resistência mecânica e o módulo de elasticidade (GREENBERG *et al.*, 1989; CHAND e HASHMI, 1993).

As amostras foram preparadas com fibras secas após 24h a 80°C, cortadas (30 mm) e montadas em paralelo sobre uma pastilha de silício monocristalino conforme Figura 3.9. Os dados obtidos foram tratados através do *Software Origin Pro*, obtendo-se o perfil de difração. A indexação dos picos de difração foi feita com o uso do *Software Highscore Plus* e ficha cristalográfica de número 00-056-1718 (Celulose beta).



Figura 3.9 Amostra montada para análise de DRX.

Para o cálculo do I_c foi utilizada a metodologia proposta por Segal (1959). O índice de cristalinidade da celulose foi calculado conforme Eq. 3.10:

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{101}}{I_{002}} \times 100 \quad (3.10)$$

Onde:

I_{002} : Intensidade máxima dos picos associados às fases cristalinas;

I_{101} : Intensidade máxima dos picos associados às fases amorfas;

I_c : índice de cristalinidade.

Para a determinação do AMF tomou como referência a metodologia descrita por Cave (1966) e adotada por diversos autores (YAMAMOTO, 1993; DONALDSON, 2008; REIS *et al.*, 2019). O valor do AMF foi determinado após a avaliação gráfica entre curvas geradas pelo pico [002] do difratograma. Para essa avaliação foi utilizado o *Software Origin Pro*, sendo determinada a curva de Gauss referente ao pico [002], juntamente da derivada de primeira e segunda ordem da gaussiana. Foi realizada a

plotagem da primeira e segunda derivada da curva gaussiana. Para a interpretação dos dados foi feita a junção das três curvas em um único gráfico conforme a Figura 3.10.

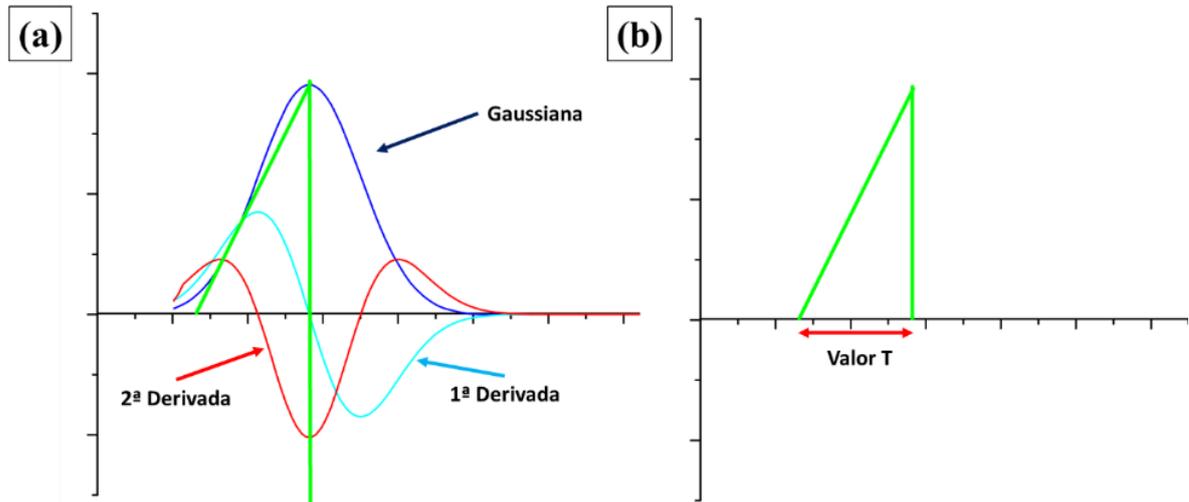


Figura 3.10 Metodologia adotada para determinação do AMF. (a) Plotagem das curvas obtidas através do difratograma e (b) Valor T lido no eixo das abscissas.

Ao analisar o gráfico obtido é possível encontrar o valor do intercepto “T”, valor esse utilizado para o cálculo do AMF, a Eq. 3.11 utiliza o valor “T” para determinar o ângulo microfibrilar (KRETSCHMANN, ALDEN e VERRILL, 1998; ÖZPARPUCU *et al.*, 2019; REIS *et al.*, 2019).

$$AMF = -12,198 T^3 + 113,67 T^2 - 348,4 T + 358,09 \quad (3.11)$$

3.3 Caracterização do Compósito

3.3.1 Fabricação dos compósitos epóxi-carnaúba

Os compósitos foram preparados com 0, 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras. As fibras foram submetidas a secagem em estufa a 30° por 24 h, visando uma melhor adesão da matriz às fibras. Os compósitos produzidos foram utilizados em ensaios mecânicos, térmicos e de caracterização.

O método por compressão foi adotado para a confecção das placas compósitas Blass (1988), durante a manufatura das placas compósitas foi utilizada matriz metálica (Figura 3.11 (a)) com volume interno de 214,2 cm³ (15 x 12 x 1,19 cm), e prensa da marca SKAY de 30 toneladas (Figura 3.11 (b)) (CATÁLOGO SKAY, 2020). O conjunto

foi submetido a uma carga de 5 toneladas por 24 horas, com o objetivo de se atingir as melhores propriedades, como também reduzir a porosidade no compósito.

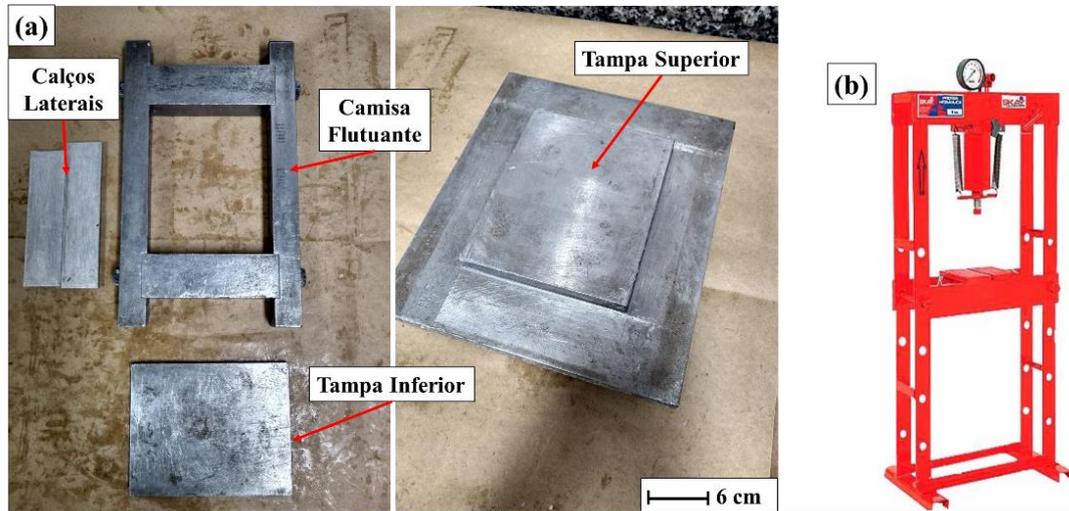


Figura 3.11 Matriz utilizada para confecção dos compósitos (a) e (b) prensa Skay 30 T (Adaptado de Catálogo Skay, (2020)).

Para a confecção das placas compósitas foram adotados os seguintes passos:

- a) Limpeza das superfícies internas das peças que constituem a matriz (camisa flutuante, tampa superior e tampa inferior);
- b) As superfícies da matriz foram recobertas com graxa de silicone (Epoxyfiber-EX300);
- c) Pesagem das matérias-primas conforme suas frações volumétricas (resina, catalizador e fibras);
- d) Montagem da matriz (tampa inferior + camisa flutuante);
- e) Os calços são colocados sobre a camisa flutuante, pois são indispensáveis para se obter placas com a espessura de 1mm;
- f) Preenchimento da matriz com a resina pronta juntamente com as fibras, dispostas de forma contínua e alinhada na direção de carregamento do compósito;
- g) Fechamento da matriz (tampa superior);
- h) Prensagem por 24 horas;
- i) Desmolde da placa.

As placas produzidas receberam nomenclaturas conforme apresentado na Tabela 3.1, as placas compósitas produzidas estão representadas na Figura 3.12.

Tabela 3.1 Nomenclatura utilizada para as placas compósitas produzidas.

Nomenclatura	Significado
EP	Epóxi
EC10	Epóxi/Carnaúba 10%
EC20	Epóxi/Carnaúba 20%
EC30	Epóxi/Carnaúba 30%
EC40	Epóxi/Carnaúba 40%

**Figura 3.12** Placas compósitas produzidas nas frações de 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras de carnaúba.

3.3.2 Ensaio de escorregamento das fibras (*Pullout*)

Essa análise retorna informações de extrema importância ao se trabalhar com CFNLs, pois, avalia-se a força de interação na interface fibra/matriz. Devido as FNLs serem hidrofílicas e as matrizes hidrofóbicas, a interação nessa região é considerada fraca. A amostra destinada ao ensaio foi confeccionada conforme a Figura 3.13 (a).

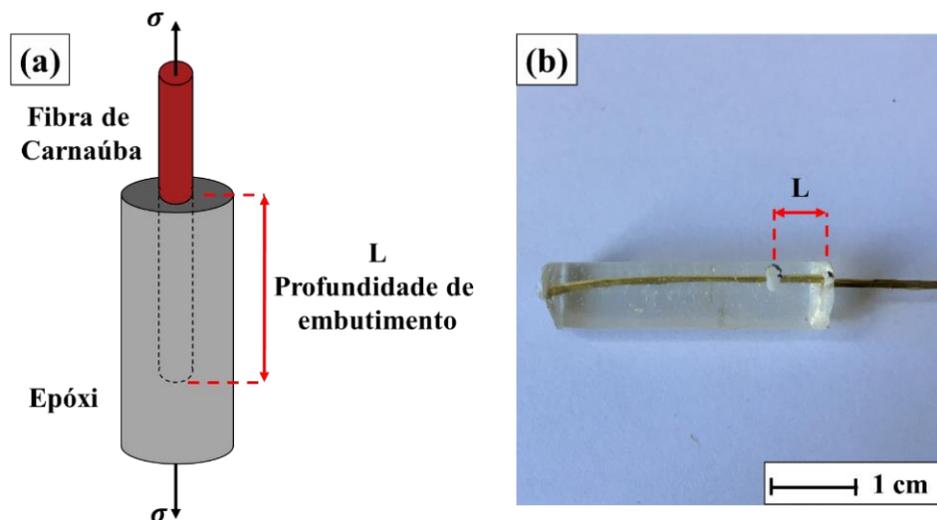


Figura 3.13 Esquema do corpo de prova para o ensaio de *pullout* (a) e (b) corpo de prova epóxi/carnaúba.

Para o desenvolvimento do ensaio utilizou-se da metodologia proposta por Kelly e Tyson (1965) adaptada por Monteiro e D’Almeida (2006). Nesse ensaio ocorre o embutimento das fibras até um determinado comprimento (L), no presente estudo as fibras foram embutidas nas distâncias de 1,0; 1,5; 2,0; 5,0; 7,5; 10; 15; 20 e 30 mm. Foram preparados 12 corpos de prova em cada intervalo de embutimento, os quais apresentaram 5 mm de diâmetro e 40 mm de comprimento, conforme Figura 3.13 (b).

O conjunto foi submetido a ensaio de tração, com as garras de fixação prendendo a fibra de um lado e o cilindro na extremidade oposta. Os dados obtidos possibilitaram a determinação de L_c através da construção do gráfico representado pela Figura 4.14, o qual apresenta os valores de tensão máxima em *pullout* em função do comprimento de embutimento. O comprimento crítico, é utilizado para determinação da força interfacial, pela simples organização dos dados da Eq. 2.4 e obtendo a Eq. 3.12.

$$\tau_i = \frac{d\sigma_f}{2l_c} \quad (3.12)$$

3.3.3 Ensaio de impacto Izod

O ensaio de impacto foi empregado com o objetivo de avaliar a tenacidade ao impacto dos compósitos produzidos, obtendo a energia de fratura em Joules por metro (J/m). Para o desenvolvimento deste ensaio foram produzidas placas com volume de 180 cm³ (15 x 12 x 1 cm), nas frações de 0, 10, 20, 30, 40% em volume de fibras. Os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM D256-10 (2018), os corpos de

prova foram cortados na direção paralela ao alinhamento das fibras, a geometria e as dimensões adotadas para os CPs estão representadas pela Figura 3.14 (a).

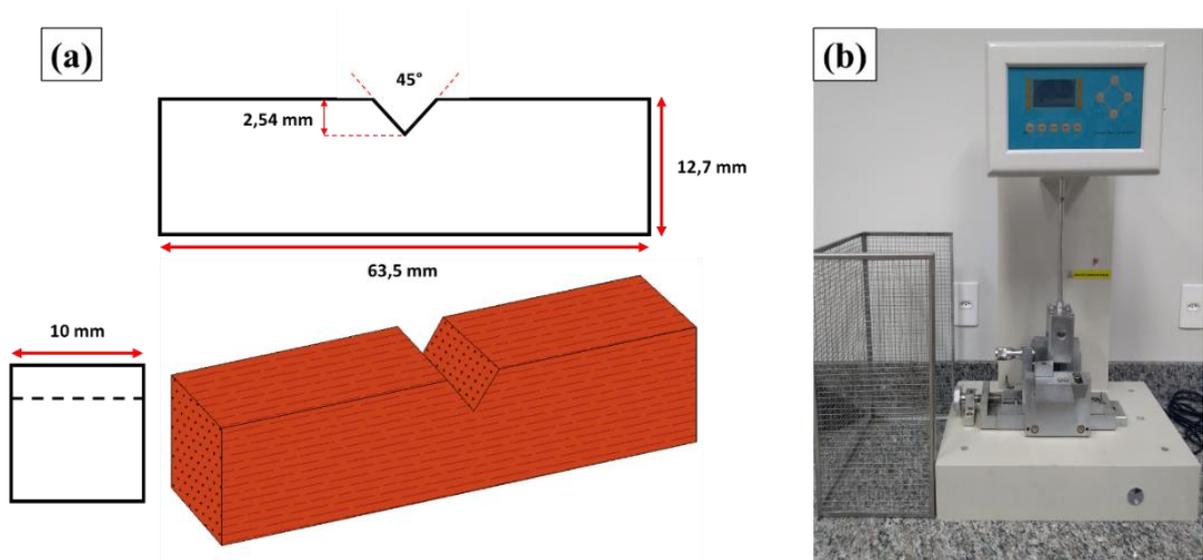


Figura 3.14 Geometria adotada para produção dos corpos de prova (a) e (b) Pêndulo instrumentado utilizado no ensaio.

Os corpos de prova foram ensaiados utilizando um pêndulo instrumentado Philpolymer modelo XJC 25D (Figura 3.14 (b)), com martelo de 22 joules, pertencente ao Laboratório de Caracterização dos Materiais da UFCA, o entalhe foi feito em entalhador manual Pantec modelo Iz/Ch-50 pertencente ao Laboratório de Compósitos e Fibras Naturais (LCFN) do IME.

3.3.4 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram desenvolvidos conforme norma ASTM D3039/D3039M17 (2017), foram produzidas placas nas frações de 0, 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras de carnaúba. Os CPs foram cortados nas dimensões adaptadas da norma supracitada (120 x 12 x 2 mm). Foram produzidos 7 corpos de prova de cada fração de reforço, totalizando 35 CPs. Os compósitos foram ensaiados em máquina universal de ensaios da marca INSTRON e modelo 3365, pertencente ao LNDC da UFRJ. Os corpos de prova produzidos nas frações de 0, 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras de carnaúba estão ilustrados na Figura 3.15.



Figura 3.15 Corpos de prova nas frações de 0, 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras de carnaúba.

O presente ensaio teve como objetivo a obtenção dos parâmetros tensão máxima (σ_{max}), módulo de elasticidade longitudinal (E) e deformação máxima percentual (ϵ), como também a plotagem das curvas tensão-deformação para as amostras ensaiadas. As variáveis acima descritas são relacionadas através das Eq. 3.13 e Eq. 3.14.

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A_0} \quad (3.13)$$

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3.14)$$

Onde:

σ_{max} : Tensão máxima de engenharia;

F_{max} : Carga máxima;

A_0 : Área inicial da seção reta do corpo de prova;

E: Módulo de elasticidade;

σ , ϵ : Tensão e deformação associada na região elástica.

3.4 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada tanto para avaliar as fibras utilizadas quanto para estudar as superfícies de fratura dos corpos de prova

ensaiados. Foi utilizado o MEV modelo Quanta FEG 250, pertencentes ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do IME.

Para as fibras, o emprego do MEV foi utilizado para a determinação das características morfológicas das superfícies longitudinais e transversais. Para os compósitos foi aplicada para as superfícies de fratura dos CPs após ensaios, o equipamento foi utilizado com o objetivo de se investigar os possíveis mecanismos de falha atuantes nos materiais ensaiados.

3.5 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectrometria de infravermelho por transformadas de Fourier foi empregada para a identificação e avaliação das vibrações intermoleculares presentes nos materiais em estudo.

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCA, foi utilizado o espectrômetro Perkin Elmer modelo *Spectrum Two* (Figura 3.16 (a)).

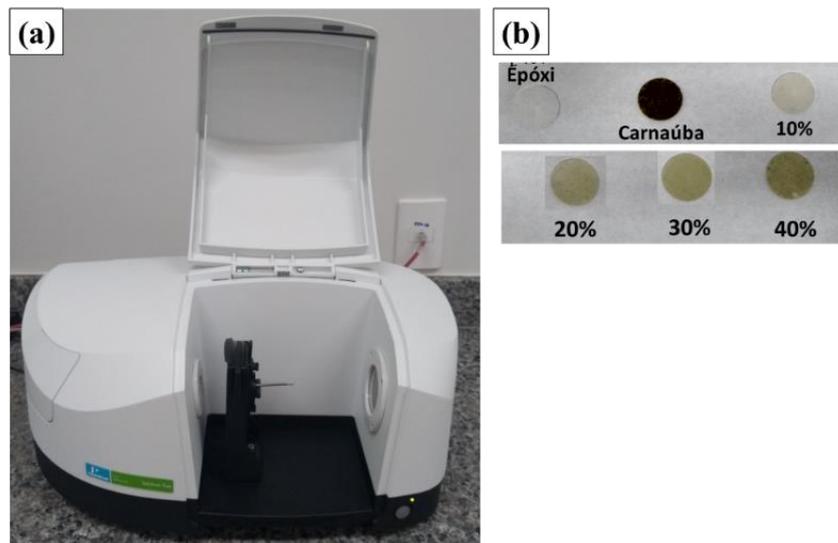


Figura 3.16 Espectrômetro Perkin Elmer modelo *Spectrometer – Spectrum Two* (a) e (b) pastilhas produzidas.

As fibras e os compósitos utilizados foram trituradas ou raspados na condição mais próxima de pó para a produção das pastilhas. Foi utilizado 1,5 mg do material de interesse, sendo misturado à 300 mg de brometo de potássio (KBr). O conjunto foi macerado em almofariz e pistilo de ágata, a mistura foi levada ao pastilhador e

submetidas a uma pressão de 10 kgf.cm^{-2} sob vácuo por 5 min, as pastilhas produzidas estão representadas na Figura 3.16 (b).

As amostras foram submetidas a varredura de 4000 a 450 cm^{-1} , os dados gerados foram tratados com o programa *Origin Pro*, gerando os respectivos espectros de transmitância (%) em função do número de onda (cm^{-1}).

3.6 Análises Térmicas

3.6.1 Análise termogravimétrica (TG)

Os compósitos e as fibras foram triturados e colocados em cadinho de platina para a realização da análise termogravimétrica. Foi utilizado o equipamento *Shimadzu* modelo *TG-50* (Figura 3.17) pertencente ao Laboratório de Caracterização dos Materiais da UFCA, operado em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ no intervalo de temperatura de 25 a 600°C .



Figura 3.17 Equipamento *Shimadzu* modelo *TG-50*.

Foram ensaiadas as fibras, resina epóxi e compósitos nas frações de 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras, tomado como base a norma ASTM E1131 (2003). Os dados gerados foram tratados no programa *Origin Pro*, seguido da plotagem dos respectivos gráficos.

3.6.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para as análises de DSC os compósitos e as fibras de carnaúba foram triturados e alocados em cadinho de alumínio, foram destinadas à análise no equipamento *Shimadzu* modelo *DSC – 60A Plus* (Figura 3.18), pertencente ao Laboratório de Caracterização dos Materiais da UFCA. Foi utilizada amostra com 10 mg de material de interesse, em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10°C/min no intervalo de 25 a 600°C.



Figura 3.18 Equipamento *Shimadzu* modelo *DSC – 60A Plus*.

Foram ensaiadas as fibras, resina epóxi e compósitos nas frações de 10, 20, 30 e 40% volume de fibras. Os dados gerados foram tratados através da utilização do programa *Origin Pro*, seguido da plotagem dos respectivos gráficos.

3.6.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica foi empregada com o intuito da determinação dos parâmetros de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E''), tangente delta ($\text{Tan}\delta$), como também determinar de uma forma direta a temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais estudados.

Para a análise de DMA foram preparadas amostras de compósitos nas frações de 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras de carnaúba com resina epóxi DGEBA-TETA, com corpos de prova medindo 50x15x6,5 mm.

A análise seguiu metodologia estabelecida pela norma ASTM D4065 (2012), o modo de ensaio foi a flexão em três pontos para amostras fixas por uma das

extremidades (“single cantilever”). Foi utilizado o equipamento DMA Q800, da TA Instruments, pertencente ao Instituto de Macromoléculas da UFRJ (IMA-UFRJ).

Foram utilizados os seguintes parâmetros de ensaio:

- a) Amplitude = 20 μm ;
- b) Frequência = 1,0 Hz;
- c) Força estática – dinâmica = 2 N;
- d) Faixa de aquecimento de 20 a 200°C;
- e) Taxa de aquecimento = 3° C/min;
- f) Atmosfera = Nitrogênio.

3.7 Ensaio balístico de velocidade residual

O ensaio balístico para a determinação da energia residual tem por objetivo identificar a capacidade de absorção de energia cinética pelo alvo, energia essa proveniente de um projétil em movimento em direção ao material a ser ensaiado. Para o presente ensaio foram confeccionadas placas compósitas nas dimensões de 15 x 12 x 1 cm^3 , em diferentes frações volumétricas de reforço de fibra de carnaúba (0, 10, 20, 30 e 40%). Foram produzidas duas placas em cada condição, sendo que cada placa foi dividida em quatro partes, compondo assim um total de 8 amostras para cada condição a ser analisada.

No ensaio foi utilizado um radar Doppler WEIBEL SL-520P pertencente ao Centro de Avaliações do Exército (CAEx). Através dos dados obtidos pelo radar o cálculo foi realizado com a utilização das Eq. 2.1 e Eq. 2.2, onde foram considerados 8 disparos em cada grupo analisado para a determinação da velocidade residual.

Os testes foram realizados nas seguintes condições:

- a) Munição: Calibre 7,62x51 mm (Figura 3.19 (a)) com massa de 9,7 g, fornecida comercialmente ao Exército Brasileiro;
- b) Dispositivo: Proвете Calibre 7,62x51 mm (Figura 3.19 (b));
- c) Distância do Alvo: 15 metros (Figura 3.19 (c)), de acordo com a norma NIJ 0101.06 (2008);
- d) Ângulo de incidência no alvo: 90°;
- e) Local: Centro de Avaliações do Exército – CAEx.

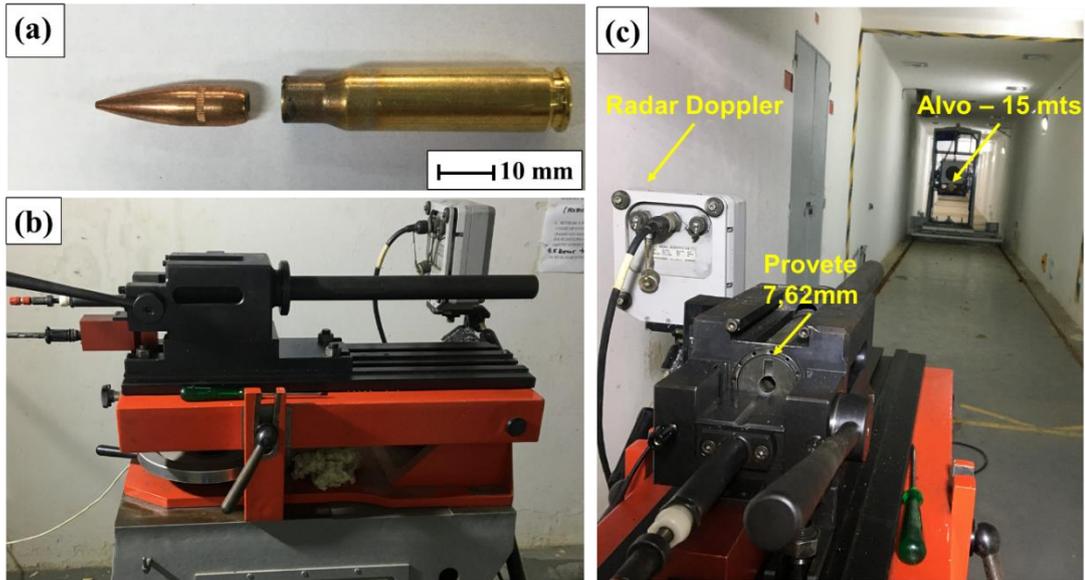


Figura 3.19 Munição 7,62 x 51 mm (a), (b) provete 7,62 mm utilizado no ensaio e (c) *Setup* utilizado nos testes balísticos.

3.8 Métodos Estatísticos

3.8.1 Análise de variância (ANOVA)

A Análise de Variância (ANOVA) é um procedimento utilizado para a comparação entre tratamentos aplicados para influência da variação de propriedades a serem observadas. Este teste baseia-se na distribuição por amostragem do teste “F” de Snedecor, a qual possui eficácia ao identificar diferenças entre médias (VIEIRA, 2006). No presente estudo análise de variância foi aplicada para tratar os dados de resistência à tração das fibras, energia de impacto Izod e energia de absorção.

Foi utilizado um nível de confiabilidade para os testes de 95% ou nível de significância de 5%, em que os parâmetros estatísticos utilizados estão representados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Parâmetros utilizados na análise de variância (ANOVA).

Causa de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F Calculado	F Crítico
Tratamentos	$k - 1$	SQT_r	QMT	QMT/QMR	Tabela F (5% de significância)
Resíduo	$k(r - 1)$	SQR	QMR		
Total	$kr - 1$	SQT_0			

Os valores obtidos para a soma dos quadrados dos tratamentos (SQT_r) e a soma dos quadrados total (SQT_0) para um experimento completamente ao acaso com amostras de mesmo tamanho são representados pelas Eq. 3.15 Eq. 3.16 respectivamente.

Os demais dados que compõem a Tabela 3.2, são:

GL: número de graus de liberdade;

k: número de tratamentos (percentuais de fibras aplicadas como reforço);

r: número de repetições do tratamento;

n: multiplicação entre o número de tratamentos pelo número de repetições do tratamento ($r \times n$);

$k(r - 1)$: número de graus de liberdade do resíduo;

$(kr - 1)$: número total de graus de liberdade;

SQT_r : soma dos quadrados dos tratamentos;

SQR : soma dos quadrados do resíduo ($SQR = SQT_0 - SQT_r$);

SQT_0 : soma de quadrados total;

QMT : quadrado médio dos tratamentos ($QMT = SQT_r / (k - 1)$);

QMR : quadrado médio do resíduo ($QMR = SQR / k(k-1)$);

O somatório dos valores obtidos para cada tratamento representa o valor obtido para as propriedades.

$$SQT_r = \frac{\sum(\text{valor obtido para cada tratamento})^2}{r} - \frac{(\sum(\text{Valor obtido da propriedade}))^2}{n} \quad (3.15)$$

$$SQT_0 = \sum(\text{Valor obtido da propriedade})^2 - \frac{(\sum(\text{valor obtido da propriedade}))^2}{n} \quad (3.16)$$

Quando o valor de F obtido for inferior ao F crítico (tabelado), assume-se a hipótese nula (H_0), significando que as médias dos resultados dos tratamentos aplicados não apresentam diferença significativa entre si (fração volumétrica de fibras de carnaúba) ao nível de significância de 5%.

De modo análogo se assume a hipótese alternativa (H_1) caso o valor de F calculado seja superior ao F tabelado, dessa forma concluindo-se que ao nível de significância de 5% ou nível de confiabilidade de 95% que há diferença entre as médias dos tratamentos aplicados. Diante dessa informação, passa a ser necessário

o emprego do Teste de Tukey, ou como conhecido teste da diferença honestamente significativa (HSD).

A utilização do Teste de Tukey permite a comparação entre as médias obtidas dois a dois, para cada um dos tratamentos empregados (porcentagem de fibras). A partir dos resultados é possível rejeitar ou não a hipótese de igualdade entre as médias comparadas através da diferença mínima significativa (d.m.s.), conforme Eq. 3.17.

$$d. m. s. = q \cdot \sqrt{\frac{QMR}{r}} \quad (3.17)$$

Onde:

q: a amplitude total estudantizada (valor tabelado, dependente do grau de liberdade, resíduo e número de tratamentos);

QMR: quadrado médio do resíduo;

r: número de repetições de cada tratamento.

Com o emprego desta metodologia é possível determinar quantitativamente e qualitativamente de forma comparativa a influência da fração volumétrica de fibras de carnaúba aplicadas na produção dos compósitos, concluindo qual tratamento possibilitou a obtenção de melhores resultados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho tem como objetivo principal levantar informações inerentes ao emprego de fibras de carnaúba como reforço de matriz epóxi em compósito destinado para aplicações balísticas. Contudo, de forma inicial foi desenvolvido o estudo de caracterização das fibras de forma isoladas, seguida da investigação sobre o comportamento térmico e mecânico do compósito e por fim o tratamento estatístico dos dados obtidos.

4.1 Caracterização das Fibras de Carnaúba

4.1.1 Histogramas de variação geométrica

As FNLs apresentam elevada variabilidade de suas propriedades e constituintes. Diversos fatores são responsáveis por tais variações, dentre os quais pode-se destacar: a composição do solo, umidade, luminosidade, local de cultivo, idade da planta, dentre outros (MONTEIRO *et al.*, 2011).

Indiferente ao comportamento apresentado por outras FNLs, as fibras de carnaúba também apresentam elevadas variações em suas propriedades, como no caso da variação diametral. O estudo dessa característica para as FNLs passa a ser um parâmetro de extrema importância, quando se deseja prever o comportamento mecânico apresentado por esses materiais. De acordo com Monteiro (2011) as FNLs apresentam a tendência de aumento das propriedades mecânicas com o inverso do diâmetro, devido provavelmente a redução na quantidade de defeitos internos nas fibras de menor diâmetro, tornando-as mais resistentes.

A determinação do diâmetro médio das fibras ocorreu por meio da utilização de microscopia óptica, constando de 30 pontos de coletas ao longo do comprimento útil da fibra. A Figura 4.1 ilustra a coleta de dados em um dos pontos de análise, realizada para fibras de diâmetros distintos.

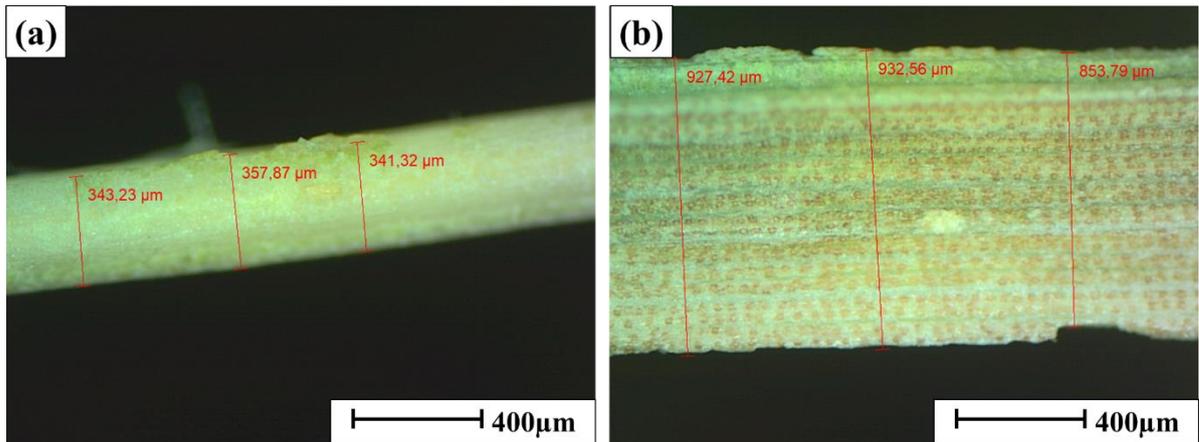


Figura 4.1 Medição do diâmetro das fibras, aumento 5x. (a) Fibra fina e (b) Fibra grossa.

A extração das fibras de carnaúba ocorre pelo cisalhamento das folhas, se dando tanto por via úmida quanto por via seca. No presente trabalho foi utilizado a imersão em água como agente facilitador do processo de desfilio. A geometria da ferramenta utilizada para o processo, a imersão em água e a ação do operador são fatores que podem contribuir com a variação diametral. Os dados obtidos para a variação diametral estão apresentados na Figura 4.2.

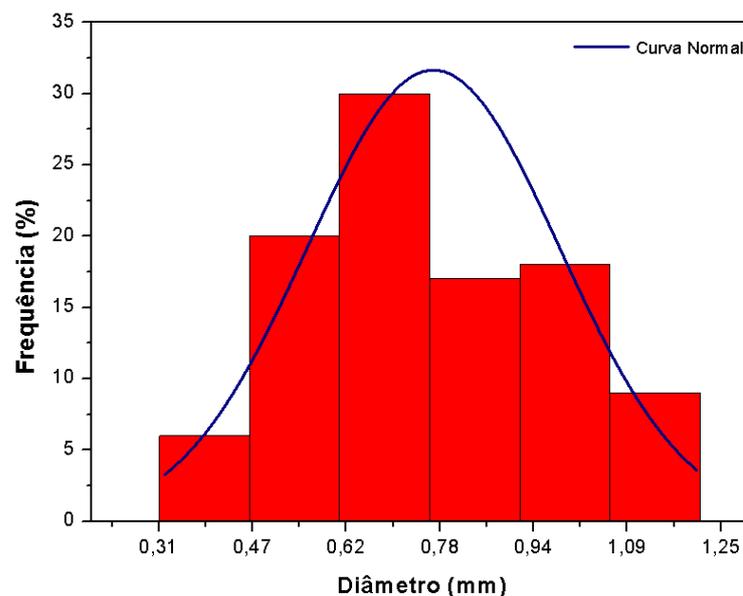


Figura 4.2 Histograma da frequência por intervalo de diâmetro das fibras de carnaúba.

Conforme apresentado na Figura 4.2, as fibras foram divididas em seis faixas de diâmetro médio, onde pode-se observar uma curva que apresenta comportamento similar a uma distribuição normal. Os seis intervalos de variação apresentados pelas

fibras estão localizados entre o valor de diâmetro mínimo (0,313 mm) e máximo (1,207 mm). O terceiro intervalo apresentou maior número de fibras, alocadas entre 0,613 mm a 0,763 mm, com uma frequência de 30 fibras. O primeiro intervalo (0,313 a 0,463 mm) apresentou a menor frequência da distribuição, tal fato pode estar aliado a dificuldade de se obter fibras com diâmetros reduzidos. Portanto, quanto menor o diâmetro da fibra maior é a dificuldade observada ao se realizar o desfio manual sem que ocorra o rompimento da mesma. As fibras mais grossas, localizadas no intervalo seis (1,063 a 1,207 mm) apresentaram a segunda menor frequência, tal fato pode estar aliado a dificuldade de se desfilar fibras mais grossas, pois estas apresentam maior quantidade de defeitos internos, assim se rompendo com maior facilidade durante o desfio. As fibras estudadas na distribuição de frequência apresentam o valor de diâmetro médio de $0,769 \pm 0,21$ mm.

De forma similar foi plotado o histograma para a variação do comprimento das fibras, o qual é representado pela Figura 4.3. O segundo intervalo (23,2 a 27,6 cm) apresentou maior número de fibras, com o total de 30 fibras. Este valor pode ser relacionado a uniformidade das fibras pertencentes a esse intervalo, assim apresentando maior facilidade de se realizar o processo de desfio. O intervalo que apresentou menor ocorrência foi o sexto (40,8 a 45,5 cm), com o total de 3 fibras. A distribuição observada na Figura 4.3 apresenta a média de 30,1 cm, retornando o valor médio do comprimento para as fibras de carnaúba estudadas.

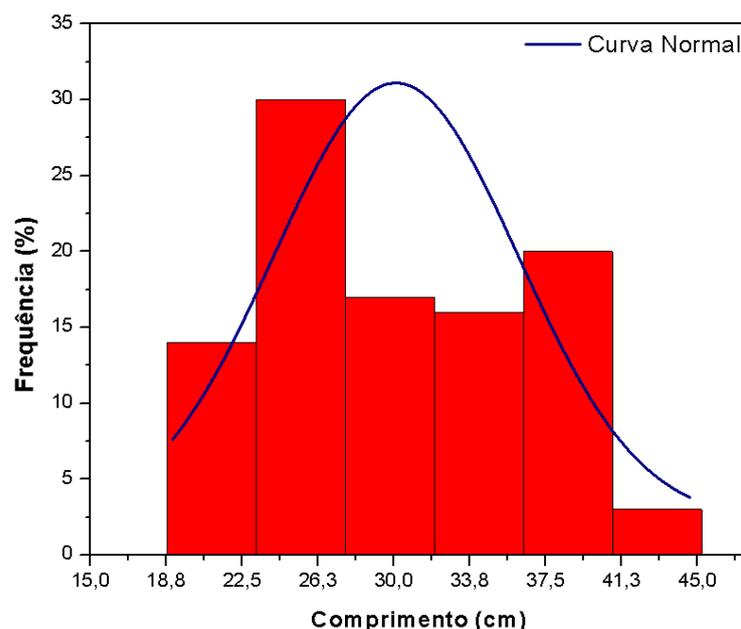


Figura 4.3 Histograma da frequência por intervalo de comprimento das fibras de carnaúba.

As fibras utilizadas no presente trabalho estão dispostas em aglomerados de fibras em uma folha, os quais se apresentam com geometria aproximadamente elipsoidal, característica já reportada por outros pesquisadores ao estudarem diferentes FNLs (MONTEIRO *et al.*, 2011; REIS *et al.*, 2019). As imagens obtidas por microscopia óptica dos aglomerados de fibras de carnaúba embutidas em matriz epóxi estão representadas na Figura 4.4, em destaque o esboço da geometria aproximada da seção transversal.

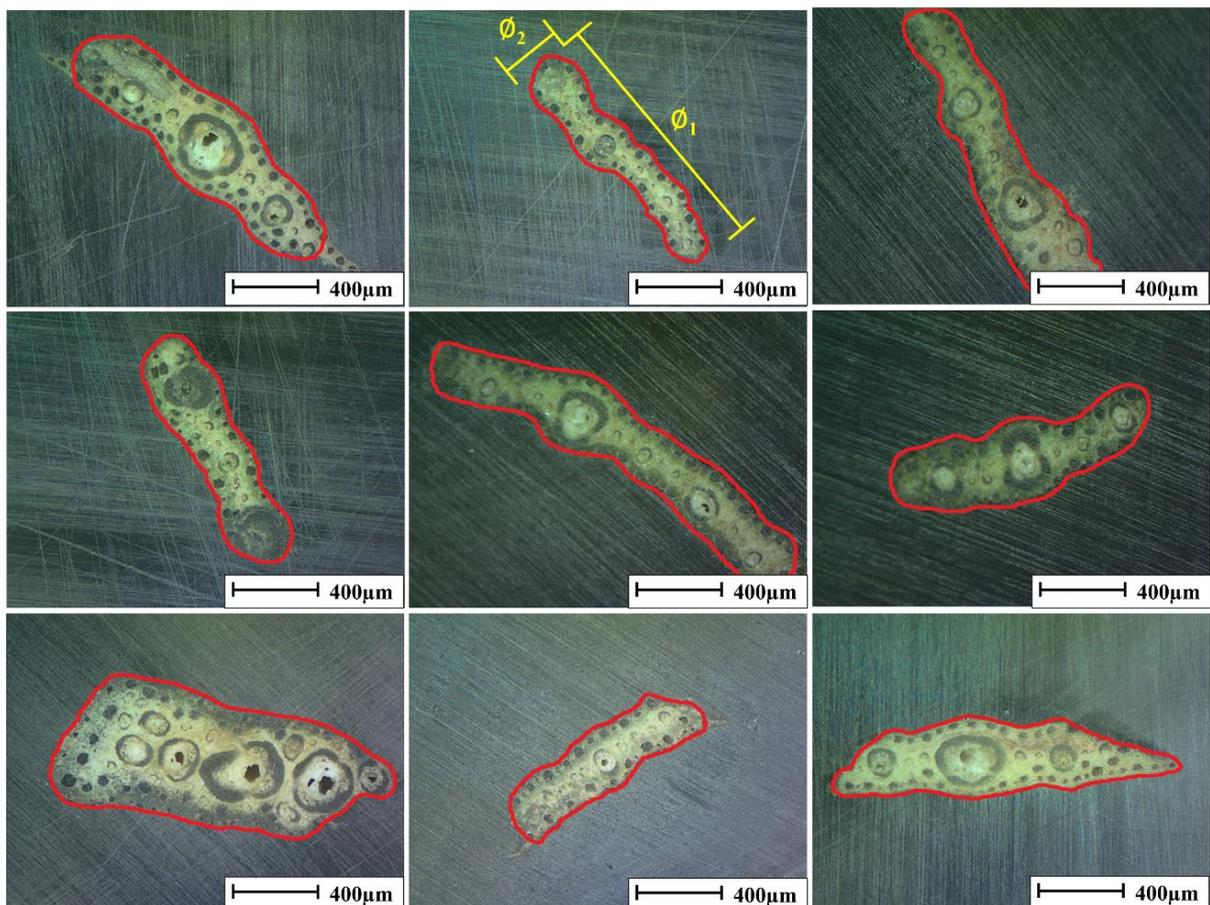


Figura 4.4 Microscopia óptica da seção transversal dos aglomerados de fibras, aproximação 5x.

Ao se analisar a Figura 4.4 é possível identificar a predominância de uma seção transversal aproximadamente elíptica, com uma dimensão ϕ_1 maior que ϕ_2 , característica já apresentadas por outras FNLs (MONTEIRO *et al.*, 2011). Pode-se observar orifícios de diâmetros maiores no centro da fibra, provavelmente associado ao lúmen da folha, canal responsável pela condução de nutrientes pela planta (REIS *et al.*, 2019). Em associação pode-se observar canais de dimensão menor, provavelmente relacionados às microfibrilas presentes na constituição da fibra.

4.1.2 Estudo da densidade pela variação do diâmetro médio

Os valores de densidade obtidos pelo princípio de Arquimedes em relação a faixa de diâmetro médio das fibras estão representados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Densidade média das fibras de carnaúba obtidas pelo princípio de Arquimedes.

Intervalo de diâmetro médio (mm)	Densidade (g/cm³)
0,31 – 0,46	1,61 ± 0,20
0,46 – 0,61	1,43 ± 0,16
0,61 – 0,76	1,27 ± 0,10
0,76 – 0,91	1,09 ± 0,17
0,91 – 1,06	0,93 ± 0,22
1,06 – 1,21	0,72 ± 0,13

Conforme apresentado na Tabela 4.1 pode-se observar uma tendência no aumento da densidade com a redução do diâmetro das fibras, essa variação pode estar relacionada com a redução dos defeitos internos presentes nas fibras mais finas (MONTEIRO *et al.*, 2011).

A densidade média obtida foi de $1,13 \pm 0,21$ g/cm³, onde o método de Arquimedes proporcionou valores próximos a valores encontrados por Melo (2012), os dados se encontram no mesmo intervalo de grandeza, caso seja tomado como base o valor do desvio padrão, o autor apresenta valores de 1,34 a 1,47 g/cm³ para fibras de carnaúba *in natura*. As fibras de carnaúba apresentam densidade aproximada à diversas outras FNLs também aplicadas à compósitos (SATYANARAYANA, ARIZAGA e WYPYCH, 2009; MONTEIRO *et al.*, 2011).

Através dos dados apresentados na Tabela 4.1 foi realizado a plotagem da curva da densidade para cada intervalo de diâmetro estudado, sendo ilustrada na Figura 4.5.

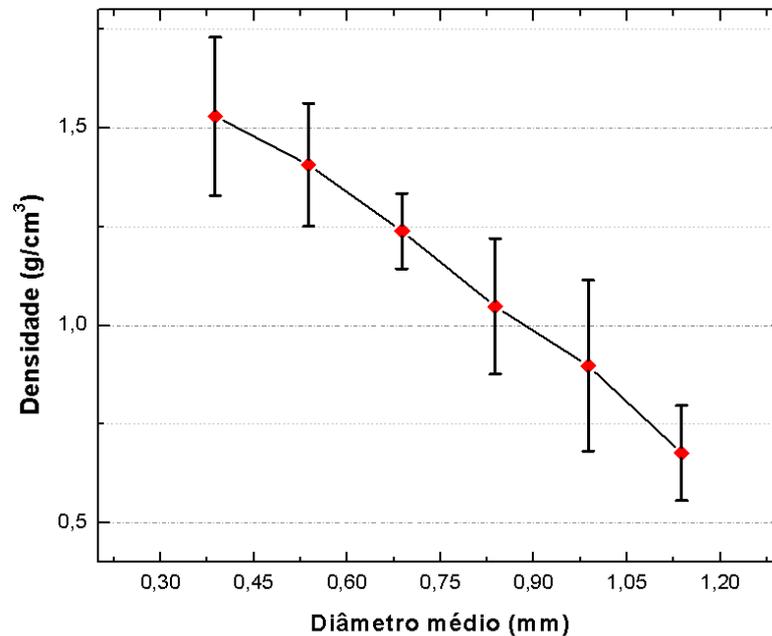


Figura 4.5 Dependência da massa específica da fibra em relação ao diâmetro.

Ao se analisar a Figura 4.5 pode-se entender claramente a redução da densidade com o aumento do diâmetro médio das fibras, conforme apresentado por Monteiro e outros (2011). Esse comportamento também é observado em outros estudos que se destinam a estudar a variação das propriedades apresentadas por FNLs através da determinação da densidade (SATYANARAYANA, ARIZAGA e WYPYCH, 2009; SATYANARAYANA *et al.*, 2011; REIS *et al.*, 2019).

4.1.3 Teor de umidade e composição química

A natureza hidrofílica das FNLs é um fator problemático quando se trata da sua implementação em compósitos de matriz polimérica. O teor de umidade das fibras acaba dependendo da fração de partes não cristalinas e da concentração de vazios presentes na fibra. De uma forma geral a natureza hidrofílica das FNLs acaba influenciando diretamente nas propriedades mecânicas (FARUK *et al.*, 2012).

Foi realizado o levantamento da composição química e teor de umidade das fibras de carnaúba de acordo com a metodologia proposta por Moraes *et al* (2010). Os valores de teor de umidade obtidos para as fibras em estudo estão representados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Teor de umidade das fibras de carnaúba em comparação a dados existentes e comparação a outras FNLs.

Fibras	Teor de umidade (TU%)	Referências
Carnaúba	7,2	PT*
Carnaúba	8,3	(GOMES, 2009)
Juta	12,6	(BLEDZKI <i>et al.</i> , 1996)
Rami	12,2	(FARUK <i>et al.</i> , 2012)
Sisal	11,0	(FARUK <i>et al.</i> , 2012)
Algodão	7,85	(TAJ, MUNAWAR e KHAN, 2007)
Cânhamo	6,2	(BOURMAUD <i>et al.</i> , 2018)

*PT - Presente trabalho.

Ao se comparar o teor de umidade das fibras de carnaúba utilizadas no presente trabalho aos dados apresentados por outros autores conforme apresenta a Tabela 4.2, observa-se um valor bem abaixo dos valores reportados para outras FNLs, como também do valor para a fibra de carnaúba apresentada por Gomes (2009). Tal variação pode estar relacionada aos fatores que influenciam diretamente sobre as propriedades das FNLs, destacando-se assim: o local de cultivo, idade da planta, local de armazenamento (MONTEIRO *et al.*, 2011). Se tratando do baixo teor de umidade em relação aos demais valores apresentados por outras FNLs, nesse quesito, a fibra de carnaúba se apresenta como favorável para a implementação em matriz polimérica para a produção de compósitos. Visto que uma menor concentração de umidade na fibra (hidrofílica) acarreta em menor percentual de água no interior da matriz (hidrofóbica), favorecendo assim uma melhor interação entre ambas (SAHED e JOG, 1999).

A quantificação dos constituintes químicos das FNLs é um ponto de extrema importância para o entendimento das propriedades térmicas e mecânicas desses materiais. Dessa maneira, os resultados obtidos para a composição dos constituintes lignocelulósicos das fibras de carnaúba (extrativos – TE%; cinzas – TC%; lignina – TLI%; holocelulose – TH%; hemicelulose – THe% e celulose – TA%) estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Composição química da fibra de carnaúba em comparação a dados da folha da carnaúba e outras FNLs.

Fibra	TE%	TC%	TLI%	TH%	The	TA	Referências
Carnaúba	4,8	2,17	36,9	61,2	40,9	20,2	PT*
Carnaúba	-	5,74	10,6	58,4	18,5	39,9	(GOMES, 2009)
Juta	0,5	-	12,0	74,6	13,6	61,0	(BLEDZKI <i>et al.</i> , 1996)
Rami	0,3	-	0,6	81,7	13,1	68,6	(FARUK <i>et al.</i> , 2012)
Sisal	2,0	-	8,0	81,0	14,2	66,8	(FARUK <i>et al.</i> , 2012)
Algodão	0,6	-	0,75	88,4	5,7	82,7	(TAJ, <i>et al.</i> , 2007)
Cânhamo	0,3	-	4,0	89,9	19,7	70,2	(BOURMAUD <i>et al.</i> , 2018)

*PT - Presente trabalho.

Os principais componentes das fibras lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e lignina) se organizam no interior da fibra de uma forma bastante complexa, tal complexidade pode ser observada na Figura 2.8. Para uma correta implementação das fibras naturais na produção de compósitos de matriz polimérica, o conhecimento da fração desses componentes e sua disposição no interior da fibra é de extrema importância.

Dentre as fibras apresentadas na Tabela 4.3 a fibra de carnaúba estudada apresenta um maior teor de extrativos (ceras), os quais podem estar correlacionados à quantidade de pó cerífero presente na fibra estudada. As substâncias cerosas presentes nas fibras naturais geralmente influenciam às características de molhabilidade e adesão (MOHANTY, MISRA e HINRICHSEN, 2000).

As amostras do presente estudo apresentam um maior teor de lignina presente na constituição da fibra (36,9%) em comparação aos demais dados apresentados. O teor de lignina presente nas fibras influencia a estrutura, propriedades e morfologia (MOHANTY, MISRA e HINRICHSEN, 2000). A lignina atua como ligante amorfo entre as fibrilas, realizando a associação entre a celulose e hemicelulose. É encontrada em todas as camadas da parede celular da fibra, porém, concentrada nas camadas primárias e secundárias (FENGEL e WEGENER, 1989).

A hemicelulose é o segundo complexo de maior ocorrência na biosfera, é responsável por conferir a elasticidade para as FNLs e evitar o contato entre as microfibrilas, a hemicelulose é parcialmente solúvel em água (SPINACÉ, 2009). As amostras estudadas apresentam maior percentual de hemicelulose dentre as demais FNLs listadas na Tabela 4.3.

As fibras de carnaúba apresentam a menor fração de celulose dentre todas as outras apresentadas na Tabela 4.3. A celulose é diretamente relacionada à resistência

mecânica das FNLs (DEMÓSTHENES *et al.*, 2019), o baixo teor de celulose presente nas fibras de carnaúba pode ser utilizado como indicativo de baixas propriedades mecânicas apresentadas por elas.

4.1.4 Caracterização por FTIR

Através da análise por FTIR foi possível observar que as fibras de carnaúba apresentam características semelhante a outras FNLs (SPINACÉ, 2009; ABRAHAM, 2011; MONTEIRO *et al.*, 2014 (b) ; BELOUADAH, ATI e ROKBI, 2015; REIS *et al.*, 2019). As FNLs apresentam majoritariamente em sua constituição a celulose, hemicelulose e lignina. Dessa forma, os três materiais apresentam em sua constituição alcanos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois, onde nestas moléculas é comumente observado o oxigênio presente (ABRAHAM, 2011). Através dos dados gerados pela análise da fibra de carnaúba foi possível a plotagem do espectro representado pela Figura 4.6.

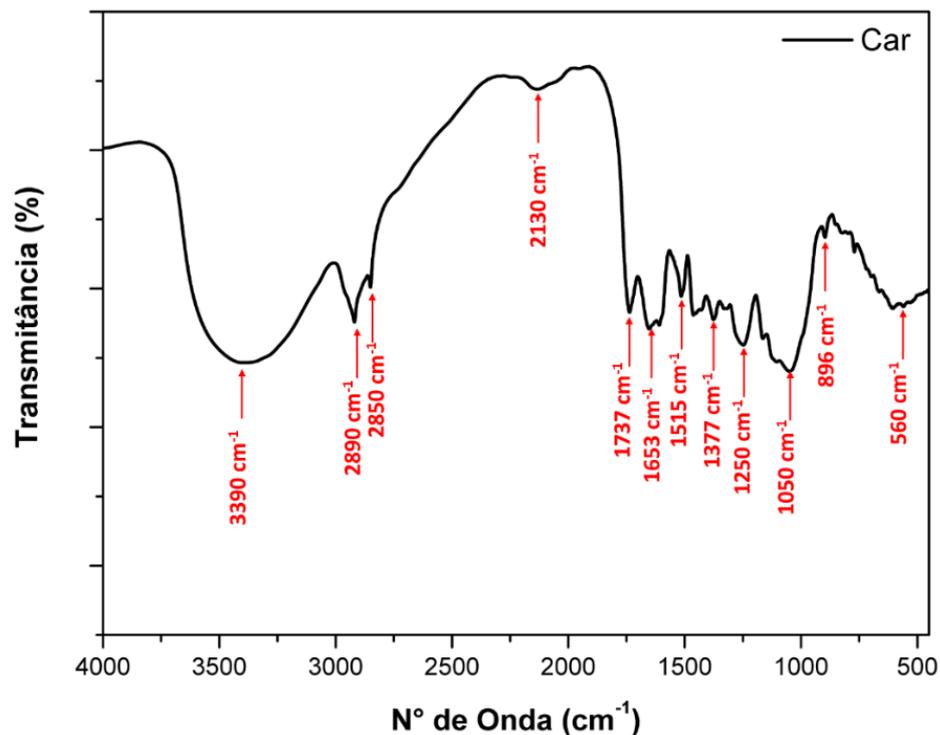


Figura 4.6 Espectro de FTIR para as fibras de carnaúba.

O espectro de FTIR é capaz de retornar informações importantes a respeito da estrutura química apresentada pelas FNLs, a Figura 4.6 destaca algumas bandas características dos constituintes das fibras. A banda de maior transmitância é

observada para 3390 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída ao alongamento da ligação (OH) (BELOUADAH, ATI e ROKBI, 2015). As bandas 2890 e 2850 cm^{-1} podem ser atribuídas aos grupos CH_2 , comumente observado nas moléculas de celulose e hemicelulose (hidrocarbonetos saturados) (SPINACÉ, 2009). É observada uma banda de pequena absorção em 2130 cm^{-1} , caracterizada pela ocorrência de ligações insaturadas de alcinos ($\text{C}\equiv\text{C}$), essas ligações são de bandas fracas. As bandas observadas em 1653 e 1737 cm^{-1} são correspondentes às ligações $\text{C}=\text{O}$, provavelmente a grupos funcionais (ácidos carboxílicos, alifáticos e cetonas) pertencentes a lignina e hemicelulose (ABRAHAM, 2011; REIS *et al.*, 2019). As bandas localizadas entre 1605 a 1505 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} podem ser atribuídas as vibrações em anéis aromáticos, onde facilmente pode ser identificada a ocorrência de anéis aromáticos pertencentes as moléculas da lignina (REIS *et al.*, 2019). Os álcoois presentes na constituição da celulose apresentam vibrações de deformação da ligação OH e geralmente aparecem por volta de 1360 cm^{-1} (SPINACÉ, 2009). As bandas observadas em número de onda relativamente baixo são características da parte reconhecida como impressão digital do composto, região de complexo entendimento através do espectro representativo de cada material.

4.1.5 Caracterização térmica

Quando se trabalha com a aplicação de fibras naturais como reforço em matrizes poliméricas, estudar as propriedades térmicas apresentadas por esses constituintes se faz de extrema importância, desde que os processamentos dos materiais poliméricos geralmente envolvem temperaturas relativamente elevadas para as FNLs. Estudos envolvendo as propriedades térmicas das fibras naturais são importantes para se avaliar o comportamento apresentado dessas fibras com a variação da temperatura, como também se predizer quais as melhores condições de processamento para esses materiais. Estudos realizados por Seky (2013) ilustram a decomposição térmica de alguns constituintes das FNLs como: celulose ($240 - 350^\circ\text{C}$), hemicelulose ($200 - 260^\circ\text{C}$) e lignina ($280 - 500^\circ\text{C}$). A curva termogravimétrica (TG) e a sua derivada (DTG) obtidas para as fibras de carnaúba estão representadas na Figura 4.7.

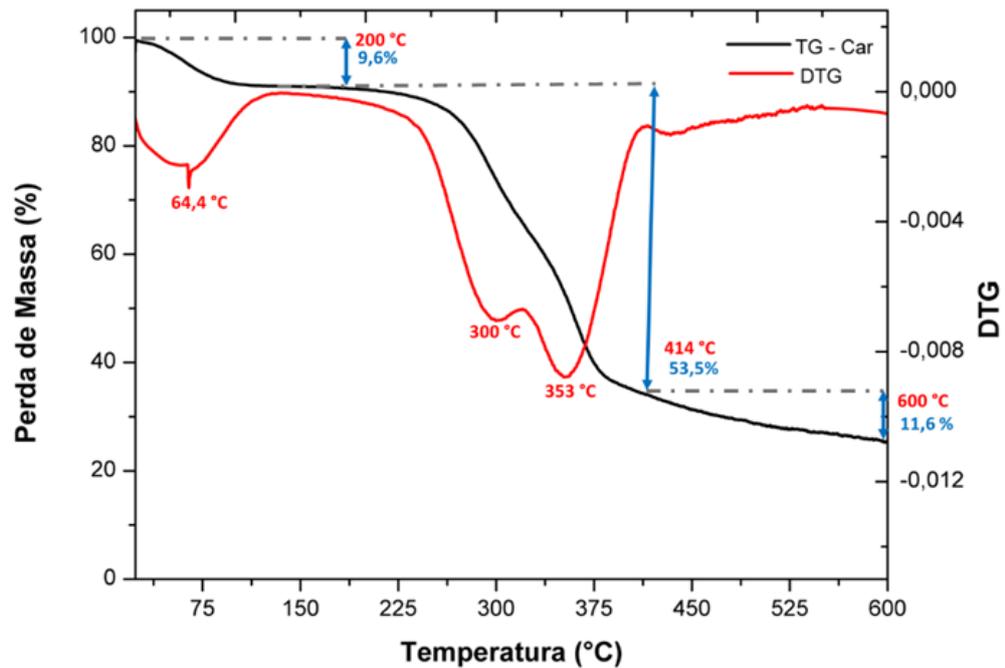


Figura 4.7 Curvas TG/DTG para as fibras de carnaúba.

Os dados relativos aos eventos térmicos ocorridos na análise de TG/DTG Figura 4.7, estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Parâmetros termogravimétricos observados para as fibras de carnaúba.

Perda de massa após 200°C (%)	Temp. de início de degradação (°C)	Temp. de Máxima taxa de degradação(°C)	Perda de massa após segundo estágio (%)	Perda de massa até 600°C (%)
9,6	267,3	353	63,1	74,7

As curvas de TG e DTG das fibras de carnaúba destacam os eventos térmicos ocorridos durante o ensaio, onde primeira redução de massa significativa foi observada a uma temperatura de 64,4°C com redução de 9,6% da massa da amostra, essa degradação é destacada por ocorrer de forma mais lenta, tal informação é obtida através da leitura da curva de DTG. Essa perda de massa pode estar relacionada à evaporação da água presente na fibra (SARAVANAKUMAR *et al.*, 2013).

No segundo evento térmico foi observada a maior perda de massa, apresentando cerca de 53,5%, sendo registrado na faixa de 207 a 414°C. Através da análise da curva de DTG pode-se observar que o evento ocorreu de forma rápida, isso se comparado ao primeiro evento, esse patamar de perda de massa é responsável pela degradação dos principais constituintes das FNLs (SEKY *et al.*, 2013). Nessa etapa

são registrados dois picos principais na curva de DTG. O primeiro pico ocorreu entre 207 e 320°C, com redução de 25,3% de massa da amostra, que pode estar associado a degradação da hemicelulose e as ligações glicosídicas da celulose (INDRAN, RAJ e SREENIVASAN, 2014). O segundo pico observado se localiza entre 320 a 414°C com 28,2% de redução da massa, com taxa máxima de degradação a 353°C, correspondendo a perda da celulose I e α -celulose (LAVOR, 2008; VRINCEANU *et al.*, 2014; BHATNAGAR, 2016; LIMA *et al.*, 2019). Após esses eventos, a perda de massa foi mantida constante até 600°C, com uma perda total de 74,7%. Os resultados termogravimétricos obtidos são comparáveis a outros estudos realizados para as fibras de carnaúba (LAVOR, 2008; MELO, 2012; LIMA *et al.*, 2019).

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma análise térmica que se baseia no registro do fluxo de calor associado a transformações térmicas nos materiais em função da variação da temperatura. Análises por DSC retornam dados qualitativos e quantitativos relacionados à processos de absorção de energia (endotérmicos) ou liberação de energia (exotérmicos), expondo importantes características térmicas dos materiais como: temperaturas características, estabilidade térmica, cinética de reações e grau de pureza. As fibras em estudo foram submetidas à análise por DSC, os dados obtidos no procedimento estão representados na Figura 4.8.

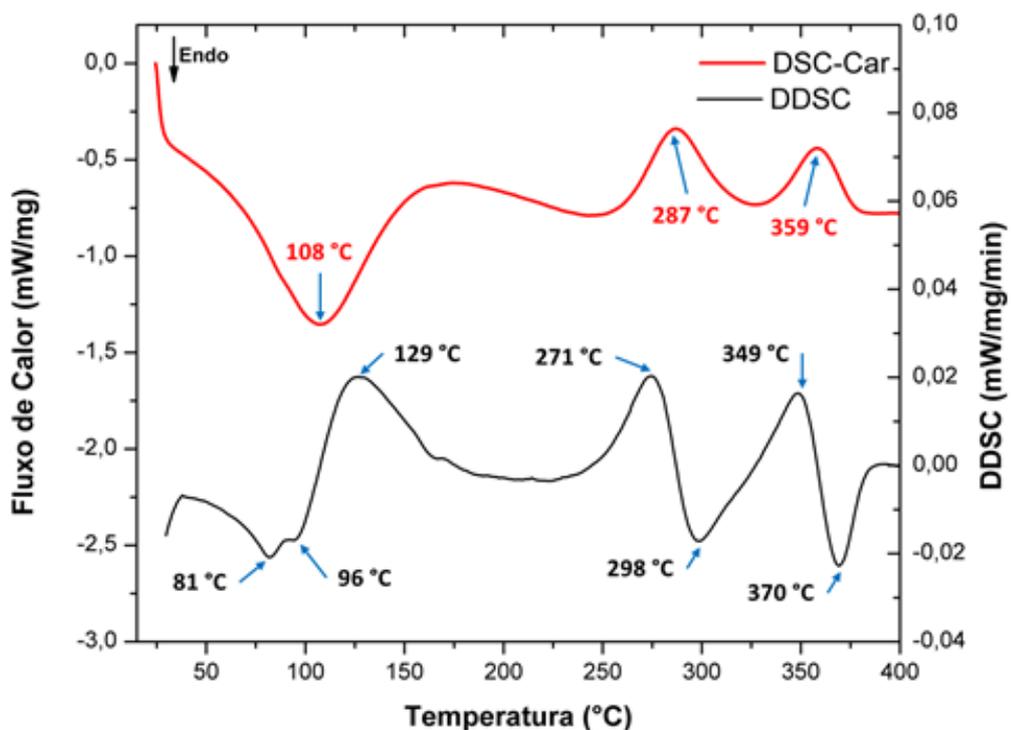


Figura 4.8 Curva DSC para as fibras de carnaúba.

As fibras naturais lignocelulósicas apresentam vários passos de degradação, onde cada constituinte é responsável por uma reação em determinada temperatura, a celulose geralmente apresenta degradação entre 240 a 350°C, a hemicelulose se degrada entre 200 a 260 °C enquanto que a lignina se degrada entre 280 a 500°C (SEKY *et al.*, 2013). As temperaturas observadas na curva derivada da DSC (DDSC) dão indícios relacionados às temperaturas de início de degradação da fibra, conforme apresentado na curva termogravimétrica (Figura 4.7).

A Figura 4.8 apresenta um pico endotérmico em 108°C, provavelmente associado a perda de água presente na fibra (SPINACÉ, 2009), tal informação interage com o que foi apresentado na curva de TG, indicando o início da perda de água antes de 100°C.

São observados dois picos de carácter exotérmico, provavelmente associados à degradação dos constituintes das FNLs. O primeiro pico exotérmico é observado em 287°C, segundo Vrinceanu e colaboradores (2014) essa reação pode ser relacionada à degradação da hemicelulose e decomposição da α -celulose. O segundo pico exotérmico por volta de 359°C pode ser relacionado a degradação da lignina e parte da celulose I (BHATNAGAR, 2016). É importante salientar que as reações exotérmicas podem ser correlacionadas às perdas de massa observadas na curva termogravimétrica Figura 4.7, relacionando-as diretamente à degradação dos constituintes presentes nas fibras de carnaúba.

4.1.6 Difração de raios X

A Difração de Raios X é uma técnica muito relevante ao se estudar materiais lignocelulósicos, sendo capaz de prever informações que podem ser diretamente relacionadas às propriedades mecânicas apresentadas por estes materiais. Dentre as características apresentadas pelas FNLs, destacam-se o índice de cristalinidade e ângulo microfibrilar. O índice de cristalinidade está diretamente relacionado ao teor de celulose presente nas fibras, onde esse constituinte é caracterizado como único que se cristaliza nesses materiais, retornando assim informações inerentes às propriedades mecânicas. Já o ângulo microfibrilar apresenta relação inversa a melhoria das propriedades mecânicas apresentadas pelas fibras naturais (REIS *et al.*, 2019). Tais propriedades são obtidas através da análise e tratamento do difratograma

gerado, a Figura 4.9 apresenta a curva gerada com os dados obtidos por DRX para as fibras de carnaúba *in natura*.

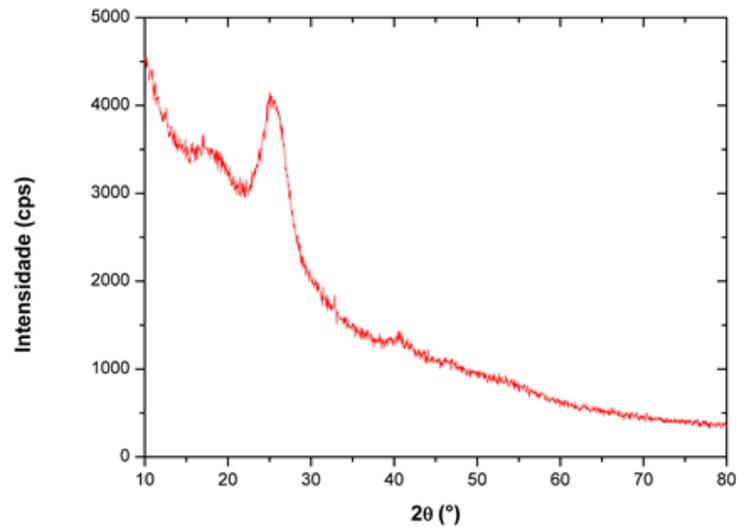


Figura 4.9 Difratograma de fibras de carnaúba *in natura*.

A Figura 4.9 apresenta o padrão de difração para as fibras de carnaúba *in natura*, as quais foram submetidas à análise sem sofrerem nenhum tipo de tratamento superficial. Para a determinação das propriedades cristalinas das fibras, os dados do padrão de difração sofreram uma série de tratamentos através do *Software Origin Pro*. Para a identificação cristalográfica foi utilizado o *Software High Score Plus*, juntamente com o uso da ficha cristalográfica 00-056-1718 (Celulose beta), a indexação dos picos apresentados pode ser observada na Figura 4.10.

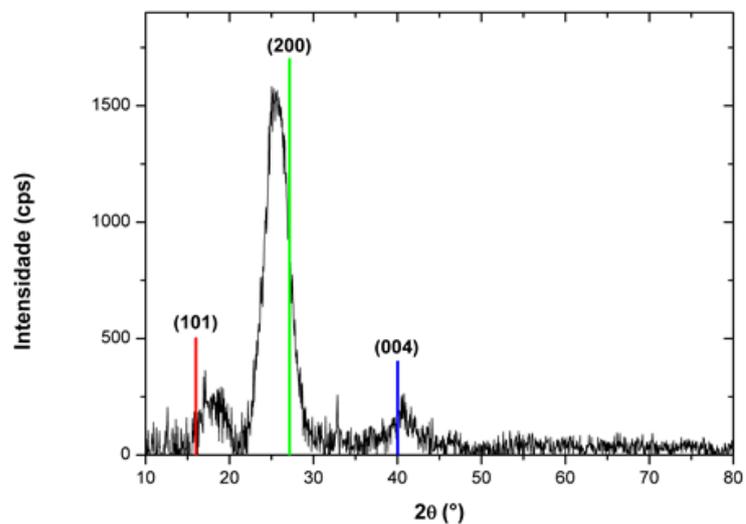


Figura 4.10 Difratograma das fibras de carnaúba indexado pela ficha de celulose I β .

As fibras de carnaúba apresentam comportamento semicristalino, destacando os planos (101), (200) e (004) listados pela ficha cristalográfica da celulose I β (REIS *et al.*, 2019). As informações registradas pela Figura 4.10, em essencial as intensidades apresentadas pelos picos referentes aos planos (101) e (200) foram utilizadas para determinação do índice de cristalinidade (IC) das fibras de carnaúba.

As fibras de carnaúba apresentam IC= 86,9%, para o cálculo foi utilizada a Eq. 3.11, o plano (101) referente ao pico situado em $2\theta = 17,09$ é relacionado aos constituintes amorfos da fibra. A celulose parte cristalina presente na fibra é caracterizada pelo plano (200) referente ao pico situado em $2\theta = 25,02$. Os dados obtidos se apresentam dentro dos valores observados para outras FNLs, de acordo com dados apresentados por diversos pesquisadores (SATYANARAYANA, ARIZAGA e WYPYCH, 2009; DEMÓSTHENES *et al.*, 2019; REIS *et al.*, 2019). Apesar das fibras de carnaúba apresentarem baixo percentual de celulose, conforme observado na composição química, apresentam um bom índice de cristalinidade, sendo comparável a outras FNLs.

Ao se isolar as informações registradas para o pico referente a fase cristalina no plano (200), seguida da realização de métodos matemáticos, pode-se determinar o ângulo microfibrilar das fibras de carnaúba. Segundo Monteiro *et al.* (2011) o baixo AMF é um dos fatores responsáveis pela elevada resistência mecânica apresentada por diversas FNLs. Ao se analisar a Figura 4.10 é possível observar que o pico referente ao plano (200) apresenta maior intensidade, sendo característico da fase cristalina (celulose), por esse fator é utilizado como referência para determinação do AMF (SEGAL, 1959; DONALDSON, 2008). O ângulo microfibrilar obtido para as fibras de carnaúba foi de $7,48^\circ$, esse valor é considerado como baixo AMF, podendo ser tomado como indicativo favorável para boas propriedades mecânicas apresentadas pelas fibras de carnaúba, sendo similares a valores observados para as fibras de guaruman, curauá e cânhamo (SATYANARAYANA, ARIZAGA e WYPYCH, 2009; REIS *et al.*, 2019).

4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura

As fibras naturais lignocelulósicas apresentam singularidades que às tornam tão diferentes entre si, sendo esses fatores responsáveis pela elevada variabilidade de suas propriedades. Diversos pesquisadores discutem a variabilidade das

propriedades mecânicas apresentadas pelas FNLs em relação a características microscópicas por elas apresentadas, destacando em especial a rugosidade superficial, variação diametral e concentração de defeitos. Essa correlação entre as propriedades mecânicas apresentadas e as características microscópicas, podem ser evidenciadas através de imagens geradas por MEV das superfícies longitudinais e transversais das FNLs (MONTEIRO *et al.*, 2009; DEMÓSTHENES *et al.*, 2019; REIS *et al.*, 2019).

A fim de se obter informações sobre as características microscópicas relacionadas as superfícies das fibras de carnaúba, foi empregada a microscopia eletrônica de varredura das fibras estudadas, onde os resultados obtidos para a seção longitudinal estão representados na Figura 4.11 (a) e (b) para fibra fina com diâmetro médio igual a 0,385 mm e Figura 4.11 (c) e (d) fibras mais grossas com diâmetro médio de 1,14 mm.

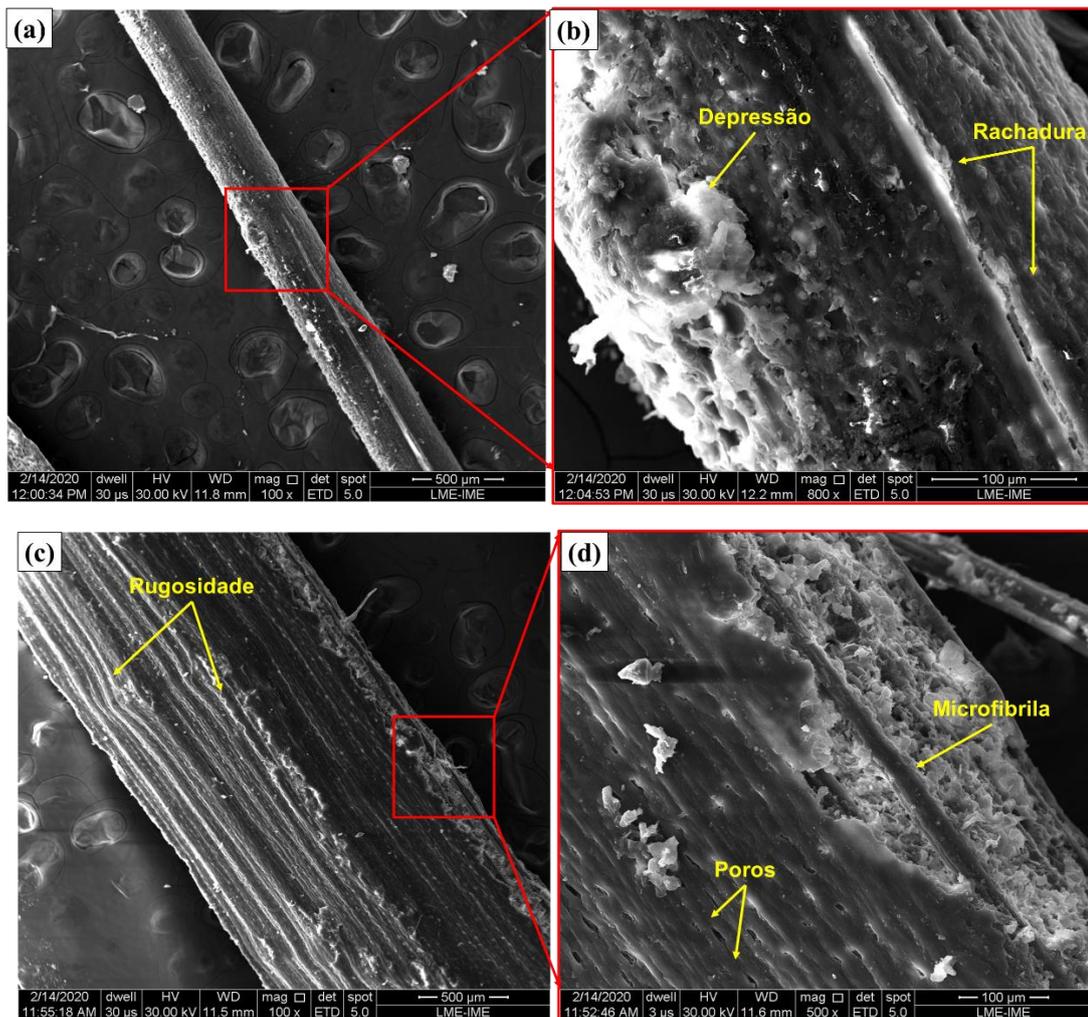
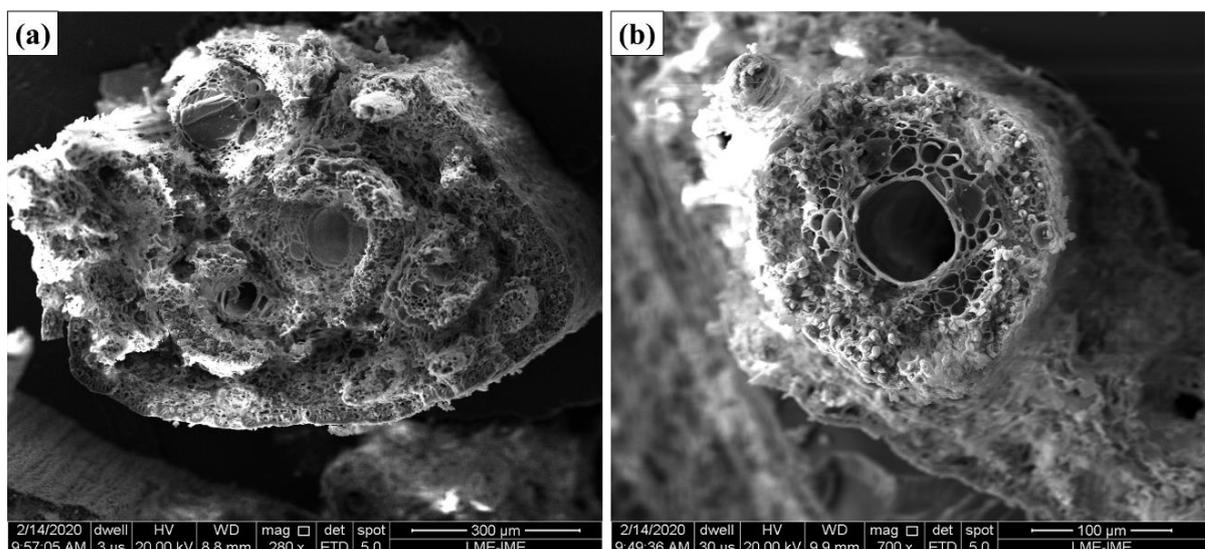


Figura 4.11 Micrografia da superfície longitudinal das fibras de carnaúba. (a) $d = 0,385$ mm 100x e (b) 800x; (c) $d = 1,14$ mm 100x e (d) 500x.

A Figura 4.11 apresenta as micrografias das superfícies longitudinais de diferentes fibras de carnaúba. Observa-se claramente porosidade superficial em ambas as fibras, se estendendo ao longo de todo o comprimento útil. A superfície das fibras de menor diâmetro Figura 4.11 (a) e (b) se apresenta de forma mais limpa com menor rugosidade comparada às fibras mais espessas. Também são observados defeitos superficiais presentes nas duas fibras, em destaque na Figura 4.11 (b) é possível observar uma depressão superficial, juntamente a rachadura longitudinal. A Figura 4.11 (c) destaca a lateral da fibra de maior diâmetro, apresentando provavelmente uma zona danificada pela ação mecânica da ferramenta de desfilio. Nessa mesma região pode-se observar microfibrilas envolvidas em meio aos constituintes lignocelulósicos da fibra. A rugosidade presente nas fibras estudadas pode estar relacionada ao teor de ceras presentes na superfície longitudinal das fibras, a qual pode ser reduzida mediante a utilização de tratamentos superficiais conforme apresenta Melo, 2012. De acordo com diversos autores, os defeitos superficiais são características bastante comuns para as FNLs, fator esse responsável pela redução significativa das propriedades mecânicas das fibras naturais (MONTEIRO *et al.*, 2009; SATYANARAYANA *et al.*, 2011; REIS *et al.*, 2019).

Com o objetivo de determinar características internas às fibras, bem como observar a geometria da fibra, foram realizadas micrografias das seções transversais de fibras fraturadas em diferentes diâmetros, as imagens obtidas estão representadas na Figura 4.12.



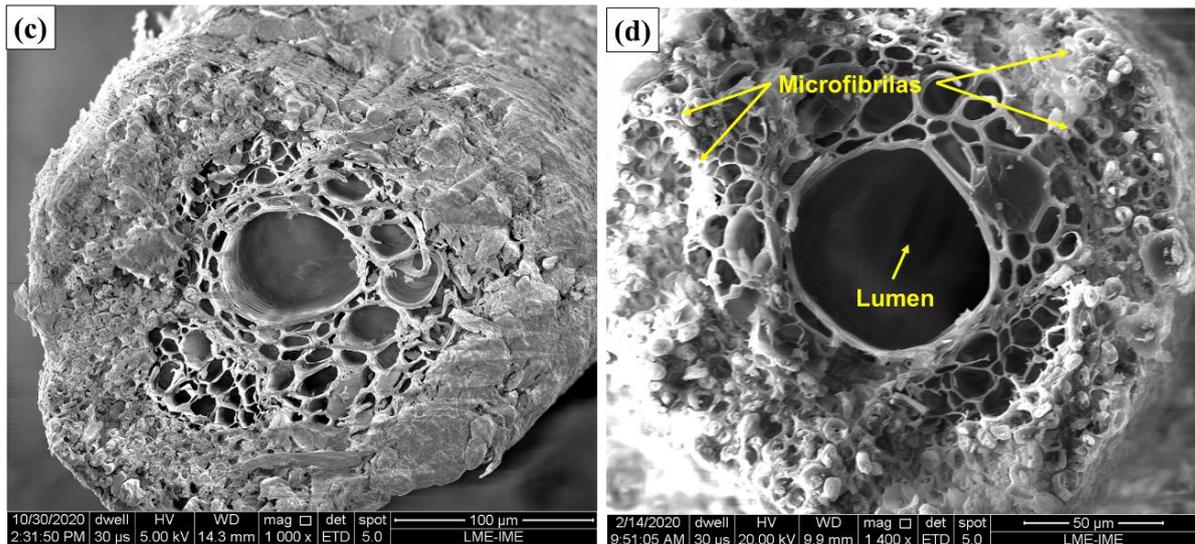


Figura 4.12 Micrografia da seção transversal de diferentes fibras de carnaúba fraturadas por ação mecânica. (a) 280x, (b) 700x (c)1000X e (d) 1400x.

Ao se analisar a Figura 4.12 é possível observar a predominância de uma geometria elipsoidal para a seção transversal da fibra, resultado que está de acordo com o que foi apresentado pela microscopia óptica (Figura 4.4). As micrografias apontam diversos canais presentes na seção transversal. Tais orifícios são canais responsáveis pela transferência de nutrientes ao longo da estrutura da fibra, o lúmen pode ser facilmente identificado nas imagens, sendo caracterizado pelo orifício maior localizado no centro (DEMÓSTHENES *et al.*, 2019). Os canais de menor dimensão são associados às microfibrilas, sendo responsáveis por conferir resistência mecânica e diretamente relacionados ao ângulo microfibrilar apresentado por esses materiais (DONALDSON, 2008).

Os aspectos morfológicos retratados pelas Figura 4.11 e Figura 4.12 foram comparáveis a outros estudos realizados para diferentes FNLs, destacando-se a semelhança na geometria da seção transversal apresentadas igualmente as fibras de sisal bambu, fibra de coco, piaçava e curauá (MONTEIRO *et al.*, 2009; MONTEIRO *et al.*, 2011).

4.1.8 Caracterização mecânica

Conforme observado em tópicos anteriores, diversos fatores são responsáveis pela variabilidade das propriedades mecânicas apresentadas pelas fibras naturais. O estudo sobre a determinação das propriedades mecânicas apresentadas pelas fibras

de carnaúba é primordial, sendo um passo de fundamental importância para que se possa destinar uma aplicação viável para esse material. Dessa maneira, os ensaios de tração foram realizados nas fibras, os quais são apresentados pela Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Propriedades mecânicas das fibras de carnaúba.

Propriedade	Média
Resistência à Tração (MPa)	$69,8 \pm 38,8$
Módulo de Elasticidade (GPa)	$1,54 \pm 0,9$
Alongamento (%)	$5,5 \pm 1,0$

Ao se analisar os dados apresentados pela Tabela 4.5, juntamente aos valores de diâmetro médio das fibras de carnaúba (0,388 a 1,138 mm), observa-se que o valor de resistência média em tração é de $69,8 \pm 38,8$ MPa, módulo de elasticidade médio apresentado pelas fibras de $1,54 \pm 0,9$ GPa e alongamento percentual médio de $5,5 \pm 1,0$.

Os valores das propriedades mecânicas apresentadas pelas fibras de carnaúba foram relacionados para cada faixa de diâmetro em análise, dessa maneira as propriedades obtidas estão apresentadas na Figura 4.13.

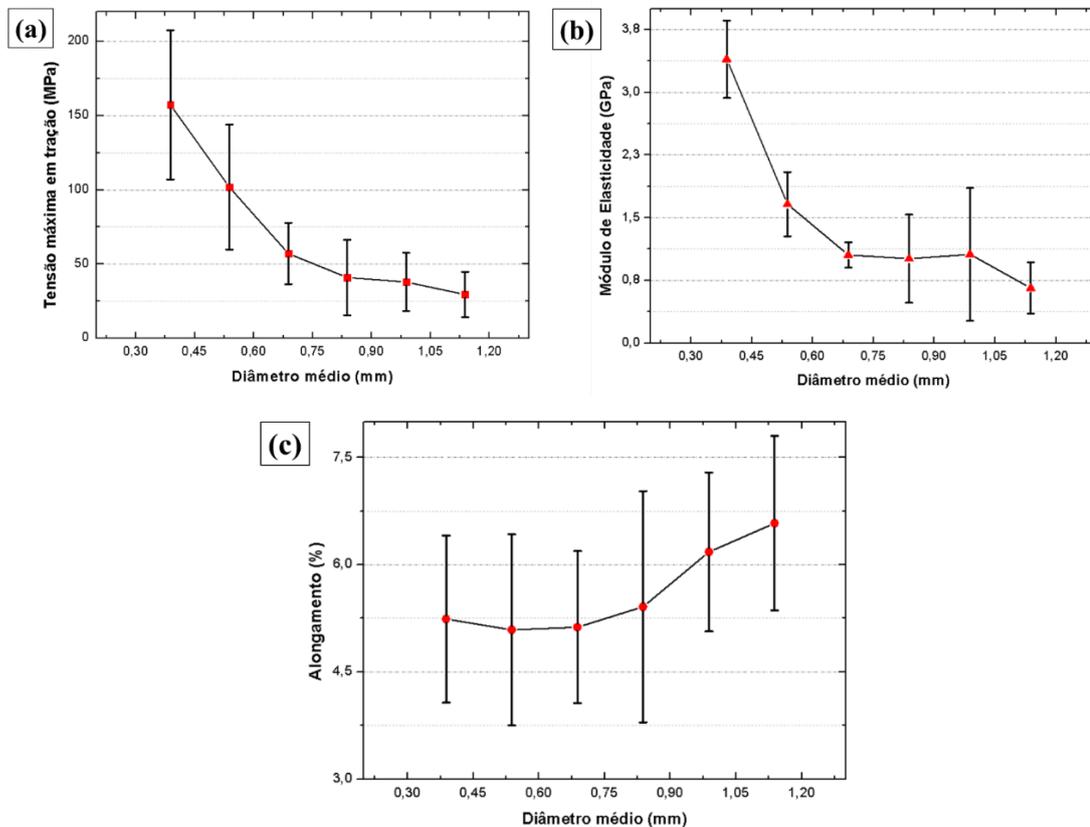


Figura 4.13 Propriedades mecânicas em função do diâmetro médio das fibras de carnaúba. (a) Resistência à tração, (b) Módulo de elasticidade e (c) Alongamento.

Os valores observados para a resistência à tração juntamente ao módulo de elasticidade apresentados na Figura 4.13 (a) e (b) respectivamente, apresentam a tendência de queda com o aumento do diâmetro médio apresentado pelas fibras. De acordo com Satyanarayana e outros (2011) esse fenômeno pode ser explicado pelo aumento de defeitos internos proporcionalmente ao crescimento do diâmetro da fibra. O alongamento percentual Figura 4.13 (c) apresentado pelas fibras de carnaúba tende a apresentar valores superiores com o aumento do diâmetro médio.

A Figura 4.13 (a) apresenta o comportamento da resistência média em tração, caracterizado por seguir a mesma premissa observada para a densidade das fibras, dessa forma tendendo ao crescimento com a redução do diâmetro. É possível observar diferença visível entre a resistência média à tração das fibras de menor diâmetro em relação às fibras de maior diâmetro. Com o objetivo de avaliar a influência do diâmetro médio das fibras sobre a resistência média à tração foi aplicada a análise de variância (ANOVA) nos dados, onde os resultados obtidos estão descritos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Análise de variância da tensão média em tração para os diferentes intervalos de diâmetros das fibras.

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado médio	F_{Calc}	F_{Tab}
Tratamentos	5	109871,5	21974,3	<u>22,16</u>	<u>2,2732</u>
Resíduo	54	53553,85	991,738		
Total	59	163425,4			

De acordo com os valores obtidos através da ANOVA e listados na Tabela 4.6, rejeita-se a hipótese de que as médias são iguais com nível de significância de 5%, pois têm-se: $F_{calc} (22,16) > F_{tab} (2,2732)$. Portanto, conclui-se que a variação do diâmetro médio das fibras de carnaúba apresenta influência sobre a resistência média à tração observada, assim apresentando resultados diferentes para cada intervalo de diâmetro. Para a comparação entre médias obtidas em cada intervalo foi aplicado o Teste de Tukey com um nível de confiança de 95%, com o objetivo de verificar a faixa que apresenta melhor resistência à tração. A diferença média significativa (d.m.s) obtida foi de 41,64. Os resultados encontrados para as diferenças entre os valores de resistência à tração para cada intervalo de diâmetro estão representados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Resultados obtidos para as diferenças entre os valores de tensão média em tração para cada intervalo de fibras, após aplicação do teste de Tukey.

Intervalo de diâmetro	1°	2°	3°	4°	5°	6°
1°	0	<u>55,4</u>	<u>100,2</u>	<u>116,33</u>	<u>119,34</u>	<u>127,86</u>
2°	<u>55,4</u>	0	<u>44,8</u>	<u>60,93</u>	<u>63,94</u>	<u>72,46</u>
3°	<u>100,2</u>	<u>44,8</u>	0	16,13	19,14	27,66
4°	<u>116,33</u>	<u>60,93</u>	16,13	0	3,01	11,53
5°	<u>119,34</u>	<u>63,94</u>	19,14	3,01	0	8,52
6°	<u>127,86</u>	<u>72,46</u>	27,66	11,53	8,52	0

Com base nos valores obtidos, tem-se que, com o nível de significância de 5%, as fibras pertencentes ao primeiro intervalo de diâmetro (0,31 – 0,46 mm) apresentaram melhor desempenho que os demais intervalos, sendo significativamente diferente. Dessa forma, há diferença significativa entre as tensões médias em tração apresentadas pelo 6° intervalo, pois a diferença entre os valores obtidos é superior ao valor d.m.s (41,64). É importante ressaltar que não há diferença significativa entre os valores de resistência à tração apresentados no 3°, 4°, 5° e 6° intervalos, pois as diferenças entre as médias observadas não foram superiores ao d.m.s calculado.

Um fator a ser levado em consideração de acordo com Bhatinagar (2016), é que fibras mais finas tendem a apresentar maiores teores de celulose, a qual é responsável por conferir a resistência às fibras. O aumento se dá possivelmente pela elevada concentração de microfibrilas em sua estrutura, dessa maneira, fibras mais espessas apresentam maior concentração de lignina em relação à celulose, assim sendo menos resistentes. Dessa maneira, correlaciona a variação da resistência à tração com a variação do diâmetro médio das fibras.

De maneira geral as fibras de carnaúba apresentam propriedades mecânicas razoáveis, contudo, ao se comparar os valores obtidos no presente trabalho a propriedades apresentadas por outras FNLs, as fibras de carnaúba apresentam propriedades inferiores. A Tabela 4.8 apresenta o valor das propriedades das fibras de carnaúba em comparação aos valores das propriedades apresentadas por outras FNLs.

Tabela 4.8 Valores médios das propriedades de tração da fibra de carnaúba em comparação a outras FNLs.

FNLs	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Densidade (g/cm ³)	AMF	Referências
Coco	135	5	1,52	51,0	Monteiro <i>et al.</i> , (2011)
Sisal	478	19	1,38	20,0	
Juta	597	20	1,45	8,0	
Cânhamo	539	35	1,45	7,5	Mohanty <i>et al.</i> , (2000)
Guaruman	614	21	0,57	7,8	Reis <i>et al.</i> , (2019)
Carnaúba	70	1,54	1,13	7,5	PT*

*PT – Presente trabalho.

Conforme é apresentado por Monteiro e outros (2011), as fibras naturais lignocelulósicas apresentam diferentes características que as tornam tão peculiares entre si, diante de tal informação torna-se difícil fazer comparação entre diferentes FNLs. Ao se analisar a Tabela 4.8 é possível observar similaridade entre a densidade e o AMF apresentados pelas fibras de carnaúba, porém as propriedades mecânicas são bem inferiores. Tal fato pode estar aliado a diversos fatores, como idade da planta, local de cultivo, fração de constituintes e armazenamento (SATYANARAYANA, ARIZAGA e WYPYCH, 2009; MONTEIRO *et al.*, 2011). Os baixos valores de resistência à tração apresentados pelas fibras de carnaúba quando comparados a outras FNLs, pode estar relacionado a baixa fração de celulose nas fibras em estudo (DEMÓSTHENES *et al.*, 2019). Nesse ponto, as fibras de carnaúba apresentam cerca de 20% de celulose em sua constituição, sendo considerado um baixo percentual de celulose presente na constituição da fibra.

4.2 Caracterização dos Compósitos

4.2.1 Ensaio de *pullout*

Os ensaios de *pullout* foram aplicados com o objetivo de se avaliar características relativas à interação interfacial entre fibra e matriz. Assim foi possível determinar a tensão máxima em *pullout*, comprimento crítico e força interfacial (KELLY e TYSSON, 1965). Com os dados obtidos no ensaio dos compósitos, foi construído o gráfico de tensão máxima em *pullout* em função do comprimento de embutimento, o qual é representado pela Figura 4.14.

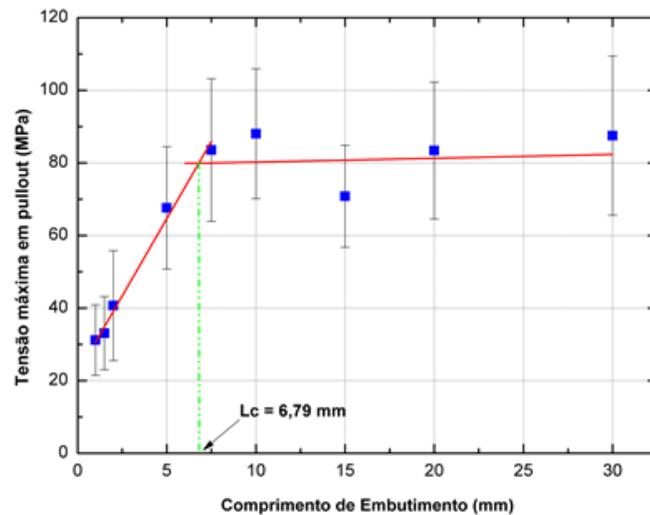


Figura 4.14 Curva de *pullout* para o compósito epóxi-fibras de carnaúba.

O resultado observado na Figura 4.14 segue o modelo apontado por Kelly e Tysson (1965), sendo constituído de duas retas que se interceptam no limite crítico de escorregamento (L_c) da fibra de carnaúba em relação a matriz epóxi. A reta com menor inclinação representa o ajuste linear entre os valores de tensão máxima em *pullout* observados no intervalo de embutimento de 7,5 a 30 mm, se encontrando aproximadamente no patamar de 80 MPa, valor esse compatível com o intervalo de resistência à tração apresentado pelas fibras de carnaúba. Os ajustes lineares aplicados para as tensões de *pullout* das fibras de carnaúba são representados pelas Eq. 4.1 curva de maior inclinação e Eq. 4.2 a curva de menor inclinação.

$$\sigma = 8,51 L + 22,08 \quad (4.1)$$

$$\sigma = 0,106 L + 79,17 \quad (4.2)$$

O ajuste linear aplicado entre os intervalos de embutimento de 1,0 a 7,5 mm é representado pela reta crescente no gráfico. É importante salientar que para valores de embutimento inferiores a $L_c = 6,79$ mm, as fibras foram sacadas da matriz, havendo o crescimento linear da resistência à tração com o comprimento de embutimento, seguida da estabilização da tensão por volta de 80 MPa. Ao se atingir a tensão máxima em *pullout* é observada a ruptura das fibras sem que as mesmas sejam sacadas da matriz.

Com o valor de $L_c = 6,79$ mm foi possível calcular o valor τ_i através da Eq. 3.12, considerado como a resistência interfacial entre a fibras e a matriz, tensão de escoamento ou cisalhamento da matriz. Foi utilizado o valor de diâmetro médio das

fibras de carnaúba de 0,769 mm, o valor de tensão média de 69,8 MPa, obtendo-se o valor de 3,95 MPa para a interação interfacial fibra/matriz. O valor obtido é considerado relativamente baixo, tal fato pode estar aliado à natureza hidrofílica das fibras de carnaúba, além disso a fibra possui uma camada de cera (ácido graxo) em sua superfície, a qual pode prejudicar a adesão à matriz. Entretanto, o valor obtido é relativamente superior à interação epóxi-fibras de coco ($\tau_i = 1,42$ MPa) e muito próximo a interação epóxi-fibra da folha de abacaxi ($\tau_i = 4,93$ MPa) apresentado por Da Luz *et al*, 2018, os autores atribuíram os valores obtidos à natureza química das fibras juntamente à rugosidade superficial apresentada por elas. Existem formas de melhoramento da força de interação interfacial, são os chamados tratamentos superficiais realizados nas fibras (MELO, 2012), entretanto os quais não serão estudados no presente trabalho.

O corpo de prova após ensaio foi submetido análise de MEV, com o intuito de se obter informações relevantes sobre a região de interação entre a fibra/matriz. Foi analisado um corpo de prova pertencente ao comprimento de embutimento de 1mm, no qual a fibra foi sacada da matriz, as imagens obtidas estão representadas na Figura 4.15.

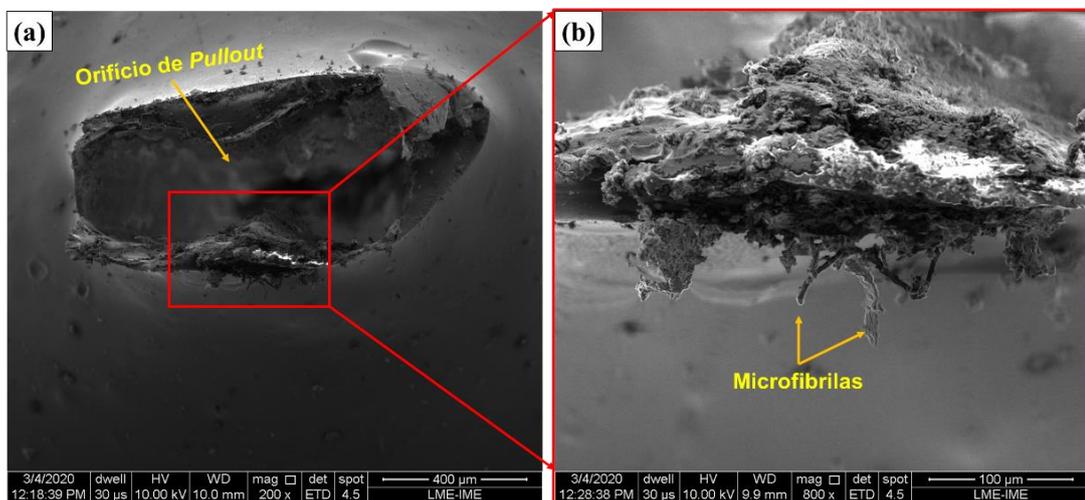


Figura 4.15 Micrografias obtidas do corpo de prova de *pullout*. (a) 200x, (b) 800x.

Ao se avaliar a Figura 4.15 (a) pode-se observar claramente o orifício produzido após o saque da fibra, assim, com o aumento da magnificação em (b), passa a ser possível observar resquícios da fibra ainda aderidos à matriz, tais filamentos podem ser associados às microfibrilas que apresentaram melhor aderência, dessa forma ficando aderidos à matriz epóxi após a fibra ser sacada.

4.2.2 Caracterização por FTIR

Os compósitos e a resina DGEBA-TETA foram submetidos a análise por FTIR, os espectros obtidos estão representados na Figura 4.16.

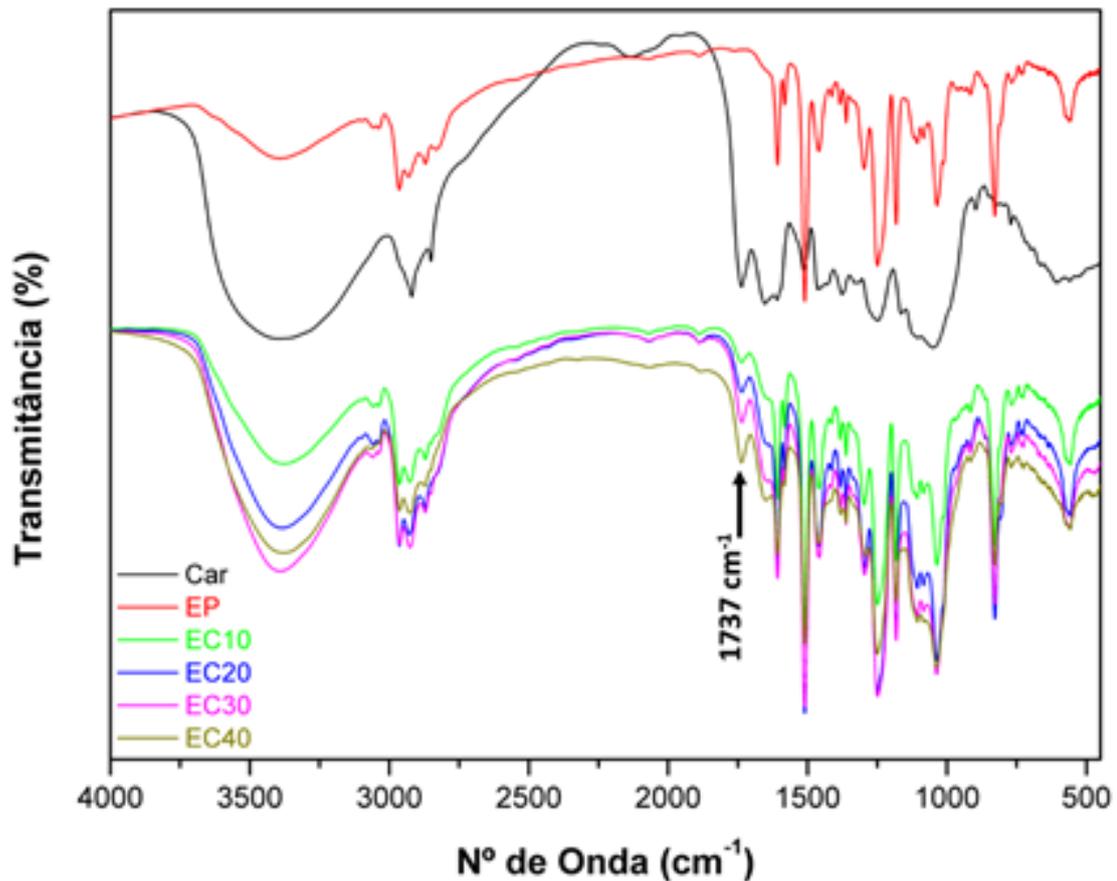


Figura 4.16 Espectros de FTIR gerados para fibra, resina e compósitos epóxi/fibras de carnaúba.

Na Figura 4.16 é possível comparar os espectros da resina epóxi e das fibras de carnaúba, através da identificação as bandas de absorção relativas aos constituintes lignocelulósicos das fibras de carnaúba, os quais estão presentes nos espectros obtidos para os compósitos. Nota-se uma banda em 1737 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações C=O de grupos funcionais (ácidos carboxílicos, alifáticos e cetonas) provavelmente presentes na lignina e hemicelulose (ABRAHAM, 2011; REIS *et al.*, 2019). Não é observada absorção significativa desta banda no espectro da matriz epóxi, dessa forma pode ser correlacionada com a presença de constituintes lignocelulósicos aderidos à matriz.

Para uma melhor compreensão desse fenômeno, foi plotada a Figura 4.17, que destaca a banda 1737 cm^{-1} nos espectros das fibras de carnaúba, resina epóxi e compósitos estudados.

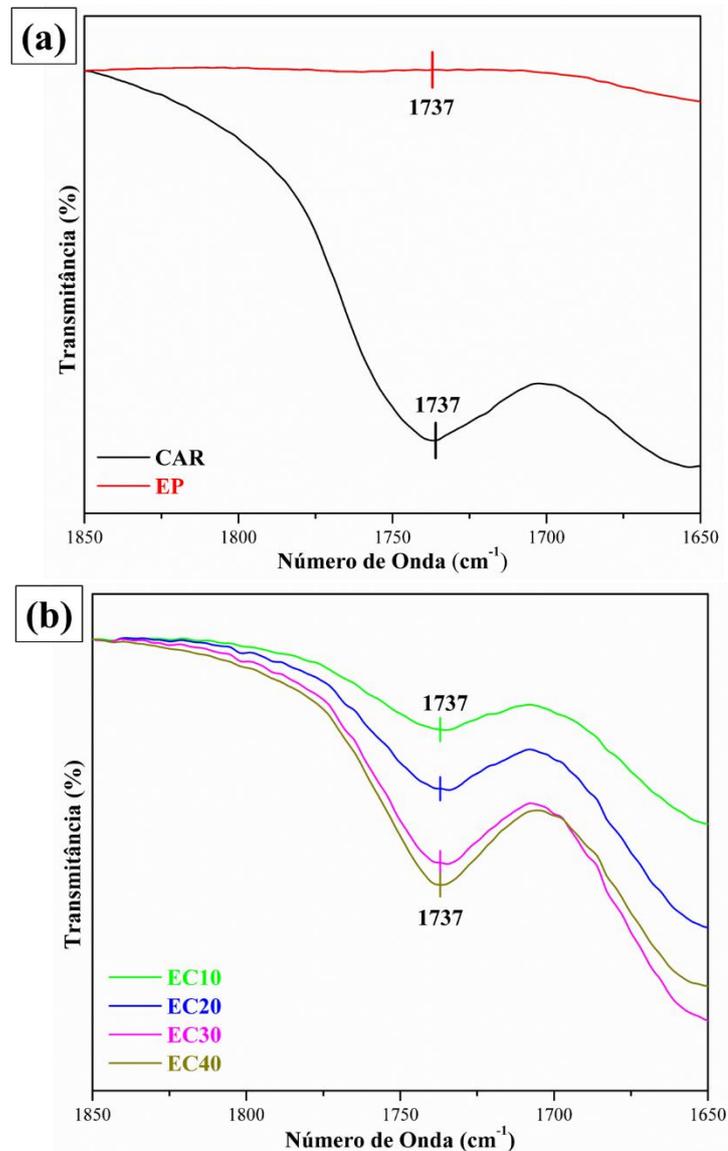


Figura 4.17 Banda de absorção em 1737cm^{-1} . (a) Fibras de carnaúba e epóxi e (b) Compósitos nas frações de 10, 20, 30 e 40 % em fibras.

É possível observar que ocorre um aumento na absorção relativa da banda 1737 cm^{-1} com a implementação de fibras no interior da matriz epóxi, ou seja, o comportamento apresentado pelos compósitos tende ao comportamento apresentado pelas fibras. Esse fato recorre a informação de que o aumento da fração de fibra de carnaúba no compósito implica no aumento da absorção relativa observada na banda 1737 cm^{-1} (CHAN, 1987; SOUZA *et al.*, 2009).

4.2.3 Caracterização térmica

A resina epóxi e compósitos epóxi/fibras de carnaúba foram submetidos aos ensaios térmicos de TG e DSC, com o objetivo de levantar informações inerentes ao comportamento térmico desses materiais. As curvas de TG obtidas para resina epóxi e seus compósitos estão representados nas Figura 4.18 e Figura 4.19 respectivamente.

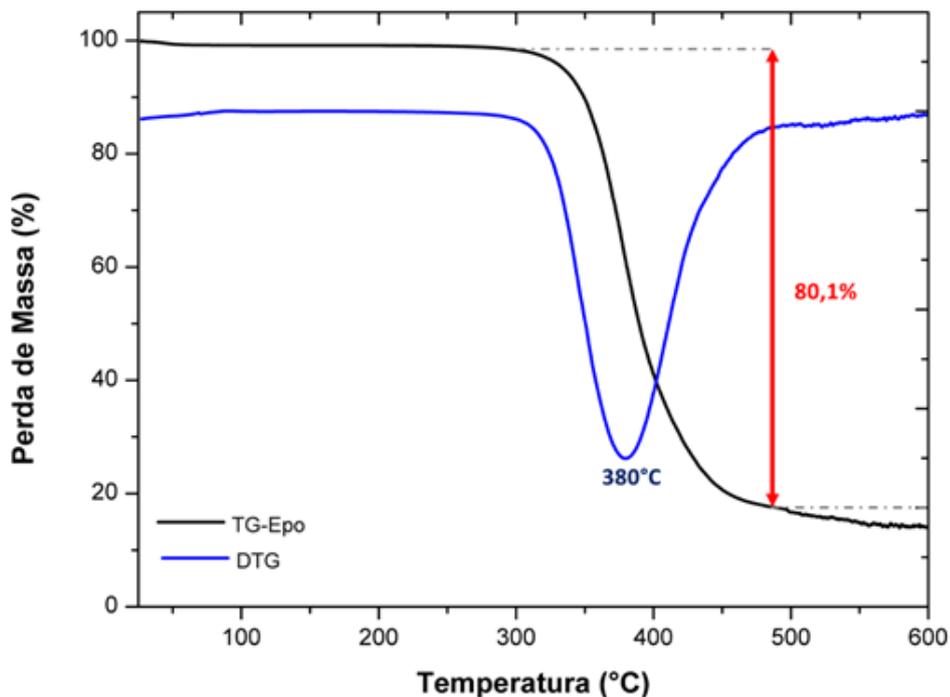


Figura 4.18 Curva TG da resina epóxi DGEBA-TETA.

Os valores obtidos nesse trabalho compactuam com os dados apresentados por Nascimento e outros (2019), a resina epóxi apresenta-se termicamente estável até aproximadamente 280°C, com perda de massa desprezível de 1,05%. Em aproximadamente 300°C, inicia-se a maior perda de massa do material, com máxima taxa em 380°C, se estendendo até 490°C. Essa perda de massa representa cerca de 80,1% da massa da amostra, a qual pode ser associada a degradação das cadeias poliméricas que constituem a resina, após esse patamar a degradação da resina ocorre de forma constante (NASCIMENTO *et al.*, 2019).

A Figura 4.19 representa as curvas de TG obtidas para os compósitos epóxi/fibras nas frações de 10, 20, 30, 40% em associação às curvas das fibras de carnaúba e resina Epóxi, e em destaque as curvas DTG.

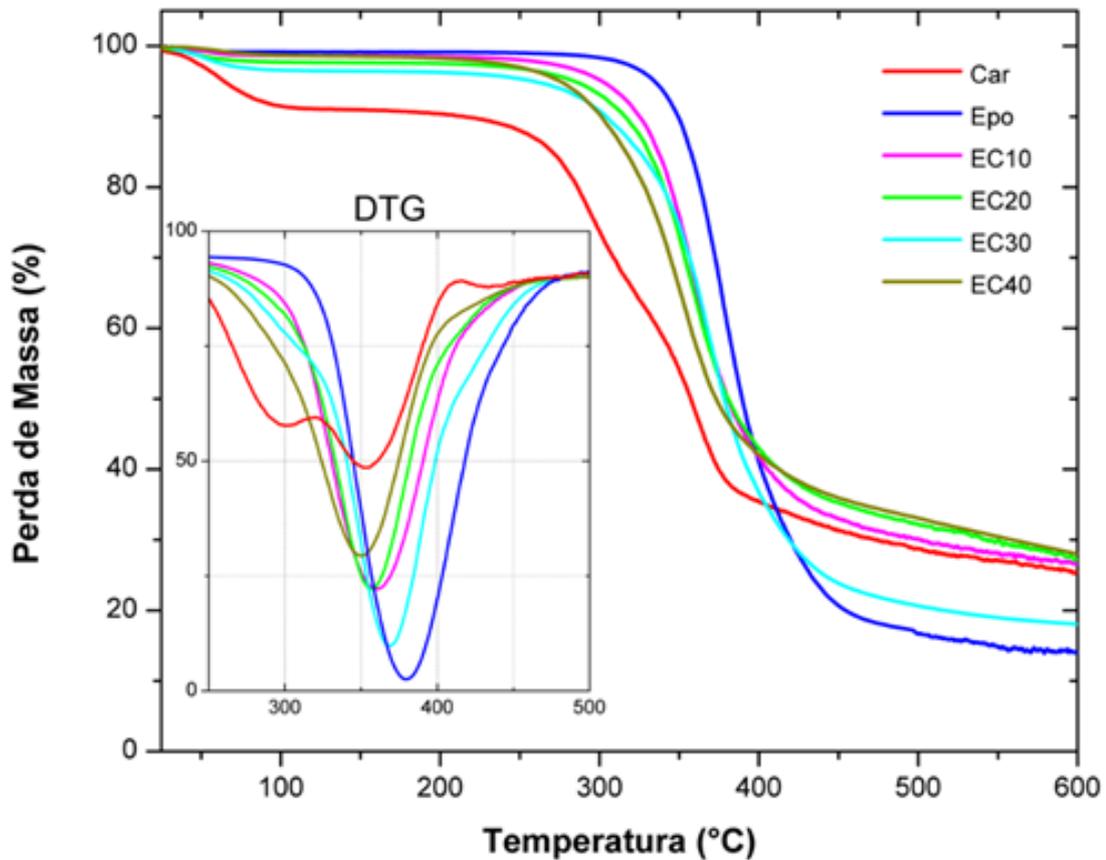


Figura 4.19 Curvas TG/DTG para os compósitos epóxi/fibras de carnaúba.

Os eventos térmicos destacados pela Figura 4.19 podem ser melhor compreendidos através da Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Parâmetros termogravimétricos observados para as fibras de carnaúba.

Amostras	Perda de massa após 200°C (%)	T. início de degradação (°C)	T. Máxima taxa de degradação(°C)	Perda de massa após segundo estágio (%)	Perda de massa até 600°C (%)
EP	1,05	341,6	380,7	81,9	86,1
EC10	1,49	326,4	360,1	66,5	73,4
EC20	2,50	320,5	355,6	63,3	72,8
EC30	3,75	325,9	368,5	75,6	81,9
EC40	1,75	305,3	350,7	63,2	71,9

Os compósitos apresentam melhor estabilidade térmica em relação às fibras de carnaúba de forma isolada. O aumento na proporção de carnaúba presente nos compósitos acarreta na redução na temperatura de início de degradação (341,6°C) e temperatura de máxima taxa de degradação (380,7°C) da resina epóxi. Ocorrendo nos intervalos de 305,3 a 326,4°C para a temperatura de início de degradação e

368,5°C a 350,7°C para temperatura de máxima taxa de degradação. Essa alteração pode estar aliada a diversos fatores, dentre eles pode-se destacar a estabilidade do compósito em relação às fibras ou em relação a resina (NASCIMENTO *et al.*, 2019). Geralmente a temperatura de início de degradação para a maioria dos CFNLs gira em torno de 200°C (MONTEIRO *et al.*, 2012; DEMÓSTHENES *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2019). É importante salientar que o início da degradação dos compósitos em estudo ocorre próximo a 300°C, fator esse que possibilita a aplicação destes materiais em situações que envolvam temperaturas em que outros CFNLs não são usuais. Tal ponto é de extrema importância para a aplicabilidade dos compósitos de matriz epóxi reforçadas com fibras de carnaúba, pois abrange uma faixa de temperatura em que a aplicação de outros CFNLs é inviável, dessa forma abrindo um leque de possibilidades de aplicações para o material em estudo.

A Figura 4.20 apresenta o comportamento térmico através da curva de DSC gerada para a resina DGEBA-TETA.

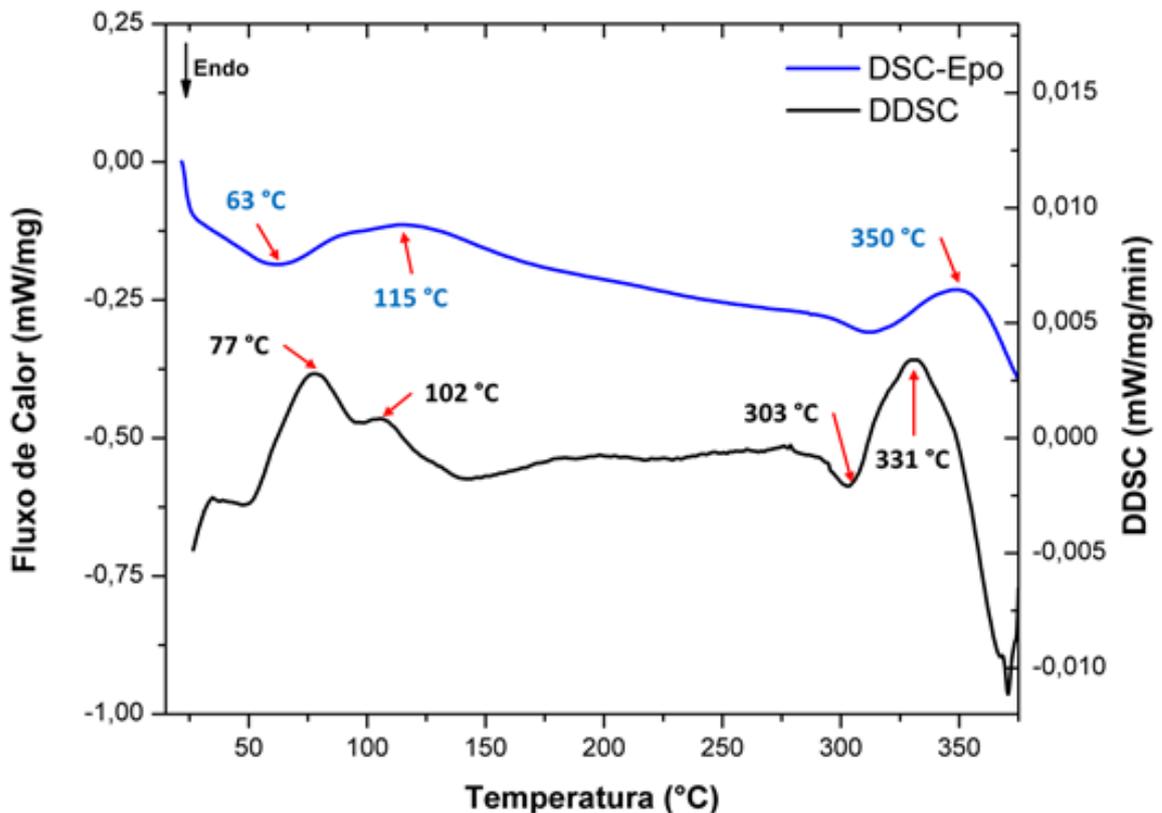


Figura 4.20 Curva de DSC da resina epóxi DGEBA-TETA.

Ao se avaliar a Figura 4.20 é possível observar um pico de carácter endotérmico localizado em 63°C, provavelmente associado a temperatura de transição vítrea da

resina (CANEVAROLO JR, 2002). Nota-se um pequeno pico exotérmico em 115°C, ao se observar a curva de DDSC observa-se que o início se desse fenômeno exotérmico se deu por volta de 102°C, esse comportamento é reportado por Nascimento e outros (2019) ao estudar o comportamento da cinética de cura de compósitos epóxi/fibras de malva. Por fim nota-se outro pico exotérmico em 350°C, porém, de maior intensidade, tal fenômeno exotérmico pode ser associado ao comportamento representado pela curva de TG da resina epóxi (Figura 4.18), onde nessa faixa de temperatura se observa a maior perda de massa do polímero, provavelmente associada a degradação das cadeias poliméricas da resina (NASCIMENTO *et al.*, 2019).

Foram plotadas as curvas de DSC dos materiais em estudo na faixa máxima de temperatura usual para essa classe de material. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 4.21.

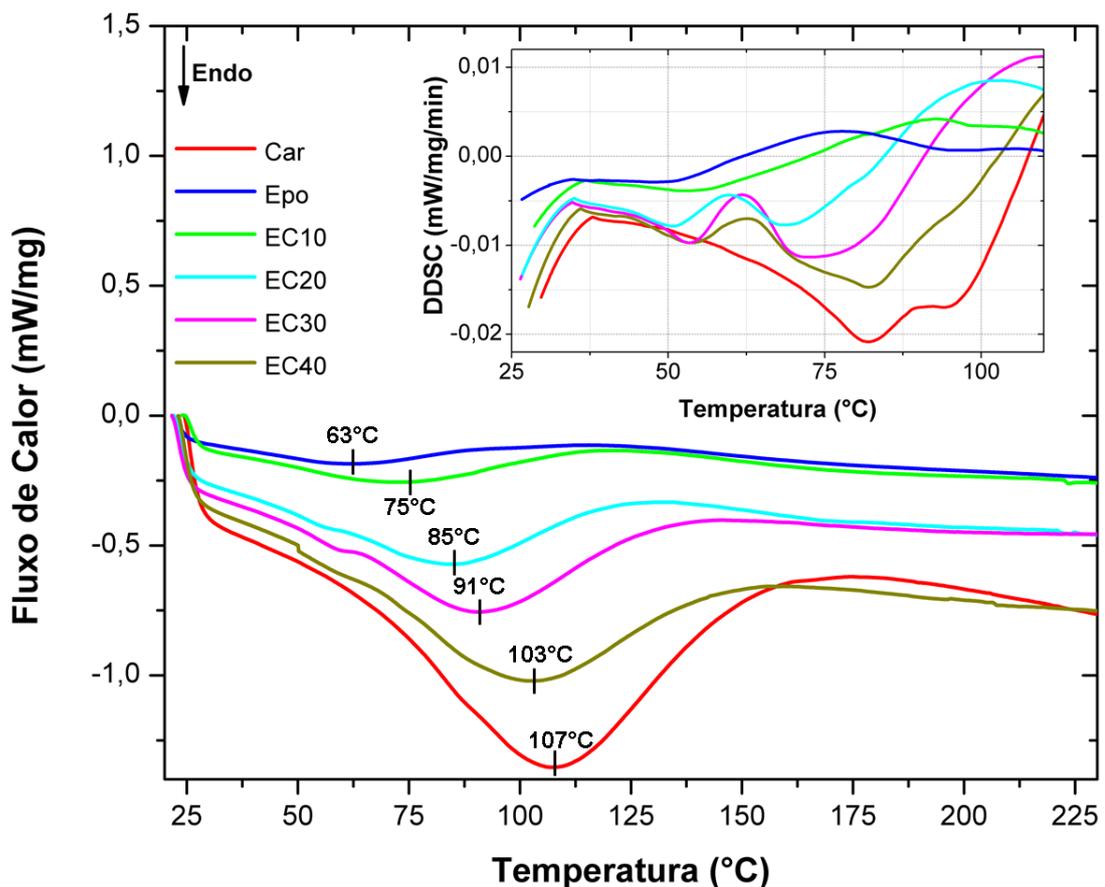


Figura 4.21 Curva DSC para os compósitos produzidos em relação às curvas da carnaúba e resina DGEBA-TETA.

O aumento na implementação da carnaúba no interior da matriz epóxi acarreta no deslocamento do pico endotérmico (63°C) observado na curva DSC para a resina pura (Figura 4.20). O fortalecimento desse comportamento ocorre através da análise da curva DDSC em destaque na Figura 4.21, onde é notado o aumento na temperatura de início da reação endotérmica, em que o comportamento térmico do compósito tende ao comportamento apresentado pela carnaúba com o aumento da fração de fibra presente no material. O pico endotérmico apresentado provavelmente está relacionado à perda de umidade presente no compósito e a temperatura de transição vítrea da resina epóxi, o que pode explicar a crescente na temperatura do pico com o aumento da concentração de fibras no compósito (MONTEIRO *et al.*, 2012; NASCIMENTO *et al.*, 2019; JUNIO *et al.*, 2020).

Foram realizadas análises dinâmico-mecânicas nos compósitos com 10, 20, 30 e 40% de volume de fibras de carnaúba. Foi analisado em cada condição as curvas de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente delta ($\tan \delta$). Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 4.10 e nas Figura 4.22 a Figura 4.24.

Tabela 4.10 Parâmetros obtidos pela análise dinâmico-mecânica (DMA).

Amostras (%)	E' 35°C (MPa)	E'' (MPa)	α (°C)	$\tan \delta$ T_g (°C)	Referências
0	1352	-	64	72	(SILVA <i>et al.</i> , 2014)
10	2963	317	73	82	PT*
20	2848	260	76	83	PT*
30	3044	304	79	86	PT*
40	2674	319	78	84	PT*

*PT – Presente Trabalho.

De acordo com Silva *et al* (2014), conforme apresentado na Tabela 4.10 a resina epóxi apresenta $E' = 1352$ MPa, $\alpha = 64^\circ\text{C}$ e $T_g = 72^\circ\text{C}$. As curvas representativas do módulo de armazenamento para as amostras dos compósitos analisados estão representadas na Figura 4.22.

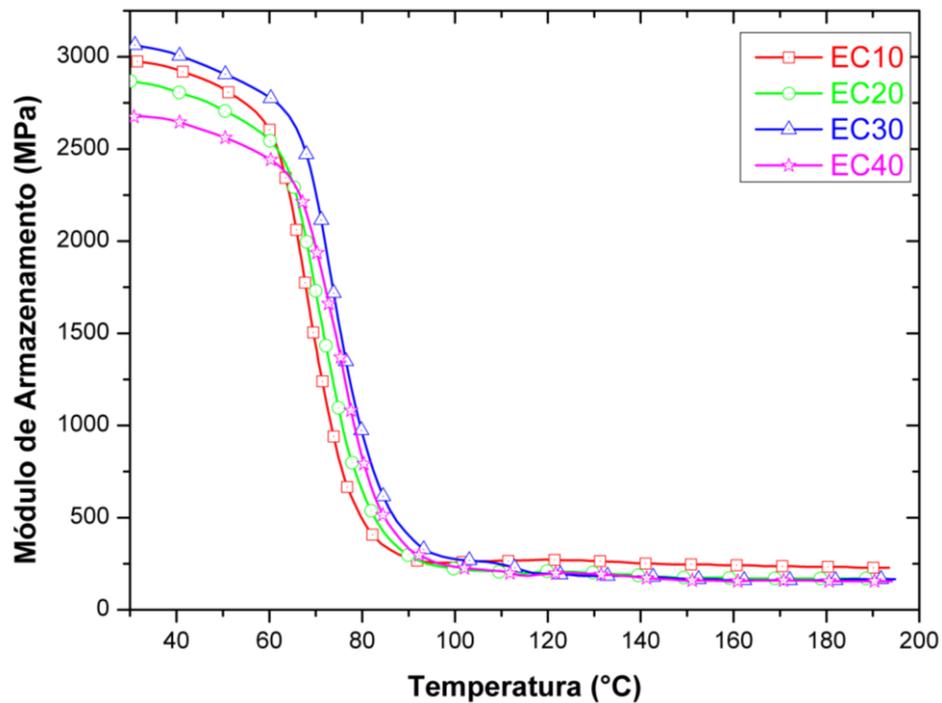


Figura 4.22 Curvas do módulo de armazenamento para as amostras de 10, 20, 30 e 40 % em volume de fibras de carnaúba.

Ao se analisar a Figura 4.22 é possível observar o aumento no valor do parâmetro (E' 35°C) através da comparação entre o resultado obtido por Silva *et al* (2014) (1352 MPa) e os valores apresentados pelos compósitos em estudo (2674 ~ 3044 MPa). Esse comportamento corrobora no indicativo do reforço efetivo proporcionado pelas fibras de carnaúba, como também uma melhor interação entre a fibra e a matriz (JUNIO *et al.*, 2020). Outro ponto importante a se destacar, é que a incorporação de fibras no interior do compósito não atua elevando o módulo de armazenamento de forma linear, onde o maior valor observado ocorre para o compósito de com 30% em volume de fibras.

As curvas do módulo de perda obtidas para os compósitos em estudo estão representadas na Figura 4.23.

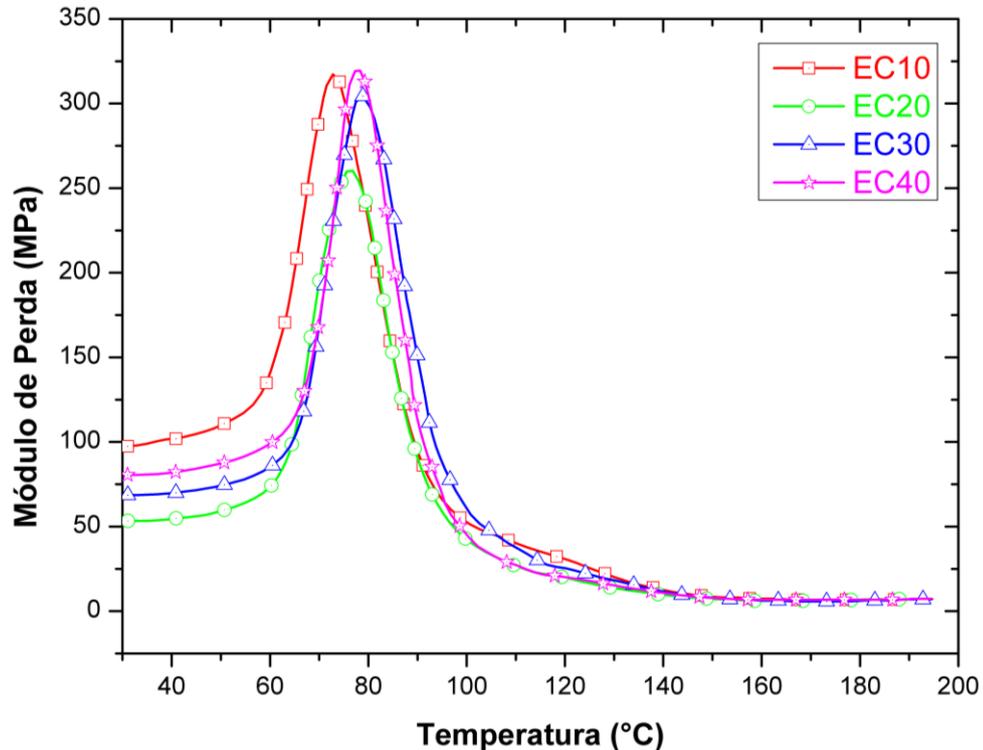


Figura 4.23 Curvas do módulo de perda para as amostras de 10, 20, 30 e 40 % em volume de fibras de carnaúba.

Segundo Mohanty *et al* (2006) o módulo de perda está relacionado à energia dissipada em movimentos moleculares com o aumento de temperatura experimentado pelo material, a implementação de fibras no interior do compósito gerou uma variação no valor do parâmetro registrado à 35°C. O compósito com 20% de fibras registrou o menor valor para o módulo de perda à 35°C (260 MPa), já o compósito com 40 % de fibras registrou o maior valor (319 MPa). Esse comportamento apresenta um pequeno ganho em termos de propriedade viscoelásticas para o compósito com 40% de reforço de fibras de carnaúba à temperatura ambiente. Outro ponto de fundamental importância a se destacar é o deslocamento do pico de relaxação α (ponto máximo da curva do módulo de perda). O pico de relaxação foi superior ao valor apresentado por Silva *et al* (2014) (64°C), os valores encontrados para os compósitos variaram entre 73 a 79°C. A relaxação estrutural, geralmente é atribuída à mobilidade das cadeias organizadas (fase cristalina) pertencentes a matriz do compósito, na reorganização estrutural no interior do material (MOHANTY, VERMA e NAYAK, 2006). Os valores mais elevados obtidos para os compósitos, pode estar relacionado a uma melhor estabilidade térmica dos compósitos em relação a resina epóxi pura, isso, quando submetidos a temperaturas superiores a temperatura ambiente.

As curvas da componente $\text{Tan } \delta$ para os compósitos nas frações de 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras estão representadas na Figura 4.24.

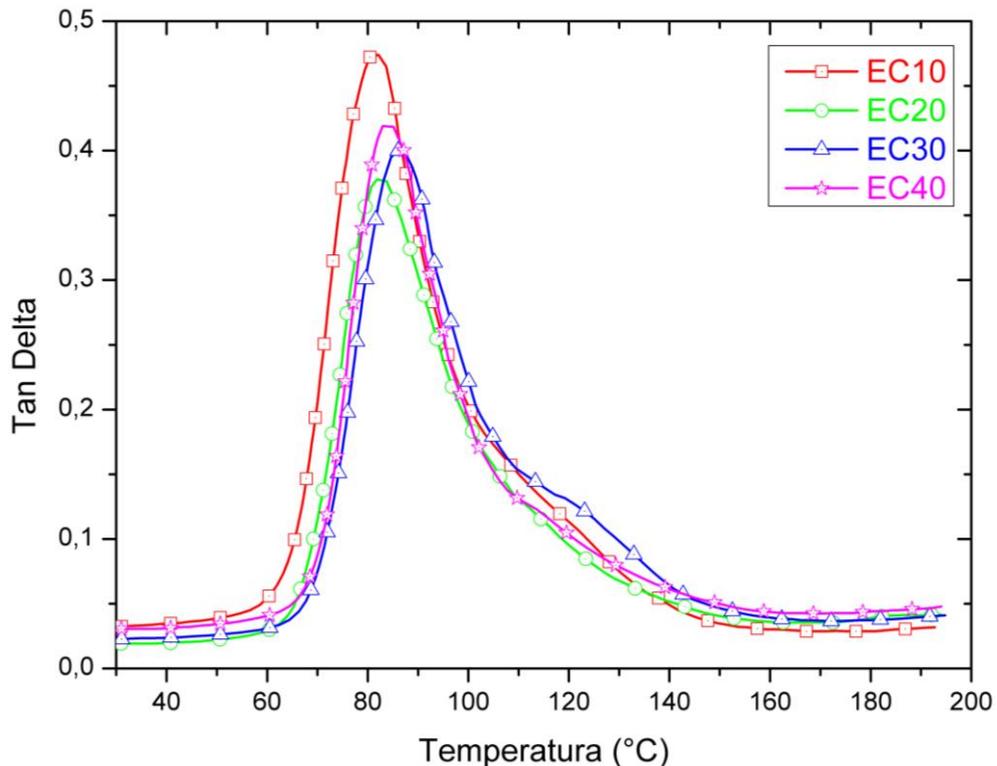


Figura 4.24 Curvas da Tan Delta para as amostras de 10, 20, 30 e 40 % em volume de fibras de carnaúba.

De acordo com a metodologia proposta pela ASTM E1640 (2013), a determinação da temperatura de transição vítrea é obtida através da temperatura relacionada ao maior pico evidenciado pela curva $\text{Tan } \delta$. Os valores de T_g apresentados na Tabela 4.10 são superiores ao valor apresentado por Silva *et al* (2014) (72°C), os quais estão localizados entre 82 a 86°C . Tal característica pode ser relacionada à interferência da fibra de carnaúba na mobilidade das cadeias macromoleculares da resina epóxi (SILVA *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2020; JUNIO *et al.*, 2020).

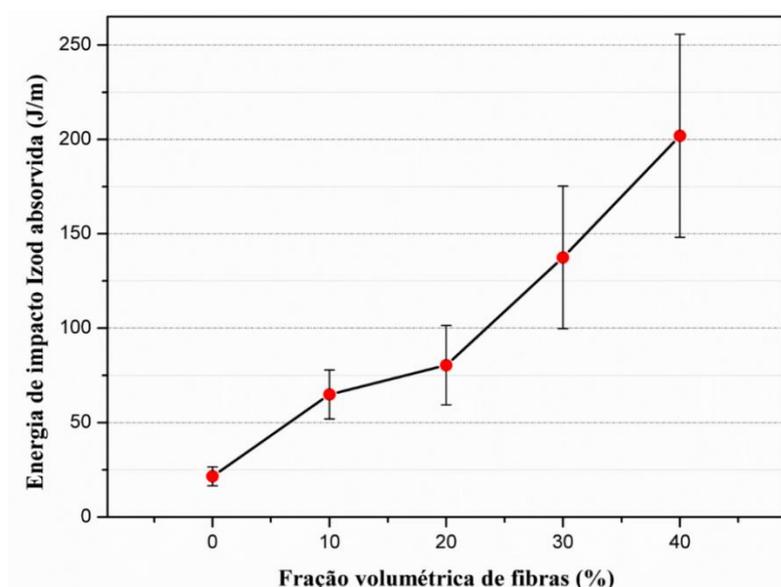
4.2.4 Ensaios de impacto (Izod)

A resina epóxi DGEBA-TETA juntamente aos compósitos epóxi/fibras foram ensaiados por impacto Izod, os resultados de energia média de impacto em relação à fração de fibras presentes nos compósitos estão representados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Energia média absorvida e desvio padrão, obtidos através do ensaio Izod.

Amostras	Energia Absorvida Média (J/m)
EP	21,5 ± 4,9
EC10	65,0 ± 13,0
EC20	80,4 ± 21,0
EC30	137,4 ± 37,7
EC40	201,9 ± 53,8

Para melhor entendimento dos dados fornecidos pela tabela supracitada, foi plotada a curva do comportamento da energia média absorvida pela fração de fibras presentes nos compósitos Figura 4.25.

**Figura 4.25** Energia de impacto Izod em função das frações volumétricas de fibras de carnaúba implementadas nos compósitos.

Ao se analisar os dados apresentados pela Tabela 4.11 se observa um aumento da energia absorvida em relação à fração de fibras nos compósitos, também é observado o aumento do desvio padrão em relação aos valores apresentados por cada fração apresentada. O valor de desvio padrão listado para a resina epóxi é bem baixo ao se comparar os valores apresentados pelos compósitos, esse fato é esperado, pois as FNLs apresentam elevada variabilidade de suas propriedades e o aumento de sua concentração nos compósitos, acarreta a variabilidade de suas propriedades (MOHANTY, MISRA e HINRICHSEN, 2000; KALIA, KAITH e KAURS, 2011).

Na Figura 4.25 observa-se que o aumento da fração de fibras presentes nos compósitos atua de forma linear elevando a energia de impacto Izod nos compósitos (BLEDZKI e GASSAN, 1999). Percebe-se uma evolução significativa na energia de impacto Izod apresentada ao se comparar o valor obtido para a resina epóxi com o valor apresentado para os compósitos com 10% de fibras. Conforme apresenta Costa *et al* (2019 (b)), essa evolução pode estar relacionada à transição dos mecanismos de fratura, evoluindo de um comportamento totalmente frágil observado na resina epóxi para transição dúctil-frágil a partir do percentual de 10%.

Todos os corpos de prova submetidos ao ensaio sofreram ruptura completa, validando os resultados obtidos. A Figura 4.26 apresenta os CPs após ensaio de impacto Izod.



Figura 4.26 Corpos de prova rompidos após ensaio de impacto Izod. (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40%.

A análise visual dos corpos de prova após rompimento confirma-se a ocorrência de fratura frágil para a resina epóxi pura, apresentando-se de uma superfície com aparência lisa e espelhada (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2016). Conforme a fração volumétrica de fibras aumenta no interior do compósito, é possível observar maior irregularidade na superfície de fratura, dando indícios da transferência de parte da carga aplicada para as fibras que são mais resistentes. Para confirmação e melhor entendimento da evolução dos mecanismos de fratura atuantes nos materiais ensaiados, foram feitas micrografias das superfícies de fratura dos CPs, podendo ser observadas na Figura 4.27.

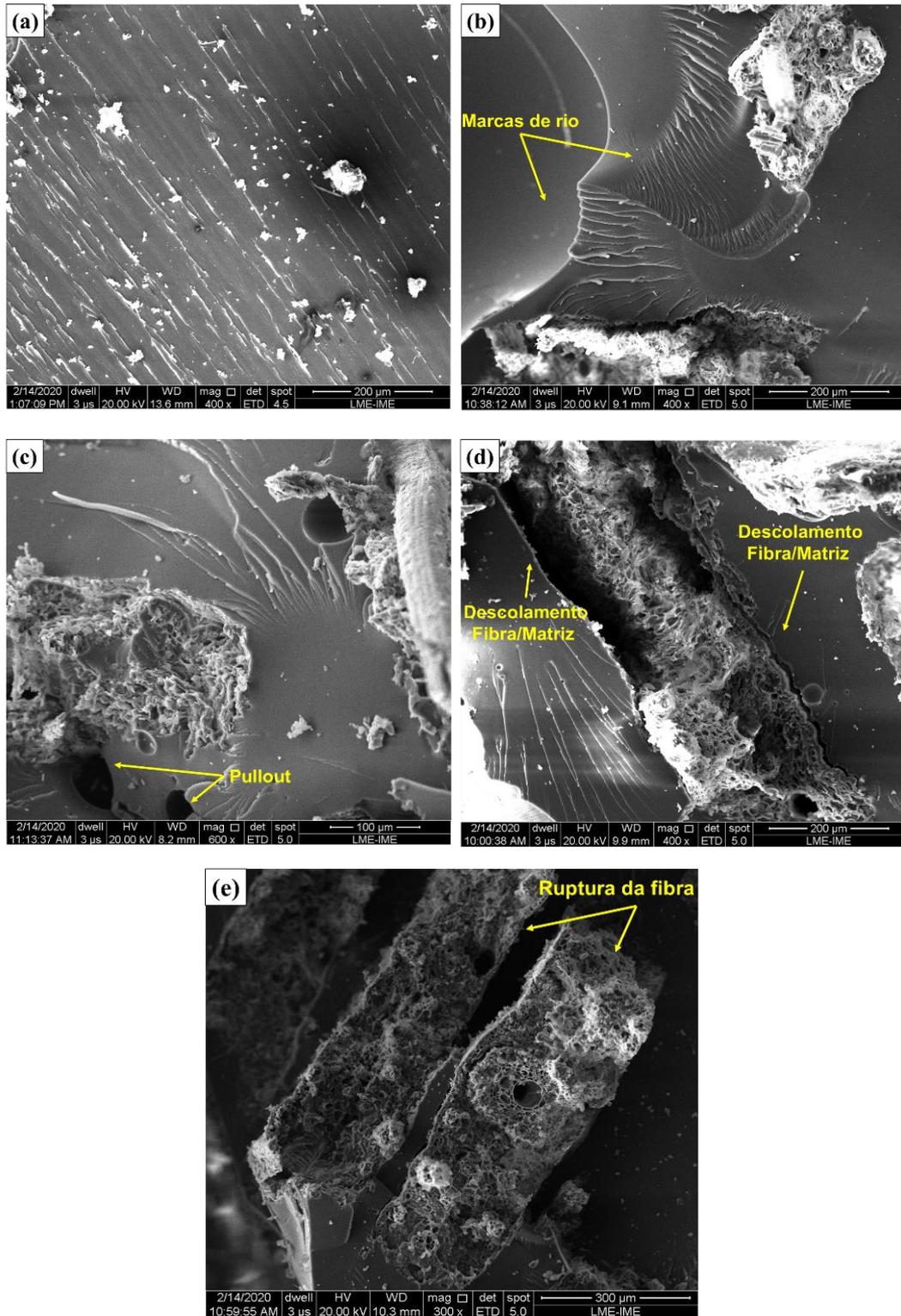


Figura 4.27 Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura. (a) 0% 400x; (b) 10% 400x; (c) 20% 600x; (d) 30% 400x; (e) 40% 300x.

Através da análise da Figura 4.27 é possível identificar diversos mecanismos de fratura atuantes nos compósitos. Na Figura 4.27 (a) é claramente identificado o mecanismo de fratura frágil, devido as “marcas de rio” presentes na superfície de

impacto do CPs. O mesmo fenômeno pode ser observado para os compósitos com 10% de fibras representados na Figura 4.27 (b), apresentando baixo reforço efetivo por parte das nessa fração de reforço (PEREIRA *et al.*, 2017).

O aumento da energia de impacto com o aumento de fibras presentes no compósito pode estar relacionado aos mecanismos de fratura atuantes para compósitos de 20, 30 e 40% de fibras (COSTA *et al.*, 2019 (b)). Para os compósitos com 20% de reforços Figura 4.27 (c) observa-se o *pullout* das fibras da matriz, evidenciados pelos orifícios circulares claramente apresentados na imagem. Para os compósitos de 30 e 40% Figura 4.27 (d) e (e), percebe-se uma atuação mais efetiva das fibras, em que pode ser identificada a ruptura das fibras e descolamento da fibra da matriz, mecanismos esses que podem estar relacionados às elevadas energias de impacto apresentadas para essas frações.

A implementação de fibras de carnaúba nos compósitos está diretamente ligada ao aumento da energia de impacto apresentada por esses materiais, segundo Costa (2019 (b)) esse fato está ligado à atuação das fibras como meio de interrupção ou desvio na direção de propagação das trincas, assim, o aumento na concentração de fibras acarreta em aumento da energia de impacto no sistema.

A fim de se verificar a ocorrência de diferença significativa entre os resultados de energia de impacto Izod apresentados pelos compósitos, foi aplicada análise de variância (ANOVA) nos resultados, os dados obtidos estão apresentados pela Tabela 4.12.

Tabela 4.12 ANOVA da energia de impacto Izod dos compósitos reforçados com 0, 10, 20, 30 e 40% de volume de fibras de carnaúba.

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado médio	F_{Calc}	F_{Tab}
Tratamentos	4	312767	78191,7	<u>74,06</u>	<u>2,496</u>
Resíduo	75	79185,2	1055,8		
Total	79	391952,2			

De acordo com os valores obtidos pela análise de variância apresentados pela Tabela 4.12, rejeita-se a hipótese de equidade entre as médias com um nível de significância de 5%, pois $F_{Calc} = 74,06$ é muito maior que $F_{Tab} = 2,496$. Conclui-se que a fração volumétrica de fibras de carnaúba presente nos compósitos têm efeito direto sobre a energia de impacto Izod apresentada por esses materiais.

Com o objetivo de se identificar qual fração de fibras apresentou melhores resultados de energia de impacto Izod, foi aplicado o Teste de Tukey para comparação entre médias com nível de confiança de 95%. A diferença média significativa (d.m.s.) encontrada foi 34,04, os dados de comparação entre as médias de energia de impacto Izod entre as frações de fibras de carnaúba estão apresentadas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de energia de impacto Izod, para os compósitos de 0 a 40% de fibras de carnaúba.

Amostras	EP	EC10	EC20	EC30	EC40
EP	0	<u>43,45</u>	<u>58,85</u>	<u>115,93</u>	<u>180,37</u>
EC10	<u>43,45</u>	0	15,40	<u>72,48</u>	<u>136,92</u>
EC20	<u>58,85</u>	15,40	0	<u>57,08</u>	<u>121,52</u>
EC30	<u>115,93</u>	<u>72,48</u>	<u>57,08</u>	0	<u>64,44</u>
EC40	<u>180,37</u>	<u>136,92</u>	<u>121,52</u>	<u>64,44</u>	0

Com base nos resultados têm-se que, com o nível de confiança de 95% que o compósito com 40% de volume de fibras de carnaúba, apresentou o melhor desempenho, assim, exibindo maior valor de energia média dia de impacto Izod (201,9 J/m). Apresentando diferença significativa dos demais percentuais de fibras testados, pois as diferenças obtidas são superiores ao d.m.s. (34,04). É importante salientar que não há diferença significativa entre os valores de energia média de impacto Izod entre os percentuais de reforço de fibra de carnaúba com 10 e 20%, pois a diferença entre as médias não é superior ao d.m.s. calculado.

4.2.5 Ensaio de tração

Foram obtidos resultados para o ensaio de tração dos compósitos reforçados com fibras de carnaúba nas frações de 0, 10, 20, 30 e 40 % em volume de fibra. A Figura 4.28 mostra as curvas tensão deformação típicas obtidas para as amostras ensaiadas em cada fração de fibra nos compósitos.

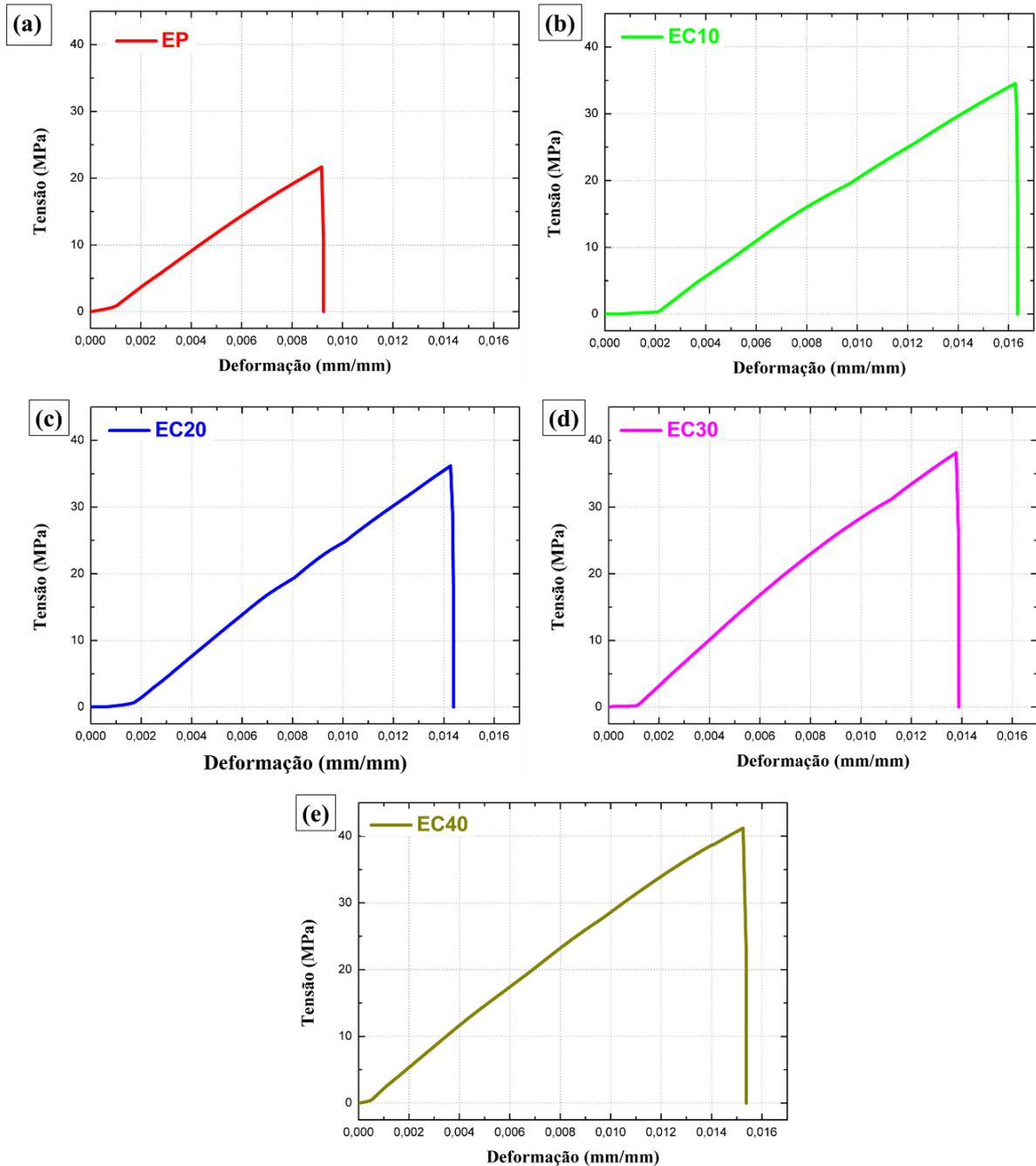


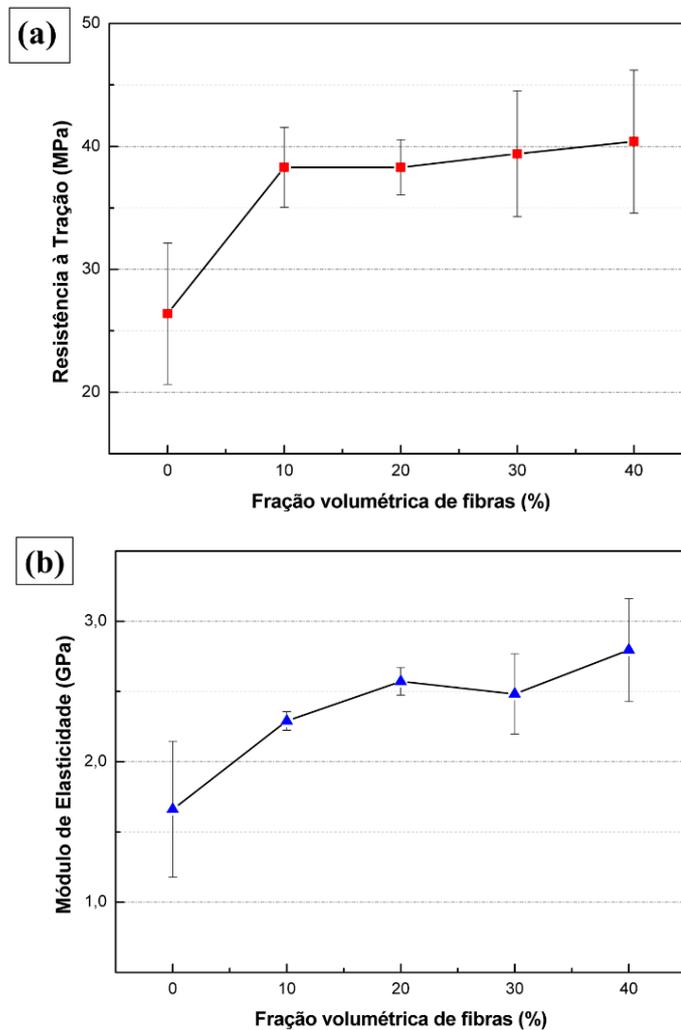
Figura 4.28 Curvas tensão-deformação para a resina epóxi e compósitos com fibras de carnaúba. (a) resina epóxi, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30% e (e) 40%.

A Tabela 4.14 ilustra os valores médios para as propriedades mecânicas apresentadas pela resina epóxi e compósitos com diferentes frações volumétricas de fibra de carnaúba. Os valores obtidos para a resistência à tração da resina epóxi DGEBA-TETA foram comparáveis a valores encontrados por outros estudos (MACIEL *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2019; COSTA *et al.*, 2019 (b)).

Tabela 4.14 Propriedades mecânicas para resina epóxi e para os compósitos reforçados com fibras de carnaúba.

Amostra (%)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação total (%)
0	26,4 ± 5,7	1,66 ± 0,48	1,1 ± 0,2
10	38,3 ± 3,2	2,29 ± 0,07	1,5 ± 0,1
20	38,3 ± 2,2	2,57 ± 0,10	1,4 ± 0,1
30	39,4 ± 5,1	2,48 ± 0,29	1,5 ± 0,2
40	40,4 ± 5,8	2,80 ± 0,37	1,5 ± 0,3

A Figura 4.29 apresenta as curvas correspondentes aos resultados de resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação percentual apresentados na Tabela 4.14.



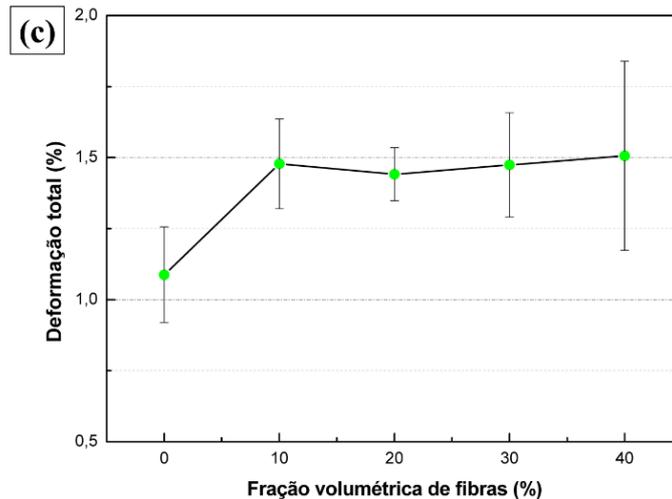


Figura 4.29 Propriedades mecânicas em função da fração volumétrica de fibras presente nas amostras. (a) Resistência à tração, (b) Módulo de Elasticidade e (c) Deformação total.

Através da análise dos dados apresentados pela Tabela 4.14 em conjunto à Figura 4.29, observa-se que os compósitos apresentam propriedades de tração relativamente superiores aos valores apresentados pela matriz epóxi. Os valores de resistência à tração para todos os compósitos são superiores a resina epóxi DGEBA-TETA. Dessa maneira, a fibra de carnaúba apresenta reforço eficaz à matriz epóxi, destaca-se o compósito com 40% em volume de fibras de carnaúba por apresentar um ganho de resistência à tração de 53%, ao ser comparado à matriz polimérica utilizada, valor um pouco superior ao reportado por Junio e colaboradores (2020).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.14, é observada uma tendência de aumento do módulo de elasticidade dos compósitos com o aumento da fração volumétrica de fibras. Portanto, o compósito com 40% em volume de fibras de carnaúba é 68,7% mais rígido que a resina epóxi pura. Os compósitos apresentaram deformação total superior (~36,4%) à resina epóxi, no entanto, os valores observados entre os compósitos não apresentaram variação significativa dentro do desvio padrão.

Todos as amostras ensaiadas foram rompidas completamente, validando assim o ensaio, a Figura 4.30 apresenta os corpos de prova de cada fração de fibra rompidos após ensaio.

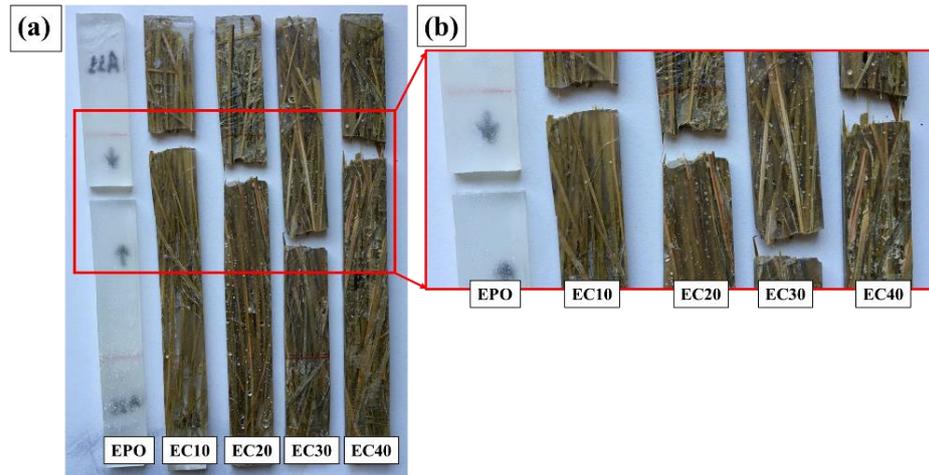
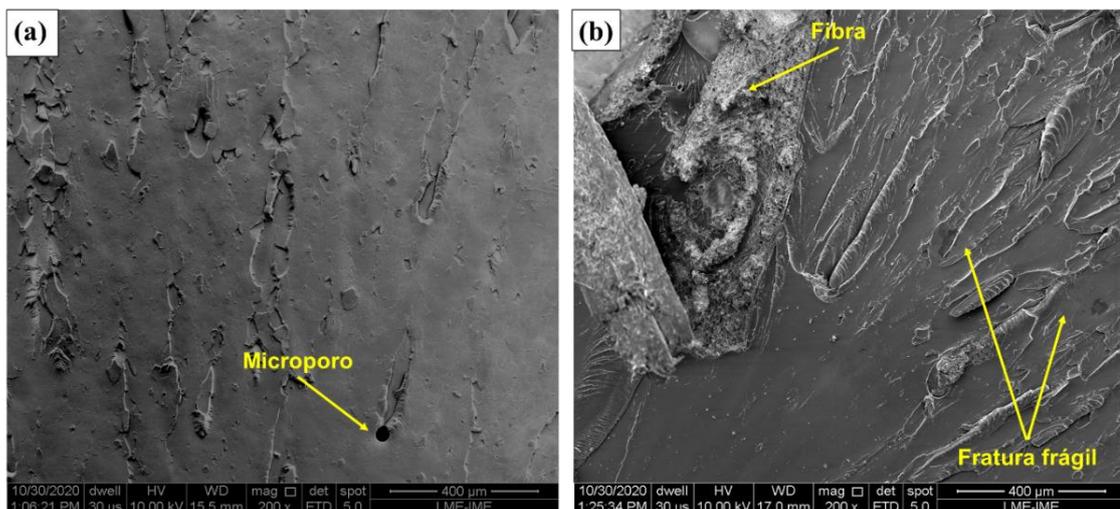


Figura 4.30 Corpos de prova rompidos após ensaio de tração (a) e (b) em destaque a região de fratura da amostra.

Ao se analisar a Figura 4.30 observa-se que os corpos de prova se romperam dentro do comprimento útil. É possível identificar nas amostras com 0 e 10% características de fratura frágil, devido a zona de fratura se apresentar como uma região quase perpendicular a direção de carregamento, como também a superfície de fratura apresentando aspecto liso (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2016). Para os compósitos com 20, 30 e 40% em volume de fibras de carnaúba, através de uma análise visual da superfície de fratura, é possível identificar a atuação de mecanismos de fratura, como pullout e ruptura de fibras, dando indícios da atuação das fibras como reforço efetivo.

Foram realizadas micrografias em microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.31.



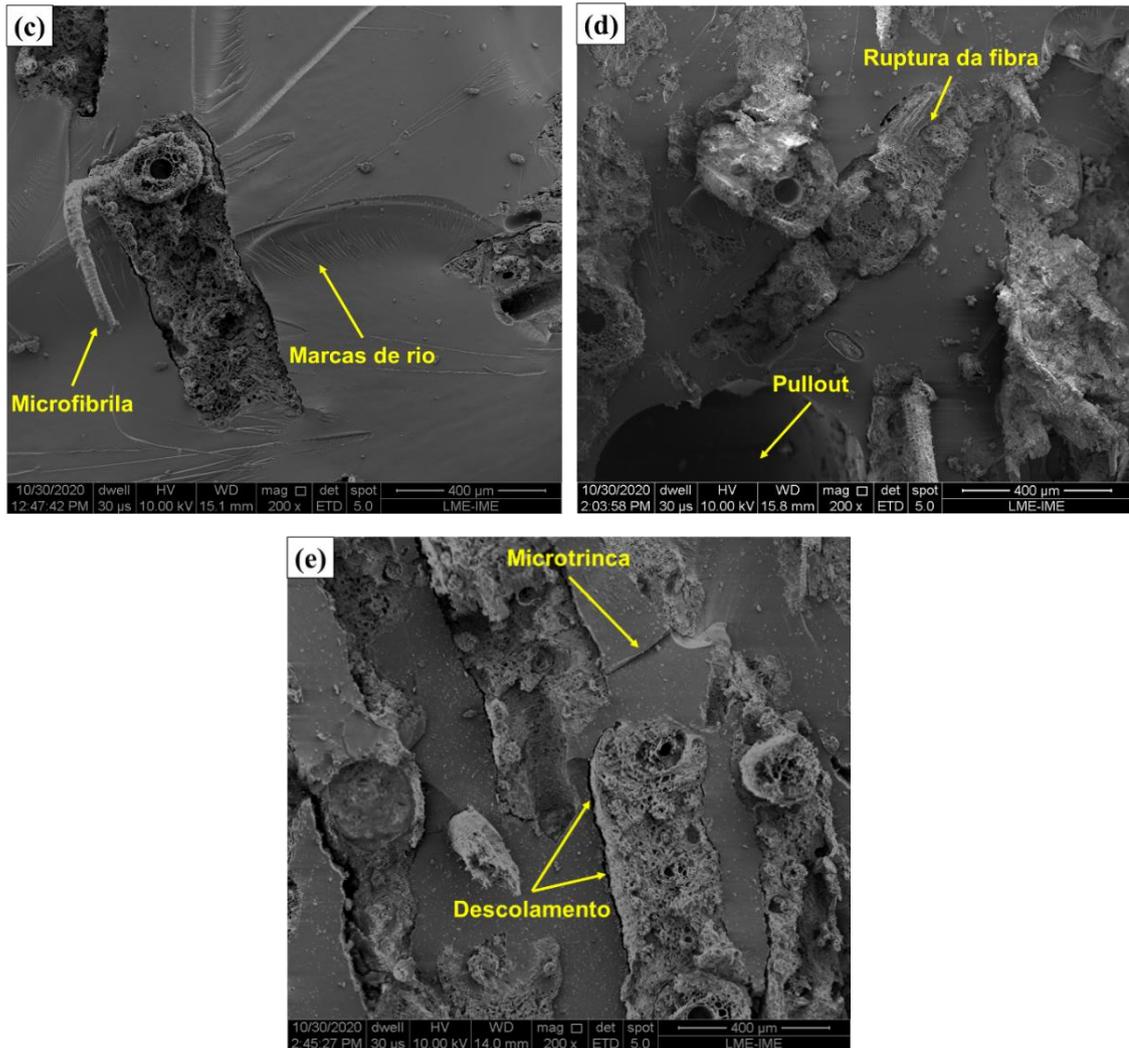


Figura 4.31 MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados por tração (400X). (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30% e (e) 40% em volume de fibras.

Na Figura 4.31 (a) é perceptível uma superfície com pouca rugosidade, tal característica é relacionada com fratura completamente frágil da matriz (COSTA, *et al.*, 2019 (b)). Na Figura 4.31 (b) para o compósito com 10% em volume de fibras o reforço ainda não é efetivo, onde a fratura frágil ainda é dominante, com zona de fratura apresentando aspecto liso e com “marcas de rio”.

Para os compósitos com 20 e 30% em volume de fibras apresentados pelas Figura 4.31 (c) e (d), é possível identificar uma maior atuação das fibras através dos mecanismos de fratura observados. A interrupção de propagação das “marcas de rio”, ruptura das fibras, são indícios de uma maior atuação das fibras sobre os mecanismos de fratura (COSTA, *et al.*, 2019 (b)).

Na Figura 4.31 (e) é identificado o descolamento da interface fibra/matriz, como também uma maior intensidade na ruptura das fibras, com zona de fratura

apresentando um aspecto mais irregular ao se comparar aos outros compósitos. Portanto, a atuação em conjunto dos mecanismos de falha acarretou em um aumento na resistência mecânica para os compósitos com 40% em volume de fibras de carnaúba.

Com o objetivo de verificar a ocorrência de diferença significativa entre os valores de resistência à tração apresentados pelas amostras, foi aplicada análise de variância (ANOVA) nos resultados, os dados encontrados estão apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 ANOVA da resistência à tração das amostras com 0, 10, 20, 30 e 40% de volume de fibras de carnaúba.

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado médio	F_{Calc}	F_{Tab}
Tratamentos	4	861,9	215,5	<u>6,75</u>	<u>2,69</u>
Resíduo	30	957,1	31,9		
Total	34	1819,0			

De acordo com os valores obtidos pela análise de variância apresentados pela Tabela 4.15., rejeita-se a hipótese de equidade entre as médias com um nível de significância de 5%, pois $F_{Calc} = 6,75$ é maior que $F_{Tab} = 2,69$. Conclui-se que a fração volumétrica de fibras de carnaúba presente nos compósitos têm efeito direto sobre a resistência à tração apresentada por esses materiais.

Com o objetivo de se identificar qual fração de fibras apresentou melhores resultados de resistência à tração, foi aplicado o Teste de Tukey para comparação entre médias com nível de confiança de 95%. A diferença média significativa (d.m.s.) encontrada foi 8,75, os dados de comparação entre as médias dos tratamentos estão apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de resistência à tração, para os compósitos de 0 a 40% em volume de fibras.

Amostras	EP	EC10	EC20	EC30	EC40
EP	0	<u>11,96</u>	<u>11,92</u>	<u>10,27</u>	<u>14,02</u>
EC10	<u>11,96</u>	0	0,04	1,69	2,06
EC20	<u>11,92</u>	0,04	0	1,64	2,10
EC30	<u>10,27</u>	1,69	1,64	0	3,75
EC40	<u>14,02</u>	2,06	2,10	3,75	0

Com base nos resultados têm-se que, com o nível de confiança de 95% que o compósito com 40% de volume de fibras de carnaúba, apresentou o melhor desempenho se comparado ao resultado apresentado pela resina epóxi, assim, exibindo maior valor de resistência à tração (40,4 MPa). Não há diferença significativa entre os valores de resistência à tração apresentados pelas diferentes frações volumétricas de fibras presentes nos compósitos, pois a diferença entre as médias não foi superior ao d.m.s. calculado. O compósito com 40% em volume de fibras apresentou a maior diferença significativa dentre os demais percentuais de fibras testados em relação a resina epóxi pura, sendo superior ao d.m.s. (8,75). É importante salientar que todos os compósitos apresentaram resistência superior a resina epóxi pura.

4.2.6 Ensaio balístico de velocidade residual

Com o objetivo de verificar a resistência balística das placas compósitas produzidas em cada fração volumétrica de reforço, foi realizado o ensaio de velocidade residual. Com os resultados obtidos pode-se estimar dados de elevada importância para o levantamento das propriedades balísticas apresentadas pelos compósitos reforçados com fibras de carnaúba. Através do ensaio foi possível estimar a energia absorvida (E_{abs}) e a velocidade limite (V_L) de cada amostra ensaiada.

A Figura 4.32 apresenta os pontos experimentais obtidos para uma amostra de 40% em volume de fibras a partir do espectro de radar Doppler, juntamente a curva polinomial contínua ajustada.

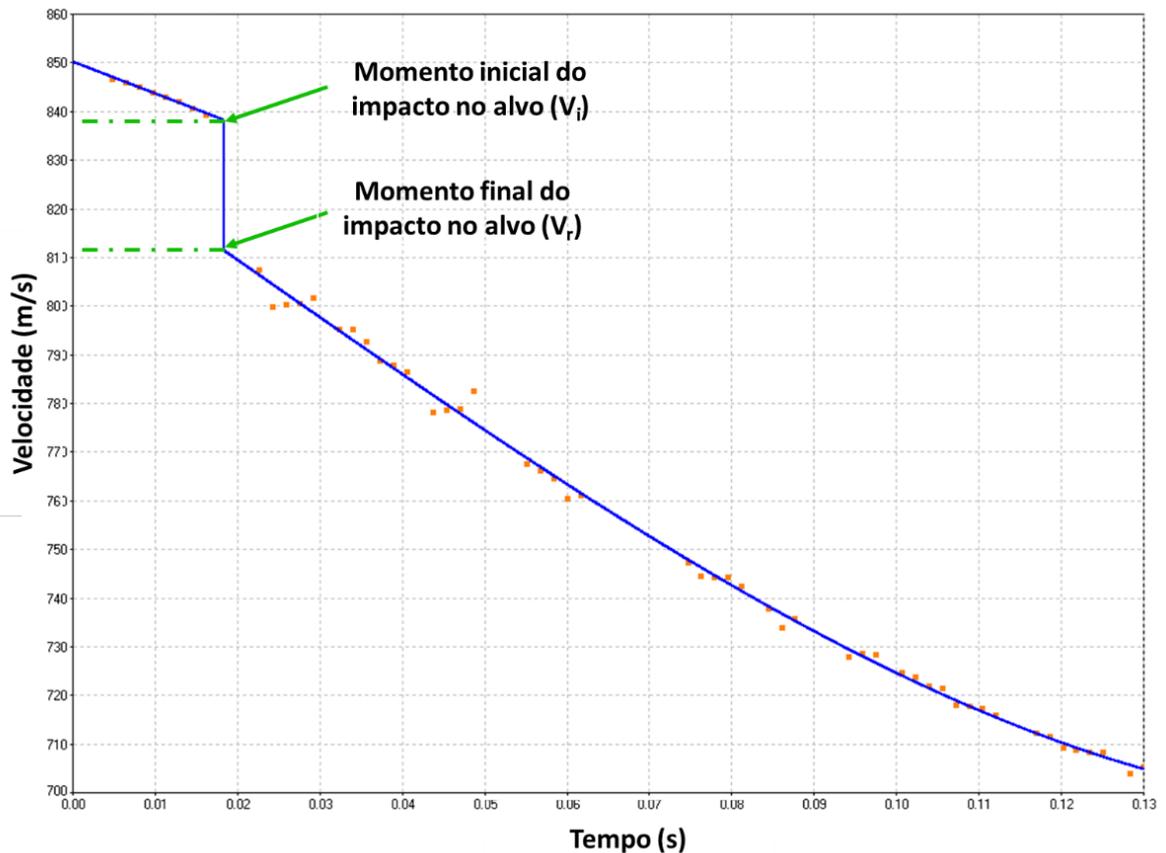


Figura 4.32 Curva de pontos experimentais do compósito epóxi com 40% em volume de fibras de carnaúba.

É observada uma queda repentina da velocidade do projétil em torno de 839 m/s, tal redução caracteriza o momento do impacto no alvo. Essa velocidade é definida como velocidade de impacto (V_i) e a velocidade mínima atingida após o impacto é a velocidade residual (V_r).

Foram obtidos gráficos semelhantes para as demais condições estudadas, com base nos dados fornecidos por essas curvas determinou-se a velocidade limite (V_L) e a energia absorvida (E_{abs}). Na Tabela 4.17 estão apresentados os resultados de velocidade média de impacto do projétil (V_i), velocidade residual média (V_r), energia absorvida (E_{abs}) e sua porcentagem em relação à energia total ($\% E_{abs}$), como também a estimativa da velocidade limite (V_L).

Tabela 4.17 Parâmetros obtidos no ensaio de velocidade residual e velocidade limite.

Amostras	V_i (m/s)	V_r (m/s)	E_{abs} (J)	$\% E_{abs}$	V_L (m/s)
EC10	$818,2 \pm 7,6$	$784,1 \pm 6,1$	$265 \pm 23,7$	8,2	$234 \pm 10,5$
EC20	$813,6 \pm 14,0$	$783,6 \pm 14,5$	$233 \pm 23,7$	7,3	$229 \pm 11,6$
EC30	$823,7 \pm 10,7$	$794,7 \pm 9,8$	$228 \pm 45,2$	6,9	$216 \pm 20,8$
EC40	$835,5 \pm 3,4$	$800,2 \pm 7,6$	$279 \pm 84,7$	8,3	$238 \pm 33,7$

Uma melhor forma de se avaliar os valores de energia absorvida pelos compósitos apresentados na Tabela 4.17 é a representação gráfica dos dados obtidos no ensaio, conforme ilustra a Figura 4.33.

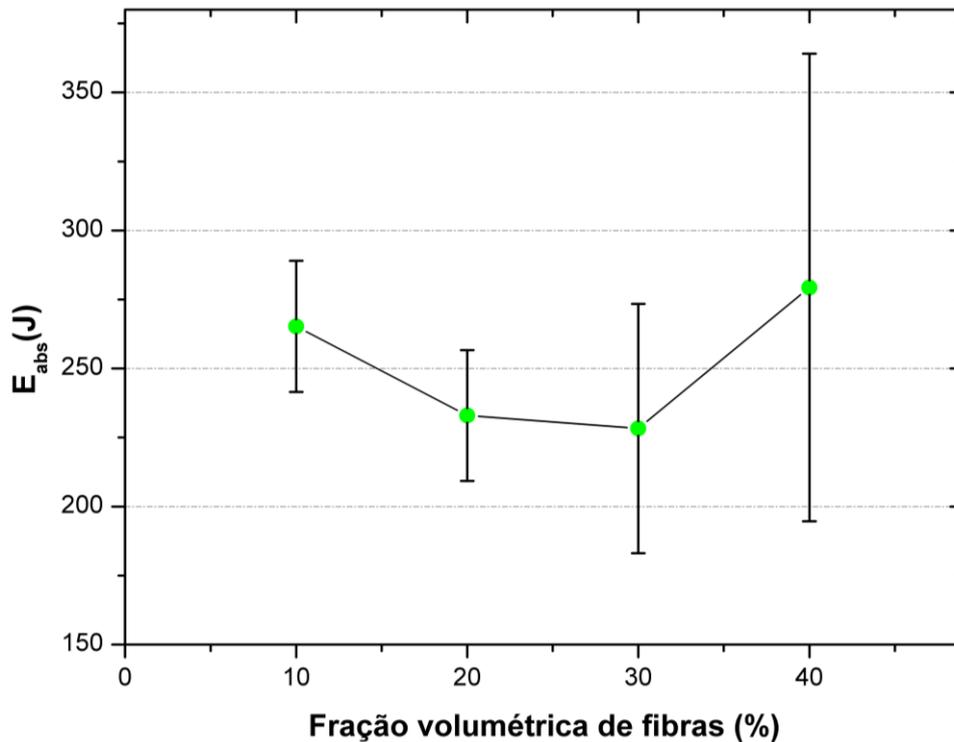


Figura 4.33 Energia de absorção média para os compósitos nas frações de 10, 20, 30 e 40% de volume de fibras de carnaúba.

Através da análise em conjunto dos dados fornecidos pela Tabela 4.17 e Figura 4.33 e levando em consideração os valores médios apresentados, se observa uma variação nos resultados de energia absorvida. Ocorre a redução nos valores médios de energia absorvida para os compósitos com 20 e 30% em volume de fibras, tal comportamento também é identificado em outros estudos (DE ASSIS *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2019). Para os compósitos com 40% de fibras, o valor médio de energia absorvida foi superior aos valores apresentados para os compósitos de 10, 20 e 30% em volume de fibras. O compósito com 10% de fibras apresentou maior média observada para a energia absorvida em relação aos compósitos com 20 e 30% em volume de fibras, tal comportamento pode estar relacionado ao comportamento frágil da matriz, através da geração de superfícies de fratura após impacto balístico (GARCIA FILHO *et al.*, 2020).

Para a identificação da influência do percentual de fibras presentes nos compósitos sobre a energia absorvida foi aplicada a análise de variância nos valores

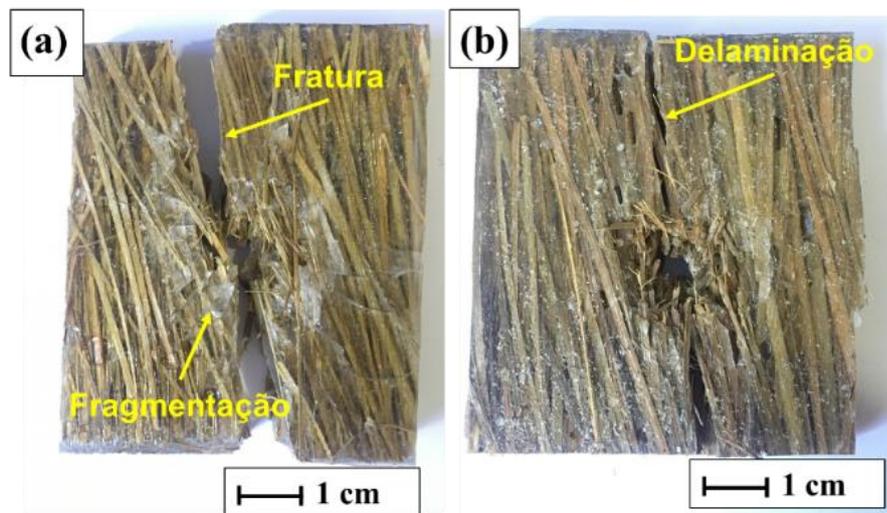
obtidos. A Tabela 4.18 apresenta a ANOVA dos dados de energia de absorção em função do percentual de fibras nos compósitos.

Tabela 4.18 ANOVA da energia de absorção para amostras com 10, 20, 30 e 40 % vol. de fibras de carnaúba.

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado médio	F _{Calc}	F _{Tab}
Tratamentos	3	12964,7	4321,6	<u>2,39</u>	<u>2,947</u>
Resíduo	28	50596,0	1807,0		
Total	31	63560,8			

Na Tabela 4.18 são apresentados os parâmetros estatísticos que influenciam a confiabilidade dos resultados. Ao se comparar o valor de F_{calc} (2,39) com F_{Tab} (2,947), observa-se que $F_{\text{calc}} < F_{\text{Tab}}$, dessa forma assume-se com 95% de confiança a hipótese de equidade entre as médias dos tratamentos. Portanto, a fração volumétrica de fibras no compósito não apresenta influência direta sobre a absorção de energia cinética proveniente do projétil.

Outro fator importante a se avaliar em materiais destinados à blindagem balística é a integridade dimensional. Portanto, no ensaio todas as amostras foram perfuradas e atravessadas pelo projétil, tal fato possibilitou a determinação dos parâmetros apresentados na Tabela 4.17. As amostras ensaiadas estão representadas pela Figura 4.34.



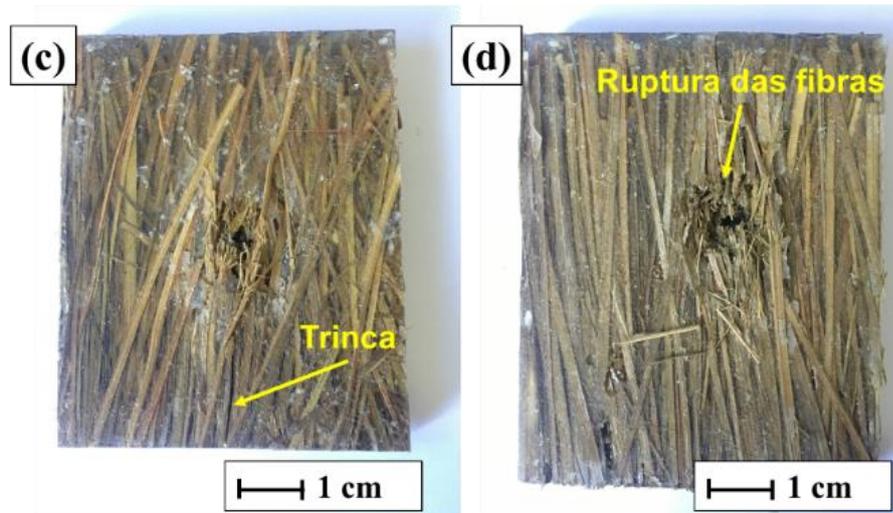


Figura 4.34 Amostras após ensaio balístico de velocidade residual. (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% e (d) 40%.

A placa com 10 % de reforço de fibra de carnaúba apresentou fratura após o impacto balístico e fragmentação da matriz epóxi (frágil), em destaque na Figura 4.34 (a). Dessa forma, quando se trabalha com impactos balísticos a fragmentação é um problema real e não desejável em materiais destinados a aplicações balísticas. A placa com 20% de volume de fibras também apresentou trinca por delaminação após o impacto balístico (Figura 4.34 (b)).

As amostras com 30% de fibras (Figura 4.34 (c)) apresentaram melhor estabilidade dimensional ao serem comparadas as amostras com 10 e 20% de fibras, contudo, apresentaram pequenas trincas ao longo do seu comprimento útil. As trincas evidenciadas nas amostras de 30%, são indícios de possíveis falhas por delaminação após a amostra ser submetida a múltiplos impactos balísticos (DA LUZ *et al.*, 2015).

As placas 40 % de reforço apresentaram melhor integridade estrutural após impacto balístico (Figura 4.34 (d)), onde não foi observado a ocorrência de trincas ou deformações visíveis a olho nu ao longo da superfície útil da placa. Tal comportamento é desejável para materiais destinados para fins balísticos conforme apresentam diversos estudos (MONTEIRO, *et al.*, 2014 (a); DA LUZ *et al.*, 2015; DE ASSIS *et al.*, 2018).

Para o melhor entendimento dos mecanismos de fratura atuantes durante o impacto balístico foi realizada micrografias de MEV das regiões impactadas pelo projétil, as imagens obtidas para as amostras de 10 e 40% em volume de fibras estão ilustradas na Figura 4.35.

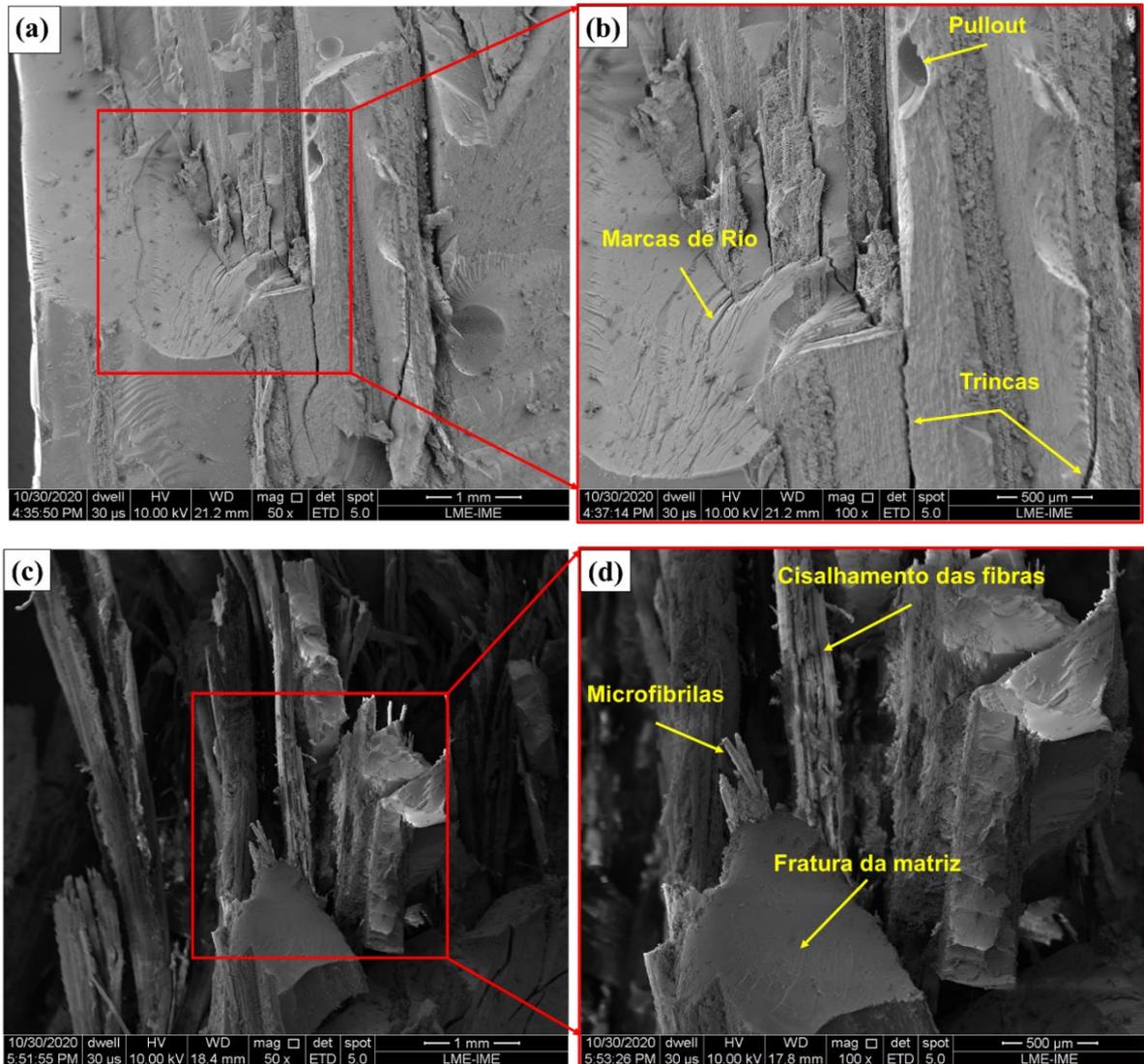


Figura 4.35 Micrografias MEV da região de impacto balístico. (a)10%-50X, (b)10%-100x, (c)40%-50x e (d) 40%-50x.

Ao se analisar o comportamento apresentado pelo compósito com 10% de fibras Figura 4.35 (a) e (b) é possível identificar diversos mecanismos de fratura atuantes. Apesar de não apresentarem diferença significativa entre os valores de energia cinética absorvida, os compósitos com 10% apresentaram valores relativamente superiores aos demais compósitos, tal característica por estar correlacionada a atuação dos mecanismos de fratura frágil da matriz em conjunto a absorção de energia cinética proveniente do projétil pela fase reforço conforme evidenciado na Figura 4.35 (b) (LUZ *et al.*, 2015; DE ASSIS *et al.*, 2018). Então, ao se considerar a aparência após impacto balístico, o comportamento apresentado para os compósitos com 10% de fibras, não é desejável, dessa forma apresentam indicativo de que o reforço da

fibra não foi eficaz nessa fração (NASCIMENTO *et al.*, 2017; GARCIA FILHO *et al.*, 2020).

Para os compósitos com 40% de fibras Figura 4.35 (c) e (d), a região de impacto balístico apresenta comportamento caótico, dessa forma, a maior concentração de fibras torna difícil a identificação dos mecanismos de fratura atuantes. À medida que a fração volumétrica de fibra presente no compósito aumenta, também se eleva a resistência ao impacto do material, dessa maneira mecanismos de fratura mais complexos passam a atuar (GARCIA FILHO *et al.*, 2020). Apesar de apresentarem valor médio de energia cinética absorvida estatisticamente igual aos outros compósitos, as amostras com 40% em volume de fibras apresentam estabilidade dimensional após impacto balístico superior aos outros materiais ensaiados, característica desejável para materiais empregados em blindagem balística.

Com o intuito de comparação entre os valores de E_{abs} obtidos no presente estudo à dados estabelecidos na literatura, foi elaborada a Tabela 4.19 que apresenta parâmetros de ensaio obtidos para compósitos reforçados com diferentes FNLs.

Tabela 4.19 Comparação entre os valores de energia de absorção para os compósitos reforçados com 40% de fibras de carnaúba, compósitos reforçados com diferentes FNLs e Kevlar®.

FNLs	% Reforço	E_{abs} (J)	V_L (m/s)	Referências
Kevlar®	-	$220 \pm 17,0$	$212 \pm 23,0$	(BRAGA <i>et al.</i> , 2017)
Fique/poliéster	30%	$155 \pm 7,0$	-	(PEREIRA <i>et al.</i> , 2019)
Juta/poliéster	30%	$250 \pm 8,0$	200	(DE ASSIS <i>et al.</i> , 2018)
Juta/epóxi	30%	160	176	(DA LUZ <i>et al.</i> , 2015)
Juta/poliéster	30%	$200 \pm 8,0$	-	(MONTEIRO <i>et al.</i> , 2018)
Piassava/epóxi	40%	$200 \pm 15,0$	$198 \pm 6,0$	(GARCIA FILHO <i>et al.</i> , 2020)
Carnaúba	40%	$279 \pm 84,7$	$238 \pm 33,7$	PT*

*PT - Presente trabalho.

Os valores da velocidade limite (V_L) e energia absorvida (E_{abs}), para os compósitos de matriz epóxi reforçados com 40% em volume de fibras de carnaúba apresentaram valores estatisticamente iguais aos encontrados por outros autores conforme apresentado na Tabela 4.19, onde os respectivos parâmetros estão em torno de 238 m/s e 279 J.

Para todas as frações analisadas no presente trabalho, os parâmetros obtidos para o ensaio de velocidade residual, foram superiores aqueles apresentados para o tecido de aramida (212 m/s e 221 J) (BRAGA *et al.*, 2017). Tal fato agregado a

estabilidade dimensional observada para o compósito de 40% de fibras, destaca o bom indicativo da qualidade apresentada pelos compósitos estudados.

Diante do exposto, pode-se afirmar que ao serem aplicados de forma individual nas dimensões estudadas no presente ensaio, as placas compósitas reforçadas com fibras de carnaúba não suportam as energias geradas no evento balístico em questão. Dessa forma, os presentes compósitos se empregados de forma individual não suportam as tensões envolvidas em um evento balístico do nível III, assim, não sendo capazes de promover proteção efetiva contra projéteis 7,62 mm. Nesse tipo de munição a velocidade de projétil é superior a 800 m/s conforme apresentado na Tabela 4.17, enquanto que os materiais estudados suportariam velocidades de projétil entre 216 a 238 m/s. Contudo, se faz necessário a investigação do comportamento balístico apresentado pelos compósitos reforçados com fibras de carnaúba ao serem empregados como camada intermediária em SBMs.

5 CONCLUSÕES

1. Através da análise diametral das fibras percebeu-se a predominância da geometria elíptica para seção transversal, apresentando diâmetro médio de 0,769 mm e comprimento médio de 30,1 cm. A densidade média encontrada para as fibras foi de 1,13 g/cm³ com desvio padrão de 0,21 g/cm³, a densidade das fibras de carnaúba é comparável a outras FNLs já estudadas. Foi observado o comportamento inverso da densidade com o aumento do diâmetro médio da fibra, assim fibras de menor diâmetro apresentam maiores densidades;
2. As fibras de carnaúba apresentam um teor de umidade de 7,2%, valor abaixo dos valores apresentados por outras FNLs. As fibras estudadas apresentam 4,8% de ceras, 36,9% de lignina, 40,9% de hemicelulose e 20,2% de celulose. Dentre as demais FNLs comparadas, as fibras de carnaúba apresentam menor percentual de celulose em sua constituição.
3. A análise por FTIR da fibra de carnaúba apresentou resultados esperados, com bandas referentes a vibrações moleculares de grupos funcionais pertencente aos constituintes básicos das FNLs, como celulose, hemicelulose e lignina;
4. Os dados referentes aos ensaios de TG retornaram dois patamares referente a perda de massa significativa para as fibras de carnaúba, onde o primeiro localiza-se em 64,4 °C referente à perda de umidade, o segundo ocorrendo em 207°C a 414°C, relacionado a degradação dos constituintes lignocelulósicos presentes na estrutura da fibra. Pela análise de DSC foi observado um pico endotérmico localizado em 208°C e dois picos exotérmicos localizados em 287°C e 359°C, os eventos térmicos observados ocorrem em temperaturas equivalente às perdas de massa apresentadas nas curvas de TG, fortalecendo os valores obtidos pelas duas técnicas;
5. Através dos difratogramas gerados pela análise de DRX das fibras de carnaúba, foi possível calcular o índice de cristalinidade das fibras apresentando o valor de 86,9% e ângulo microfibrilar com o valor de 7,48°;

6. Através das imagens geradas por MEV pode-se identificar defeitos superficiais presentes nas superfícies longitudinais das fibras. São identificados defeitos como rachaduras, rugosidade e porosidade superficial. Confirmou-se a predominância da geometria elíptica da seção transversal das fibras, onde foi possível a identificação do lúmen e microfibrilas presentes na região de análise;
7. Os ensaios de tração retornaram valores das propriedades mecânicas das fibras de carnaúba, com resistência à tração média de 69,8 MPa, módulo de elasticidade igual a 1,54 GPa e alongamento percentual de 5,5%. Foi confirmada a variação da resistência média a tração com o aumento do diâmetro das fibras, com os melhores valores de resistência apresentados para as fibras pertencentes ao intervalo de menor diâmetro (0,31 – 0,46 mm);
8. O ensaio de Pullout retornou um comprimento crítico de embutimento de 6,79 mm com valor de tensão de cisalhamento interfacial de 3,95 MPa;
9. Foi confirmada a viabilidade de produção de compósitos nas frações volumétricas de 10, 20, 30 e 40% em reforço de fibra de carnaúba, com o objetivo de serem submetidos a diversos ensaios de caracterização balística, térmica e mecânica;
10. Os ensaios de FTIR dos compósitos apresentaram uma redução na transmitância da banda 1737 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C=O de grupos funcionais possivelmente pertencentes aos constituintes lignocelulósicos das fibras. O aumento da absorção da banda 1737 cm^{-1} foi proporcional ao aumento da fração volumétrica de fibras presentes no compósito;
11. Os ensaios TG dos compósitos retornaram comportamento intermediário por parte do compósito, ao se relacionar o comportamento térmico da resina epóxi e a fibra de carnaúba isolada. Os compósitos em média apresentaram perda de massa significativa por volta de 300°C, o aumento da fração de fibras de carnaúba no compósito acarreta na redução das temperaturas de início de degradação (326,4 a 305,3 °C) e de máxima taxa de degradação (368,5°C a 350,7°C). As curvas DSC retornaram uma variação na temperatura do pico

endotérmico observado na resina epóxi pura (63°C) com o aumento da fração volumétrica de fibras no compósito. O comportamento do pico endotérmico dos compósitos tende ao comportamento apresentado pelas fibras de carnaúba isoladas (107 °C), dessa forma, passam a ocorrer em temperaturas superiores a temperatura apresentada para resina epóxi pura;

12. Através das curvas DMA foi possível calcular as temperaturas de transição vítrea (T_g) para os compósitos com 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras de carnaúba, foram encontrados valores entre 82 a 86°C. Ocorreu a variação dos módulos de armazenamento e perda com o aumento da fração volumétrica de fibras no compósito. O módulo de armazenamento variou (2674 ~3044 MPa) na temperatura de 35°C e o módulo de perda variou no seu ponto máximo entre 260 a 319 MPa. Houve a variação do pico de relaxação (α), onde o mesmo se localizou entre 73 a 79°C, ocorrendo em valores superiores aos reportados pela literatura para a resina epóxi pura, indicando assim uma melhor estabilidade térmica dos compósitos estudados em temperatura mais elevadas;
13. O ensaio de impacto Izod revelou aumento na energia de impacto com a implementação de fibras de carnaúba na resina. O valor máximo obtido para energia de impacto Izod ocorreu no percentual de 40% de fibras (201,9 J/m). A ANOVA confirmou os melhores resultados de energia de impacto Izod obtidos para os compósitos com 40% de volume de fibras. As imagens de MEV da superfície de fratura revelaram uma evolução nos mecanismos de falha presentes, através do aumento da fração volumétrica de fibras no compósito, passando de totalmente frágil (0%) para dúctil-frágil (40%), também podendo ser possível a identificação de diversos mecanismos atuantes;
14. Através do ensaio de tração foi possível a determinação das propriedades mecânicas apresentadas pelas amostras nas frações de 0, 10, 20, 30 e 40% em volume de fibras. Os valores de resistência à tração dos compósitos (38,3 ~ 40,4 MPa) não apresentam diferença significativa entre as demais frações de reforço, contudo, apresentaram valores superiores ao valor apresentado pela resina epóxi pura (26,4 MPa). Os compósitos apresentaram crescimento

no módulo de elasticidade com o aumento da fração de fibras (2,3 ~ 2,8 GPa), e apresentaram maior deformação percentual (1,4 ~ 1,5 %) em relação a resina epóxi pura (1,1%). Com as micrografias de MEV das superfícies de fratura dos compósitos foi possível identificar os mecanismos de fratura atuantes. Foi perceptível a fratura frágil para a resina epóxi pura, no compósito com 10% de fibras ainda foi observado a presença de fratura frágil. Nos compósitos com 20 e 30% de volume de fibras foi identificado uma maior atuação do reforço das fibras, através da interrupção da propagação de “marcas de rio”. Para os compósitos com 40% de volume de fibras houve uma participação das fibras como reforço, sendo possível identificar o descolamento da interface fibra/matriz e ruptura das fibras, acarretando no aumento da resistência mecânica do compósito;

15. Os valores de velocidade limite (V_L) e energia absorvida, para os compósitos com 40% em volume de fibras de carnaúba apresentaram valores estatisticamente idênticos aos encontrados por outros autores, os respectivos parâmetros obtidos estão em torno de 238 m/s e 279 J. Para as frações analisadas no presente trabalho, os parâmetros obtidos V_L (216 ~238 m/s) e E_{abs} (228 ~279 J) foram superiores aos valores estabelecidos na literatura para o tecido de aramida (212 m/s e 221 J). Tal fato mostra viabilidade da utilização dos compósitos epóxi-fibras de carnaúba em aplicações balísticas. Os compósitos com 40% de volume de fibras apresentaram melhor estabilidade dimensional após impacto balístico, característica desejável à materiais empregados em aplicações balísticas. Diante dos resultados de energia de absorção obtidos, conclui-se que de forma unitária e nas dimensões estudadas no presente trabalho, as placas compósitas não apresentam viabilidade para o emprego em blindagem balística do tipo III. Entretanto, necessita de uma melhor investigação para se determinar o comportamento apresentado pelos compósitos epóxi-fibras de carnaúba como parte integrante de um SBMs;
16. De acordo com as propriedades mecânicas e térmicas obtidas no presente estudo, destaca-se a possibilidade de aplicação das fibras de carnaúba como reforço em matriz epóxi na produção de compósitos, destinados a aplicações de engenharia.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento balístico de uma blindagem multicamada, tendo como camada intermediária o compósito de matriz epóxi com fibras de carnaúba com diferentes frações volumétricas;
- Investigar a possibilidade de produção de compósitos com fração volumétrica superior a 40 % em reforço de fibras de carnaúba, avaliar sua influência sobre as propriedades mecânicas, térmicas e balísticas apresentadas pelos compósitos;
- Avaliar o comportamento mecânico de compósitos de outra matriz polimérica reforçado com fibras de carnaúba;
- Avaliar o comportamento mecânico, térmico e balístico de um compósito híbrido utilizando outra fibra natural em associação às fibras de carnaúba;
- Estudar o efeito da funcionalização com óxido de grafeno no conjunto matriz/fibras de carnaúba sobre as propriedades apresentadas pelo material.
- Desenvolver um sistema de moldagem a vácuo para a produção dos compósitos, buscando uma possível produção de placas de maiores dimensões (30x30 cm), de possível aplicação como “recheio” para coletes.
- Traçar um comparativo das propriedades dos compósitos produzidos à vácuo e por compressão.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 15000. **Blindagens para impactos balísticos - classificação e critérios de avaliação**. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 2005.

ABRABLIN. **Blindagem Balística**, 2020. Disponível em: <www.abrablin.com.br>. Acesso em: 17 Março 2020.

ABRAHAM, E.; DEEPA B.; POTHAN, L. A.; THOMAS, S. JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R.; CVELBAR, U. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 86, 2011. 1468– 1475.

ALMOND, E. A.; EMBURY, J. D.; WRIGHT, E. S. Fracture in laminated materials. Interfaces in composites. **American Society For Testing And Materials (ASTM)**, STP 452, 1969. p.107-129.

ANDERSON, T. L. **Fracture mechanics – Fundamentals and Applications**. 2ª. ed. New York: CRC Press, 1995.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. CENGAGE. Learnig. 2008.

ASTM C1557-14. **Standard test method for tensile strength and young's modulus of fibers**. American Society for Testing Materials: ASTM International. West Conshohoken, PA, USA. 2014.

ASTM D 4065. **Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures**. American Society for Testing Materials: ASTM International. West Conshohoken, PA, USA. 2012.

ASTM D256-10. **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**. American Society for Testing of Mateials: ASTM International. West Conshohocken. 2018.

ASTM D30. **Standards and Literature References for Composite Materials**. American Society for Testing of Mateials: ASTM International. West Conshohocken. 1990.

ASTM D3039/D3039M-17. **Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials**. American Society for Testing of Materials: ASTM International. West Conshohocken, PA, USA. 2017.

ASTM D3800-99. **Standard Test Method for Density of High-Modulus Fibers**. American Society for Testing of Mateials: ASTM International. West Conshohocken. 2010.

ASTM E1131. **Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry**. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, USA. 2003.

ASTM E1640. **Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis**. American Society for Testin Materials: ASTM International. West Conshohoken, PA, USA. 2013.

ASTM-1106. **Standard test method for acid-insoluble lignin in wood**. **American Society for Testin Materials**: American Society for Testin Materials: ASTM International. West Conshohoken, PA, USA. 2007.

BASTOS, C. A. **Dicionário histórico e geográfico do estado do Piauí**. Fundação Cultural Monsenhor Chaves-PMT. Teresina-PI, p. 111. 1994.

BELOUADAH, Z.; ATI, A.; ROKBI, M. Characterization of new natural cellulosic fiber from *Lygeumspartum* L. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 134, 2015. 429–437.

BEZERRA, W. B. A.; OLIVEIRA, M. S.; GARCIA FILHO, F. C.; DEMOSTHENES, L. C. C.; SILVA, L. C.; MONTEIRO, S. N. Characterization of Arapaima Fish Scales and Related Reinforced Epoxy Matrix Composites by XRD, EDS, and SEM. **Green Materials Engineering, The Minerals, Metals & Materials Series**, 2019. p. 117-124.

BHATNAGAR, A. Lightweight ballistic composites: military and law-enforcement applications. **Woodhead Publishing**, 2016.

BLASS, A. **Processamento de polímeros**. Florianópolis : Ed. da UFSC, 1988.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres. **Progress in Polymer Science**, Vol. 4, 1999. p. 221-274.

BLEDZKI, A. K.; REIHMANE, M. P.; GASSAN, J. Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites. **J. Appl. Polym. Sci**, 59, 1996. 1329.

BORVIK, T.; LANGSETH, M.; HOPPERSTAD, O.S.; MALO, K. A. Ballistic penetration of steel plates. **International Journal of Impact Engineering**, Vol. 22, 1999. p. 885 - 886.

BOURMAUD, A.; BEAUGRAND, J.; SHAH, D. U.; PLACET, V.; BALEY, C. Towrds the design of high-performace plant fibre composites. **Prog Mater Sci**, 2018. 97: 347- 408.

BRAGA, F. O.; MILANEZI, T. L.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V.; LIMA, É. P. Ballistic comparison between epoxy-ramie and epoxy-aramid composites in Multilayered Armor Systems. **J. Mater. Res Technol**, Vol. 7, 2018. p. 541-549.

BRAGA, F. O.; BOLZAN, L. T.; LUZ, F. S.; LOPES, P. H. L. M.; LIMA, E. P.; MONTEIRO, S. N. High energy ballistic and fracture comparison between

multilayered armor systems using non-woven curaua fabric composites and aramid laminates. **J. Mater. Res Technol**, Vol. 6, 2017. p. 417-422.

BRASIL. **Decreto-lei N° 10.030 da Presidência da República, de 30 de Setembro de 2019**. Aprova o Regulamento de Produtos Controlados., 2019. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/CCIVil_03/_Ato2019-2022/2019/Decreto/D10030.htm#art6>. Acesso em: 19 mar. 2020.

BÜRGER, D.; FARIA, A. R.; ALMEIRA S. F. M.; MELO, F. C. L.; DONADON, V. Ballistic impact simulation of an armour-piercing projectile on hybrid ceramic/fiber reinforced composite armours. **International Journal of Impact Engineering**, 2012. p. 63-77.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais – uma introdução**. 9ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CAMARA SETORIAL DA CARNAÚBA. A carnaúba: preservação e sustentabilidade. **Adece**, 2009. Disponível em: <<http://www.adece.ce.gov.br/camaras/>>. Acesso em: 28 fev. 2020.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª. ed. São Paulo: Artliber, 2002.

CARVALHO, B. D. M. **Ensaio sobre a carnaúba, 2014**. Disponível em: <http://colecaomossoroense.org.br/acervo/ensaio_sobre_a_carnaubeira.pdf>. Acesso em: 26 mar. 2020.

CASCUDO, L. C. A Carnaúba. **Revista Brasileira de Geografia – Número de Abril-Junho**, 1964. Disponível em: <<http://biblioteca.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 26 mar. 2020.

CATÁLOGO SKAY. **Produtos - Prensa SKAY 30 T**, 2020. Disponível em: <<https://skay.com.br/produtos/prensas/prensa-hidraulica-de-30t-skay>>. Acesso em: 8 abr. 2020.

CAVE, I. X-ray measurement of microfibril angle. **Forest Prod J**, Vol. 16, 1966. p. 37–42.

CGEE. **Materiais Avançados 2010-2022**. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília-DF, p. 360. 2010.

CHAN, W. H. J. Chem. **Educ**, Vol. 64, 1987. p. 897.

CHAND, N.; HASHMI, S. A. R. Mechanical properties of sisal fiber at elevated temperatures. **J. Mat. Sci**, Vol. 28, 1993. p. 6724-6728.

CHAWLA, K. K. **Composite Materials. Science and Engineering**. New York: Springer-Verlag, 1993.

CONAB. **CONJUNTURA MENSAL - CARNAÚBA**. Conab - Companhia Nacional de Abastecimento, por: Enio Calos Moura de Souza. Brasília, p. p. 5. 2017.

COSTA, U. O.; NASCIMENTO, L. F. C.; GARCIA, J. M.; MONTEIRO, S. N.; LUZ, F. S.; PINHEIRO, W. A.; GARCIA FILHO, F. C. Effect of graphene oxide coating on natural fiber composite for multilayered ballistic armor. **Polymers**, Vol. 11, 2019 (a).

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**, 2019 (b). p. 10.

DA LUZ, F. S.; LIMA, É. P.; LOURO, L. H. L.; MONTEIRO, S. N. Ballistic Test of Multilayered Armor with Intermediate Epoxy Composite Reinforced with Jute Fabric. **Materials Research-Ibero-american Journal of Materials**, Vol. 18, 2015. p. 170-177.

DA LUZ, F. S.; TOMMASINI, F. J. H. V.; NASCIMENTO, L. F. C.; FIGUEIREDO, A. B. 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**, Vol. 7, 2018 (a). p. 528-534.

DA LUZ, F. S.; MONTEIRO, S. N.; TOMMASINI, F. J. H. V. Evaluation of Dynamic Mechanical Properties of PALF and Coir Fiber Reinforcing Epoxy Composites. **Material Research-Ibero-american Journal of Materials**, 2018 (b).

DA SILVA, A. O.; MONSORES, K. G. C.; OLIVEIRA, S. S.; WEBER, R. P.; MONTEIRO, S. N. Ballistic behavior of a hybrid composite reinforced with curaua and aramid fabric subjected to ultraviolet radiation. **Journal of Materials Research and Technology**, Vol. 7, 2018. p. 584-591.

DA SILVA, P. F. Blog do Exército Brasileiro. São Paulo: Dr. Peterson Ferreira da Silva, 2019. Disponível em: <<http://eblog.eb.mil.br>>. Acesso em: 17 mar. 2020.

D'ALMEIDA, J. R.; QUINAYÁ, D. C. **Tópicos Especiais De Ciências E Engenharia De Materiais**. Rio de Janeiro: PUC-RJ, 2013.

DE ASSIS, F. S.; PEREIRA, A. C.; GARCIA FILHO, F. C.; LIMA, É. P.; MONTEIRO, S. N.; WEBER, R. P. Performance of jute non-woven mat reinforced polyester matrix composite in multilayered armor. **Journal of Materials Research and Technology**, Vol. 7, 2018. p. 535-540.

DEMÓSTHENES, L. C. C.; NASCIMENTO, L. F. C.; MONTEIRO, S. N.; COSTA, U. O.; GARCIA FILHO, F. C.; LUZ, F. S.; 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**, 2019. p. 1-9.

DONALDSON, L. Microfibril angle: measurement, variation and relationships—a review. **Iawa Journal, Brill**, Vol. 29, 2008. p. 345–386.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H. P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Prog Polym Sci**, 2012. 37:1552-96.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Valter de Gruyter. [S.l.]. 1989.

FILHO, E. G. O. **Avaliação do comportamento mecânico de compósitos poliméricos reforçados com fibras de carnaúba**. In: 74° Congresso Anual da ABM - ABM Week. São Paulo, p. p.14. 2019.

GARCIA FILHO, F. 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. **J. Mater. Res. Technol.**, 2020. 9 (2): 1734-1741.

GBIF. Pesquisas de ocorrência. **Gbif**, 2020. Disponível em: <https://www.gbif.org/pt/occurrence/map?taxon_key=2738262>. Acesso em: 27 mar. 2020.

GLASSMAN, S. F. **A Revision of B E Dahlgren's Index of American Palms**. CHICAGO: Cramer, v. 4, 1972. 294 p.

GOMES, J. A. F. Resíduo agroindustrial da carnaúba como fonte de volumoso para a terminação de ovinos. **Pesquisa agropecuária brasileira**. Brasília, v. 44, n.1, p. 58-67. 2009.

GREENBERG, A. R.; MEHLING, A.; LEE, M.; BOCK, J. H. Tensile behavior of grass. **J. Mater. Sci**, Vol 24 (7), 1989. p. 2549-2554.

HON, D. N. S. Chemical modification of lignocellulosic materials: old chemistry. **Polymer News**, Vol. 17(4), 1992. p. 102-107.

INDRAN, S.; RAJ, R. E.; SREENIVASAN, V. Characterization of new naturalcellulosic fiber from *Cissus quadrangularis* root. **Carbohydrate Polymers**, 110, 2014. 423-429.

IQBAL, A.; SAEED, A.; KAUSAR, A.; ARSHAD, M. G.; MAHAR, J. Synthesis and characterization of DGEBA composites reinforced with Cu/Agmodified carbon nanotubes. **Heliyon** 5, 2019.

JOHN, L. Palmas para a carnaúba. **Planeta Sustentável, Blog Bio diversa**, 2013. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/>>. Acesso em: 27 mar. 2020.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibers and Biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 71, 2008. p. 343-364.

JOSEPH, K.; CARVALHO, L. H. **Propriedades de compósitos híbridos de poliéster insaturado/tecidos híbridos de juta e algodão**. Congresso Brasileiro de Polímeros, 5. Anais. Águas de Lindóia, p. p. 834 - 839. 1999.

JUNIO, R. F. P.; NASCIMENTO, L. F. C.; NEUBA, L. M.; SOUZA, A. T.; MOURA, J. V. B.; GARCIA FILHO, F. C.; MONTEIRO, S. N. Copernicia Prunifera Leaf Fiber: A Promising New Reinforcement for Epoxy Composites. **Polymers**, 2090, n. 12, 2020. 1-20.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAURS, I. **Cellulose Fibers: Bio and Nano-Polymer Composites**. 1^a. ed. New York: Springer, 2011.

KELLY, A.; TYSSON, W. Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum. **J MechPhys Solids**, Vol 13 (6), 1965. 329–38.

KRETSCHMANN, D. E.; ALDEN, H. A.; VERRILL, S. **Variations of microfibril angle in loblolly pine: Comparison of iodine crystallization and X-ray diffraction techniques. Microfibril angle in wood**. University of Canterbury. New Zealand, p. 157-176. 1998.

KUMAR, S.; SAMAL, S. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Study of curing kinetics of anhydride cured petroleum-based (DGEBA) epoxy resin and renewable resource based epoxidized soybean oil (ESO) systems catalyzed by 2-methylimidazole. **Thermochimica Acta**, 2017. p. 112-120.

LAVOR, C. T. B. Efeito de materiais isolantes térmicos em aviários no desempenho de frango de corte. **Revista Ciências Agrônômas**, Fortaleza, Vol. 39, 2008. p. 309-316.

LIMA, G. A. S. **Cenário sobre o pó e a cera de carnaúba – período: novembro/2011**. Conjuntura mensal (CONAB). Fortaleza. 2011.

LIMA, R. N.; PAIXÃO, R. L.; MARQUES, R. B.; MALVEIRA, J. Q.; FURTINI, J. A. O.; RIOS, M. A. S. Investigação do potencial do talo e da palha da carnaúba para utilização como biocombustível. **Matéria (Rio J.)**, Rio de Janeiro, Vol. 24, 2019.

LORENZINE, H. **Palmeiras no Brasil**. São Paulo, Plantarum. Nova Odessa, p. p. 70. 1996.

LOTFI, A.; LI, H.; DAO, D. V. Natural fiber–reinforced composites: A review on material, manufacturing, and machinability. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, 2019. 1-47.

MACIEL, N. O. R.; FERREIRA, J. B.; VIEIRA, J. S.; RIBEIRO, C. G. D.; LOPES, F. P. D.; MARGEM, F. M.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; SILVA, L. C. Comparative tensile strength analysis between epoxy composites reinforced with curaua fiber and glass fiber. **J. Mater. Res. Technol.**, 4, 2018. 561-565.

MATTOSO, L. H. C.; FRAGALLE, E. P. Uso de fibras vegetais na indústria automobilística: necessidade ecológica, oportunidade para o Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 4, 1996. p. 9-1.

MELO, J. D. D. A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers. **Composites: Part B**, Vol. 43, 2012. p. 2827-2835.

MEYERS, M. A. **Dynamic behavior of materials**. New York: John Wiley & Sons, 1994.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, Biodegradable Polymers and Bio-composites: An Overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, Vol 276/277, 2000. p. 1-24.

MOHANTY, S.; VERMA, S. K.; NAYAK, S. K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. **Compos. Sci. Technol.**, V. 66, 2006. 538-547.

MONTEIRO, S. N.; MARGEM, R. L.; LOIOLA, F. S.; ASSIS, F. S.; OLIVEIRA, M. C. **Characterization of banana fibers functional groups by infrared spectroscopy**. In: TRANS TECH PUBL. Materials Science Forum. [S.I.], p. 250–254. 2014 (b).

MONTEIRO, S. N.; LOPES, F. P. D.; FERREIRA, A. S.; NASCIMENTO, D. C. O. Natural-Fiber Polymer-Matrix Composites: Cheaper, Tougher, and Environmentally Friendly. **Jom**, Vol. 61 (1), 2009. p. 17-22.

MONTEIRO, S. N.; LOPES, F. P. D.; BARBOSA, A. P.; BEVITORI, A. B.; DA SILVA, I. L. A.; DA COSTA, L. L. Natural Lignocellulosic Fibers as Engineering Materials - An Overview. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A**, Vol. 42 A, 2011. p. 2963-2974.

MONTEIRO, S. N.; CALADO, V.; RODRIGUEZ, R.; MARGEM, F. M. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites - An overview. **Materials Science & Engineering A**, Vol. 557, 2012. p. 17-28.

MONTEIRO, S. N.; MARGEM, F. M.; BRAGA, F. O.; LUZ, F. S.; SIMONASSI, N. T. *Weibull* analysis of the tensile strength dependence with fiber diameter of giant bamboo. **Journal of Materials Research and Technology**, Vol. 6, 2017. p. 317-322.

MONTEIRO, S. N.; PEREIRA, A. C.; FERREIRA, C. L.; LIMA JR, É. P. WEBER, R. P.; ASSIS, F. S. Performance of plain woven jute fabric-reinforced polyester matrix composite in multilayered ballistic system. **Polymers**, Vol. 10, 2018. p. 1-10.

MONTEIRO, S. N.; D'ALMEIDA, J. R. M. *Pullout* testing in lignocellulosic fibers – an analysis of methodology. **Rev Mater**, 11 (3), 2006. 189-96.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. **EMBRAPA - Documento 236**. Campina Grande, p. 54. 2010.

MOROZOV, E.; VAZILIEV, V. **Mechanics and Analysis of Composite Materials**. 1ª. ed. [S.I.]: Elsevier Science, 1989.

MORYE, S. S.; HINE, P.J.; DUCKETT, R.A.; CARR, D.J.; WARD, I.M. Modelling of the energy absorption by polymer composites upon ballistic impact. **Composites Science and Technology Sci Technol**, Vol. 60, 2000. p. 2631-42.

MOTTA, R. Carnaúba, a Árvore da Vida. **Paisagismo digital**, 2012. Disponível em: <<http://www.paisagismodigital.com/noticias/default.aspx?CodNot=268>>. Acesso em: 26 mar. 2020.

N.I.J. STANDARD 0101.06. **Ballistic Resistance of Personal Body Armor**. U.S. Department of Justice/Office of Justice Programs - National Institute of Justice. Washington, DC, p. 75. 2008.

NASCIMENTO, L. F. C.; LUZ, F. S.; COSTA, U. O.; BRAGA, F. O.; LIMA JR, É. P.; MONTEIRO, S. N. Curing kinetic parameters of epoxy composite reinforced with mallow fibers. **Materials**, Vol. 12, 2019. p. 1-9.

NASCIMENTO, L. F. C.; LOURO, L. H. L.; MONTEIRO, S. N.; LIMA JR, É. P.; LUZ, F. S. Mallow fiber-reinforced epoxy composites in multilayered armor for personal ballistic protection. **JOM**, 2017. 69: 2052-6.

NASCIMENTO, L. F. C.; JUNIO, R. F. P.; MONTEIRO, S. N. **Propriedades Mecânicas de Compósitos Epoxídicos Reforçados com Fibras de Malva**. ABM Week - 74° Congresso Anual da ABM, Internacional. São Paulo, p. 12. 2019.

NETO, F. L.; PARDANI, L. C. **Compositos Estruturais: Ciencia e Tecnologia**. Sao Paulo: Edgar Blucher, 2006.

NETO, J. M. M. **Crônicas Acadêmicas**. Teresina: [s.n.], 2009. p. 192 p.

OLIVEIRA, M. S.; PEREIRA, A. C.; MONTEIRO, S. N.; GARCIA FILHO, F. C.; DEMOSTHENES, L. C. C. Thermal Behavior of Epoxy Composites Reinforced with Figue Fabric by DSC. In **Green Materials Engineering**; Ikhmayies, S., Li, J., Vieira, C., Margem, J., Eds. Springer: Cham, Switzerland, p. 101-106. 2019.

ÖZPARPUCU, M.; GIERLINGER, N.; CESARINO, I.; BURGERT, I.; BOERJAN, W.; RÜGGERBERG, M. Significant influence of lignin on axial stiffness of poplar wood at low microfibril angle under wet conditions. **Journal of experimental botany**, 2019.

PEREIRA, A. C.; ASSIS, F. S.; GARCIA FILHO, F. C.; OLIVEIRA, M. S.; LIMA, E. S.; LOPERA, H. A. C.; MONTEIRO, S. N. Evaluation of the projectile's loss of energy in polyester composite reinforced with figue fiber and fabric. **Materials Research**, Vol. 22, 2019. p. 1-7.

PEREIRA, A. C.; MONTEIRO, S. N.; ASSIS, F. S.; MARGEM, F. M.; LUZ, F. S.; BRAGA, F. O. Charpy impact tenacity of epoxy matrix composites reinforced with aligned jute fibers. **Journal of Materials Research and Technology**, Vol. 6, 2017. p. 312-316.

PETROBRÁS. Pequenas e grandes soluções. **Revista Petrobrás**, v. 179, 2014.

REIS, R. H. M.; CÂNDIDO, V. S.; NUNES, L. F.; MONTEIRO, S. N. Chemical and morphological characterization of guaruman fiber. In: **Green Materials Engineering**. Springer, p. p. 107–113, 2019.

ROSENBAUM, M. A gente Transforma Várzea Queimada. **Rosenbaum**, 2012. Disponível em: <<http://www.rosenbaum.com.br/agentetransforma/>>. Acesso em: 27 mar. 2020.

RUSHING, R. A.; THOMPSON, C.; CASSIDY, P. E. J. Applied Polymer. **Science**, Vol. 53, 1994. p. 1211-1219.

SAHED, D.; JOG, J. P. Natural Fiber Polymer composites a review. **Advances in Polymer Technology**, Vol. 18 (4), 1999. p. 351-363.

SARAVANAKUMAR, S.; KUMARAVEL, A.; NAGARAJAN, T.; SUDHAKAR, P.; BASKARAN, R. Characterization of a novel natural cellulosic fiber from *Prosopis juliflora* bark. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 92 (2), 2013. 1928-1933.

SATYANARAYANA, K. G.; MONTEIRO, S. N.; LOPES, F. P. D.; MARGEM, F. M.; SANTAFE JR, H. P. G.; COSTA, L. L. Dimensional analysis and surface morphology as selective criteria of lignocellulosic fibers as reinforcement in polymeric matrices. **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, Berlin, 2011.

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

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. **An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer**. Textile research journal Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, v. 29, n. 10, p. 786–794. 1959.

SEKY, Y.; SARIKANAT, M.; SEVER, K.; DURMUSKAHYA, C. Extraction and properties of *Ferula communis* (chakshir) fibers as novel reinforcement for composites materials. **Composites, B: Engineering**, Vol. 44 (1), 2013. 517-523.

SILVA, I. L. A.; BEVITARE, A. B.; OLIVEIRA, C. G.; MARGEM, F.M.; MONTEIRO, S. N. Dynamical-mechanical behavior of epoxy composites reinforced with jute fiber. In **Characterization of Minerals, Metals and Materials; The Minerals, Metals and Materials Society**. TMS-Wiley: Hoboken, NJ, USA, p. 483-490. 2014.

SOUZA, A. T.; JUNIO, R. F. P.; NEUBA, L. M.; CANDIDO, V. S.; SILVA, A. C. R.; AZEVEDO, A. R. G.; MONTEIRO, S. N.; NASCIMENTO, L. F. C. Caranan Fiber from *Mauritiella armata* palm tree as novel reinforcement for epoxy composites. **Polymers**, 12, 2020. 2037.

SOUZA, M. L.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. A.; TEMPERINI, J. A. Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. **Quim. Nova**, São Paulo, Vol. 32, 2009.

SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 77, 2009. 47–53.

TAJ, S.; MUNAWAR, M. A.; KHAN, S. Natural fiber-reinforced polymer composites. **Proc Pakistan Acad Sci**, 2007. 44: 129-44.

TAVARES, S. R. L.; SANTOS, T. Uso de diferentes fontes de biomassa vegetal para produção de bio combustíveis sólidos. **Holos**, Vol. 5, 2013. p. 19-27.

TRUONG, M.; ZHONG, W.; BOYKO, S.; ALCOCK, M. A comparative study on natural fibre density measurement. **The Journal of the Textile Institute**, Vol. 100, n. 6, 2009. p. 525–529.

VIEIRA, S. **Análise de Variância (ANOVA)**. São Paulo: Editora Atlas, 2006.

VRINCEANU, N.; PETRE, A. B.; HRISTODOR, C. M.; POPOVICI, E.; PUI, A.; COMAN, D.; TANASA, D. Zinc Oxide - Linem Fibrous Composites: Morphological, Structural, Chemical, Humidity Adsorptive and Thermal Barrier Attributes. **Modern Surface Engineering Treatments**, 2014.

WANG, L.; KANESALINGAM, S.; NAYAK, R.; PADHYE, R. Recent trends in Ballistic Protection. **Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST)**, Vol. 3, 2014. p. 37-47.

WUPPERTAL, E. W. **Die textilen Rohstoffe (Natur und Chemie-fasern)**. Die textilen Rohstoffe (Natur und Chemie-fasern). Frankfurt. 1981.

YAMAMOTO, H. Method of determining the mean microfibril angle of wood over a wide range by the improved cavity's method. **Mokuzai Gakkaishi**, Vol. 39, 1993. p. 375–381.

YANG, X. Molecular dynamics studies of the mechanical behaviors and thermal conductivity of the DGEBA/MTHPA/CNB composites. **Composites Part B** **164**, 2019. P. 650 - 666.

ZUKAS, J. A.; NICHOLAS, T.; SWIFT, H. F.; GRESZCZUK, L. B.; CURRAN D. R. **Impact dynamics**. 1^o. ed. New York: Sons, John Wiley &, 1982.