

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

**ULISSES OLIVEIRA COSTA**

**COMPORTAMENTO BALÍSTICO DE BLINDAGEM MULTICAMADA  
COM CERÂMICA FRONTAL E COMPÓSITO DE MATRIZ EPÓXI  
REFORÇADA COM FIBRAS DE CURAUÁ FUNCIONALIZADAS COM  
ÓXIDO DE GRAFENO**

**Rio de Janeiro**

**2019**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**ULISSES OLIVEIRA COSTA**

**COMPORTAMENTO BALÍSTICO DE BLINDAGEM MULTICAMADA  
COM CERÂMICA FRONTAL E COMPÓSITO DE MATRIZ EPÓXI  
REFORÇADA COM FIBRAS DE CURAUÁ FUNCIONALIZADAS COM  
ÓXIDO DE GRAFENO**

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 Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Lucio Fabio Cassiano Nascimento D.Sc  
Coorientadores: Prof. Wagner Anacleto Pinheiro D.Sc  
Prof. Sérgio Neves Monteiro Ph.D.

Rio de Janeiro

2019

©2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

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

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

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

Costa, Ulisses Oliveira

Comportamento Balístico de Blindagem Multicamada com Cerâmica Frontal e Compósito de Matriz Epóxi Reforçada com Fibras de Curauá Funcionalizadas com Óxido de Grafeno / Ulisses Oliveira Costa. — Rio de Janeiro, 2019. 146 f.

Orientador: Lucio Fabio Cassiano Nascimento.

Coorientadores: Wagner Anacleto Pinheiro; Sergio Neves Monteiro.

Dissertação (mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2019.

1. Grafeno. 2. Balística. 3. Blindagem. 4. Fibras naturais. 5. Compósitos. I. Nascimento, Lucio Fabio Cassiano, orient. II. Pinheiro, Wagner Anacleto, coorient. III. Monteiro, Sergio Neves, coorient. IV. Título

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ULISSES OLIVEIRA COSTA

**COMPORTAMENTO BALÍSTICO DE BLINDAGEM MULTICAMADA  
COM CERÂMICA FRONTAL E COMPÓSITO DE MATRIZ EPÓXI  
REFORÇADA COM FIBRAS DE CURAUÁ FUNCIONALIZADAS COM  
ÓXIDO DE GRAFENO**

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 em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Maj Lucio Fabio Cassiano Nascimento D.Sc.

Coorientadores: Prof. TC Wagner Anacleto Pinheiro D.Sc.

Prof. Sergio Neves Monteiro Ph.D.

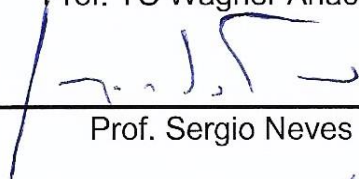
Aprovada em 31 de outubro de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:



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



Prof. TC Wagner Anacleto Pinheiro – D.Sc. do IME



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



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



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

Rio de Janeiro

2019

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>1.1</b>	<b>Considerações gerais.....</b>	<b>20</b>
<b>1.2</b>	<b>Justificativa do trabalho.....</b>	<b>23</b>
<b>1.3</b>	<b>Objetivo do estudo .....</b>	<b>24</b>
1.3.1	Objetivo geral.....	24
1.3.2	Objetivos específicos .....	25
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>27</b>
<b>2.1</b>	<b>Sistemas de blindagem balística.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2</b>	<b>Materiais cerâmicos.....</b>	<b>31</b>
2.2.1	Conceitos gerais .....	31
2.2.2	Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) aditivada com nióbia (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	32
2.2.3	Processamento Cerâmico.....	33
<b>2.3</b>	<b>Materiais poliméricos .....</b>	<b>35</b>
2.3.1	Conceitos gerais .....	35
2.3.2	Resina epóxi e sua aplicação em compósitos .....	36
<b>2.4</b>	<b>Fibras naturais lignocelulósicas (FNLS).....</b>	<b>38</b>
2.4.1	Conceitos gerais .....	38
2.4.2	A fibra de curauá .....	43
<b>2.5</b>	<b>Grafeno .....</b>	<b>45</b>
2.5.1	Conceitos gerais .....	45
2.5.2	Produção de grafeno .....	49
2.5.3	Óxido de grafeno .....	52
<b>2.6</b>	<b>Materiais compósitos .....</b>	<b>53</b>
2.6.1	Conceitos gerais .....	53
2.6.2	Compósitos poliméricos reforçados com fibras de curauá.....	56
2.6.3	Compósitos poliméricos reforçados fibras naturais tratadas com grafeno.....	61
<b>2.7</b>	<b>Mecanismos de fratura de compósitos poliméricos reforçados com fibras.....</b>	<b>67</b>
2.7.1	Conceitos gerais .....	67
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>69</b>
<b>3.1</b>	<b>Conceitos gerais .....</b>	<b>69</b>
<b>3.2</b>	<b>Materiais utilizados.....</b>	<b>71</b>
3.2.1	Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) e nióbia (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....	71

3.2.2	Polietileno glicol (PEG) .....	72
3.2.3	Fibras de curauá .....	72
3.2.4	Óxido de Grafeno .....	73
3.2.5	Resina epóxi .....	75
3.2.6	Tecido de aramida .....	75
<b>3.3</b>	<b>Métodos propostos.....</b>	<b>76</b>
3.3.1	Preparação dos corpos cerâmicos .....	76
3.3.2	Funcionalização das fibras de curauá .....	80
3.3.3	Funcionalização da matriz epoxídica.....	81
3.3.4	Fabricação dos compósitos .....	82
3.3.5	Montagem do sistema de blindagem multicamada.....	84
3.3.6	Ensaio balísticos .....	85
3.3.7	Ensaio de <i>pullout</i> .....	88
3.3.8	Ensaio de tração da fibra .....	89
3.3.9	Ensaio de tração dos compósitos .....	90
3.3.10	Análise termogravimétrica (TGA).....	92
3.3.11	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	93
3.3.12	Difração de raios X (DRX) .....	93
3.3.13	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	94
3.3.14	Espectroscopia Raman.....	94
3.3.15	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	94
3.3.16	Análise estatística de Weibull e de variância (ANOVA) .....	95
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>98</b>
4.1	<b>Ensaio de tração nas fibras de curauá .....</b>	<b>98</b>
4.2	<b>Resultados de tração dos compósitos .....</b>	<b>99</b>
4.3	<b>Ensaio de <i>pullot</i>.....</b>	<b>105</b>
4.4	<b>Difração de Raios X .....</b>	<b>106</b>
4.5	<b>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada De Fourier (FTIR).....</b>	<b>107</b>
4.6	<b>Análise por espectroscopia Raman do GO e das fibras FC e FCGO. ....</b>	<b>110</b>
4.7	<b>Análise termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>111</b>
4.8	<b>Análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC) .....</b>	<b>116</b>
4.9	<b>Ensaio balísticos sobre a plastilina .....</b>	<b>118</b>
4.9.1	Camada intermediária de compósito com 20%vol. de fibra .....	118
4.9.2	Camada intermediária de compósito com 30%vol. de fibra .....	120
4.9.3	Camada intermediária de compósito com 40%vol. de fibra .....	127

5	CONCLUSÕES .....	132
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	134
	REFERÊNCIAS.....	135

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Mapa de habilidades de um sistema de blindagem balística eficiente. ....	20
Figura 2.1 - Avaliação do desempenho da blindagem por meio da medida do trauma em plastilina .....	28
Figura 2.2 - Ilustração do mecanismo de absorção do impacto balístico realizado pela blindagem multicamada: (a) antes; (b) durante e (c) após o impacto balístico. ....	30
Figura 2.3 - Esquema do sistema de blindagem de múltiplas camadas (SBM).....	30
Figura 2.4 - Classificação quanto a aplicação dos materiais cerâmicos. ....	32
Figura 2.5 - Rota para fabricação das pastilhas cerâmicas.....	34
Figura 2.6 - Etapas de produção da resina epóxi.....	37
Figura 2.7 - Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular e de uma fibrila vegetal .....	39
Figura 2.8 - Representação esquemática de uma fibra.....	40
Figura 2.9 - Curauá. a) plantação de curauá; b) colheita das folhas. ....	43
Figura 2.10 - Processos de obtenção da fibra de curauá. a) desfibramento da folha; b) secagem ao ar e em estufa após mercerização e lavagem. ....	44
Figura 2.11 - Ilustração de uma camada de grafeno e seus derivados.....	46
Figura 2.12 - Publicações (artigos e patentes) com a palavra grafeno no título entre 2004 e 2015. ....	47
Figura 2.13 - Classificação para a categorização de diferentes tipos de grafeno, de acordo com número de camadas de grafeno, dimensão lateral média e relação carbono/ oxigênio atômico.....	48
Figura 2.14 - Principais técnicas de produção de grafeno. ....	50
Figura 2.15 - Rota de síntese do GO .....	50
Figura 2.16 - Esquemas de conversão de grafite em óxido de grafeno via rota química pelo método de Hummers. ....	51
Figura 2.17 - Modelo estrutural do GO indicando a presença dos grupos funcionais. ....	52
Figura 2.18 – Classificação dos compósitos quanto ao tipo de reforço.....	54



Figura 2.19 - Resultados do ensaio de <i>pullout</i> da fibra de curauá nas resinas poliéster (a) e epóxi (b).....	58
Figura 2.20 - Resultados do ensaio de flexão da fibra de curauá em resinas poliéster .....	58
Figura 2.21 - Os diferentes tratamentos de superfície das FNLs. ....	59
Figura 2.22 - Modelo de modificações das fibras a) física e b) química.....	60
Figura 2.23 - Propriedades de tração de compósitos epoxídicos e epoxídicos contendo várias frações de peso de aGO ou bwGO: (a) curvas típicas de tensão-deformação para epóxi e aGO/epoxicompósitos, (b) curvas de tensão-deformação para compósitos epóxi e bwGO/epóxi, (c) módulo de Young, (d) resistência a tração.....	63
Figura 2.24 - (a) Módulo de Young e (b) resistência à tração de fibras de juta não tratadas, tratadas com GO e revestidas com folhas de grafeno.....	64
Figura 2.25 - Comparação das propriedades de tração específicas: (a) módulo de Young específico e (b) resistência à tração específica de fibras de juta não tratadas e tratadas com de grafeno com fibra de vidro. ....	65
Figura 2.26 - Possível mecanismo de reação entre SF e GO. ....	66
Figura 2.27 - Micrografias superficiais de fratura de compósitos de PP: (a) compósito de SF/PP; (b) compósito GO-FS / PP; (c) compósito FS/MAPP-PP; (d) compósito GO-SF/MAPP-PP.....	67
Figura 2.28 - Mecanismos de fratura dos compósitos reforçados por fibras: (a) Falha no plano; (b) Delaminação. ....	68
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas do presente trabalho.....	70
Figura 3.2 - Fibras de curauá “in natura”; a) planta do curauá encontrada no estado do Pará; b) etapa de desfibrilação das plantas de curauá; c) fibras extraídas da planta no processo de secagem; d) fibras de curauá como recebidas. ....	72
Figura 3.3 - Condições das fibras de curauá usadas para fabricação dos compósitos .....	73
Figura 3.4 - Fluxograma das etapas de produção da dispersão de GO pelo método de Hummers modificado. ....	74
Figura 3.5 - Condições da resina epóxi usada na fabricação dos compósitos.....	75
Figura 3.6 - Etapas do processamento do pó cerâmico: a) Moinho de bolas de alumina; b) agitador mecânico; c) conjunto de matrizes; d) prensa hidráulica.....	77

- Figura 3.7 - Etapas de sinterização: a) programa controlado de temperatura utilizado no forno para sinterizar as peças cerâmicas; b) corpos cerâmicos obtidos após processo de sinterização..... 79
- Figura 3.8 - Etapa de tratamento mecânico nas fibras de curauá: a) fibras de curauá como recebidas; b) tratamento mecânico de limpeza e alinhamento das fibras; c) fibras de curauá “in natura” cortadas e alinhadas; d) estufa de secagem..... 80
- Figura 3.9 - Fibras de curauá durante o tratamento com GO: a) fibras de curauá penteadas e cortadas; b) solução de GO e sacudidor mecânico universal utilizados; c) fibras de curauá imersas na solução de GO; d) fibras de curauá após o tratamento com o GO..... 81
- Figura 3.10 - Esquema da rota de funcionalização da resina epóxi com óxido de grafeno ..... 82
- Figura 3.11 - Etapas de fabricação das placas compósitas: a) matriz metálica; b) prensa SKAY de 30 ton; c) placas compósitas 30%vol. FCGO/E e FC/E curadas. .. 83
- Figura 3.12 - Placas compósitas curadas: a) FC/EGO e b) FCGO/EGO ..... 84
- Figura 3.13 - Sistema de blindagem multicamadas (SBMs) a) SBM com compósito FC/E e b) SBM com compósito FCGO/E. .... 85
- Figura 3.14 - Sistema utilizado para os ensaios balísticos. a) Armação do suporte de tiro preenchido com plastilina. b) SBM apoiado na plastilina; c) Esquema do sistema utilizado para os ensaios balísticos. .... 86
- Figura 3.15 - a) Munição calibre 7,62x51 mm; b) Provette calibre 7,62 mm, mira a laser. .... 87
- Figura 3.16 - Esquema do ensaio de *pullout* proposto por Kelly e Tyson em 1965... 88
- Figura 3.17 - Esquema de preparação das fibras para o ensaio de tração a) Moldura de papel, auxilia na fixação da fibra nas garras; b) Corpo de prova de tração da fibra ..... 90
- Figura 3.18 - Ensaio de Tração a) Máquina universal de tração 25KN Instron 3365; b) Em detalhe a amostra posicionada nas garras da máquina para realização do ensaio ..... 90
- Figura 3.19 – Corpos de prova dos compósitos para ensaio de tração: a) FC/E; b) FCGO/E; c) FC/EGO e d) FCGO/EGO. .... 92
- Figura 4.1 - Curvas comparativas de tração para os compósitos: a) todos os grupos; b) FC/E e FCGO/E; c) FC/E e FC/EGO e d) FC/EGO e FCGO/EGO ..... 101
- Figura 4.2 - Micrografias das superfícies de fratura dos compósitos: a) FC/E; b) FCGO/E; c) FC/EGO e d) FCGO/EGO. .... 102

Figura 4.3 - Distribuição de diâmetros: a) fibras de curauá; b) fibras de curauá com GO.....	105
Figura 4.4 - Curva de <i>pullout</i> das fibras FC e FCGO .....	106
Figura 4.5 - Difratoograma das fibras de curauá: FC e FCGO .....	107
Figura 4.6 - Espectro de FTIR das fibras de curauá FC e CGO.....	108
Figura 4.7 - Espectro de FTIR das matrizes utilizadas; DGEBA/TETA e DGEBA/TETA/GO.....	109
Figura 4.8 - Espectro de Raman do GO e das fibras de curauá; FC e FCGO .....	110
Figura 4.9 - Curvas TG de fibra de curauá FC e FCGO.....	112
Figura 4.10 - Curvas de DTG das fibras FC e FCGO.....	113
Figura 4.11 - Micrografias das superfícies das fibras de curauá: a) FC; b) FCGO..	113
Figura 4.12 - Imagens de superfície MEV de ambas as fibras: (a) FC; b) FCGO. ..	114
Figura 4.13 - Curvas de TG para os compósitos 30%FC/E e 30%FCGO/E.....	114
Figura 4.14 - Curvas de DTG dos compósitos 30%FC/E e 30%FCGO/E .....	115
Figura 4.15 - Análise térmica por TGA das resinas: a) DGEBA/TETA; b) DGEBA/TETA/GO.....	116
Figura 4.16 - Curvas de DSC dos compósitos 30%FC/E e 30%FCGO/E .....	116
Figura 4.17- Curvas de DSC: a) DGEBA/TETA; b) DGEBA/TETA/GO .....	118
Figura 4.18 - Blindagem multicamada com 20%vol. de Curauá após o impacto balístico: (a) Compósito com FC (b) Compósito com FCGO.....	119
Figura 4.19 - Vista do alvo SBM após teste balístico: com segunda camada de a) 30 % em volume de compósito de epóxi reforçado com fibras de curauá; b) 30% em volume de compósito de epóxi reforçado com fibra de curauá tratadas com GO. ..	122
Figura 4.20 - Superfície de fratura das pastilhas cerâmicas: a) 3000x; b) 10000x..	122
Figura 4.21 - Fibra de curauá presente nos compósitos FCGO/E coberta de fragmentos cerâmicos .....	123
Figura 4.22 - <i>Pullout</i> das fibras do compósito 30%FC/E .....	124
Figura 4.23 - Ruptura da fibra na superfície de fratura do compósito 30%FCGO/E	125
Figura 4.24 - Superfícies de fratura dos compósitos 30%FCGO/E .....	126

Figura 4.25 - Vista do alvo SBM após teste balístico: com segunda camada de a) 40 % em volume de compósito de epóxi reforçado com fibras de curauá e b) 40% em volume de compósito de epóxi reforçado com fibra de curauá tratadas com GO. ... 128

Figura 4.26 – Profundidade de indentação para todos os grupos estudados ..... 129

Figura 4.27 - Gráfico dos resultados do ensaio balístico na plastilina para os compósitos reforçados com 40%vol..... 131

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1– Os diferentes níveis de proteção em blindagens balísticas.....	27
Tabela 2.2 - Propriedades mecânicas e físicas da alumina. ....	33
Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas e físicas da resina epóxi.....	37
Tabela 2.4 - Constituição básica de algumas fibras naturais lignocelulósicas (FNLs). .....	38
Tabela 2.5 - Propriedades mecânicas e físicas de algumas fibras naturais lignocelulósicas. ....	42
Tabela 2.6 - Propriedades mecânicas e físicas do curauá e de algumas fibras comumente utilizadas em SBMs. ....	45
Tabela 2.7 - Resistência a tração e flexão em compósitos com fibras de curauá dispostas aleatoriamente. ....	57
Tabela 3.1 - Composição química da alumina. ....	71
Tabela 3.2 - Composição química da nióbia. ....	71
Tabela 3.3 - Condições e designações dos compósitos utilizados como proteção balística.....	87
Tabela 3.4 – Os diferentes grupos de compósitos para ensaio de tração.....	91
Tabela 3.5 - Parâmetros utilizados na análise de variância (ANOVA). ....	96
Tabela 4.1 - Propriedades mecânicas das fibras de curauá FC e FCGO. ....	98
Tabela 4.2 – Análise de variância para resistência à tração das fibras de curauá ....	98
Tabela 4.3 - Parâmetros do Teste Tukey para módulo de Young das fibras de curauá .....	99
Tabela 4.4 - Parâmetros de Weibull, média e desvio padrão do módulo de elasticidade dos compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO.....	100
Tabela 4.5 - Parâmetros de Weibull, média e desvio padrão do resistência a tração dos compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO.....	100
Tabela 4.6 - Análise de variância do módulo de elasticidade para os compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO.....	103

Tabela 4.7 - Resultados obtidos para as diferenças entre os valores médios de módulo de Young para os compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO, após aplicação do teste de Tukey.....	103
Tabela 4.8 - Análise de variância da resistência mecânica ( $\sigma_{max}$ ) para os compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO .....	104
Tabela 4.9 - Resultados obtidos para as diferenças entre os valores médios de resistência mecânica ( $\sigma_{max}$ ) para os compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO, após aplicação do teste de Tukey.....	104
Tabela 4.10 - Temperatura de transição vítrea do epóxi puro e com GO .....	117
Tabela 4.11 - Profundidade da indentação para as blindagens com camada intermediária de epóxi com 20%vol. fibras.....	119
Tabela 4.12 - Parâmetros de Weibull, média e desvio padrão da indentação para a blindagem com epóxi reforçado com 20%vol. fibras .....	120
Tabela 4.13 - Profundidade da indentação para as blindagens com camada intermediária de epóxi com 30%vol. fibras.....	120
Tabela 4.14 - Parâmetros de Weibull, média e desvio padrão da indentação para a blindagem com epóxi reforçado com 30%vol. fibras .....	121
Tabela 4.15 – Profundidade da indentação para as blindagens com camada intermediária de epóxi com 40%vol. fibras.....	127
Tabela 4.16 - Parâmetros de Weibull, média e desvio padrão da indentação para a blindagem com epóxi reforçado com 40%vol. fibras .....	128
Tabela 4.17 – Análise de variância (ANOVA) para profundidade da indentação na plastilina em todos os grupos estudados .....	129
Tabela 4.18 - Resultados do ensaio balístico na plastilina para compósitos reforçados com .....	130

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

SBMs	-	Sistemas de Blindagem Multicamadas
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	-	American Society for Testing of Materials
CAEx	-	Centro de Avaliações do Exército
CBPF	-	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
FC/E	-	Compósito de matriz epóxi reforçada com fibras de curauá
FCGO/E	-	Compósito epóxi/curauá com fibras funcionalizadas com GO
FC/EGO	-	Compósito epóxi/curauá com resina funcionalizada com GO
FCGO/EGO	-	Compósito epóxi/curauá com ambos funcionalizados com GO
CFNLs	-	Compósitos Reforçados com Fibras Naturais Lignocelulósicas
CPs	-	Corpos de Prova
DGEBA	-	Diglicidil Éter Do Bisfenol
DGEBA	-	Diglicidil Éter do Bisfenol A
DRX	-	Difração de Raios-X
DSC	-	Calorimetria Diferencial de Varredura
FC	-	Fibras de curauá
FCGO	-	Fibras de Curauá tratadas com GO
FLG	-	Few Layer Graphene
FNLs	-	Fibras Naturais Lignocelulósicas
FS	-	Fibra de Sisal
FTIR	-	Infravermelho por Transformada de Fourier
GO	-	Óxido de Grafeno
IMA	-	Instituto de Macromoléculas
IME	-	Instituto Militar de Engenharia
INT	-	Instituto Nacional de Tecnologia
LNDC	-	Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e soldagem

MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MLG	-	Multilayer graphene
NBR	-	Norma Brasileira Regulamentadora
NIJ	-	Instituto Nacional de Justiça (National Institute of Justice)
PE	-	Polietileno
PEG	-	polietilenoglicol
PG	-	Pristine graphene
PMMA	-	Polimetilmetacrilato
PP	-	Polipropileno
PVC	-	Policloreto de vinila
QMR	-	Quadrado médio do resíduo
QMT	-	Quadrado médio dos tratamentos
SQR	-	Soma dos quadrados do resíduo
SQT	-	Soma dos quadrados dos tratamentos
SQTo	-	Soma dos quadrados total
TGA	-	Análise Termogravimétrica
UFRJ	-	Universidade Federal do Rio de Janeiro

### SÍMBOLOS

%	-	Por cento
$\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$	-	Inclinação da curva tensão deformação
$l_c$	-	Comprimento crítico
$\sigma_f$	-	Resistência à tração da fibra
°	-	Graus
°C	-	Graus Celsius
$\mu\text{m}$	-	Micrometro
Al	-	Alumínio
Br	-	Bromo
C	-	Carbono
$C_0$	-	Velocidade do som



$C_i$	-	Índice de cristalinidade
cm	-	Centímetro
d	-	Diâmetro
d.m.s	-	Diferença mínima significativa
E	-	Módulo de Young ou Módulo de Elasticidade
$E_{abs}$	-	Energia absorvida
$E_{cd}$	-	Módulo de elasticidade do compósito
$E_f$	-	Módulo de elasticidade da fibra
$E_m$	-	Módulo de elasticidade da matriz
g	-	Gramma
GL	-	nº de graus de liberdade;
Gpa	-	Giga pascal
H	-	Hidrogênio
K	-	nº de tratamentos (tipos de tratamentos com GO utilizados);
m	-	Metro
mg	-	Miligrama
min	-	Minutos
ml	-	Mililitro
mm	-	Milímetro
MPa	-	Mega pascal
n	-	(nº de tratamentos) x (nº de repetições do tratamento);
Na	-	Sódio
Nb	-	Nióbio
O	-	Oxigênio
P	-	Pressão
Ppm	-	Partes por milhão
q	-	Amplitude
r	-	nº de repetições do tratamento
s	-	Segundo

S	-	Enxofre
$U_p$	-	Velocidade da partícula
$U_s$	-	Velocidade de choque
V	-	Volume
$V_{50}$	-	Velocidade de projétil que tem 50% de chance de perfurar um dado material
$V_f$	-	Fração volumétrica da fibra
$V_i$	-	Velocidade de impacto do projétil
$V_L$	-	Velocidade limite
$V_m$	-	Fração volumétrica da matriz
$V_p$	-	Velocidade da onda de choque
$V_r$	-	Velocidade residual
$\gamma$	-	Índice adiabático
$\theta$	-	Ângulo
$\rho$	-	Densidade ou massa específica
$\sigma$	-	Resistência à tração
$\tau$	-	Tensão de escoamento ao cisalhamento da matriz

## RESUMO

Atualmente, os compósitos com fibras naturais sustentáveis estão experimentando diversas aplicações, inclusive nas indústrias de engenharia, assim como na pesquisa para indústria armamentista para aplicações em blindagens balísticas, devido ao menor custo e densidade, além da facilidade no processamento. Entre as fibras naturais, a fibra extraída das folhas da planta de curauá da Amazônia (*Ananas erectifolius*) é um forte candidato promissor para substituir fibras sintéticas, como Aramida (Kevlar™), no sistema de blindagem multicamada (SBM), destinado à proteção balística contra munição de alta velocidade (> 800 m/s) de nível III de acordo com a NIJ 0101.04. Outro material notável, o óxido de grafeno está atraindo considerável atenção por suas propriedades, especialmente como revestimento para melhorar a adesão interfacial em compósitos poliméricos. Assim, o presente trabalho investiga o desempenho do compósito de matriz epoxídica reforçada com fibra de curauá revestida com óxido de grafeno (FCGO), como segunda camada em um SBM de cerâmica frontal em teste balístico contra munição de 7,62 mm de nível III. Ainda compara as propriedades de tração de diferentes compósitos, tanto com as fibras quanto a matriz epóxi funcionalizadas com GO. O compósito FCGO com 40 %vol. de fibras atendeu ao requisito balístico padrão com indentação < 44 mm a (26,08 ± 3 mm), semelhante ao Kevlar™ (24 ± 7 mm) com a mesma espessura. Além de ter permanecido intacto, o que não foi o caso dos demais compósito similares de fibra curauá não revestida. Mecanismos de captura de fragmentos de cerâmica, separação de fibrilas, arrancamento de fibra, delaminação, ruptura de fibra e ruptura da matriz epóxi foram discutidos pela primeira vez como uma combinação favorável em uma segunda camada de um SBM para dissipar efetivamente a energia de impacto do projétil. O módulo de elasticidade se mostrou mais sensível do que a resistência a tração com a incorporação de GO, a incorporação deste material na resina epóxi resultou nas melhores propriedades de tração, atingindo um aumento de 40,15 % na resistência a tração ( $\sigma_{max}$ ) e 54,15 % para o módulo de Young (E) em relação ao compósito FC.

**Palavras-chave:** Proteção balística; Óxido de grafeno; Compósitos; Fibras naturais.

## ABSTRACT

Sustainable natural fiber composites are currently experiencing a variety of applications, including in the engineering industries, as well as in the arms industry as ballistic protection, due to their lower cost and density, as well as ease of processing. Among natural fibers, fiber extracted from the leaves of the Amazonian Curauá plant (*Ananas erectifolius*) is a strong promising candidate for replacing synthetic fibers, such as Aramid (Kevlar™), in the multilayer armoring system (MAS) for ballistic protection. against high-speed (> 800 m/s) level III ammunition in accordance with NIJ 0101.04. Another remarkable material, graphene oxide is attracting considerable attention for its properties, especially as a coating to improve interfacial adhesion in polymer composites. Thus, the present work investigates the performance of the graphene oxide-coated Curauá fiber reinforced epoxy matrix composite (GOCF) as a second layer in a 7.62 mm level III ballistic ammunition frontal ceramic SBM. It also compares the tensile properties of different composites with both GO-functionalized epoxy fibers and matrix. Not just the 40% vol. GOCF composite. of fibers met the standard ballistic requirement < 44 mm with performance comparable to 26.08 ± 3 mm indentation comparable to Kevlar™ 24 ± 7 mm of the same thickness, but also remained intact, which was not the case for other similar Curauá fiber composites. uncoated. Mechanisms of ceramic fragment capture, fibril separation, fiber *pullout*, delamination, fiber breakage and epoxy matrix breakage were first discussed as a favorable combination in a second layer of an SBM to effectively dissipate the impact energy of the projectile. The Young's modulus was more sensitive than the tensile strength with the incorporation of GO, the incorporation of this material in the epoxy resin resulted in the best tensile properties, reaching a 40.15% increase in tensile strength ( $\sigma_{max}$ ) and 54.15% for Young's modulus (E) of the composites when compared to the FC composites.

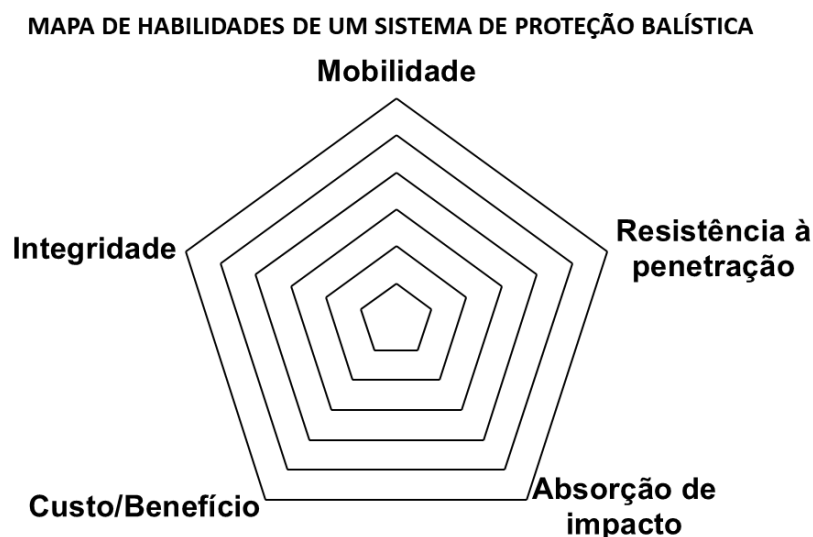
**Keywords:** Ballistic protection; Graphene oxide; Composites; Natural fibers.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações gerais

Atualmente vivemos em um mundo cada vez mais violento, particularmente, no Brasil, todo e qualquer cidadão está exposto à violência, sendo que as cidades brasileiras se tornaram um verdadeiro campo de batalha, onde a população é alvo de todo tipo de ameaça à sua vida e saúde (CERQUEIRA, *et al.*, 2018). Assim como em uma guerra, o desenvolvimento tecnológico deve acontecer no âmbito do combate à essa violência, bem como gerando novas tecnologias, por exemplo, modificando, melhorando e criando materiais, de tal forma que garanta a segurança e com isso uma boa qualidade de vida para as pessoas.

Neste panorama atual, o estudo e desenvolvimento de sistemas de blindagem balística, cada vez mais eficientes, surgem como elementos fundamentais para garantir a segurança pessoal e veicular, tanto a nível civil quanto militar.



**Figura 1.1- Mapa de habilidades de um sistema de blindagem balística eficiente.**

Os fatores mobilidade, resistência à penetração, alta absorção de impacto, além da integridade após impacto e custo benefício, constituem o mapa de habilidades de uma blindagem balística, Figura 1.1. Para cada habilidade existe uma propriedade específica por trás. Assim, quando se fala nesse assunto, o sistema ideal deveria

atender a todos esses fatores; porém, geralmente quando se deseja aproximar-se muito de um desses, há uma tendência a afastar-se de outros. Exemplificando, é extremamente difícil manter a mobilidade quando se quer alta resistência à penetração e absorção de impacto; como exemplo têm-se os aços balísticos, que são bastante usados para absorção de impactos e resistência à penetração, porém são bastante densos e pesados quando comparados aos materiais usados em blindagens tradicionais como o Kevlar e a Dyneema, que promovem maior mobilidade em relação ao aço (LUZ *et al.*, 2017; ÜBEYLI *et al.*, 2007). Outro exemplo seriam os materiais cerâmicos que também são excelentes em absorver impactos, porém, a integridade pode ser comprometida, devido ao seu comportamento frágil perante eventos de alta velocidade de carregamento (MONTEIRO *et al.*, 2015b; BRAGA *et al.*, 2018).

Portanto, torna-se imprescindível buscar novos materiais para continuar com desenvolvimento de tecnologias para proteção balística. Segundo Luz *et al.*, (2015), blindagens constituídas por diferentes materiais, tais como cerâmicos em conjunto com materiais distintos, como compósitos poliméricos e metais, estão sendo empregados para promover uma boa relação peso/proteção balística. São os chamados sistemas de blindagem multicamadas (SBMs).

Wambua e colaboradores (2007) provavelmente foram os primeiros a conduzir uma investigação sistemática sobre as propriedades balísticas de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais. Eles concluíram que o desempenho balístico de um SBM composto de matriz de polipropileno reforçado com 46% vol. de linho, cânhamo ou juta de tecido liso, apoiado por chapas de aço, é superior ao aço comum, com a vantagem de ser relativamente mais leve.

Nas últimas décadas, a busca por materiais de blindagem mais leves com materiais de blindagem de melhor desempenho continuou inabalável devido à crescente sofisticação na indústria de armas. Estudos recentes mostram que os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) podem apresentar eficiência de proteção balística em sistemas multicamada próxima a dos tecidos de fibras sintéticas, tendo como vantagens: menor custo e peso.

Nesses estudos, vários tratamentos e condições se fazem nas fibras naturais, em busca de conseguir propriedades otimizadas e mais uniformes para esses materiais; por exemplo, tratamentos de superfície como a mercerização, que aumenta a cristalinidade das fibras tornando-as mais rígidas e resistentes (NASCIMENTO *et al.*, 2018; BELTRAMI *et al.*, 2014).

Recentemente, cientistas descobriram como isolar o grafeno (GEIM E NOVOZELOV, 2010) e seus derivados, e com isso surgiram diversos estudos para a utilização desses materiais. O óxido de grafeno (*Graphene Oxide* – GO) que seria uma opção bastante viável para se produzir em larga escala, mostrou-se bastante atrativo ao atuar em conjunto com polímeros; como por exemplo, epóxi (LI *et al.*, 2013), polietileno (VALLES *et al.*, 2013), Kevlar (FAN *et al.*, 2012), entre outros (PAPAGEORGIU *et al.*, 2017). Tais estruturas mostram a boa relação que o grafeno e seus derivados têm com matrizes poliméricas; porém, poucos trabalhos têm sido feitos com fibras naturais (SARKER *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2018), os quais, indicam que o grafeno e seus derivados, como o GO, desenvolvem uma forte interação química com os grupos funcionais presentes nas superfícies das fibras naturais, mostrando ser uma área muito promissora para o desenvolvimento de SBMs.

Portanto, o SBM contendo como camada intermediária os compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas tem por objetivo aperfeiçoar a proteção individual, usando materiais mais leves e de baixo custo, além de contribuir com o desenvolvimento sustentável.

Quando se fala de SBMs a palavra-chave é sinergia, a performance conjunta de materiais específicos promove um resultado balístico melhor do que cada material separadamente, promovendo proteção contra diversos tipos de ameaças, sem prejuízo a mobilidade da estrutura, ou seja, permitindo alcançar massas específicas iguais ou inferiores àquelas obtidas pelas blindagens monolíticas. Além de absorver o impacto, os SBMs evitam a penetração de fragmentos (BROWN, 2013).

Nesses sistemas, geralmente a camada frontal é constituída por um material duro e frágil, de elevada resistência à compressão, geralmente são cerâmicos, para suportar o carregamento imposto a ele pelo projétil. Essa camada, após o impacto tem como função absorver a maior parte da energia cinética bem como quebrar a ponta do projétil (MEDVEDOVSKI, 2010).

A próxima camada é formada por um material mais leve que é de menor impedância de choque, cujo objetivo principal é absorver uma outra grande parcela da energia cinética produzida pelos estilhaços, tanto do cerâmico quanto do projétil além de capturar e impedir que esses fragmentos perfurem a blindagem.

Como exemplo de materiais compósitos, têm-se: compósitos de fibras de vidro (CHOU *et al.*, 1998), carbono (HOSUR *et al.*, 2004), aramida Kevlar™ e Twaron™ (LEE *et al.*, 2003) e de polietileno de ultra-alto peso molecular, como

Spectra™ e Dyneema™ (MORYE *et al.*, 2000). Os quais podem ser usados como 2ª camada. Tais compósitos cumprem a sua finalidade de promover a retenção de fragmentos, porém, são extremamente caros e de processamento relativamente mais complexo. Por exemplo o Kevlar, que é um dos materiais mais utilizados em proteção balística, tem uma vida útil muito curta, de apenas 5 anos, o que corresponde a um problema no descarte e reutilização desses materiais, devido ao rigoroso sistema de controle das Forças Armadas.

Dessa forma, a fim de desenvolver novos métodos e sistemas mais acessíveis e viáveis, neste trabalho, propõe-se utilizar as fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) de curauá (*Ananas erectifolius*), por ser considerada uma das fibras mais resistentes e promissoras, para aplicação final em compósitos de matriz epoxídica, como camada secundária, dentro de SBMs, utilizando metodologia especificada pela norma NIJ 0101.04 (2000).

Também se propõe realizar um tratamento de superfície com óxido de grafeno nas fibras, assim como realizar ensaios para caracterizar as mesmas quanto às suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas. Isso contribuirá para a evolução do estudo e desenvolvimento de produtos à base de fibras naturais de curauá e dos seus compósitos funcionalizados com óxido de grafeno, os quais ainda são pouco investigados, bem como investigar novas aplicações, não apenas restritiva a área de blindagem balística.

## **1.2 Justificativa do trabalho**

Materiais compósitos a base de fibras naturais e óxido de grafeno aplicados em SBMs apresentam grande interesse, com importância fundamental na área Militar e de Segurança Pública. O desenvolvimento do novo compósito visa diminuir custo, peso e aumentar a eficiência comparativamente às estruturas atualmente utilizadas, que contêm Kevlar e aços balísticos (MONTEIRO *et al.*, 2015a). No Instituto Militar de Engenharia (IME) uma importante área de pesquisa é a de materiais para blindagem balística, com diversas teses já defendidas e trabalhos publicados nessa área. Nos quais o objetivo foi a substituição de fibras de aramida por fibras naturais como malva (NASCIMENTO *et al.*, 2018) curauá (BRAGA, *et al.*, 2015), piaçava (GARCIA FILHO



*et al.*, 2018), abacaxi (LUZ *et al.*, 2018). entre outras, das quais o Brasil é o principal produtor mundial. Assim, a inovação do presente projeto, na área dos compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais, é a adição de óxido de grafeno, que tem caráter anfifílico, no sentido de melhorar a adesão das fibras lignocelulósicas (com caráter hidrofílico) à matriz polimérica (de caráter hidrofóbico), e, assim, melhorar as propriedades mecânicas do compósito resultante por meio da ação sinérgica dos dois reforçadores (grafeno e fibra) (QI *et al.*, 2010).

### 1.3 Objetivo do estudo

#### 1.3.1 Objetivo geral

Nesta presente pesquisa, um SBM com duas camadas: uma camada frontal cerâmica e uma camada secundária de compósito com fibras de curauá (FC) e funcionalizadas com GO (FCGO) em matriz epoxídica. O SBM será avaliado quanto ao desempenho balístico por meio da medição do trauma causado na plastilina. Objetivando a comparação com outros trabalhos que utilizaram, além de outras FNLs, uma terceira camada de alumínio. O intuito será investigar a possibilidade de otimizar a proteção balística de um colete nível IIIA para nível III por meio da utilização de um inserto composto por duas camadas, cerâmica e compósito. Assim como também comparar com materiais comumente empregados em coletes para proteção individual, como é o caso da aramida (Kevlar™). E pela primeira vez catalogar o efeito do óxido de grafeno em compósitos para aplicações balísticas. Concomitantemente será realizada a análise da blindagem, com foco nos mecanismos e superfícies de fratura produzidas nos ensaios mecânicos, assim como uma observação da interface fibra/matriz.

O presente trabalho ainda tem como objetivo: investigar o desempenho da funcionalização de óxido de grafeno (GO) nas propriedades de tração de compósitos de matriz epoxídica reforçados com fibra de curauá (FC). Foram estudados quatro grupos de amostras de compósitos epoxídicos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de curauá na fração de 30 vol%: (i) matriz epoxídica reforçada com fibras de curauá (FC/E), (ii) matriz epoxídica reforçada com fibras de curauá funcionalizadas

com GO (FCGO/E), (iii) matriz epoxídica funcionalizada com GO reforçada com fibras de curauá (FC/EGO) e (iv) matriz epoxídica e fibras de curauá funcionalizadas com GO (FCGO/EGO).

Por fim, objetiva-se realizar ensaios térmicos e espectroscópicos para caracterizar além dos compósitos, as propriedades das fibras funcionalizadas com GO (FCGO) em relação às sem tratamento (FC), assim como as da matriz epóxi funcionalizada com GO (epóxi/TETA/GO).

### 1.3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram os seguintes:

- 1) Analisar a influência do GO na estrutura e nos grupos funcionais das fibras de curauá, assim como da resina epóxi.
- 2) Analisar estabilidade térmica das fibras FC e FCGO, assim como de seus compósitos com resina epóxi pura e funcionalizada com GO, evidenciando similaridades e diferenças nos eventos térmicos associados.
- 3) Realizar análise cristalográfica das fibras FCGO, para comparar o grau de cristalinidade com as fibras FC.
- 4) Obter os valores característicos das propriedades mecânicas das fibras FC, FCGO.
- 5) Caracterizar a resistência da interface  $\tau$  epóxi/curauá/GO, assim como avaliar o comprimento crítico  $l_c$  da fibra “in natura”, FC, com essa tratada com GO, FCGO, ambas em matriz epóxi.
- 6) Verificar se os sistemas de blindagem multicamada utilizando como camada secundária os compósitos epóxi/curauá/GO atendem no requisito da norma internacional NIJ 0101.04 (2000) para proteção nível III.
- 7) Comparar a eficiência dos diferentes modelos estudados (20%, 30% e 40% em volume com configurações fibras contínuas e alinhadas de curauá), com outros sistemas de SBMs e tecido de aramida, para avaliar se este novo SBM pode ser usado como enxerto em coletes nível IIIA, ampliando o nível de proteção para nível III.

- 8) Analisar a integridade das camadas compósitas dos grupos epóxi/curauá/GO após o impacto balístico, e comparar com os grupos sem tratamento.
- 9) Averiguar as superfícies fraturadas nos ensaios balísticos e de tração, com a finalidade de verificar os mecanismos de absorção de energia dos compósitos.
- 10) Obter os parâmetros: resistência à tração ( $\sigma_{max}$ ) e Módulo de Young (E), além das curvas de tensão-deformação, dos compósitos FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Sistemas de blindagem balística

A tecnologia dos materiais adequados para aplicações em blindagem balística é fundamental para o desenvolvimento tecnológico de um País, gerando a oportunidade da pesquisa e desenvolvimento de armamentos e blindagens mais eficientes, de modo a melhorar a defesa e segurança.

Segundo a norma brasileira ABNT NBR 15000 (2005), a blindagem balística é definida como “anteparo de proteção projetado para oferecer resistência à penetração de projéteis provenientes de armas de fogo”.

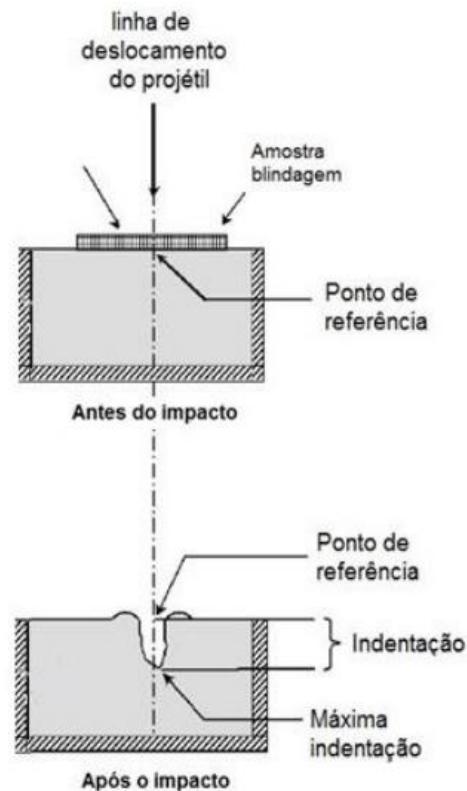
A blindagem balística é classificada em diferentes níveis de acordo com o tipo de calibre pelas normas ABNT NBR 15000 (2005) e NIJ 0101.04 (2000). Na Tabela 2.1 são mostrados os diferentes níveis de proteção do sistema de blindagem quanto ao impacto, em função do calibre, da massa e da velocidade do projétil.

**Tabela 2.1– Os diferentes níveis de proteção em blindagens balísticas, Adaptado da NIJ 0101.04 (2000).**

Nível	Calibre	Massa (g)	Velocidade mínima do projétil (m/s)
I	.22 LR	2,6	310
	.38 SPL	10,2	239
II-A	9 mm	8	320
	357 Mag	10,2	369
II	9 mm	8	343
	357 Mag	10,2	410
III-A	9 mm	8	411
	.44 Mag	15,6	411
III	7,62 x 51	9,7	823
IV	.30-06	10,8	853

Ainda que não haja perfuração no sistema de blindagem, para que este seja classificado de acordo com algum nível de proteção, é necessário que não sofra uma deformação excessiva, que poderia causar um trauma grave ou letal ao usuário.

Na Figura 2.1 é mostrado o sistema para avaliação da blindagem por meio do trauma em plastilina, sendo que, de acordo com a norma NIJ 0101.04 (2000), a deformação de 44 milímetros no sistema de blindagem é considerada máxima e essa deve ser medida em um material de referência (plastilina) apoiado atrás da blindagem cuja função é simular a consistência do corpo humano. Se o valor da deformação ou indentação for menor ou igual a 44 mm, o sistema é considerado eficiente.



**Figura 2.1 - Avaliação do desempenho da blindagem por meio da medida do trauma em plastilina (Adaptado NIJ 0101.04, 2000)**

Existem outros métodos de avaliar o desempenho de um sistema de blindagem balística, os mais importantes são baseados em métodos probabilísticos/estatísticos que se baseiam na possível ocorrência ou não do projétil perfurar alvo, buscando-se determinar a velocidade limite ( $V_L$ ) abaixo da qual o projétil é barrado e acima da qual o alvo (blindagem) é perfurado. O critério mais utilizado é o limite balístico  $V_{50}$  que é a velocidade em que a probabilidade do projétil perfurar a blindagem é de 50%.

Existem casos que não é possível o cálculo desse parâmetro ( $V_{50}$ ), pois não se pode garantir, em todos os casos, se houve ou não a perfuração do alvo, fazendo-se necessário a aplicação de princípios físicos para obter o valor do limite balístico.

Baseando-se nos conceitos de conservação de energia, a energia cinética dissipada pelo projétil durante a penetração no alvo (blindagem) é igual à energia total absorvida pelo alvo, e com isso, é possível calcular a velocidade limite do projétil ( $V_L$ ). Segundo MORYE *et al.* (2000), a velocidade limite pode ser entendida como a máxima velocidade em que o alvo absorve a energia cinética do projétil, sem que ocorra a perfuração do mesmo.

Na EQ 2.1 é mostrada a energia absorvida ( $E_{abs}$ ) em função da diferença entre a velocidade de impacto do projétil ( $V_i$ ) e a velocidade residual ( $V_r$ ) e a massa ( $m$ ) do projétil.

$$E_{abs} = \frac{1}{2}m(V_i^2 - V_r^2) \quad \text{EQ 2.1}$$

Se o alvo (blindagem) absorver totalmente a energia cinética do projétil, ou seja, a velocidade residual for zero, o limite balístico pode ser calculado pela EQ 2.2.

$$V_L = \sqrt{\frac{2E_{abs}}{m}} \quad \text{EQ 2.2}$$

Diversos estudos já foram desenvolvidos (GOMES, 2004; CHAGAS, 2014; MONTEIRO *et al.*, 2015b; DA SILVA, 2014; BRAGA *et al.*, 2018, ASSIS, 2018, GARCIA, *et al.*, 2018), onde inúmeros materiais foram avaliados para aplicação em SBMs.

Segundo Milanezi (2015), um material por si só não seria capaz de apresentar uma combinação de propriedades adequada em um sistema de proteção balística e ainda manter a devida mobilidade do veículo ou do indivíduo, bem como controlar os custos. Nesse contexto, para um sistema de blindagem eficiente é importante não só conhecer individualmente cada material que compõe a blindagem, mas compreender o efeito sinérgico do conjunto promove, com o objetivo de alcançar a melhor combinação de características, sobretudo a manter a integridade após a blindagem ser atingida. Além disso, analisar o desempenho do conjunto, em prol do resultado final superar o da soma individual das partes, em termos de eficiência contra ameaças de alto calibre.

Com isso, em sistemas de proteção contra projéteis de alta velocidade (>800 m/s) classificado como nível III pela ABNT NBR 15000 (2005), faz-se uma combinação de diferentes materiais em camadas, Figura 2.2 e Figura 2.3, com propriedades

distintas que têm como objetivo absorverem a energia do projétil e impedirem a penetração de fragmentos (MONTEIRO *et al.*, 2014).

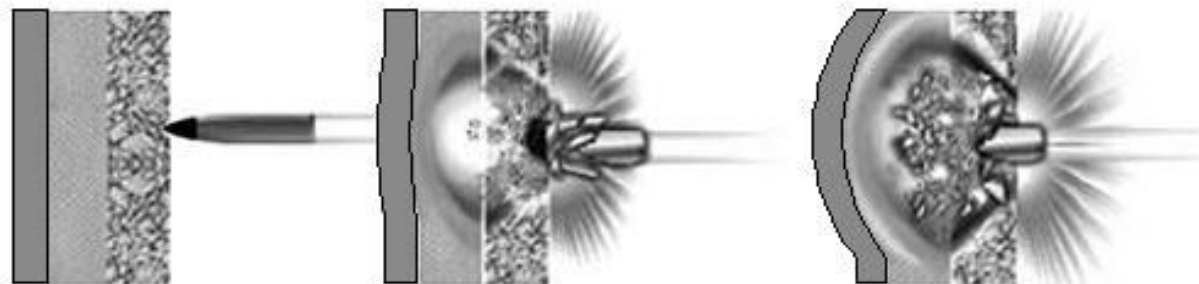


Figura 2.2 - Ilustração do mecanismo de absorção do impacto balístico realizado pela blindagem multicamada: (a) antes; (b) durante e (c) após o impacto balístico. (Fonte: Adaptado de DA SILVA *et al.*, 2014).

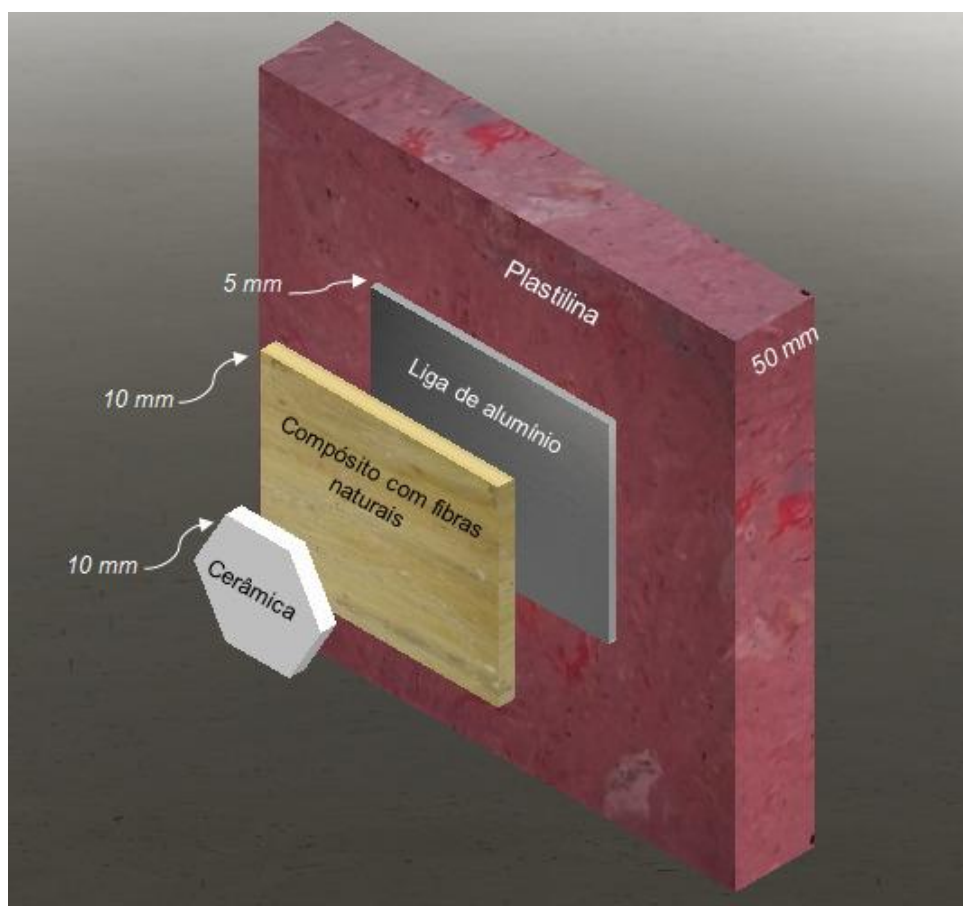


Figura 2.3 - Esquema do sistema de blindagem de múltiplas camadas (SBM). (MONTEIRO *et al.*, 2017, adaptado)

Geralmente, em um SBM, é utilizada como camada frontal uma cerâmica avançada, pois esse tipo de material possui elevada dureza e resistência à compressão. Essas propriedades são desejadas, visto que a principal função dessa primeira camada é fragmentar a frente do projétil e absorver grande parte da energia

de impacto, por meio de mecanismos como nucleação e coalescimento de trincas, podendo atingir até 55,3% de absorção (MONTEIRO *et al.*, 2014). Um exemplo de material comumente utilizado em blindagens é a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pois exibe uma boa relação custo-benefício, além de possuir um processo de produção já bastante sólido (MEDVEDOVSKI, 2010).

A camada seguinte é formada geralmente por um tecido de fibras de aramida que tem a função de absorver parte restante da energia de impacto, cerca de 1,7%, impedir que os estilhaços de ambos, da camada cerâmica e do projétil perfurem a blindagem (DA SILVA, 2014; LUZ, 2014; MONTEIRO *et al.*, 2015b; MILANEZI, 2015; BRAGA, 2015).

Comumente existe uma terceira camada constituída por um metal dúctil geralmente uma liga de alumínio 5052 H34, a fim de absorver a energia residual cerca de 7,3% por meio de deformação plástica (MONTEIRO *et al.*, 2015b).

Trabalhos anteriores (ARAÚJO, 2015; DA CRUZ, 2015; LUZ, 2014; DA SILVA, 2014; BRAGA, 2015) utilizaram um sistema de três camadas da seguinte forma: camada externa composta de material cerâmico (alumina dopada com nióbia), camada intermediária composta de material compósito de matriz polimérica reforçada com fibras naturais lignocelulósicas e camada interna composta de uma placa de alumínio 5052 H34.

## **2.2 Materiais cerâmicos**

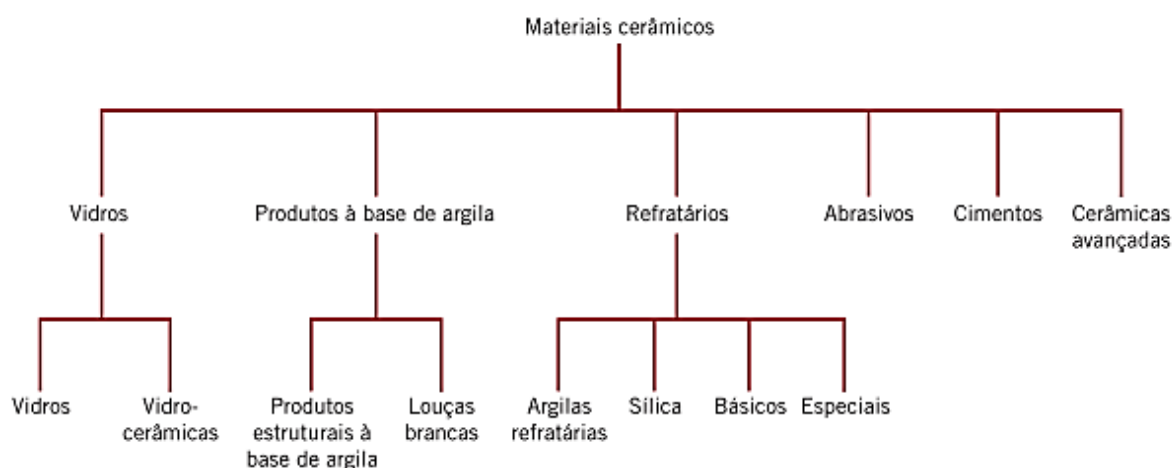
### **2.2.1 Conceitos gerais**

Os materiais cerâmicos em geral são constituídos por elementos metálicos e não metálicos ligados quimicamente por ligações interatômicas que podem ser predominantemente iônicas, ou covalentes. Possuem como propriedades mecânicas: elevada rigidez, elevada dureza, elevada resistência ao calor, alta resistência mecânica a compressão, baixa condutibilidade térmica e elétrica, são frágeis e pouco



resistentes ao impacto devido aos seus complexos sistemas cristalinos e planos de escorregamento (CALLISTER & RETHWISCH, 2016).

Existem várias maneiras de se classificar os materiais cerâmicos: Pela composição química, estrutura, aplicação, entre outros. A mais comum dentre essas é pela aplicação. Com isso na Figura 2.4 está ilustrada a classificação desses materiais quanto à aplicação.



**Figura 2.4 - Classificação quanto a aplicação dos materiais cerâmicos (CALLISTER e RETHWISCH, 2016).**

Quando aplicados em sistemas de blindagem, principalmente como camada frontal, os materiais cerâmicos são ótimos em absorver a energia cinética do projétil e em espalhá-la na produção de superfícies de fratura (GOMES, 2004; MEDVEDOVSKI, 2010). Diversos fatores devem ser levados em consideração na escolha do material cerâmico a ser utilizado como material de blindagem balística, baseados em suas propriedades físicas e microestruturais (MEDVEDOVSKI, 2010).

### 2.2.2 Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aditivada com nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é amplamente utilizada em blindagem balística por apresentar melhor relação custo-benefício em comparação a outros cerâmicos. Possui boas propriedades mecânicas e viabilidade comercial para tal aplicação (GOMES, 2004; DA SILVA *et al.*, 2014). Na Tabela 2.2 são mostradas algumas propriedades da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à temperatura ambiente.

**Tabela 2.2 - Propriedades mecânicas e físicas da alumina, adaptado de Callister & Rethwisch, (2016).**

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Tenacidade à fratura (MPa√m)	Condutividade Térmica (W/m-K)	Calor específico (J/Kg-K)	Resistividade elétrica (Ω-m)
3,98	380	282-551	4,2-5,9	39	775	10 <sup>13</sup>

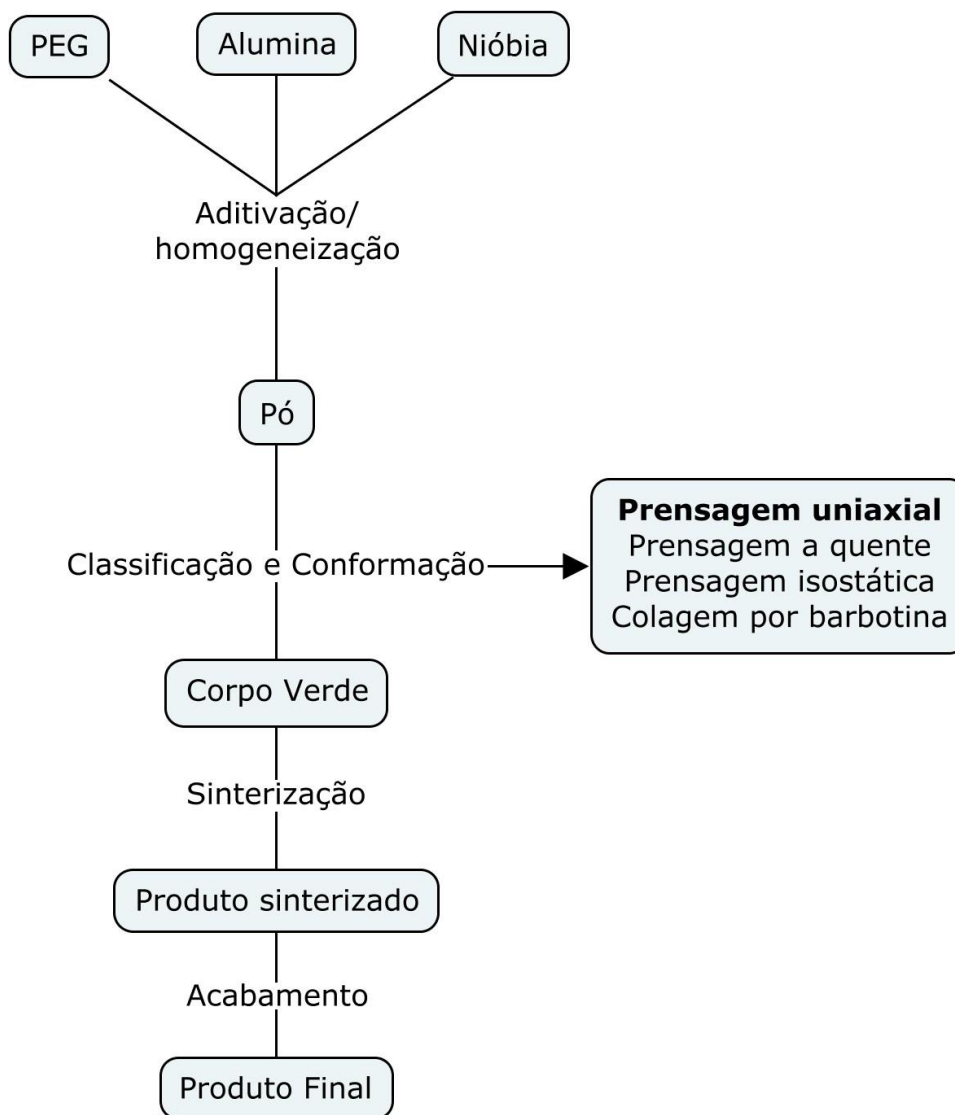
Quando adicionada nióbia na alumina, aquela age como um fundente e o processo de sinterização da alumina ocorre em temperatura mais baixa e em tempo reduzido de 1600 °C para algo em torno de 1400 °C (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012; CHAGAS, 2014). A nióbia promove também nesse processo, um crescimento dos grãos da microestrutural final, e gera uma 2ª fase nos contornos de grãos com menor dureza. Isto direciona a fratura para os contornos, ocorrendo à fratura intergranular, melhorando assim, o desempenho balístico da alumina, e fazendo com que esta absorva a maior parte da energia cinética do projétil, com significativa redução de custo de fabricação. A dopagem com nióbia também aumenta a dureza do corpo cerâmico, o que contribui para destruir a ponta do projétil (LOURO *et al.*, 2001).

### 2.2.3 Processamento Cerâmico

O processamento cerâmico ocorre por meio de uma série de etapas, partindo do pó cerâmico comercialmente puro, para se obter um produto cerâmico com as propriedades desejadas. Na Figura 2.5 estão resumidas as etapas que são realizadas para cada fase do processamento. A homogeneização é referente a mistura da alumina com os aditivos, tais como nióbia e o ligante. Nesta fase realiza-se a cominuição para homogeneizar e reduzir os diversos tamanhos das partículas, além de contribuir para um formato mais esférico das mesmas. Normalmente, emprega-se como ligante o PEG (polietileno glicol). O PEG é um óxido etileno polimérico com a fórmula química estrutural HO – [CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – O]<sub>n</sub> – H. A faixa de peso molecular nos quais esse pode ser encontrado é de 200 a 8000 g/mol.

Após essa etapa segue-se para etapa de produção do “corpo verde”, chamada conformação, conferindo uma forma prévia ao produto desejado. Para isso,

o pó é classificado por tamanho de partícula por peneiramento. O processamento das pastilhas cerâmicas para camada frontal está disposto na Figura 2.5.



**Figura 2.5 – Rota para fabricação das pastilhas cerâmicas**

O PEG é fundamental na etapa de produção do corpo verde e na sinterização, agindo como ligante e agente porogênico, propiciando ao corpo de prova uma resistência à verde e uma porosidade ideal após a sinterização promovendo ao corpo cerâmico final excelentes propriedades para aplicações em proteção balística multicamada.

## 2.3 Materiais poliméricos

### 2.3.1 Conceitos gerais

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (JUNIOR, 2006).

Uma cadeia polimérica é uma macromolécula, formada a partir de unidades de repetição (meros) unidas por ligações primárias fortes. Estas são chamadas intramoleculares, pois dizem respeito às ligações dentro de uma mesma molécula, normalmente do tipo covalente. Por outro lado, as distintas cadeias poliméricas, ou segmentos de uma mesma cadeia, se atraem por forças secundárias fracas, ditas intermoleculares (JUNIOR, 2006).

O desenvolvimento científico gerou até o momento muitos polímeros para atender às mais diversas áreas de aplicações. Muitos deles são variações e/ou desenvolvimentos sobre moléculas já conhecidas. Assim, é possível listar uma série deles agrupados de acordo com uma determinada classificação. Nesta subunidade, aborda-se quatro diferentes classificações usualmente empregadas, isto é, quanto à estrutura química, ao seu método de preparação, às suas características tecnológicas, e quanto ao seu comportamento mecânico (JUNIOR, 2006).

De acordo com a estrutura química, analisa-se o polímero através da estrutura química do seu mero. Duas subdivisões são possíveis em princípio: polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea, por exemplo, polímeros de cadeia carbônica assim como as poliolefinas, polímeros de dienos, estirenicos, de cadeia clorada e os polímeros de cadeia heterogênea como por exemplo poliéteres, poliésteres, policarbonato, poliamida entre outros (JUNIOR, 2006).

O segundo tipo de classificação dos polímeros foi sugerido por Carothers em 1929, dividindo-os em duas grandes classes: polímeros de adição e de condensação. Polímeros de adição são aqueles em que, durante a sua formação (isto é, reação dos

monômeros), não há perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular. Assumindo-se conversão total, o peso de polímero formado é igual ao peso de monômero adicionado. Normalmente, esses polímeros têm cadeia carbônica. Exemplos: PE, PP, PVC, PMMA etc. Polímeros de condensação são aqueles originários da reação de dois grupos funcionais reativos com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (água, amônio, HCl etc.). (JUNIOR, 2006).

Os polímeros podem ser classificados quanto ao comportamento mecânico em: Plásticos, termoplásticos, termofixos, baroplásticos como as fibras e os elastômeros. (JUNIOR, 2006).

Os polímeros termofixos têm suas configurações em rede. Esses apresentam ligações cruzadas covalentes fortes entre as cadeias moleculares adjacentes da mesma forma que as ligações interatômicas presentes nas cadeias principais. Nesse contexto, ao aquecer esses materiais, essas ligações prendem as cadeias umas às outras para resistirem aos movimentos de vibração e rotação quando são submetidas a temperaturas elevadas. Dessa forma, os materiais não amolecem quando aquecidos. Apenas com aquecimento a temperaturas excessivas causará o rompimento dessas ligações cruzadas e assim como das ligações principais das cadeias e com isso, a degradação do polímero. Os polímeros termofixos são, em geral, mais duros e mais resistentes que os termoplásticos e possuem melhor estabilidade térmica e dimensional. (JUNIOR, 2006; CALLISTER e RETHWISCH, 2016).

### 2.3.2 Resina epóxi e sua aplicação em compósitos

As resinas epoxídicas são polímeros termofixos que podem ser utilizadas como adesivos, aderindo a diversos substratos e suportam diversos tipos de solicitações mecânicas, sobretudo, podem ser empregadas em diversas aplicações, tais como: adesivos, moldes elétricos, componentes para os setores automotivo e aeroespacial, revestimentos de proteção e matrizes para compósitos com reforço de fibras (ASKELAND e PHULÉ, 2008; D'ALMEIDA, MENEZES e MONTEIRO, 2003).

A resina epóxi é caracterizada pelos grupos glicídila em seu monômero. Através da reação deste com um agente reticulante adequado (endurecedor), uma estrutura tridimensional em rede com ligações cruzadas é formada. Na Figura 2.6 ilustra-se a reação de produção da resina epóxi mais comum, o *diglicidil éter do bisfenol A* (DGEBA).

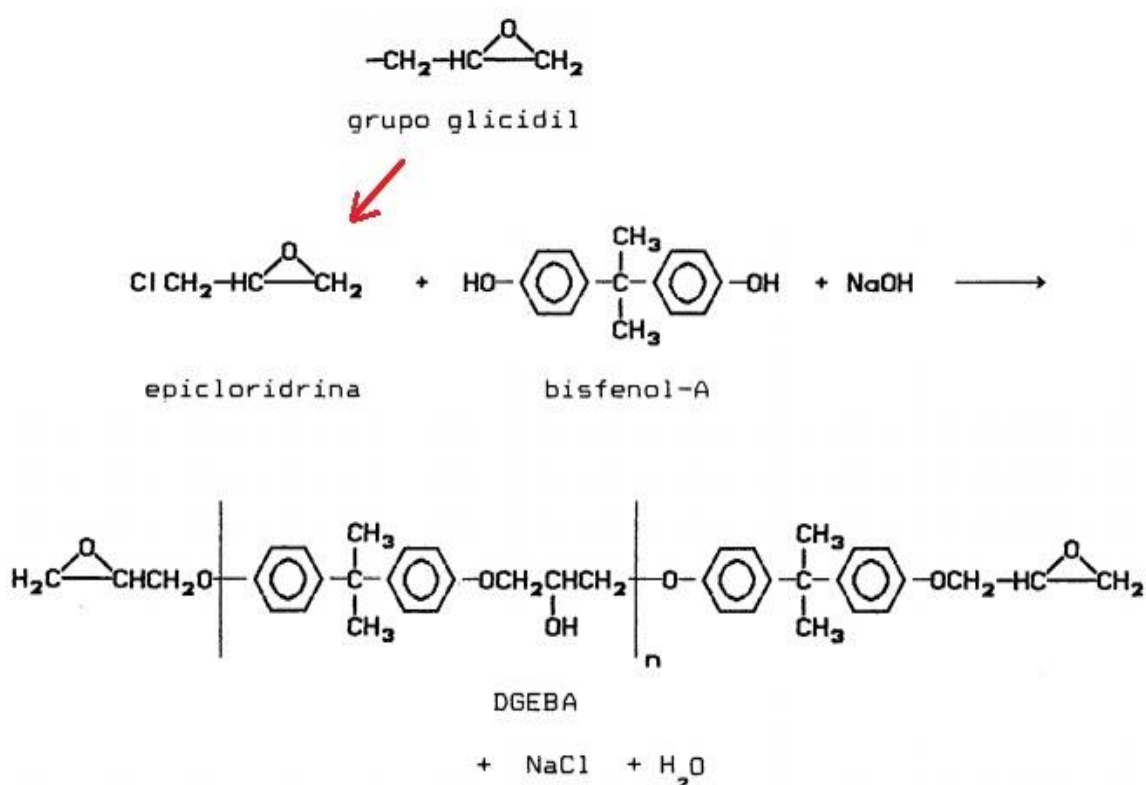


Figura 2.6 – Etapas de produção da resina epóxi (RODRIGUES, 1991) (adaptado).

Dependendo da porcentagem do agente de cura (endurecedor) empregado, pode-se ter diferentes propriedades físicas, químicas e mecânicas o que pode ser adequado para cada aplicação supracitada (D'ALMEIDA, MENEZES e MONTEIRO, 2003).

Na Tabela 2.3 são mostrados os valores fornecidos por Callister e Rethwisch (2016) para algumas propriedades das resinas epoxídicas.

Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas e físicas da resina epóxi, (CALLISTER e RETHWISCH, 2016) (adaptado).

Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Elasticidade (GPa)	Limite de Resistência a Tração (MPa)	Alongamento Percentual (%)	Tenacidade a Fratura (MPa.m <sup>1/2</sup> )
1,10 a 1,40	2,41	27,6 a 90,0	3 a 6	0,6

Em compósitos poliméricos a matriz possui grande importância na produção de compósitos utilizados na proteção balística. Dentre suas funções, além do revestimento e união da fase reforço (fibra), a transmissão da carga para e entre as fibras, a proteção das mesmas contra danos superficiais, e a função de impedir a propagação de trincas. A interface matriz/fibras é muito importante para as propriedades dos compósitos, inclusive nos mecanismos de fratura, sendo responsável por absorver energia quando estes são solicitados mecanicamente.

## 2.4 Fibras naturais lignocelulósicas (FNLs)

### 2.4.1 Conceitos gerais

Um dos principais tipos de fibras são as fibras naturais orgânicas, que podem ser subclassificadas de acordo com sua origem, ou seja, vegetal (lignocelulósicas), animal e mineral. As fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) recebem esse nome devido sua estrutura ser principalmente formada por lignina que é uma macromolécula sintetizada por via radicalar a partir de alguns álcoois, celulose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> e hemicelulose que consiste em uma mistura de polissacarídeos de cadeia ramificada e baixa massa molecular (LUZ, 2014; BARBOSA, 2011).

Dentre as FNLs se destacam as fibras de sisal, bambu, juta, rami, curauá e entre outras, a Tabela 2.4 mostra a composição básica em porcentagem de algumas fibras naturais.

**Tabela 2.4 - Constituição básica de algumas fibras naturais lignocelulósicas (FNLs),  
Fonte – (TOMCZAK, 2010; ANGRIZANI, 2011; LUZ, 2014)**

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

As fibras naturais são formadas por fibrilas de celulose semicristalina envolvidas por uma matriz de hemicelulose e lignina, Figura 2.7. A lignina é um ligante amorfo, hidrofóbico, que confere rigidez para a planta, por outro lado a hemicelulose é hidrofílica e promove flexibilidade para a planta além de se manter associada à celulose. (LUZ, 2014).

Uma rede tridimensional, Figura 2.8, é então formada pelas ligações de pontes de hidrogênio entre a matriz de hemicelulose e as fibrilas, e entre essa rede a lignina se intercala formando uma nova rede (LUZ, 2014).

As fibras vegetais podem ser retiradas de diferentes partes da planta, assim como do caule (juta, malva, bambu, rami); folhas (sisal, bananeira, curauá), do fruto (algodão, coco); do troco (madeira) e outros, e devido a isso elas apresentam características diferentes umas das outras (RAZERA, 2006).

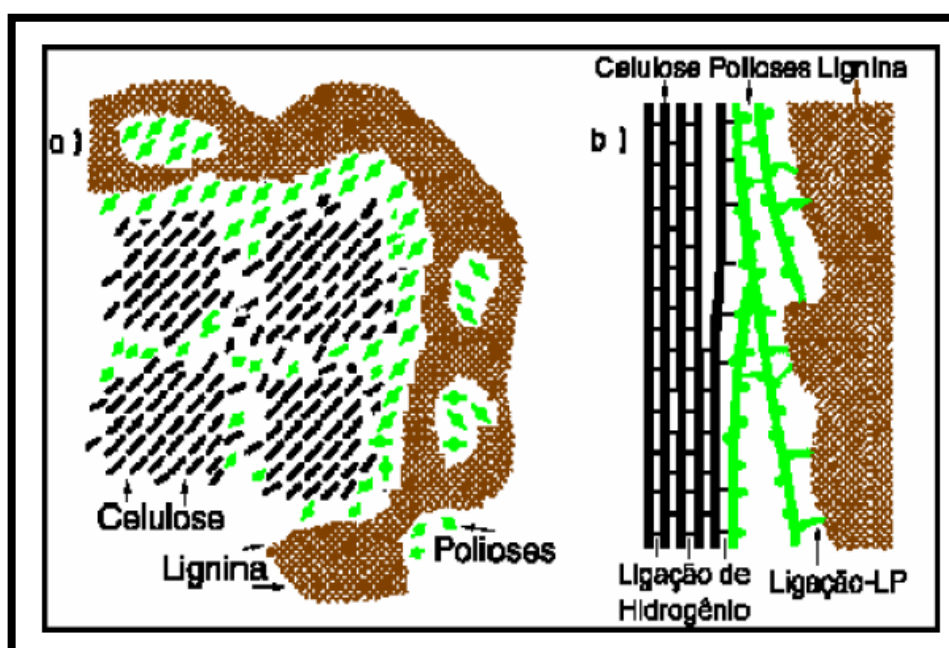
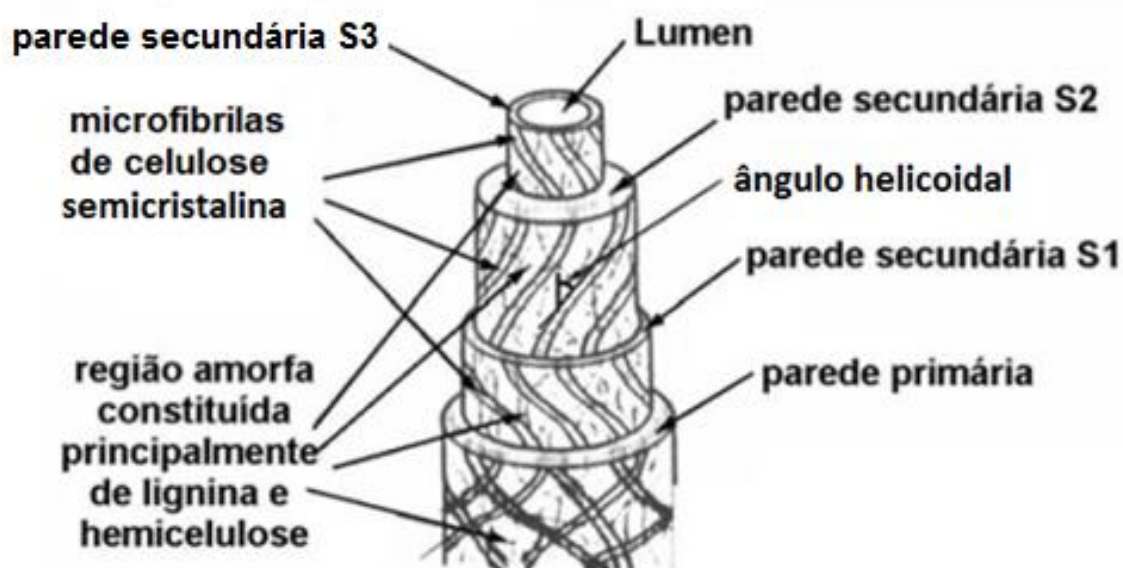


Figura 2.7 - Modelo esquemático da associação dos componentes da parede celular e de uma fibrila vegetal

As propriedades dessas fibras são heterogêneas e dependem de diversos fatores, em primeiro lugar dos parâmetros estruturais, tais como, ângulo entre o eixo da fibra e das microfibrilas (ângulo microfibrilar), razão entre celulose e lignina/hemicelulose, além dos fatores externos como extração, qualidade da planta, comprimento da fibra, época de colheita, qualidade do solo, processamento após a colheita e a idade da planta (MOHANTY *et al.*, 2000; PARDINI, 2006; RAZERA, 2006; LUZ, 2014)



As principais características dessas fibras e que são vantajosas tecnologicamente falando são as seguintes; Baixa massa específica, maciez e abrasividade reduzida, reciclabilidade, não-toxicidade e biodegradabilidade, boa relação custo-benefício, estimulam empregos na zona rural e baixo consumo de energia na produção (PARDINI, 2006).



**Figura 2.8 - Representação esquemática de uma fibra (JOHN e THOMAS, 2008) (adaptado).**

Como limitações das fibras naturais têm-se as baixas temperaturas de processamento, acentuada variabilidade nas propriedades mecânicas, baixa estabilidade dimensional, alta sensibilidade a efeitos ambientais, incompatibilidade com a matriz polimérica, tendência de formar agregados durante o processamento e baixa resistência à umidade. Tais características reduzem o potencial de utilização das fibras naturais como reforço em polímeros, apesar das excelentes propriedades específicas (PARDINI, 2006; BEVITORI, 2014).

No entanto, a intenção dos cientistas em usar esses materiais como reforços para compósitos vêm sendo aumentada devido às vantagens que estas fibras oferecem quando comparadas aos materiais de reforço mais convencionais. Tais vantagens motivam os estudos para redução das limitações e maximização de propriedades para aplicações de engenharia. Com isso, o desenvolvimento de compósitos de fibras naturais tem sido um tema de interesse nos últimos anos (PARDINI, 2006; BEVITORI, 2014).

Na Tabela 2.5 são mostradas algumas propriedades mecânicas e as densidades para algumas FNLs e para a aramida, fibra sintética convencionalmente utilizada em diversas aplicações. Observa-se a diferença entre as fibras naturais e a aramida, principalmente em sua resistência à tração.

Para a aplicação das FNLs como reforço em materiais compósitos, e considerando que as fibras são higroscópicas, e sensíveis à umidade, é preferível seu uso com matrizes termoplásticas, ou se fazer um tratamento de superfície ou de modificação das fibras naturais ou da resina termofixa (PARDINI, 2006).

As FNLs são bastante importantes nas questões socioambientais, sobretudo porque são provenientes de recursos renováveis, são biodegradáveis e uma fonte de renda de regiões em desenvolvimento no Brasil (MONTEIRO *et al.*, 2011). Em aplicações de blindagem balística, como compósitos de matriz polimérica, essas fibras podem substituir ou produzir compostos híbridos com materiais sintéticos como o Kevlar™, a fibra de vidro e o polietileno de ultra-alto peso molecular, reduzindo custos conforme catalogado em alguns trabalhos e melhorando a eficiência do SBMs (DA CRUZ, 2015; LUZ, 2014; DE ARAÚJO, 2015; MILANEZI, 2015; BRAGA, 2015; MONTEIRO *et al.*, 2015b, GARCIA, *et al.*, 2018).

**Tabela 2.5 - Propriedades mecânicas e físicas de algumas fibras naturais lignocelulósicas. FONTE: Monteiro et al. (2011); Braga, (2015) (adaptado)**

FNL	Massa específica $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Resistência à tração $\sigma$ (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Máx. $\sigma/\rho$ (MPa.cm <sup>3</sup> /g)
Bambu ( <i>Bambusa vulgaris</i> )	1,03 – 1,21	108 - 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	85 - 220	4 - 6	191
Cânhamo ( <i>Cannabis sativa</i> )	1,07	388 - 690	35	648
Curauá ( <i>Ananas erectifolium</i> )	0,57 – 0,92	117 - 3000	27 - 80	2193
Juta ( <i>Corchorus capsularis</i> )	1,30 – 1,45	383 - 800	13 - 27	615
Malva ( <i>Urena lobata</i> )	1,37 – 1,41	180	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 – 1,81	2500 - 6350	230 - 400	3567
Aramida	1,44	3000 - 4100	63 - 131	2847

#### 2.4.2 A fibra de curauá

O Curauá (*Ananas erectifloius*) é uma planta de origem Amazônica, reconhecida desde os tempos pré-colombianos devido às suas valiosas fibras. Ela é uma das únicas lignocelulósicas do Brasil pertencente à espécie *Hydrophilus*, da família das bromélias, sendo o abacaxi um dos seus representantes. Essas plantas possuem folhas duras, eretas e planas, podendo chegar a 1,5 m de comprimento e 4 cm de largura, Figura 2.9a, (SILVA, R.; *et al.*, 2009; SIMONASSI, N.T. *et al.*, 2012). Elas podem ser colhidas quando suas folhas estão amadurecidas, o que corresponde a um ano aproximadamente de cultivo, Figura 2.9b.



(a) (b)  
**Figura 2.9 - Curauá. a) plantação de curauá; b) colheita das folhas (PEMATEC TRIANGEL DO BRASIL LTDA. Fazenda Curauá, Santarém-PA, 2005).**

A fibra de curauá tem atraído muita atenção, particularmente desde 2003, quando o reconhecimento comercial das fibras foi adquirido através dos setores automotivo brasileiro (TOMCZAK, F., 2010). Todavia, de acordo com o EcoDebate (2008), em julho de 2006, foi que se iniciou o cultivo dessa planta com o Projeto Curauá (uma parceria entre a Fundação Orsa, Prefeitura Municipal de Almeirim (PA) e a empresa Pematec-Triangel), antiga empresa que na ocasião, contava com um grupo de 15 agricultores do Vale do Jari. Esses agricultores foram orientados por técnicos da Fundação, os quais, realizaram o plantio de 187.500 mudas, em uma área de 7,5 hectares. No entanto essa empresa não está mais em operação.

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

O cultivo intensivo proporciona a padronização da produção e diminui a variação genética da planta, garantindo fibras com menor variação de suas propriedades (SIMONASSI *et al.*, 2012). A extração de suas fibras consiste basicamente de duas etapas. Na primeira, a folha é desfibrada com o auxílio de um desfibrilador, Figura 2.10a; Posteriormente são lavadas, batidas, e mantidas por cerca de 36 h em água antes da mercerização (tratamento da celulose com solução aquosa de NaOH). Na segunda etapa as fibras são lavadas novamente e secas, Figura 2.10b, (SILVA *et al.*, 2009). Segundo Ereno (2004), as fibras obtidas são muito macias ao tato e, principalmente, possuem uma alta resistência mecânica, o que lhes dá capacidade de suportar tensões elevadas, mesmo tendo uma espessura relativamente pequena.



**Figura 2.10 - Processos de obtenção da fibra de curauá. a) desfibramento da folha; b) secagem ao ar e em estufa após mercerização e lavagem (PEMATEC, 2005)**

A resistência à tração e outras propriedades desta fibra é muitas vezes superior a do sisal e da juta, Tabela 2.6. Segundo LEÃO (1998), a fibra de curauá se encontra entre as quatro fibras mais resistentes e por isso promissoras. Quando se é levado em consideração a densidade das fibras naturais, a fibra de curauá possui propriedades específicas mais otimizadas até mesmo em relação às sintéticas. Por

esse motivo, essas fibras têm tido uma alta preferência entre as fibras tradicionais brasileiras, para fins de aplicações de responsabilidade.

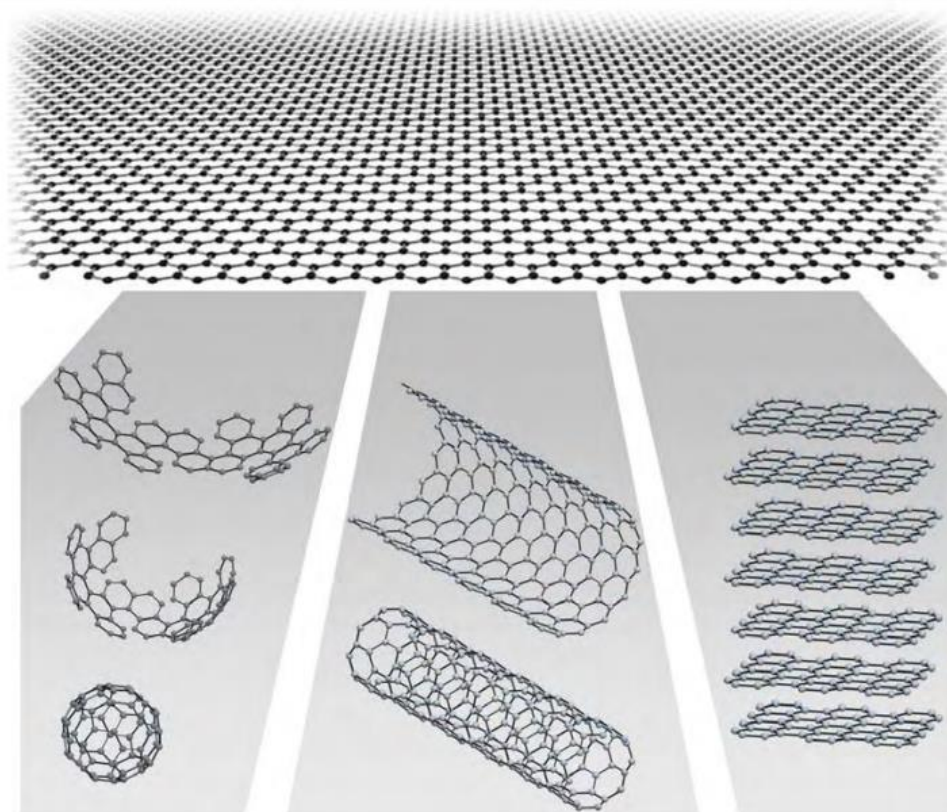
**Tabela 2.6 - Propriedades mecânicas e físicas do curauá e de algumas fibras comumente utilizadas em SBMs, (MONTEIRO et al., 2011)**

<b>Fibras Naturais</b>	<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\sigma</math> (MPa)</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>Máx. <math>\sigma/\rho</math> (MPa.cm<sup>3</sup>/g)</b>
Sisal	1,26-1,50	287-913	9-28	725
Juta	1,30-1,45	393-800	13-27	615
Curauá	0,57-0,92	117-3000	27-80	2103

## 2.5 Grafeno

### 2.5.1 Conceitos gerais

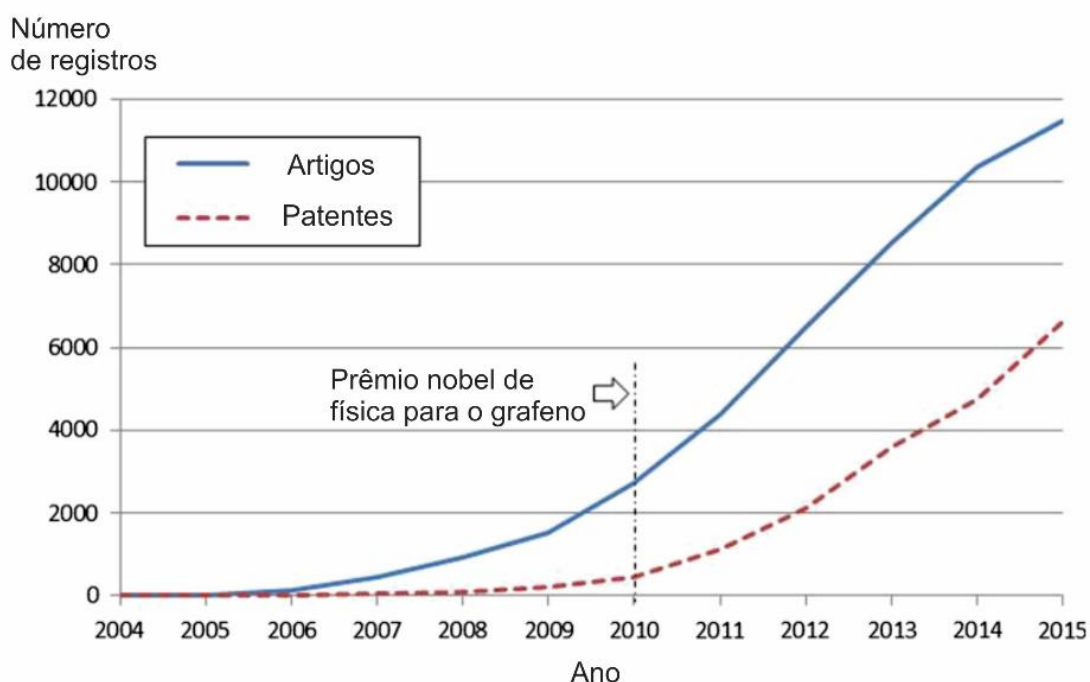
Grafeno é o nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono fortemente compactada em um bidimensional (2D) favo de mel, ou seja, formado por ligações de carbono sp<sup>2</sup>, consistindo em um bloco de construção básico para materiais gráfiticos de todas as outras dimensionalidades, Figura 2.11. Pode ser embrulhado em fulerenos (0D), enrolados em nanotubos (1D) ou empilhados em grafite (3D) (GEIM; NOVOSELOV, 2010; BIANCO *et al.*, 2013).



**Figura 2.11 - Ilustração de uma camada de grafeno e seus derivados. (GEIM; NOVOSELOV, 2010).**

O grafeno é uma estrela em rápida ascensão no horizonte da ciência dos materiais e da física da matéria condensada, inúmeras pesquisas estão sendo feitas a respeito desse material, Figura 2.12, incluindo avanços em sua produção, caracterização e aplicações. No ano seguinte ao Prêmio Nobel de Física em 2010, pelo trabalho pioneiro sobre grafeno de Andre Geim e Konstantin Novoselov, havia mais de 4.350 publicações (artigos e patentes) sobre grafeno, contra 450 em 2007. Entre 2001 e 2004 ocorreram apenas cerca de 40 publicações sobre o tema. Ainda segundo os autores, o crescimento das publicações continuou regularmente, chegando à marca de 11,500 publicações sobre grafeno em 2015. (DA SILVA *et al.*, 2017)





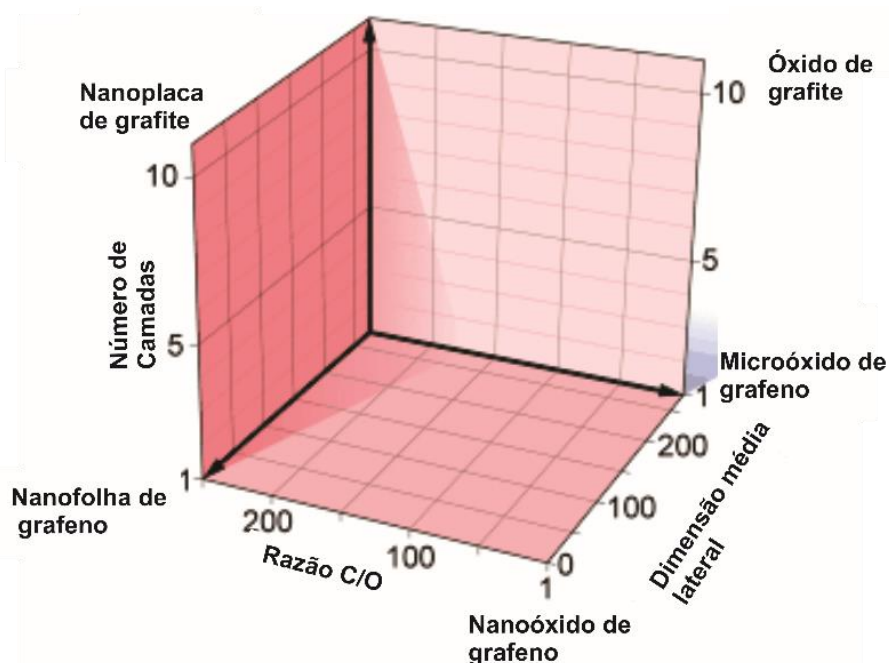
**Figura 2.12 - Publicações (artigos e patentes) com a palavra grafeno no título entre 2004 e 2015 adaptado de (SHAPIRA *et al.*, 2016)**

De acordo com Da Silva *et al.*, (2017), a China e Estados Unidos respondem, juntos, por mais da metade da produção de artigos relacionados a grafeno, sendo a China o país com maior número de publicações, com 30,12% e EUA com 26,33% do total de artigos publicados. Ainda entre os 10 países com relevante produção acadêmica, Coreia do Sul (14,57%) e Japão (9,14%) destacam-se entre os demais, que mantêm, em média, uma produção de 3 a 4% do total. O Brasil ocupa a 21ª posição nesse “ranking”, com cerca de 1% da produção acadêmica mundial acerca do tema.

O grafeno possui propriedades excepcionais como por exemplo: uma grande área teórica de superfície específica ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (ZHU *et al.*, 2010), alta mobilidade intrínseca ( $200,000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (NOVOSELOV *et al.*, 2005), alto módulo de Young ( $\sim 1,0 \text{ TPa}$ ) (LEE *et al.*, 2008), alta condutividade térmica ( $\sim 5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) (BALANDIN *et al.*, 2008), e alta transmitância óptica ( $\sim 97,7\%$ ) (NAIR *et al.*, 2008), além de uma boa condutividade elétrica. Com isso, demonstra um grande potencial para aplicações pioneiras em uma variedade de áreas como eletrodos condutores transparentes, incluindo materiais resistentes e leves, dispositivos eletrônicos de última geração, revestimentos especializados, novos biomateriais, sensores, aplicações médicas inovadoras e em materiais compósitos (ZHU *et al.*, 2010).



Assim como toda a engenharia de materiais, o grafeno possui uma forte ligação entre suas propriedades, estruturas, processamentos e desempenhos. Visto que para cada aplicação, são necessárias algumas propriedades que estão ligadas a algumas das diferentes estruturas que o grafeno possui. A classificação para os diferentes tipos de grafeno de acordo com três propriedades fundamentais dos materiais à base de grafeno (GBM): número de camadas de grafeno, dimensão lateral média e relação carbono/oxigênio atômico, Figura 2.13. Os diferentes materiais esquematizados nos seis cantos da caixa representam os casos ideais de acordo com as dimensões laterais e o número de camadas relatadas na literatura. Os valores dos três eixos estão relacionados aos GBMs em nanoescala, mas é possível expandi-los para a microescala (WICK *et al.*, 2014).



**Figura 2.13 - Classificação para a categorização de diferentes tipos de grafeno, de acordo com número de camadas de grafeno, dimensão lateral média e relação carbono/oxigênio atômico. (WICK *et al.*, 2014).**

Dentre esses três parâmetros, o número de camadas é bastante utilizado para definir algumas das estruturas derivadas do grafeno, uma camada de carbonos ligados com hibridização  $sp^2$  é do inglês *monolayer-graphene* ou *pristine graphene* (PG), 2-5 camadas, *fewlayer graphene* (FLG), 5-10 camadas. *multilayer graphene* (MLG) (BIANCO *et al.*, 2013). Para aplicações ópticas e eletrônicas, o número de camadas é extremamente importante, por exemplo, a absorção óptica do grafeno assim como sua resistência elétrica é proporcional ao número de camadas. De 1 à 5 camadas (FLG) reflete apenas <0,1% da luz incidente na região visível, subindo para

~ 2% para dez camadas (MLG), assim como a resistência elétrica que diminui com o aumento do número de camadas (BONACCORSO *et al.*, 2010).

### 2.5.2 Produção de grafeno

Os vários meios de obtenção do grafeno, diferenças na estrutura, propriedades e quantidade de camadas estão intimamente relacionadas ao método escolhido para sua produção (GEIM e NOVOSELOV, 2010). Eles podem ser divididos em duas categorias principais: a abordagem de cima para baixo (*Top-down*) e a abordagem de baixo para cima (*bottom-up*) (SHAMS *et al.*, 2015).

A abordagem *top-down* reúne vários métodos de fabricação tais como: esfoliação mecânica, intercalação de grafite, corte de nanotubos de carbono, redução de óxido de grafite, esfoliação eletroquímica, entre outros. A abordagem *bottom-up* consiste também de diversos métodos de produção, tais como: Crescimento de fundidos de metal-carbono, crescimento epitaxial em carbeto de silício (SiC), deposição química de vapor, entre outros. A Figura 2.14 mostra as principais rotas de produção de grafeno, cada técnica resulta em propriedades diferentes e adequadas para aplicações específicas e muitas delas envolvem um custo elevado, o que torna sua aplicação impraticável (SHAMS *et al.*, 2015).

Segundo (NOVOZELOV *et al.*, 2012), o método de produção com melhor relação custo benefício é por esfoliação em fase líquida, produzindo dispersões de grafeno. Foi desenvolvido por Hummers e Offeman em 1958 para preparação do óxido grafítico (graphitic oxide), e modificada ao longo dos anos. Segundo Rourke *et al.*, (2011), o grande interesse na utilização do GO decorre da possibilidade de obtenção de grandes quantidades de grafeno, a baixo custo, por um processo relativamente simples, Figura 2.14 e Figura 2.15. O GO é inclusive um ponto de partida para a funcionalização e criação de tipos modificados de grafeno para uso em, por exemplo, materiais compósitos (ROURKE *et al.*, 2011; EIGLER *et al.*, 2013).

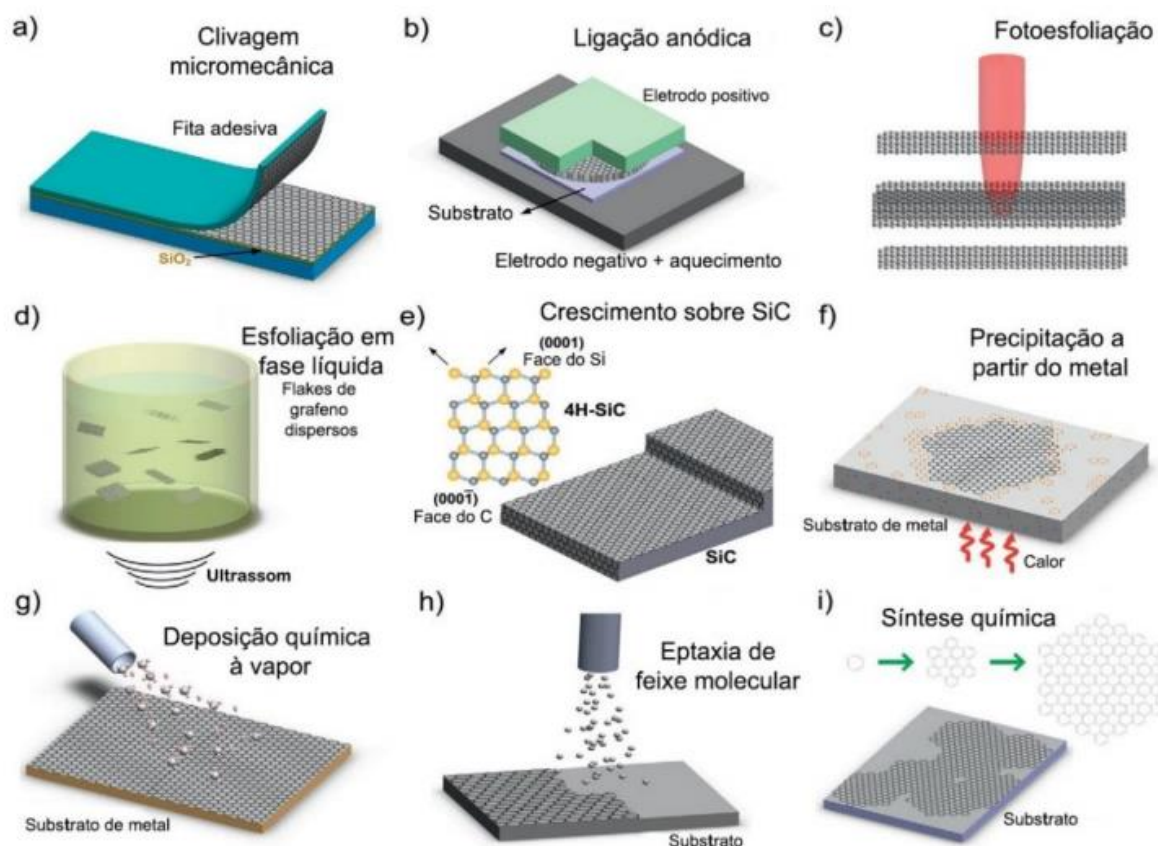


Figura 2.14 - Principais técnicas de produção de grafeno (adaptado de Bonaccorso *et al.*, 2012).

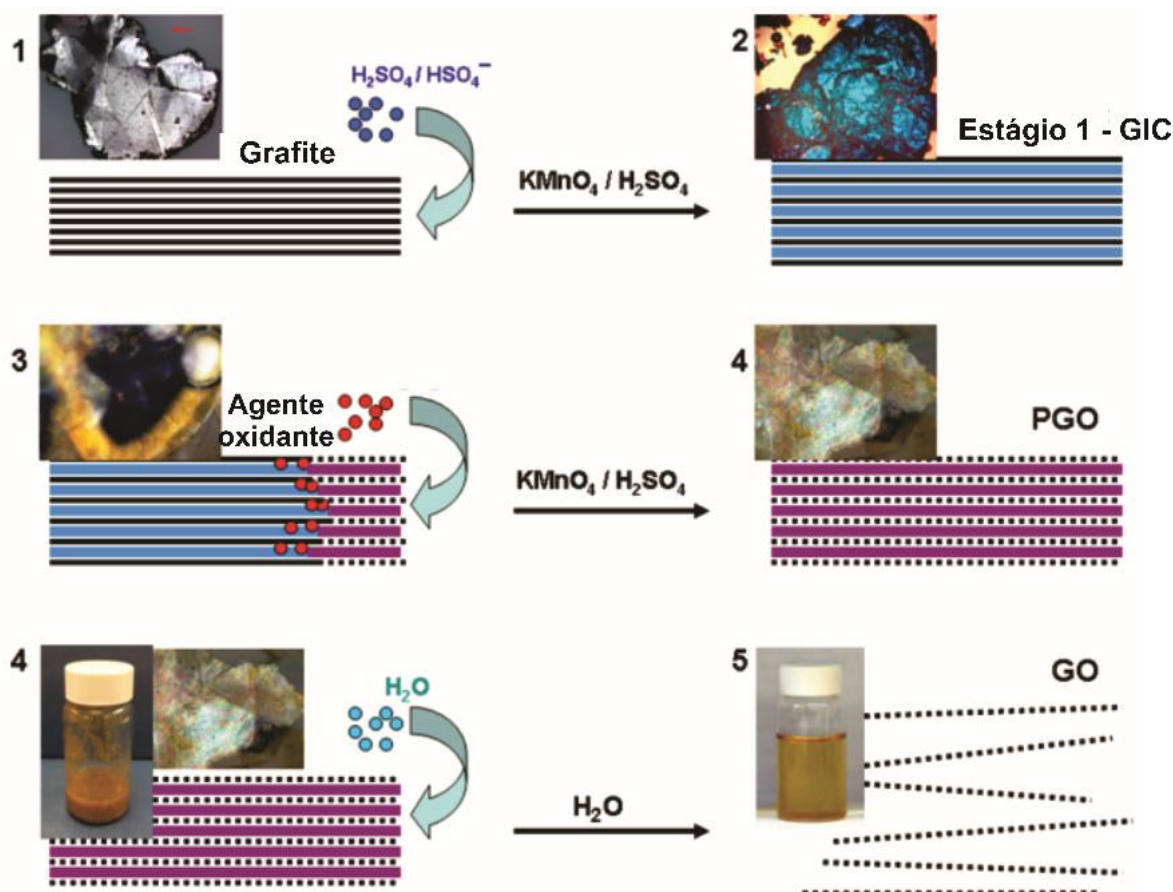


Figura 2.15 - Rota de síntese do GO (adaptado de Bonaccorso *et al.*, 2012)

A razão custo-benefício que o grafeno apresenta na forma de GO, foi o motivo pelo qual optou-se pela incorporação desse material na matriz de fibras naturais para o desenvolvimento do compósito polimérico reforçado com fibras naturais tratadas com grafeno.

A esfoliação em fase líquida utiliza o grafite como matéria-prima e pode ser realizada com auxílio de ultrassom, agitação com alta taxa de cisalhamento ou por

meio de rota química. Os dois primeiros são baseados na exposição do grafite a um solvente que promove uma modificação na tensão superficial favorecendo o aumento da área total e com a ajuda de ultrassom ou agitação cisalhante, o grafite se divide em plaquetas (NOVOSELOV *et al.*, 2012; PATON *et al.*, 2014).



**Figura 2.16 - Esquemas de conversão de grafite em óxido de grafeno via rota química pelo método de Hummers. (DIMIEV; TOUR, 2014)**

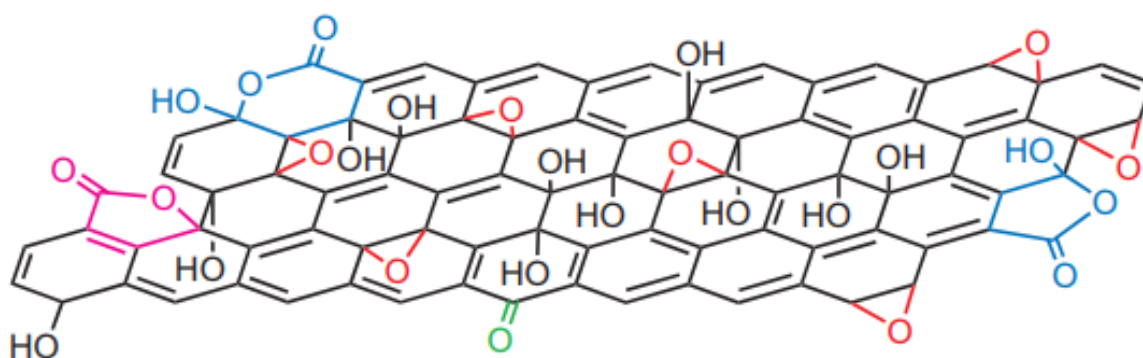
Utilizando a rota química, Figura 2.16, os três passos do método de Hummers significam a formação dos dois produtos intermediários (estágio-1 GIC e PGO) e o produto GO final. As linhas pretas sólidas representam camadas de grafeno; linhas pretas pontilhadas representam camadas únicas de GO; linhas azuis largas representam intercalante  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ ; linhas roxas largas representam uma camada da mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$  intercalante com a forma reduzida de agente oxidante (DIMIEV; TOUR, 2014).

### 2.5.3 Óxido de grafeno

O GO tem atraído atenção de pesquisadores desde que foi sintetizado pela primeira vez por Brodie em meados do século 19 (BRODIE, 1855). O aumento no interesse do GO foi provocado pelo surgimento da pesquisa de materiais relacionados ao grafeno por Novoselov *et al.*, (2004). Devido a sua habilidade de permanecer esfoliado em água e, posteriormente, ser reduzido de volta a grafeno, o GO tem sido testado com sucesso em inúmeras aplicações como eletrônica, filmes condutores, materiais de eletrodo e compósitos (DIMIEV; TOUR, 2014).

Lerf *et al.* (1998) propuseram um modelo esquemático para a estrutura do GO onde o plano basal do carbono é decorado com grupos funcionais de epóxidos e hidroxilas. Grupos de carbonilas e carboxilas estão também presentes, a maioria como ácidos carboxílicos ao longo das arestas. Suas propriedades químicas, ópticas e elétricas são fascinantes devido ao esqueleto de grafeno e aos grupos funcionais que compõem sua estrutura (CONTRERAS e BRIONES, 2015).

Um novo modelo estrutural de GO, Figura 2.17, levando em conta os anéis de lactol de cinco e seis membros (azul), éster de álcool terciário (púrpura), funcionalidade hidroxila (preto), epóxi (vermelho) e cetona (verde). As razões relativas provavelmente são 115 (hidroxila e epóxi): 3 (lactol O – C – O): 63 (carbono sp<sup>2</sup> gráfico): 10 (lactol + éster + ácido carbonila): 9 (cetona carbonila) (GAO *et al.*, 2009).



**Figura 2.17 - Modelo estrutural do GO indicando a presença dos grupos funcionais (GAO *et al.*, 2009).**

Para realização deste trabalho foi adotado o método de produção do óxido de grafeno de Hummers e Offeman (1958), modificado por Rouke *et al.* (2011).

## 2.6 Materiais compósitos

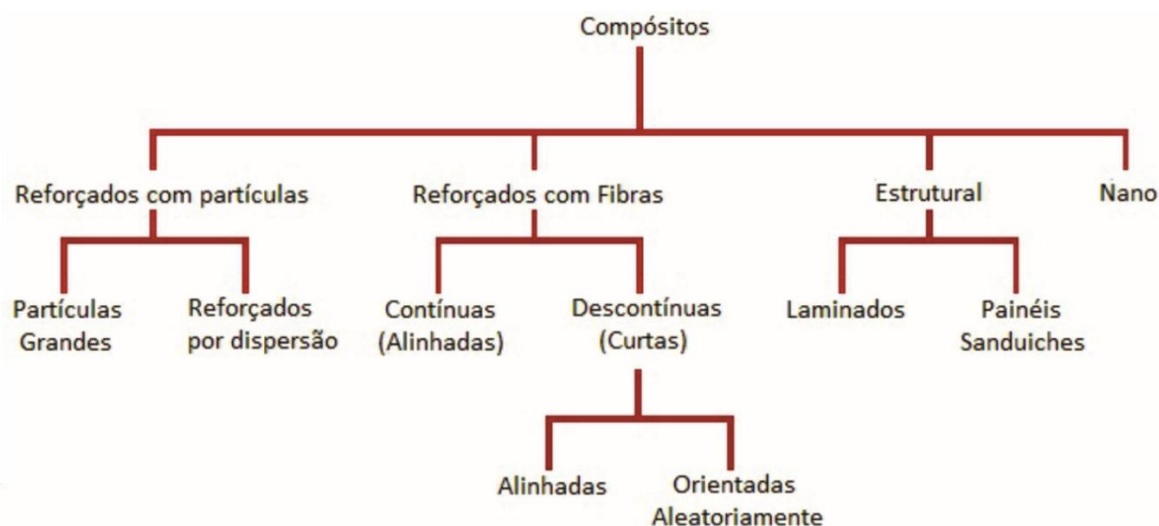
### 2.6.1 Conceitos gerais

As exigências feitas em materiais para melhorar a performance são tão grandes e diversas, que um só material não pode satisfazê-las. Uma mesa com um tampo de vidro, uma tela de televisão, um pneu, uma bola de boliche, uma raquete de tênis, uma película para celular, uma blindagem para carro, um capacete e uma aliança possuem algo em comum. Todos são materiais produzidos com compósitos (CHAWLA, 2012)

Os materiais compósitos geralmente são constituídos por duas fases, uma delas é a fase matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, comumente chamada de fase dispersa. Esses materiais podem ser classificados de acordo com o tamanho, concentração, forma, distribuição e orientação da fase dispersa, Figura 2.18, e suas propriedades irão depender disso e das características específicas de cada fase. (CALLISTER, 2016)

Segundo Callister (2016) os compósitos mais importantes tecnologicamente são os que a fase dispersa está na forma de fibras. Esses materiais possuem alta resistência e/ou rigidez em relação ao peso. Para esse tipo de material os parâmetros de qualidade avaliados são: módulo específico e resistência específica, que correspondem, respectivamente, às razões entre o módulo de elasticidade e a massa específica e o limite de resistência à tração e a massa específica.





**Figura 2.18 – Classificação dos compósitos quanto ao tipo de reforço (CALLISTER, 2016).**

A fase matriz tem por função manter as fibras unidas e posicionadas, distribuir e transferir os esforços aplicados entre as fibras, proteger as fibras contra o ambiente e contribuir para o compósito com algumas propriedades. A fase fibra tem por finalidade suportar o carregamento mecânico que é imposto ao compósito, que é transferido pela matriz através da interface matriz/reforço, pois, as fibras possuem menos defeitos do que em sua forma mássica, devido a sua razão de aspecto, logo, é um meio efetivo de reforço. (PARDINI, 2006)

Geralmente a fase reforço fibrosa é classificada de acordo com seu diâmetro, tais como Whiskers, fibras e arames. Os materiais mais utilizados comercialmente são as fibras de Vidro, Carbono, Aramida, Boro, Carbetto de silício e UHMWPE (Spectra 900). A fase matriz por sua vez pode ser polimérica, metálica ou cerâmica. (CALLISTER, 2016).

De acordo com Callister, (2016), o reforço proporcionado pela fibra se torna mais efetivo quando o comprimento da fibra aumenta, sendo máximo quando o comprimento for superior a um comprimento crítico, considerando uma boa ligação entre as fases. Esse comprimento crítico depende do limite de resistência a tração da fibra, do seu diâmetro e da tensão de cisalhamento na matriz.

Em se tratando de compósitos com fibras contínuas e alinhadas, as características mecânicas dependem de vários fatores, incluindo os comportamentos tensão deformação das fases presentes, as frações volumétricas dessas fases e a direção na qual a tensão ou carga é aplicada. (CALLISTER, 2016)

Segundo Chawla (2012), o comportamento mecânico em um carregamento longitudinal, considerando uma boa interação na interface entre as fases, tal que a deformação tanto na matriz quanto nas fibras sejam as mesmas, é dado pela EQ. 2.1 da regra das misturas diretas.

$$E_{cl} = E_m V_m + E_f V_f \quad \text{EQ. 2.1}$$

Em que,  $(E_{cl}, E_m, E_f)$ , são os módulos de elasticidade do compósito, da matriz, da fibra e suas frações volumétricas  $(V_m, V_f)$  respectivamente.

Para o carregamento transversal com fibras contínuas e orientadas a tensão  $\sigma$ , a qual o compósito está submetido, e ambas as fases, estão expostas ao mesmo estado de isotensão. Logo, a regra das misturas inversa é usada para descrever o comportamento elástico mecânico do compósito, EQ. 2.2.

$$E_{cl} = \frac{E_m E_f}{V_m E_f V_f E_m} \quad \text{EQ. 2.2}$$

Com isso, os compósitos com fibras alinhadas são anisotrópicos, logo, a resistência e o reforço máximo são obtidos ao longo da direção do alinhamento (longitudinal). Na direção perpendicular, o reforço por causa das fibras é praticamente inexistente, assim a fratura ocorre com níveis de tensão de tração relativamente baixos (CALLISTER, 2016).

As propriedades finais desse compósito são também influenciadas pela ligação interfacial entre fibra e matriz. Assim, para que o reforço seja efetivo em determinadas solicitações mecânicas, é essencial que a fibra tenha uma interface com boa aderência à matriz e um certo comprimento > comprimento crítico ( $l_c$ ), o qual depende do diâmetro, do limite de resistência à tração da fibra e da tensão de escoamento ao cisalhamento da matriz (CALLISTER, 2016). Na EQ. 2.3 mostra-se a relação entre os parâmetros que definem o comprimento crítico da fibra.

$$l_c = \frac{(\sigma_f \cdot d)}{(2 \cdot \tau)} \quad \text{EQ. 2.3}$$



Sendo:

$l_c$  - Comprimento crítico da fibra;

$\sigma_f$  - Limite de resistência à tração da fibra;

$d$  - Diâmetro da fibra;

$\tau$  - Tensão de escoamento ao cisalhamento da matriz.

Em se tratando dos compósitos com fibras descontínuas e alinhadas, segundo Callister (2016), estão se tornando cada vez mais empregados comercialmente, tais como as fibras de vidro picadas, de carbono e aramida que mesmo em menores tamanhos e alinhadas possuem resistência equivalente dos seus análogos com fibras contínuas.

Para os compósitos com fibras descontínuas e aleatoriamente orientadas, o comportamento mecânico elástico desse tipo de caso é dado pela seguinte equação:

$$E_{cd} = KE_fV_f + E_mV_m \quad \text{EQ. 2.4}$$

sendo,  $K$  é um parâmetro de eficiência da fibra que depende de  $V_f$  e da razão entre os módulos de elasticidade das fibras e da matriz. Quando há tensões multidirecionais é comum usar camadas de fibras alinhadas em orientações específicas e unidas umas sobre as outras, tais como tecidos, assim como também é comum utilizar fibras descontínuas e orientadas aleatoriamente na matriz (CALLISTER, 2016).

### 2.6.2 Compósitos poliméricos reforçados com fibras de curauá

Estudos demonstram que a inserção de fibras de curauá como reforço em compósitos de matriz polimérica possuem uma elevada resistência mecânica (GEHLEN *et al.*, 2014). Os autores constataram que os valores de resistência a tração e flexão nos compósitos constituídos com a fibra de curauá ficaram aquém em relação ao poliéster puro (Tabela 2.7), (a fibra nesse caso se comportou como carga, e não reforço). Isso provavelmente ocorreu, devido as fibras de curauá estarem dispostas aleatoriamente na matriz, além da proporção inadequada entre resina/fibra, o que pode ter influenciado na propriedade final do material.

**Tabela 2.7 - Resistência a tração e flexão em compósitos com fibras de curauá dispostas aleatoriamente. Adaptado de Gehlen et al., (2014).**

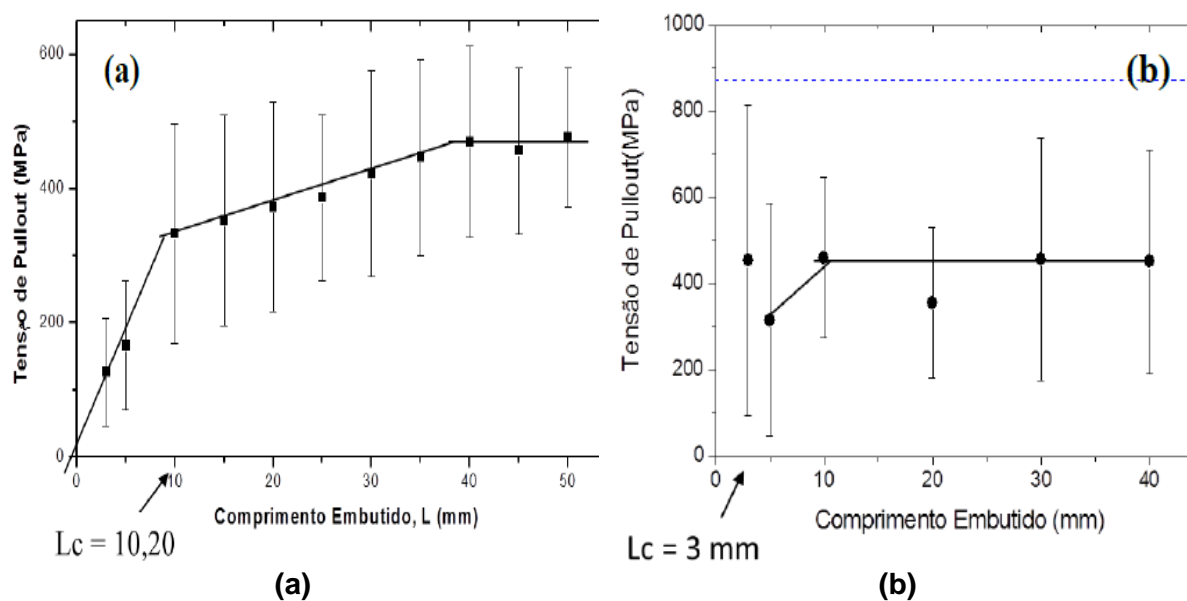
<b>Compósitos</b>	<b>Resistência a tração (MPa)</b>	<b>Resistência a flexão (MPa)</b>
<b>Poliéster puro</b>	24 ± 5	40 ± 6
<b>Poliéster – Curauá</b>	13 ± 2	28 ± 6

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

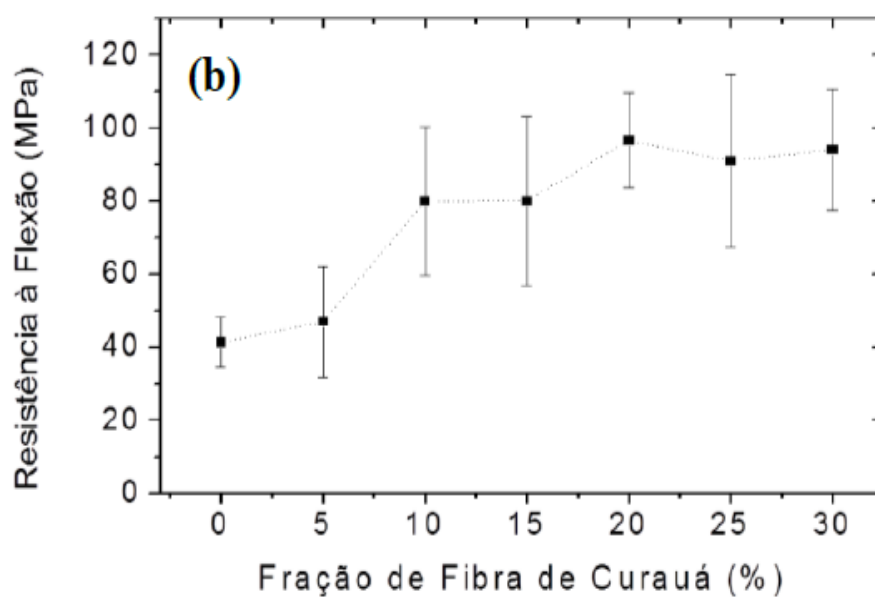
No que se refere aos valores estudados em compósitos contendo fibras longas e alinhadas de curauá na mesma matriz, os valores de resistência a tração foram significativos, a resistência nesse caso aumentou continuamente com a fração volumétrica das fibras de curauá (LOPES, 2011).

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

Segundo Ferreira (2010), os ensaios de *pullout* mostraram que para a resina poliéster o comprimento crítico da fibra de curauá,  $l_c$ , foi de 10,20 mm e para a resina epóxi o  $l_c = 3$  mm, Figura 2.19a e Figura 2.19b, isso indica que para uma fibra ser considerada longa, ou seja comprimento ( $l$ ) ser maior que 15 vezes o  $l_c$ , ela deverá ter no mínimo 153 mm para o sistema curauá/poliéster e 45 mm para o curauá/epóxi, o que é bastante provável, pois as fibras de curauá podem chegar a 1500 mm. O autor também identificou que compósitos fabricados com fibras contínuas e alinhadas de curauá em matriz poliéster Figura 2.20, apresentaram resistência à flexão em nível superior ao de outros compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas. A partir de 20% em peso de fibra de curauá os compósitos atingem resistência próxima a 100 MPa o que chega a ser o triplo com fibras descontínuas e orientadas aleatoriamente (MONTEIRO *et al.*, 2008; MONTEIRO *et al.*, 2011).



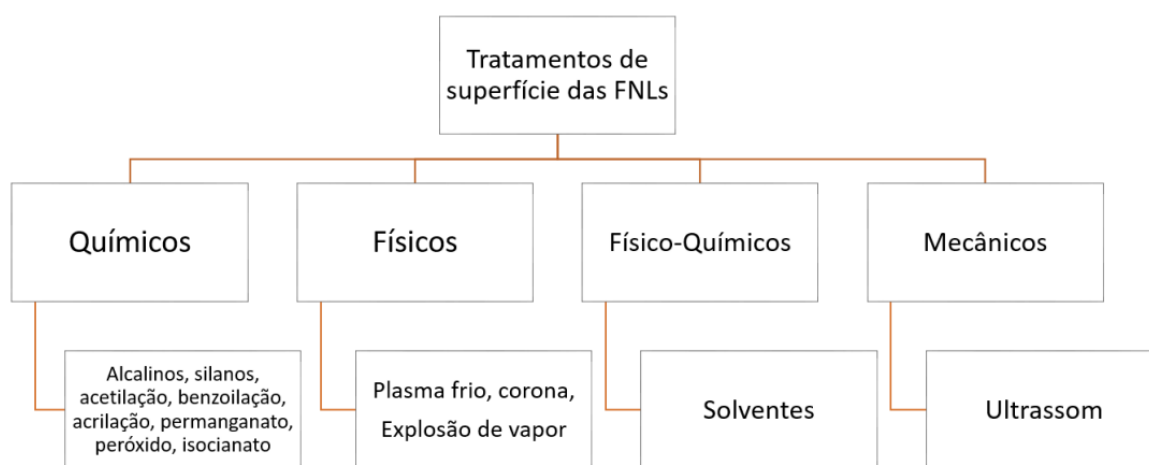
**Figura 2.19 - Resultados do ensaio de *pullout* da fibra de curauá nas resinas poliéster (a) e epóxi (b)**



**Figura 2.20 - Resultados do ensaio de flexão da fibra de curauá em resinas poliéster**

Apesar das vantagens econômicas e ambientais que se tem com o uso de fibras vegetais como reforço em compósitos, alguns fatores como degradação térmica durante o processamento, incompatibilidade e baixa adesão com algumas matrizes poliméricas hidrofóbicas e cerâmicas, suscetibilidade a degradação química e biológica, bem como a alta capacidade de absorção de umidade que limitam suas aplicações. (RZATKI; BARRA, 2014).

Melhorando essas propriedades das FNLs assim como a interação seja mecânica, química, atração eletrostática etc., dessas com as matrizes, aumenta-se o desempenho mecânico final dos compósitos. Caso não haja essa boa interação, o material estará sujeito a falhas catastróficas, como por exemplo, propagação de trincas em maiores escalas (RZATKI; BARRA, 2014). Com isso, vários métodos de modificação das FNLs vêm sendo estudados, envolvendo tratamentos químicos, físicos, físico-químicos e mecânicos, Figura 2.21.

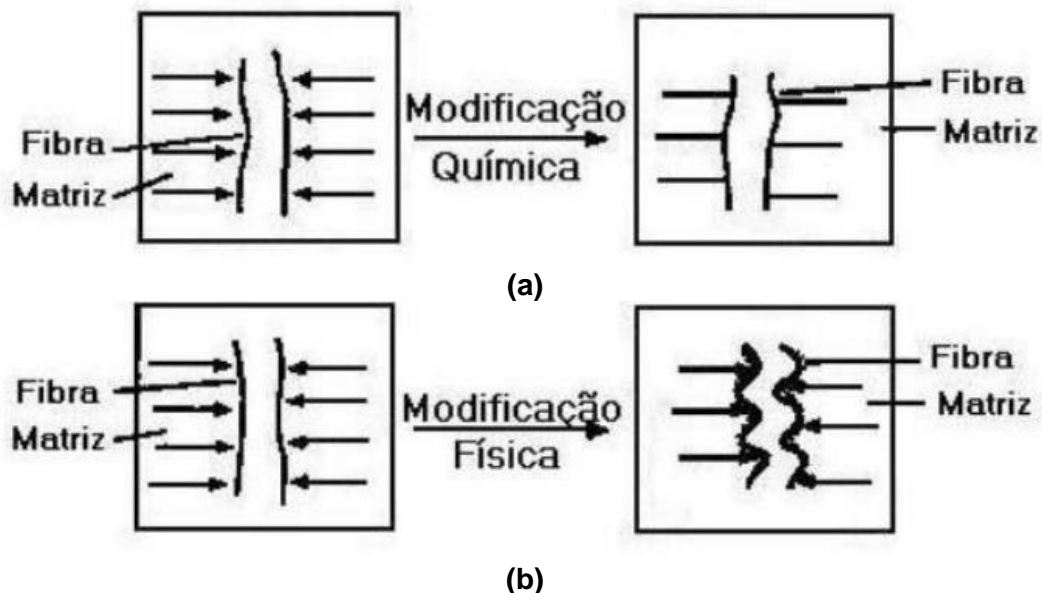


**Figura 2.21 - Os diferentes tratamentos de superfície das FNLs (autoria própria).**

Tratamentos químicos são geralmente empregados para melhorar a hidrofobicidade, durabilidade e resistência mecânica das fibras. Esses atuam não só na superfície das fibras, mas podem alcançar camadas mais internas das mesmas, Figura 2.22a. O tratamento alcalino de fibras com KOH, LiOH e NaOH é também chamado de mercerização e é muito utilizado como pré-tratamento ou revestimento das fibras naturais. Nesses sistemas ocorre a quebra das ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, conferindo uma superfície mais rugosa que auxilia no ancoramento mecânico das fibras com a matriz. (DE PAULA, 2011).

A efetividade desse tratamento depende das condições (concentração do reagente, tempo de exposição, temperatura e grau de agitação), além do sistema fibra/matriz. Condições otimizadas de tratamento asseguram melhores propriedades mecânicas dos compósitos. De um modo geral, o tratamento alcalino causa o inchaço das fibras e remoção parcial da hemicelulose e da lignina que sofre hidrólise básica, o que promove um melhor empacotamento das cadeias de celulose, que são

responsáveis pela cristalinidade da fibra. Desta forma, o tratamento causa aumento da cristalinidade e redução do diâmetro e da densidade das fibras (PIRES, 2009).



**Figura 2.22 - Modelo de modificações das fibras a) física e b) química (DE PAULA, 2011)**

Os tratamentos superficiais mais usados são os químicos, que geralmente visam aumentar a rugosidade da fibra para melhorar a adesão mecânica com a matriz, porém, algumas fibras já possuem uma rugosidade relativamente boa, tais como a fibra de sisal e bambu, nesse caso o tratamento pode não ser efetivo e causar a degradação da mesma (MONTEIRO *et al.*, 2011). Os métodos físicos atuam somente na superfície das fibras, resultando em mudanças estruturais, que influenciam na ligação mecânica assim como na molhabilidade das fibras com os polímeros, Figura 2.22b. Os tratamentos físico-químicos envolvem a remoção de gomas e outros componentes da superfície através de solventes, e os mecânicos (ultrassom), podem danificar as fibras dependendo da sua intensidade (RZATKI; BARRA, 2014).

De acordo com Mesquita (2013), a modificação da superfície das fibras de curauá tende a elevar a resistência mecânica do compósito final. O tratamento de mercerização da fibra de curauá promove a remoção de grupos carbonila ou carboxila, associados à remoção de hemicelulose e lignina. O tratamento produz, assim, um significativo aumento da área superficial das fibras, favorecendo o processo

de adesão fibra/matriz pelo mecanismo de ancoragem mecânica (BELTRAMI *et al.*, 2014).

Ainda em seu estudo sobre o efeito do tratamento alcalino (com diferentes concentrações de NaOH) na superfície das fibras de curauá, Beltrami e colaboradores (2014) observaram que quanto mais intenso o tratamento alcalino maior a remoção dos componentes amorfos (hemicelulose) da superfície da fibra, expondo as microfibrilas, promovendo um aumento da rugosidade da superfície e facilitando a desfibrilação. Essa desfibrilação da fibra em microfibrilas provoca um aumento considerável na razão de aspecto das mesmas, o que pode ser responsável pela melhora das propriedades mecânicas.

Os compósitos com fibras tratadas com solução de 5% NaOH apresentaram aumento de 3% na resistência à tração, 24% no módulo de elasticidade de tração, 30% na resistência à flexão e 12% na resistência ao impacto, quando comparados aos compósitos com fibras sem tratamento (BELTRAMI *et al.*, 2014).

Em se tratando de desempenho balístico, armaduras compostas de cerâmica, tecido de aramida ou fibras de curauá e camadas de alumínio foram investigados em termos de penetração (indentação) em plastilina simulando um corpo humano. O compósito com 30% em volume de fibras de curauá reforçando uma matriz epoxídrica apresenta uma indentação menor em relação ao KEVLAR™, ou seja, o desempenho balístico da matriz de poliéster compósito reforçado com 30% v/v de fibra curauá, dentro da precisão estatística, foi encontrada semelhante ou até mesmo superior ao do tecido de aramida. Além de ter um custo muito menor, com redução no custo total da proteção balística em torno de 170% (MONTEIRO *et al.*, 2017).

### 2.6.3 Compósitos poliméricos reforçados fibras naturais tratadas com grafeno

A produção em massa de grafeno apresenta dificuldades consideráveis e a rota do óxido de grafeno (GO) permite que grandes quantidades de material sejam preparadas com relativa facilidade a partir de grafite. Além disso, acredita-se que o GO possa ser mais compatível com as matrizes poliméricas do que com o grafeno, devido à existência de grupos carbonila, hidroxila e epóxi do no material (LI *et al.*,

2013). A vantagem de usar o GO como um reforço é que o aprimoramento notável pode ser alcançado em frações de peso muito menores em comparação com os preenchimentos tradicionais (PAPAGEORGIOU *et al.*, 2017). Os compostos de óxido de grafeno (GO) são materiais à base de carbono com excelente desempenho e baixo custo. Eles possuem alto módulo de Young e resistência à tração (ABDULLAH; ANSARI, 2015).

Recentemente, foi relatada uma ampla gama de nanocompósitos à base de polímeros incorporando GO, incluindo poliestireno, poliuretano, polipropileno, policarbonato, poli (metacrilato de metila), poli (álcool vinílico) e assim por diante. Além disso, nanocompósitos à base de epóxi e nanocompósitos GO/epóxi, também, atraíram grande interesse (LI *et al.*, 2013; PAPAGEORGIOU *et al.*, 2017).

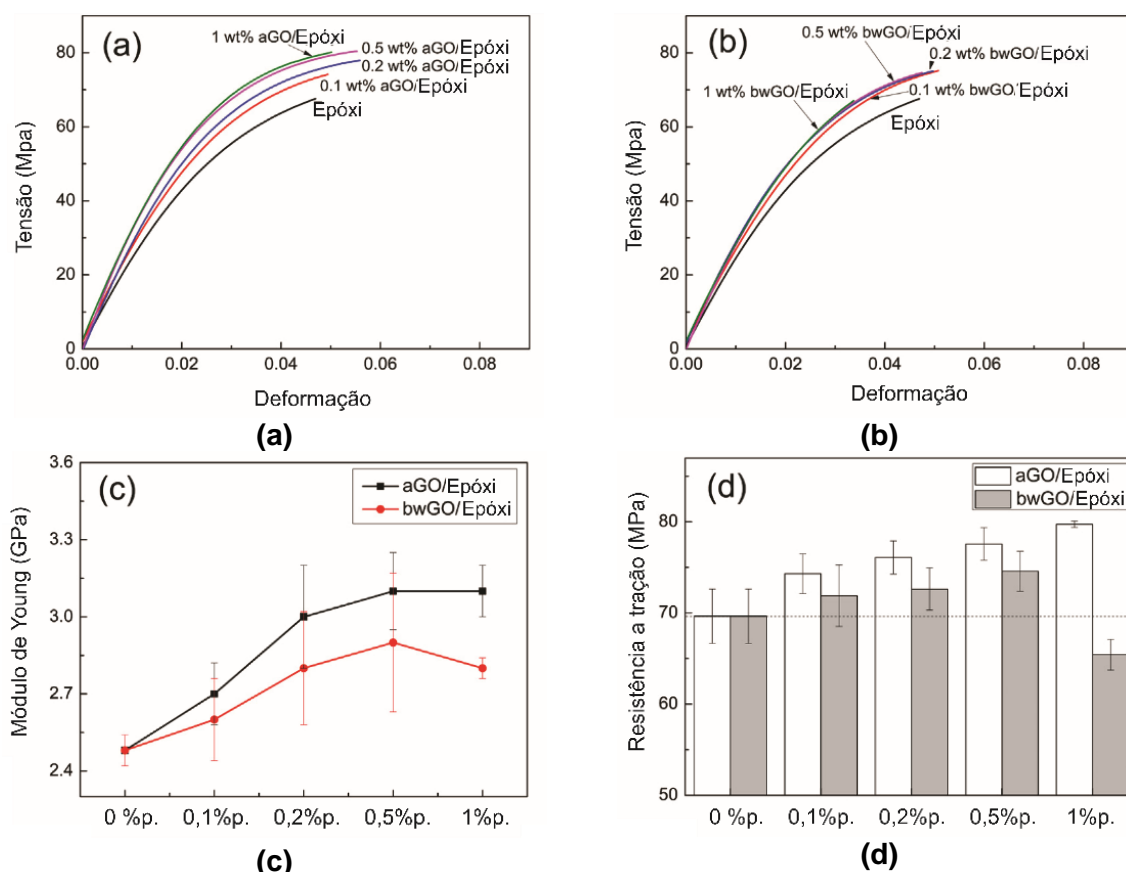
Os sistemas Epóxi/GO são materiais fortes com muitos recursos úteis. O efeito do GO em uma matriz epoxídica emborrachada, foi estudada por Allaoui *et al.*, (1993-1998), 2002), que observou que adicionar 6% em volume de GO melhorou consideravelmente a resistência ao impacto, o módulo de Young e a microdureza. No entanto, o método proposto para a preparação e mistura da solução não distribuiu suficientemente GO na matriz de epóxi.

Yang *et al.* (2009), relataram um método para preparar nanocompósitos de óxido de grafeno/epóxi a partir de uma dispersão de GO/H<sub>2</sub>O, e melhorias significativas na resistência à compressão e tenacidade foram relatadas mesmo usando apenas 0,0375% em peso de GO, propriedades interessante para aplicações que necessitam de absorção de impacto, como por exemplo, proteção balística.

LI, Z. *et al.* (2013), introduziram pequenas quantidades (até 1% em peso) de dois tipos de GO, como processado (aGO) e um segundo tipo (bwGO), após uma série de etapas assim como manda o protocolo estabelecido por Rourke *et al.* (2011), em um sistema epóxi termoendurecível, e as propriedades mecânicas de tração e dinâmica dos nanocompósitos foram investigadas, conforme Figura 2.23.

Como pode ser visto na Figura 2.23a e Figura 2.23b, a resina epóxi e suas composições exibem um comportamento frágil. No entanto, uma pequena melhoria da ductilidade e tenacidade foi observada com a adição de aGO e bwGO, provavelmente devido à dissipação de energia na interface entre partículas e matriz, enquanto a melhoria da ductilidade é relativamente significativa em compostos aGO/epóxi. O módulo de Young (E) e a resistência à tração ( $\sigma_f$ ) dos nanocompósitos também são apresentados na Figura 2.23c e Figura 2.23d. Claramente, a adição de

aGO e bwGO aumentam o módulo e a resistência sem levar a uma redução na deformação na ruptura ( $\epsilon_f$ ). O nanocompósito com 0,5% em peso de aGO apresenta as melhores propriedades mecânicas com E e  $\sigma_f$  aumentando para 3,1 GPa e 77,6 MPa, correspondendo ao incremento de 24% e 11%, nas propriedades, respectivamente. O aprimoramento máximo é consistente com os achados de Bortz *et al.* (2011).



**Figura 2.23 - Propriedades de tração de compósitos epoxídicos e epoxídicos contendo várias frações de peso de aGO ou bwGO: (a) curvas típicas de tensão-deformação para epóxi e aGO/epoxicompostos, (b) curvas de tensão-deformação para compósitos epóxi e bwGO/epóxi, (c) módulo de Young, (d) resistência a tração.**

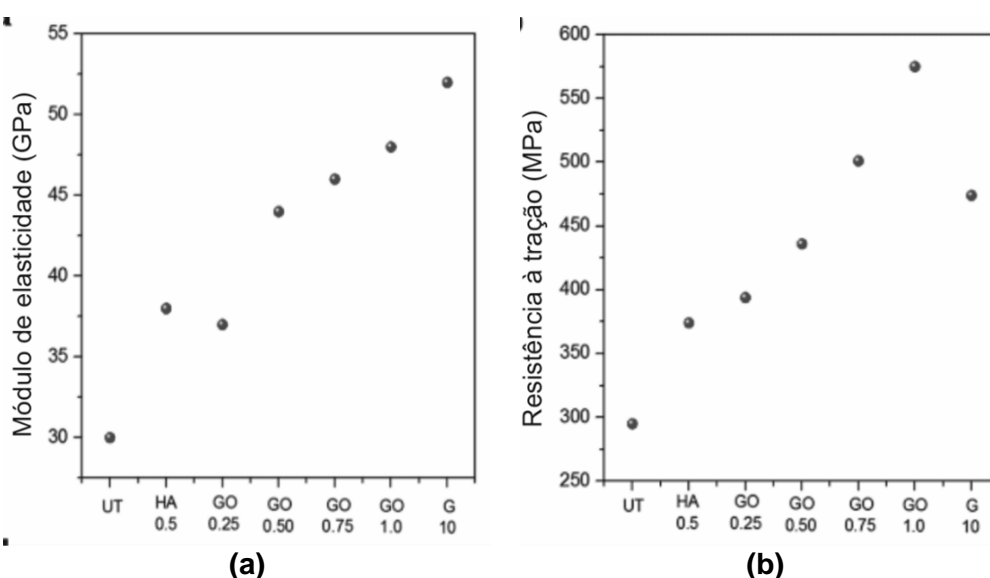
O módulo de elasticidade médio melhora em 12% a 0,1% em peso de GO. Cargas mais altas também apresentaram aumento da rigidez à tração quando comparadas ao controle, porém mais modestas que o grupo 0,1% em peso de GO. A resistência à tração final apresentou uma melhora máxima de cerca de 13% nas amostras com 0,5% em massa de GO em comparação ao grupo controle. Acima desta concentração, tanto a rigidez quanto a resistência à tração diminuem. A resistência à



flexão similarmente atingiu o maior valor na menor concentração de GO, 9 e 18%, respectivamente, à 0,1% em peso de GO (BORTZ *et al.*, 2011).

Tendo em vista que muitos compósitos reforçados com fibras naturais são à base de resinas poliméricas, por exemplo, resina epóxi, entre outras, a utilização de grafeno e seus derivados têm atraído a atenção de cientistas para esta área, porém, ainda pouco explorado. Sabe-se que vários tratamentos de superfície em FNLs melhoram as propriedades mecânicas como descrito anteriormente, assim como a interação do epóxi com o GO. Sabendo disso, é interessante investigar o comportamento do sistema FNLS-GO/epóxi, ou seja, fibras naturais lignocelulósicas tratadas com GO e inseridas em um matriz epóxi, tendo atuação mútua do GO na superfície das fibras e na matriz epóxi, assim como as fibras atuando como reforço na matriz epóxi.

SARKER *et al.* (2018), reportaram pela primeira vez o recobrimento de fibras de juta (*Corchorus capsularis*) com GO e *flakes* de grafeno, onde, as fibras de juta revestidas com material de grafeno assim produzidas exibiram um aumento significativo nas propriedades de tensão e interfacial e propriedades específicas comparáveis às das fibras de vidro como pode ser visto na Figura 2.24.

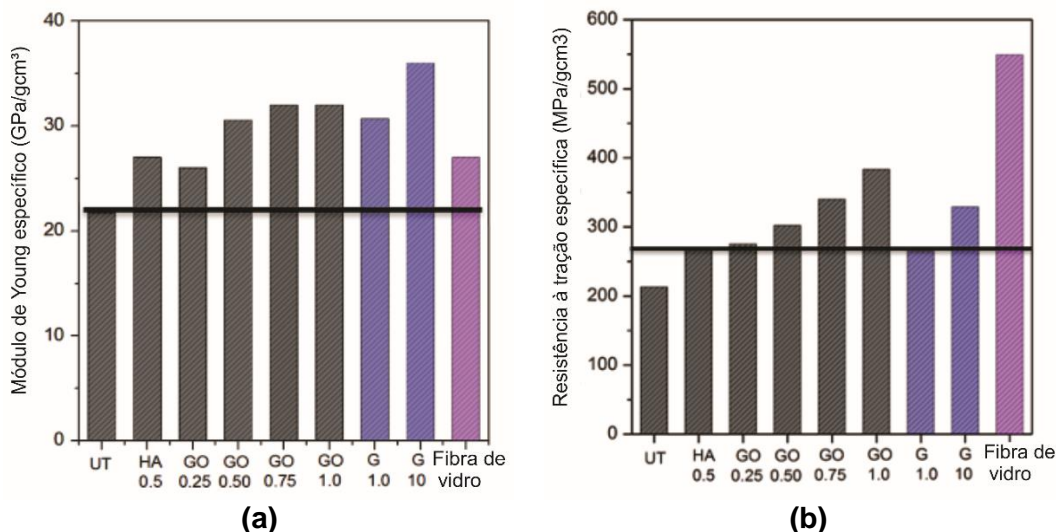


**Figura 2.24 - (a) Módulo de Young e (b) resistência à tração de fibras de juta não tratadas, tratadas com GO e revestidas com folhas de Grafeno.**

O tratamento adicional com materiais de grafeno melhorou significativamente o módulo de Young e a resistência à tração das fibras de juta. Após o revestimento GO (1% em peso) nas fibras de juta, o módulo de Young aumentou de 30 para 48

GPa e a resistência à tração de 295 para 575 MPa, 60 e 94%, respectivamente, mais do que aqueles com fibra de juta não tratada. As melhoras nas propriedades mecânicas da fibra de juta revestida por GO podem ser atribuídas à forte adesão entre grupos funcionais de GO e aqueles de fibras de juta tratadas com NaOH a 0,5% através de ligação adequada. (SARKER *et al.*, 2018).

Nas Figura 2.25a e Figura 2.25b é mostrada a comparação do módulo específico de Young e a resistência específica à tração das fibras de juta e vidro. Propriedades específicas das fibras tratadas com álcali são quase iguais às da fibra de vidro. Após tratamentos à base de grafeno, atingiu-se 15,6 e 18,5% maior módulo específico para fibras revestidas com GO (32 GPa/g/cm<sup>3</sup>) e com 10%p. de folhas de grafeno (G10) (36 GPa/g/cm<sup>3</sup>), respectivamente, do que a fibra de vidro (27 GPa/g/cm<sup>3</sup>). Embora a resistência à tração específica da fibra de vidro seja ainda maior do que a das fibras tratadas com GO e G, o tratamento com material de grafeno nas fibras de juta mostrou uma melhora significativa na resistência específica após o enxerto com GO e G *flakes*. (SARKER *et al.*, 2018).



**Figura 2.25 - Comparação das propriedades de tração específicas: (a) módulo de Young específico e (b) resistência à tração específica de fibras de juta não tratadas e tratadas com de grafeno com fibra de vidro.**

Outro estudo com fibra natural de sisal (*Agave sisalana*) foi feito por Chen, J. *et al.*, (2018), nesse estudo, a fibra de sisal (FS) foi tratada com óxido de grafeno (GO) por meio do método de absorção física. Utilizou-se polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP) para modificar a matriz de polipropileno (PP). Os compósitos

GO-FS/MAPP-PP com diferentes cargas de fibra foram fabricados usando técnicas de extrusão e moldagem por injeção.

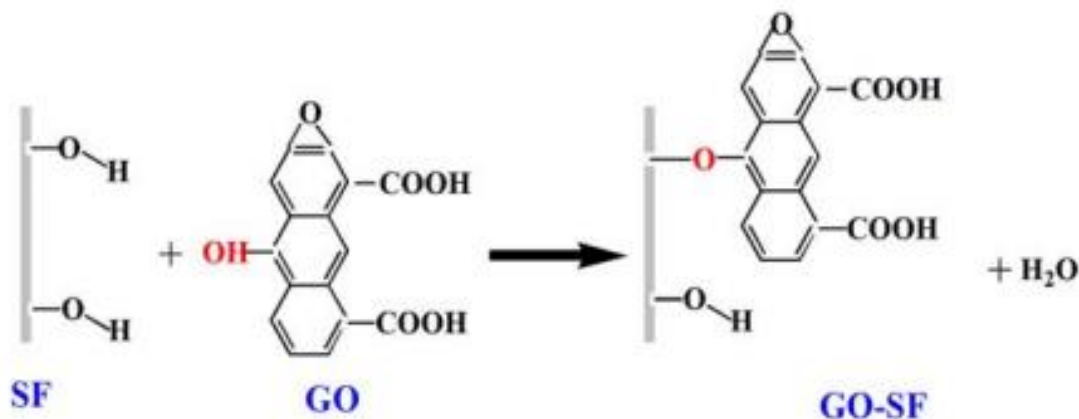
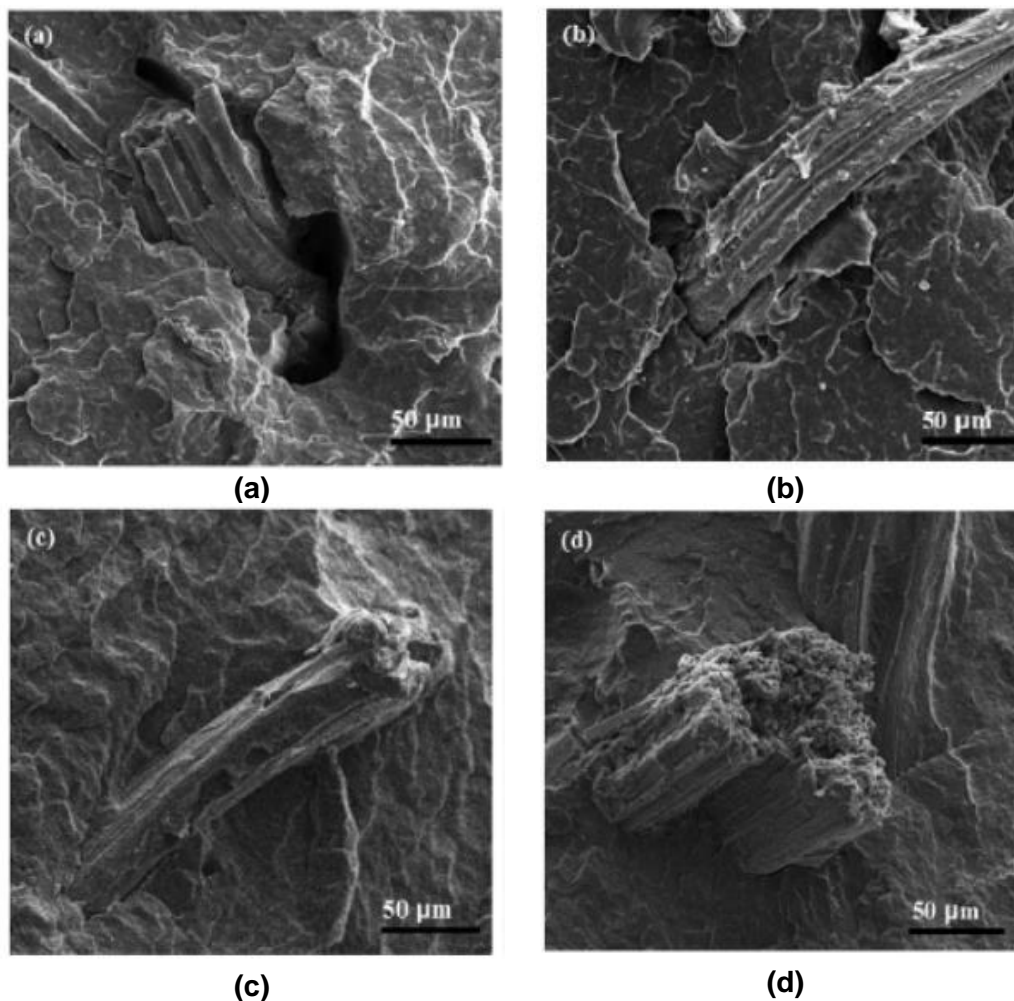


Figura 2.26 - Possível mecanismo de reação entre SF e GO.

Neste trabalho os autores propuseram um esquema da interação dos grupos funcionais GO com os da fibra natural de sisal, Figura 2.26. Mostrando que simultaneamente, muitos grupos hidroxílicos e carboxílicos de folhas GO em FS podem não só reagir com os grupos hidroxílicos de FS, mas também melhorar a molhabilidade entre FS e matriz de PP devido ao seu caráter anfifílico.

O compósito GO-FS/MAPP-PP alcançou a máxima resistência à tração, módulo de tensão, alongamento na ruptura e resistência ao impacto, com um aumento de 36,50, 30,00, 69,73 e 36,27%, em comparação ao compósito FS/PP, devido aos efeitos sinérgicos da GO e da MAPP (CHEN *et al.*, 2018).

Analisando a superfície de fratura das amostras FS/PP, GO-FS/PP, FS/MAPP-PP e GO-FS/MAPP-PP, o compósito de FS/PP apresentou vazios e desprendimento da fibra, evidenciando uma fraca interface fibra/matriz. No entanto, houve uma melhora quando as fibras foram tratadas com GO, porém, com a matriz e a fibra funcionalizada, a resposta foi ampliada, não havendo arrancamento da fibra e vazios, ou seja, apresentando uma melhor adesão na interface fibra/matriz como pode ser observado nas micrografias abaixo, Figura 2.27, (CHEN *et al.*, 2018).



**Figura 2.27 - Micrografias superficiais de fratura de compósitos de PP: (a) compósito de SF/PP; (b) compósito GO-FS / PP; (c) compósito FS/MAPP-PP; (d) compósito GO-SF/MAPP-PP.**

## **2.7 Mecanismos de fratura de compósitos poliméricos reforçados com fibras**

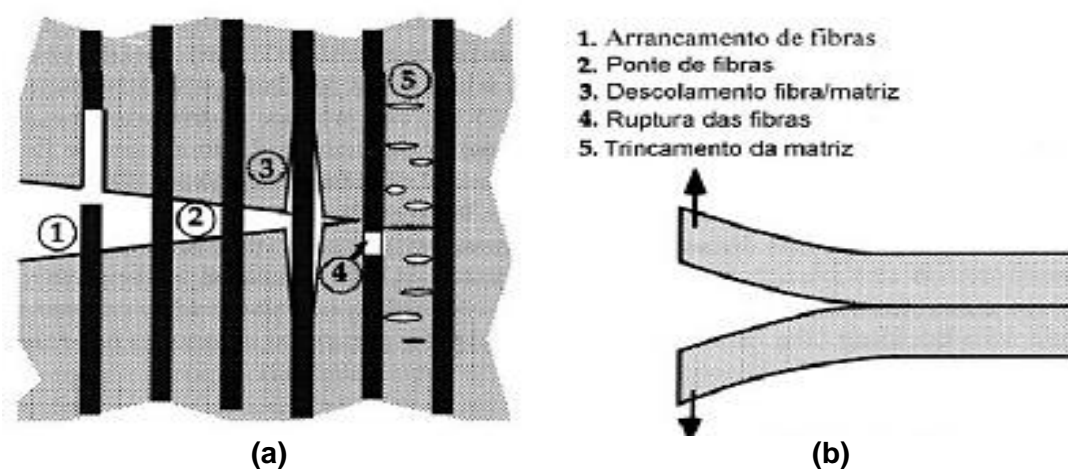
### **2.7.1 Conceitos gerais**

Uma grande variedade de modos de deformação pode levar à falha do compósito. O modo de falha operacional depende, entre outras coisas, das condições de carga e da microestrutura de um determinado sistema compósito (CHAWLA, 2012).

Os mecanismos de falha dos compósitos poliméricos são de fundamental importância para entender como aperfeiçoar esses materiais para aplicações em

blindagem balística. Geralmente, a fratura não ocorre de modo catastrófico, sendo influenciada pelo percentual de fibras que reforçam o compósito. Em torno de 20%vol. de fibras naturais já é possível verificar que a falha se torna mais dúctil, e o compósito passa a falhar por meio de uma combinação de mecanismos de fratura. (MONTEIRO *et al.*, 2015a; NASCIMENTO *et al.*, 2018)

Na Figura 2.28 estão ilustrados alguns dos vários mecanismos de falhas que podem ocorrer em compósitos reforçados por fibras.



**Figura 2.28 - Mecanismos de fratura dos compósitos reforçados por fibras: (a) Falha no plano; (b) Delaminação (ANDERSON, 1995).**

Os mecanismos de falha que podem ocorrer nos compósitos reforçados por fibras podem ser amplamente classificados em modo fibra e modo matriz, segundo Sun, (1996), o modo fibra (modo I), pode ocorrer por carregamento longitudinal seja tração ou compressão, já o modo matriz se divide em modo II e modo III, diferenciando-se apenas no modo de carregamento. No modo II, o carregamento é transversal (tração ou compressão), já o modo III, ocorre por carregamento cisalhante no plano. Por esses mecanismos podem ocorrer: arrancamento de fibras (*pullout*), ponte de fibras (*fiber bridging*), descolamento fibra/matriz, ruptura das fibras, trincamento da matriz e a delaminação, que ocorre normalmente em compósitos reforçados por tecidos. (CHAWLA, 2012).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Conceitos gerais

Para realização desse trabalho, 6 etapas foram utilizadas, conforme indicado na Figura 3.1. A primeira delas foi a fabricação dos corpos de prova cerâmicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Na segunda e terceira etapas, objetivou-se a realização da funcionalização das fibras de curauá com GO e a fabricação dos compósitos de 20, 30 e 40 %vol. de fibras com e sem óxido de grafeno. A quarta etapa dedicou-se à caracterização mecânica (ensaios de tração nas fibras e *pullout*), além de análises térmica (TGA e DSC), espectroscópica (DRX, Raman e FTIR) e morfológicas (MEV) das fibras e dos compósitos. Na quinta etapa foram realizadas a avaliação e a análise dos resultados balísticos de penetração em plastilina dos SBMs no Centro de Avaliações do Exército (CAEx), em placas compósitas de matriz epóxi reforçada com fibras de curauá contínuas e alinhadas com e sem GO. Por fim, a sexta etapa consistiu na produção e caracterização por meio da realização dos ensaios de tração dos compósitos FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO.

Os corpos de prova (CPs) compósitos para avaliação balística foram fabricados com fibras de curauá para caracterização mecânica nos percentuais de 20, 30 e 40%vol. de fibras, divididos em dois grupos: um grupo de fibras com óxido de grafeno e outro sem ele.

As placas a partir das quais foram produzidos os diversos CPs foram fabricadas por meio de prensagem uniaxial em matriz metálica apropriada, nas dimensões 150 x 120 x 10 mm para os testes balísticos e 150 x 120 x 3 mm para os ensaios de tração na sexta etapa.

O escopo do presente trabalho foi a realização de ensaios balísticos em compósitos epoxídicos reforçados por fibras de curauá, com e sem óxido de grafeno, como camada secundária em um novo SBM, contando apenas com uma camada frontal cerâmica, uma secundária compósita e uma terceira camada de tecido de aramida para simular um colete nível IIIA. O objetivo foi avaliar se aquele sistema teria seu nível de proteção otimizado de IIIA para III. Compararam-se os resultados obtidos com outros compósitos à base de fibras naturais (CFNLs) em outros tipos de SBMs,

bem como com materiais tradicionais empregados em sistemas de blindagem, como o Kevlar™.

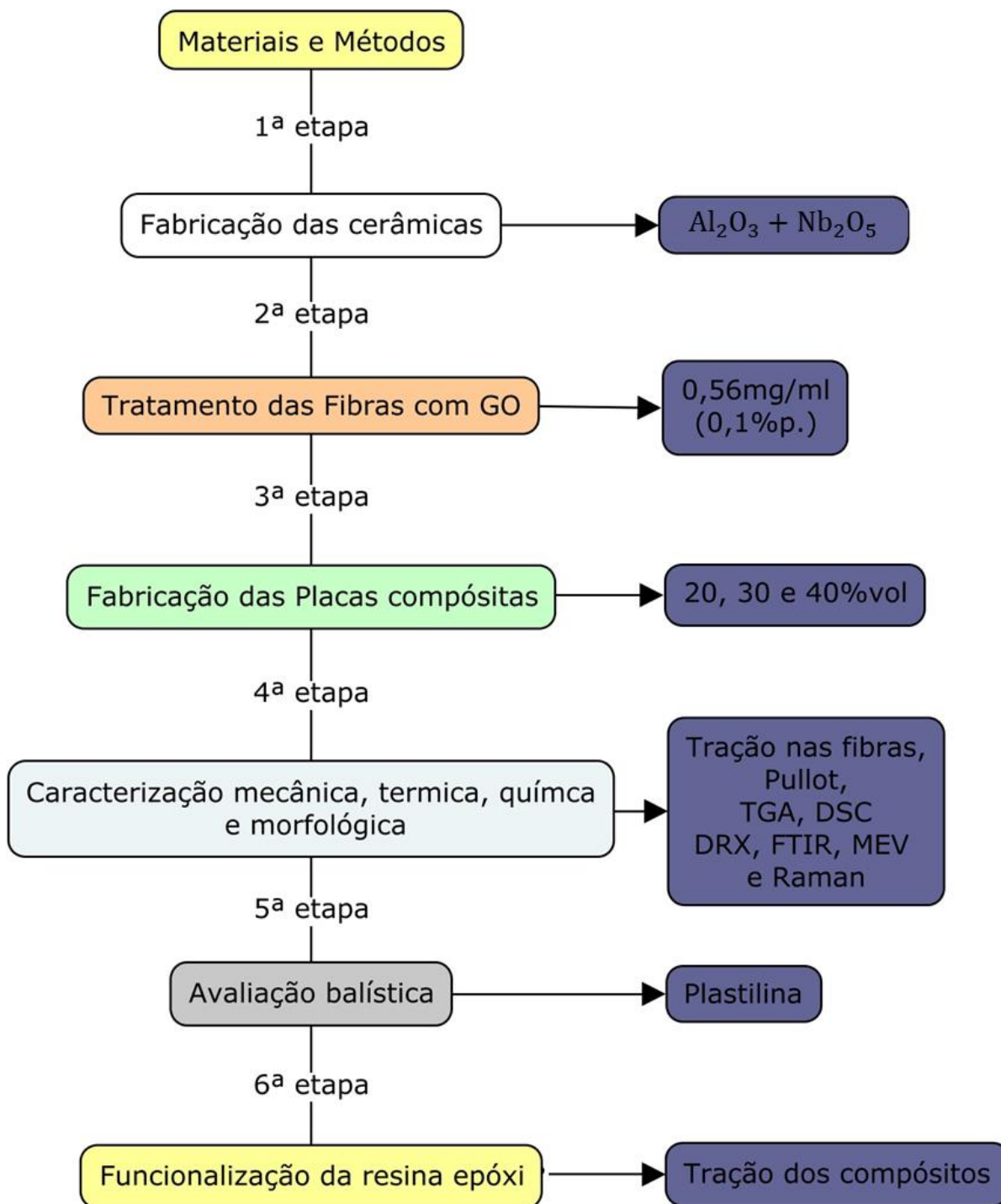


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas do presente trabalho.

### 3.2 Materiais utilizados

#### 3.2.1 Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

A cerâmica utilizada na presente pesquisa consistiu na produção de pastilhas hexagonais de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopada com nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Nas Tabela 3.1 e Tabela 3.2, estão apresentadas as composições químicas da alumina e da nióbia que foram utilizadas, conforme informação obtida dos fornecedores. A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi fornecida pela empresa Treibacher Schleifmittel Brasil Ltda. A nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) utilizada como aditivo na alumina foi fornecida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

**Tabela 3.1 - Composição química da alumina, adaptado de Trindade, (2012).**

ELEMENTO	ANÁLISE	ESPECIFICAÇÃO
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	99,4	mín. 99,1
$\text{SiO}_2$ (%)	0,04	máx. 0,06
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	0,04	máx. 0,06
$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	0,11	máx. 0,15
umidade a 300° C (%)	0,2	máx. 0,5

**Tabela 3.2 - Composição química da nióbia, adaptado de Trindade, (2012).**

ELEMENTO	ANÁLISE
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%)	99,5
Ta (ppm)	745
Ti (ppm)	240
Fe (ppm)	136
Si (ppm)	66
Sn (ppm)	95

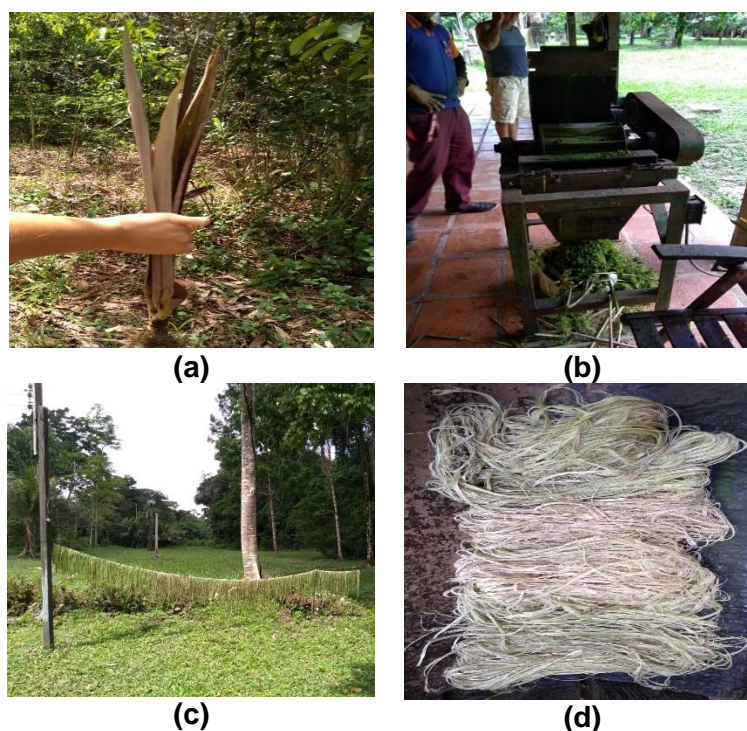


### 3.2.2 Polietileno glicol (PEG)

Para auxiliar no manuseio dos “corpos verdes” durante o processamento cerâmico, antes da etapa de sinterização, foi utilizado o ligante orgânico polietileno glicol (PEG) fornecido pela Vetec Química Fina Ltda. que antes da sinterização promove ao corpo verde uma resistência mínima para que a pastilha não frature no processo de acomodação no forno, e durante a sinterização esse ligante é eliminado.

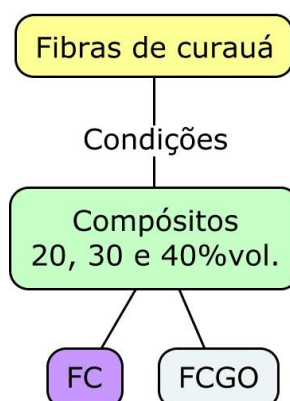
### 3.2.3 Fibras de curauá

As fibras de curauá “in natura” foram fornecidas por pequenos produtores locais do estado do Pará. Na Figura 3.2, são mostrados os processamentos usados para extração e tratamento das fibras de curauá usadas nesse presente trabalho.



**Figura 3.2 - Fibras de curauá “in natura”; a) planta do curauá encontrada no estado do Pará; b) etapa de desfibrilação das plantas de curauá; c) fibras extraídas da planta no processo de secagem; d) fibras de curauá como recebidas.**

As fibras de curauá como recebidas foram limpas mecanicamente, cortadas, no comprimento de 150 mm, e secas em estufa por 24 h. Além da utilização das fibras de curauá “in natura”, foi também utilizadas as fibras funcionalizadas com GO a 0,56 mg/ml. Obtendo assim, dois grupos de condições, como está esquematizado na Figura 3.3.



**Figura 3.3 - Condições das fibras de curauá usadas para fabricação dos compósitos**

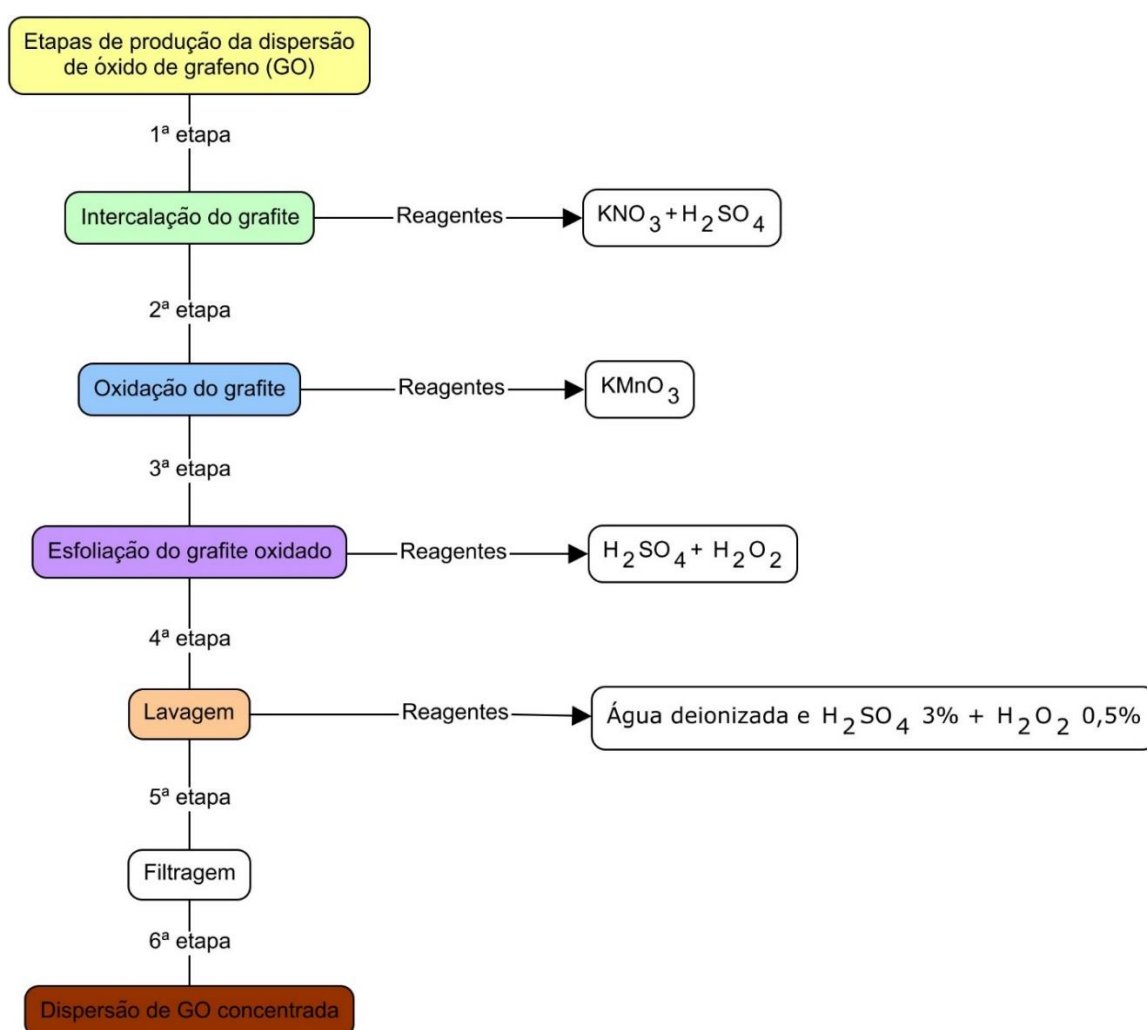
#### 3.2.4 Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno utilizado neste trabalho foi produzido pelo método de Hummers e Offeman (1958), modificado por Rouke *et al.*, (2011) como mostrado na Figura 3.4, com concentração calculada em 4,02 mg/ml. Posteriormente este foi diluído para a concentração de 0,56 mg/ml, correspondendo à 0,1%p. de fibra.

O procedimento consiste misturar em 5 g de grafite da Nacional de Grafite 99550, a 4,5 g de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) e 169 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sob agitação magnética por 2 h, iniciando a etapa de intercalação.

A oxidação é iniciada com a adição de 22,5 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em doze partes iguais, durante 2 h, mantendo-se a agitação magnética e resfriamento com gelo. Em seguida, tem início a etapa de esfoliação, com o gotejamento de 605 ml de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 5% durante 1 h e agitação magnética por mais 3 h. Após isto, é realizado o término da oxidação, com a incorporação de 16,5 g de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 30% em volume e prosseguimento da agitação por 2 h.

A etapa de esfoliação continua com a lavagem da solução com a adição de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 3% e  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 0,5% (15,8 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 7,8 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 476,4 ml de água deionizada), mantendo-se a mistura sob agitação magnética por 12 h. Após esse período, 12 lavagens com adições da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 3% e  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 0,5% são realizadas na centrífuga Hettich Centrifugen rotina 420R, a 9300 rpm, utilizando 4 tubos de 250 ml, no Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Mais 5 lavagens com água deionizada foram efetuadas na mesma centrífuga. Com isso o produto foi a dispersão de GO.

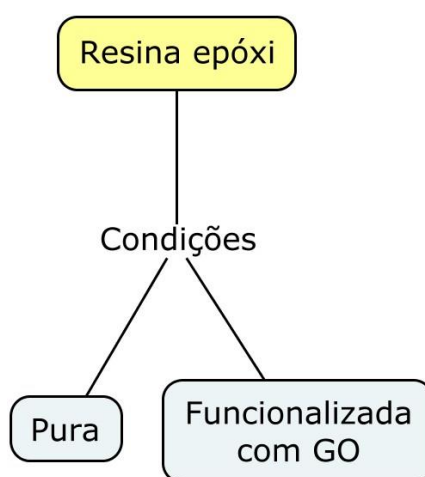


**Figura 3.4 - Fluxograma das etapas de produção da dispersão de GO pelo método de Hummers modificado.**

### 3.2.5 Resina epóxi

A resina utilizada como matriz dos compósitos poliméricos reforçados com fibras de curauá foi do tipo éter, diglicídico do bisfenol A (DGEBA, esta foi endurecida com o catalizador trietileno tetramina (TETA), na estequiometria de 13 partes de endurecedor para 100 partes em peso de resina de acordo com d'Almeida, Menezes e Monteiro (2003). A empresa fabricante da resina foi a Dow Chemical do Brasil e fornecida pela distribuidora RESINPOXY Ltda.

Na Figura 3.5 estão indicadas as condições da resina epóxi utilizada como matriz dos 4 grupos de compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO.



**Figura 3.5 - Condições da resina epóxi usada na fabricação dos compósitos.**

### 3.2.6 Tecido de aramida

O tecido de aramida utilizado neste trabalho, de trama S745 e gramatura 460 g/m<sup>2</sup>, foi fornecido pela empresa LFJ Blindagens, Comércio e Serviços S.A (Conquext), sob a forma de painéis de 8 camadas impregnadas com borracha cloroprênica (modelo MENEOKV08. Em cada corpo de prova balístico, foram unidos 1,5 painel MENEOKV08, com o auxílio de um adesivo de poliuretano, para que o

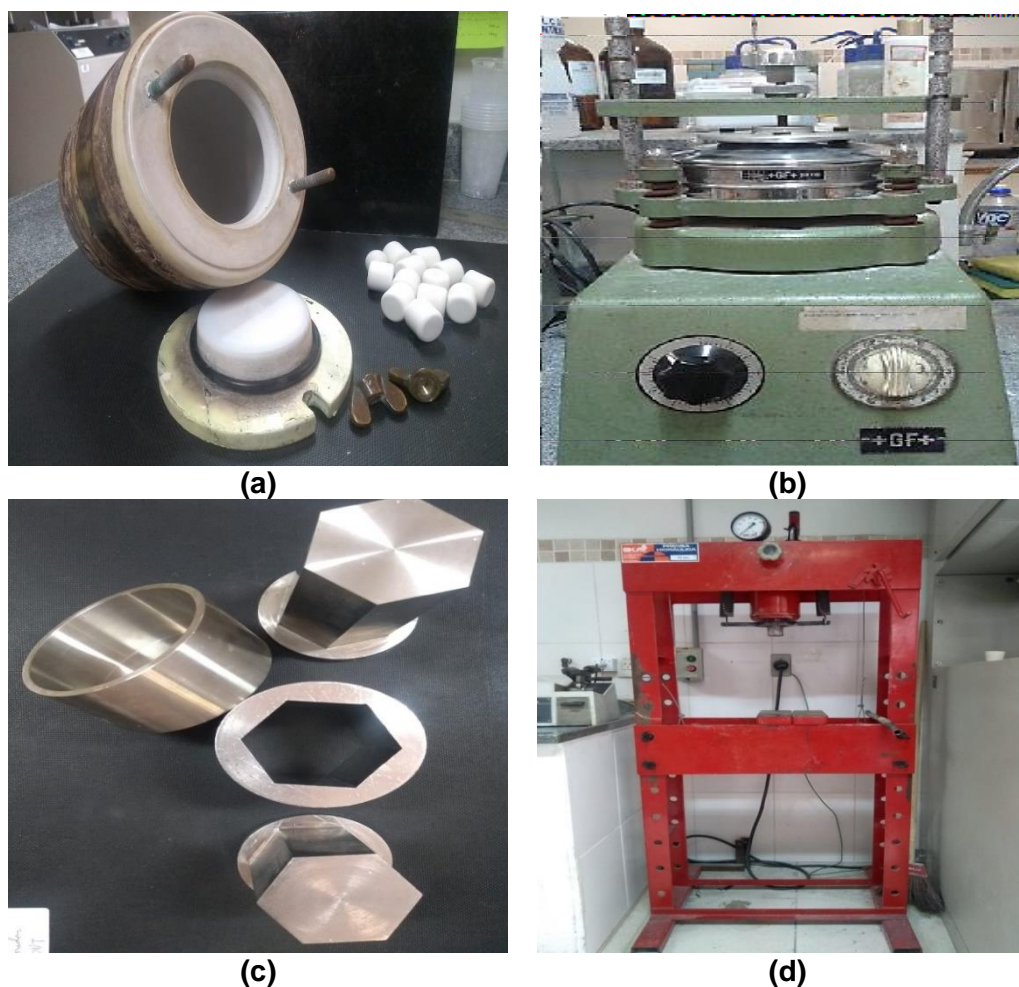
sistema composto por camada frontal cerâmica, camada intermediária compósita e camada posterior de tecido de aramida, pudesse simular uma proteção balística nível III.

### **3.3 Métodos propostos**

#### **3.3.1 Preparação dos corpos cerâmicos**

Para a confecção das camadas de cerâmica utilizada na blindagem multicamada, primeiramente foi realizada a misturas dos pós, na proporção dita como a melhor até o momento para esta finalidade, de acordo com Gomes, (2004) e Trindade, (2012). Nesse caso foram pesadas as quantidades de alumina ( $Al_2O_3$ ), nióbia ( $Nb_2O_5$ ) e o ligante (PEG).

Assim, foram adicionados os pós de alumina (700 g – 94,5%p), nióbia (29,15 g – 3,94%p) e o ligante líquido PEG (11,3 g – 1,53%). Nesta etapa o ligante foi previamente aquecido a 70 °C para facilitar a mistura com os demais componentes, que foram colocados em um moinho de bolas de alumina, modelo MA 500 para realização do processo de moagem e homogeneização a úmido por um período de 8 horas, utilizando álcool 92 ° como meio de moagem para agilizar o processo de secagem posterior. Na Figura 3.6a é mostrado o moinho utilizado no referido processamento, pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME.



**Figura 3.6 - Etapas do processamento do pó cerâmico: a) Moinho de bolas de alumina; b) agitador mecânico; c) conjunto de matrizes; d) prensa hidráulica.**

Após a moagem e homogeneização a mistura foi colocada em estufa, da marca ELKA, a 80 °C, por 24 horas, para fins de secagem. Com o pó seco, foi realizado o processo de maceração, com auxílio de pistilo e almofariz de alumina para desaglomeração do pó, a fim de facilitar a próxima etapa de peneiramento para classificar o tamanho das partículas. Para tal foram utilizados um agitador de peneiras empilhadas, Figura 3.6b e a peneira com abertura de 0,355 mm (42 mesh).

Após a etapa de classificação por peneiramento, o pó foi submetido ao processamento cerâmico propriamente dito, para fabricar os “corpos verdes” por prensagem uniaxial utilizando um conjunto de dois punções com uma matriz tipo camisa flutuante (Figura 3.6c) e para prensagem foi utilizada uma prensa hidráulica da marca SKAY, com capacidade de 30 toneladas (Figura 3.6d). Para cada corpo cerâmico, foi usada uma massa de 100 g do pó fabricado. E uma pressão de 12 toneladas (30MPa).

Em seguida os corpos cerâmicos “a verde” foram submetidos ao processo de sinterização em um forno INTI, modelo FE 1700, de temperatura máxima 1700 °C, sendo essa a última etapa para obtenção das placas cerâmicas sinterizadas e com a resistência adequada para aplicações balísticas. Na Figura 3.7a, é mostrado que as etapas de sinterização ocorreram de acordo com o seguinte programa controlado de temperatura conforme Luz, (2014) e Braga, (2015).

As primeiras etapas até 375 °C consistiram em um aquecimento lento para evaporação do ligante usado (PEG) na etapa de prensagem, seguido de um aumento na taxa de aquecimento até 1000 °C, ponto que ocorre a densificação das partículas que formam o material cerâmico, até alcançar a temperatura de 1400 °C, na qual o crescimento de grão é predominante, e, por último, a etapa de resfriamento, para obter os corpos cerâmicos, Figura 3.7b.



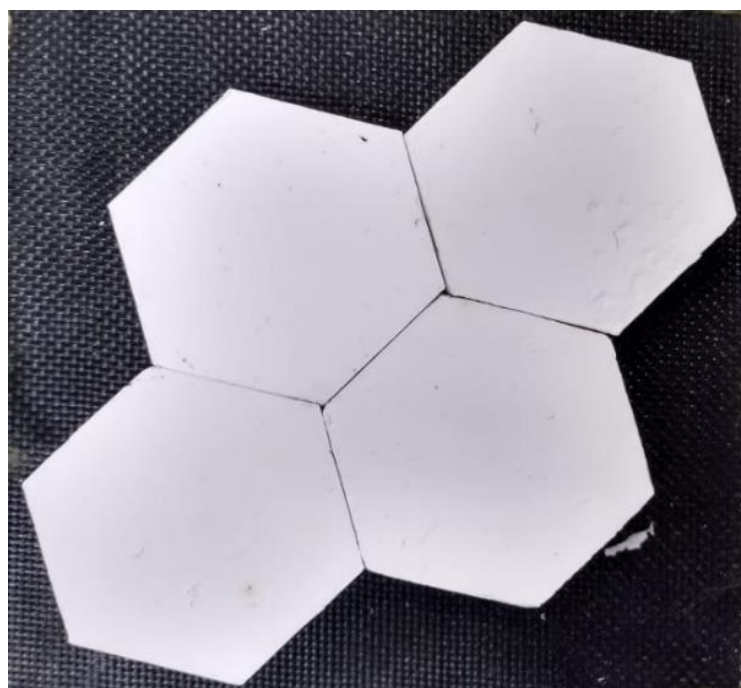
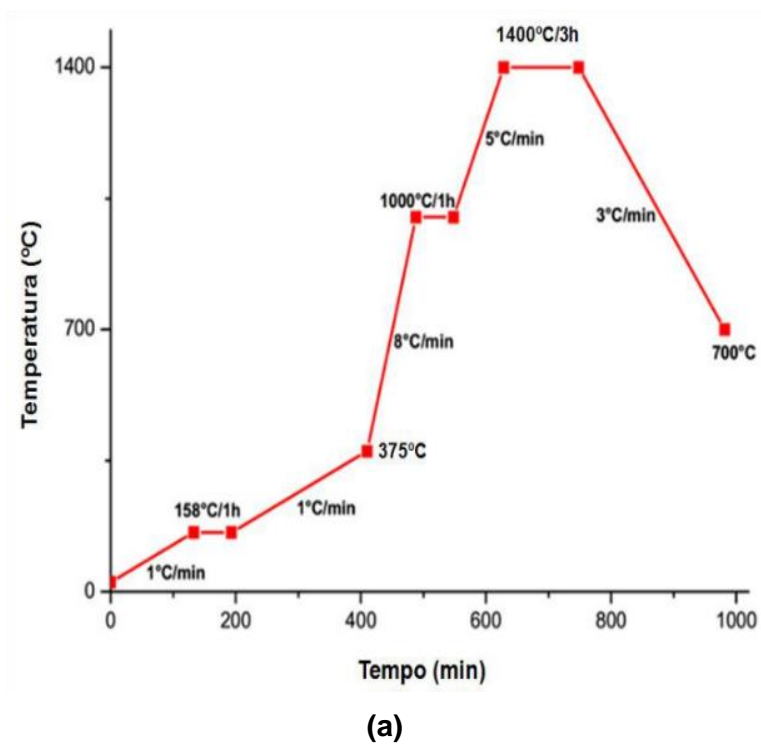
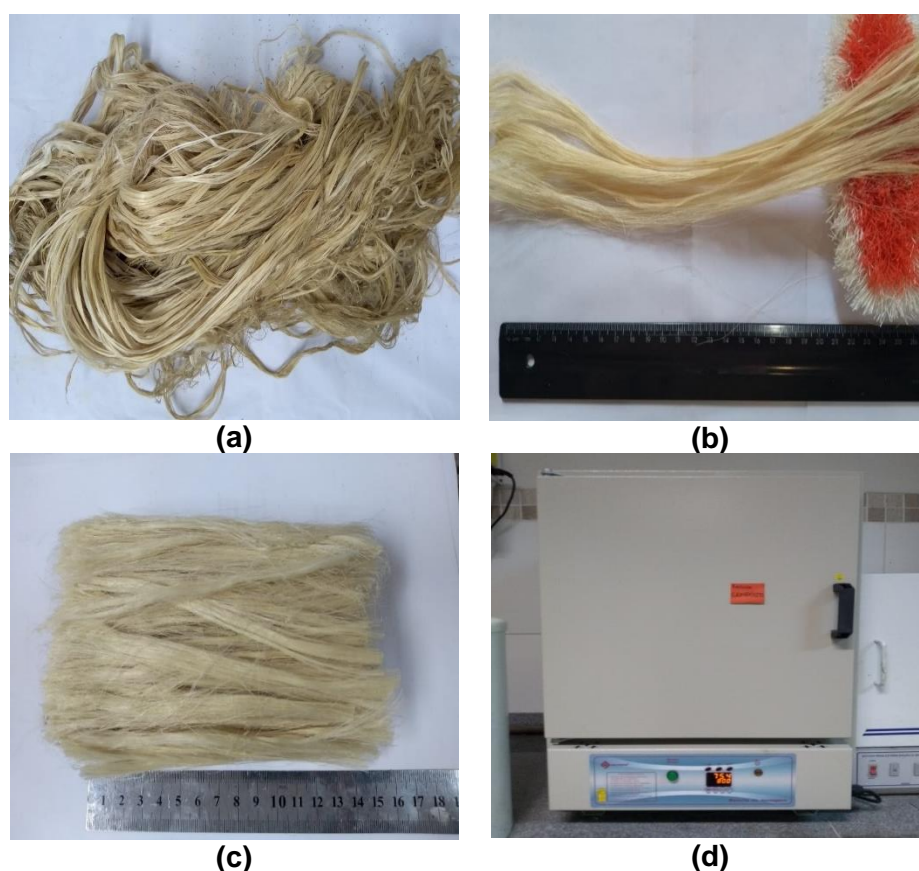


Figura 3.7 - Etapas de sinterização: a) programa controlado de temperatura utilizado no forno para sinterizar as peças cerâmicas; b) corpos cerâmicos obtidos após processo de sinterização.

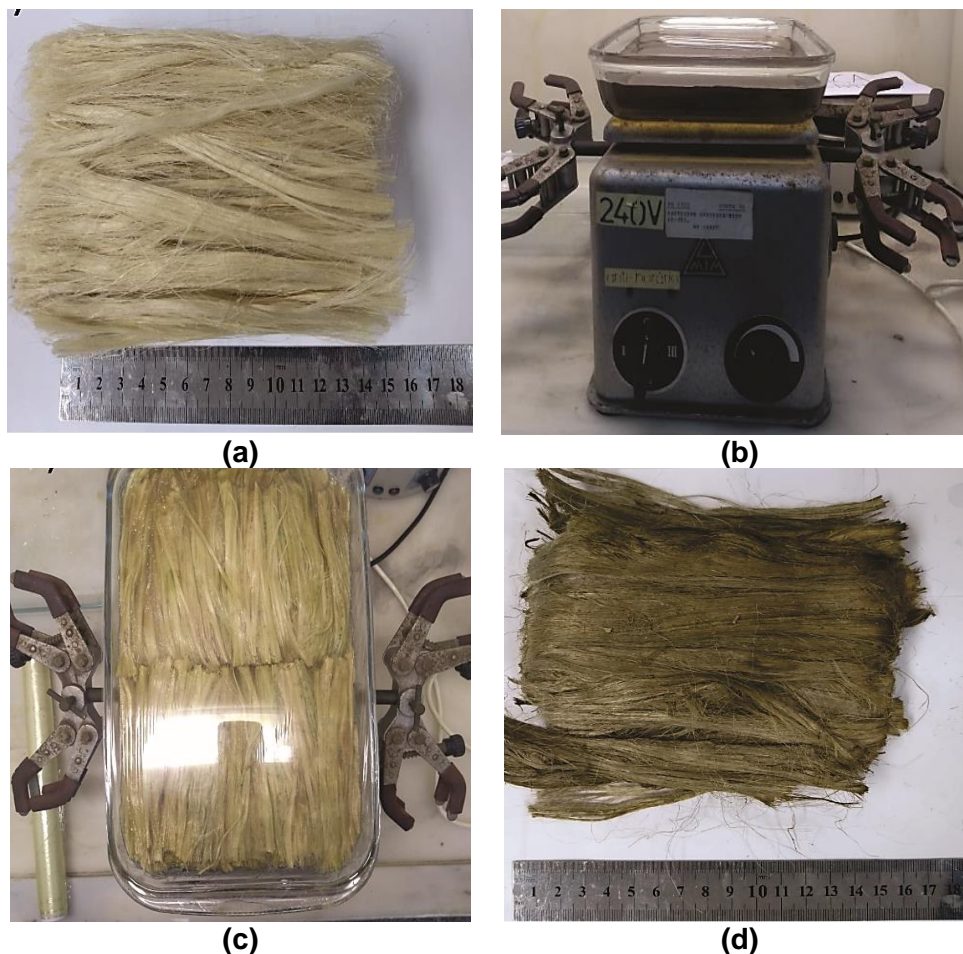


### 3.3.2 Funcionalização das fibras de curauá

As fibras de curauá foram utilizadas em duas condições principais, a saber: com GO e como recebidas “in natura”. Inicialmente as fibras, Figura 3.8a, foram submetidas a um tratamento mecânico utilizando uma escova de cerdas duras para limpeza, separação e alinhamento das fibras, Figura 3.8b, em seguida foram cortadas com 150 mm de comprimento e colocadas na estufa, Figura 3.8c, à 80 °C por 24 horas para que o peso das fibras se mantivesse estabilizado, obtendo assim as fibras na condição “in natura”, Figura 3.8d. Para o tratamento com GO, as fibras, Figura 3.9a, foram imersas em uma solução de GO na concentração de 0,56 mg/ml, correspondendo a 1,0%p. de fibra, Figura 3.9b, permanecendo sob agitação por 1 hora em um agitador mecânico universal, Figura 3.9c, a fim de garantir e otimizar o contato do GO com a fibra; em seguida as fibras foram colocadas em estufa a 80 °C por 24 horas, obtendo ao final as fibras de curauá tratadas com GO, Figura 3.9d.



**Figura 3.8 - Etapa de tratamento mecânico nas fibras de curauá: a) fibras de curauá como recebidas; b) tratamento mecânico de limpeza e alinhamento das fibras; c) fibras de curauá “in natura” cortadas e alinhadas; d) estufa de secagem.**

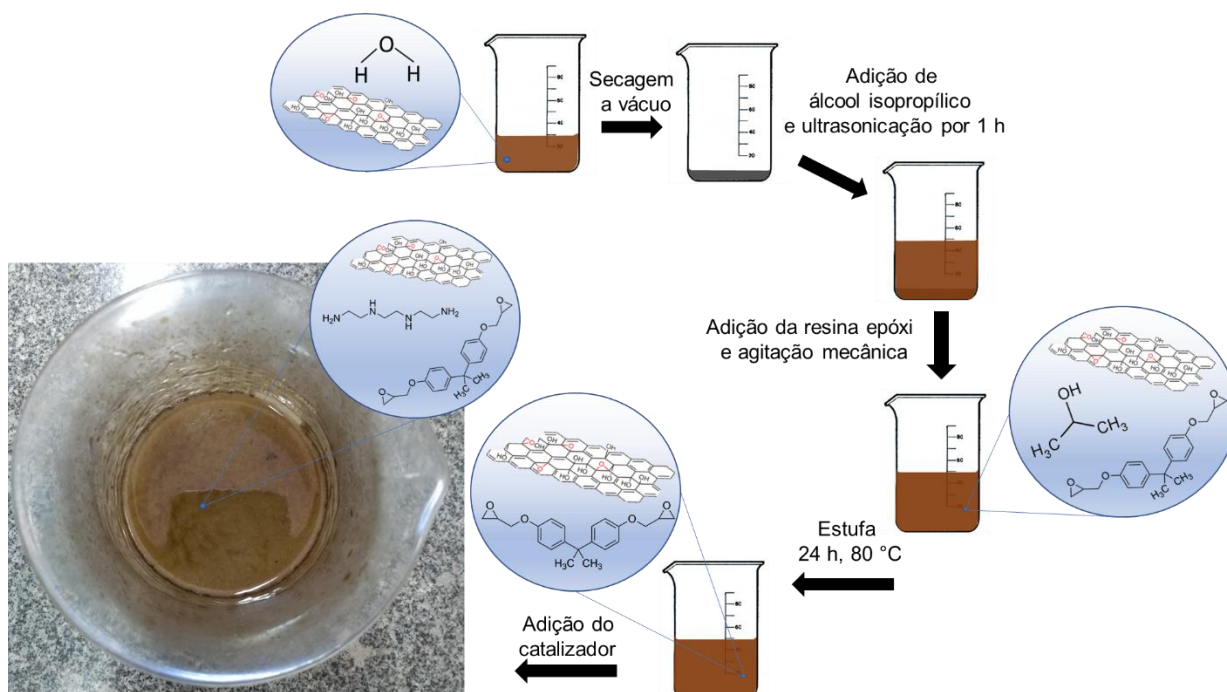


**Figura 3.9 - Fibras de curauá durante o tratamento com GO: a) fibras de curauá penteadas e cortadas; b) solução de GO e sacudidor mecânico universal utilizados; c) fibras de curauá imersas na solução de GO; d) fibras de curauá após o tratamento com o GO.**

### 3.3.3 Funcionalização da matriz epoxídica

Para a funcionalização segundo a rota mostrada no esquema da Figura 3.10 da resina realizou-se previamente a secagem de 25 ml da suspensão de GO, que correspondeu a 0,1%p. da resina, para retirada total da água, em seguida foi realizada a suspensão do GO seco em 50 ml álcool isopropílico, obtendo então uma suspensão homogênea de GO em álcool (aGO), com isso, foram adicionados 100 g de resina DGEBA. O sistema DGEBA/aGO foi agitado em um agitador mecânico para que a mistura ficasse homogênea, em seguida essa foi levada à estufa a 80 °C por 24 h para retirada do álcool, de modo que restasse apenas a resina e o GO (DGEBA/GO).

Para a cura do sistema foi adicionado o catalisador TETA, resultando então (DGEBA/TETA/GO) para fabricação dos compósitos FC/EGO e FCGO/EGO.



**Figura 3.10 - Esquema da rota de funcionalização da resina epóxi com óxido de grafeno**

### 3.3.4 Fabricação dos compósitos

Os compósitos foram fabricados nas condições FC/E e FCGO/E. Foram fabricados 5 corpos de prova para cada fração volumétrica de fibra, a saber: 20, 30 e 40%vol. Para os compósitos FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO foram fabricadas 4 placas na fração de 30 %vol. para ensaios de tração.

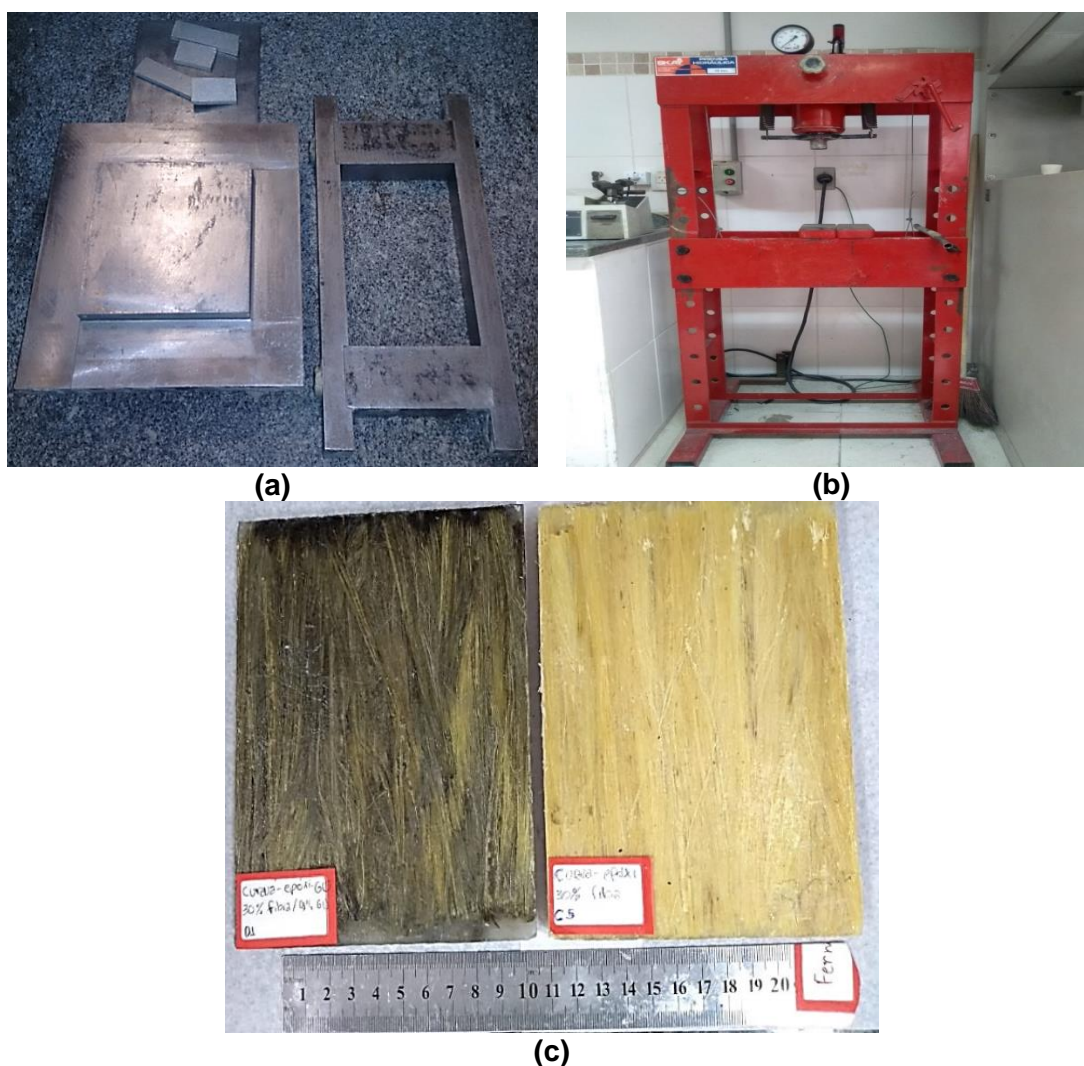
Para a fabricação dos compósitos foi utilizada uma matriz metálica, Figura 3.11a, com dimensões 15 x 12 x 1,19 cm, resultando em um volume interno de 214,2 cm<sup>3</sup>. Durante a fabricação dos compósitos, a resina líquida (DGEBA) foi adicionada juntamente com as fibras e um endurecedor (TETA) na proporção de 13% em peso da massa da matriz do compósito. Para efeito de cálculo, foi utilizada para as fibras de curauá a massa específica de 0,996 g/cm<sup>3</sup> (BRAGA, 2015) e para a resina epóxi



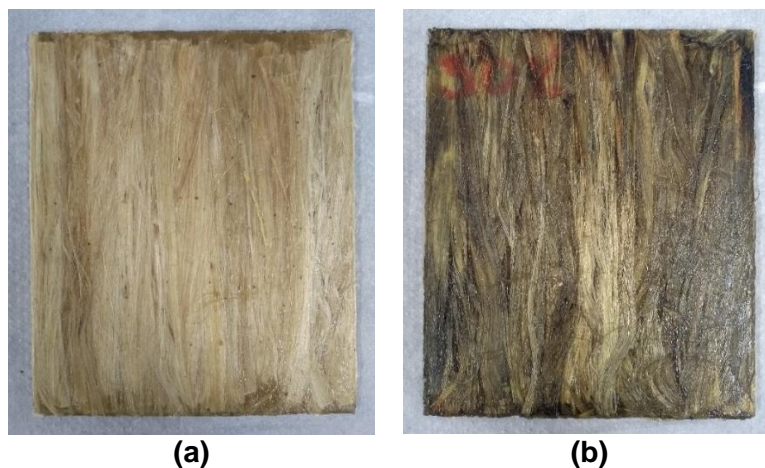
de  $1,11 \text{ g/cm}^3$  (SILVA, 2014). As fibras foram dispostas nos compósitos contínuas e orientadas paralelamente.

Após acomodar as fibras e a resina na cavidade da matriz, esses foram prensados a uma carga de 5 toneladas durante 24 horas em uma prensa SKAY de 30 toneladas, Figura 3.11b, obtendo por fim as placas de compósitos nas condições citadas, Figura 3.11c.

Para os compósitos FC/EGO e FCGO/EGO foi utilizada uma matriz metálica com dimensões  $15 \times 12 \times 0,3 \text{ cm}$ , resultando em um volume interno de  $90 \text{ cm}^3$ . Ao sistema DGEBA/GO foi adicionado o catalizador TETA na proporção de 13% em peso. A partir disso, as placas foram fabricadas da mesma forma dos outros compósitos supracitados. Obtendo-se essas como mostradas na Figura 3.12.



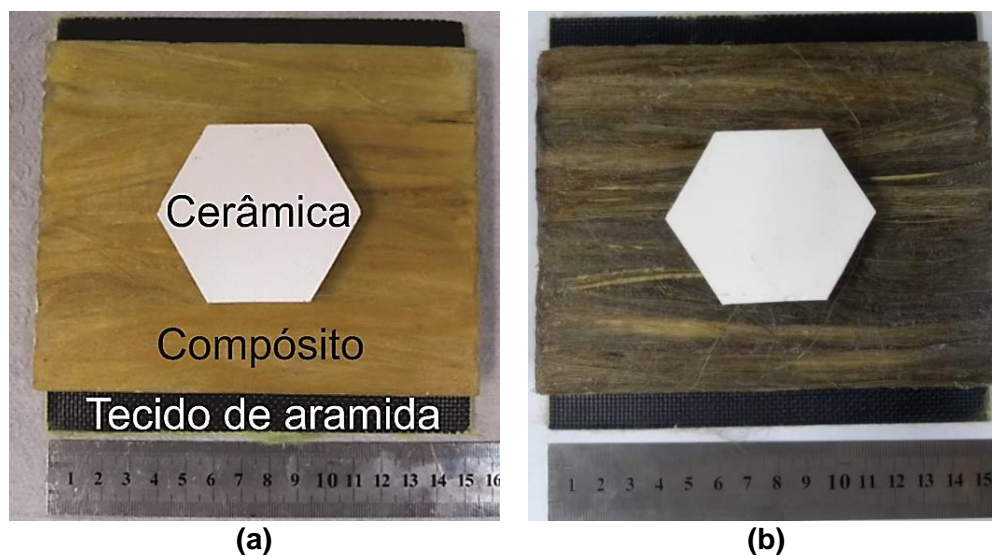
**Figura 3.11 - Etapas de fabricação das placas compósitas: a) matriz metálica; b) prensa SKAY de 30 ton; c) placas compósitas 30%vol. FCGO/E e FC/E curadas.**



**Figura 3.12 - Placas compósitas curadas: a) FC/EGO e b) FCGO/EGO**

### 3.3.5 Montagem do sistema de blindagem multicamada

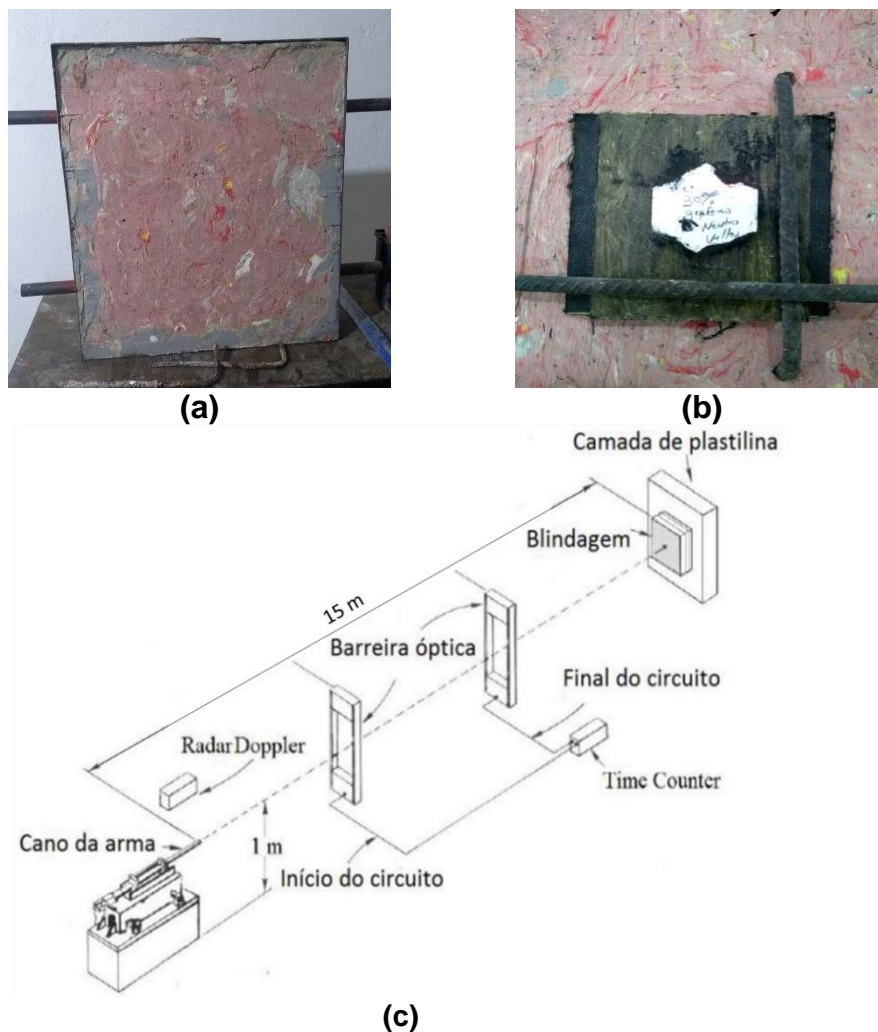
As blindagens multicamadas foram montados em sequência com o corpo cerâmico como camada frontal, logo após o compósito epóxi-fibra de curauá. A fim de simular uma proteção nível IIIA já desempenhada por um colete real usado pelas Forças Armadas do Exército Brasileiro, uma placa de tecido de aramida com 12 camadas de tecido foi utilizada. No intuito de averiguar se o sistema de dupla camada composto por: camada cerâmica e camada compósita utilizada como inserto em um colete nível IIIA, é suficiente para garantir uma proteção para um evento classificado como nível III pelo critério de indentação na plastilina da NIJ 0101.04, ou seja, sabendo que o colete somente com Kevlar já garante uma proteção para nível IIIA, com a adição do sistema de bicamada (cerâmica/compósito), o nível de proteção aumentaria para um nível III. Na Figura 3.13 mostra-se o SBMs montado com os componentes supracitados. Para junção dos componentes foi utilizada uma fina camada de cola à base de poliuretano, da marca ULTRAFLEX, cuja qual não mostrou influência nos resultados balísticos (LUZ, 2014; MILANEZI, 2015).



**Figura 3.13 - Sistema de blindagem multicamadas (SBMs) a) SBM com compósito FC/E e b) SBM com compósito FCGO/E.**

### 3.3.6 Ensaio balísticos

Os ensaios balísticos tiveram como objetivo verificar a capacidade de absorção da energia cinética de um projétil de alta velocidade ( $> 800$  m/s) por um sistema de blindagem multicamadas. Os diversos sistemas de blindagem (Figura 3.14b) foram apoiados em um bloco de plastilina (CORFIX™) com 50 mm de espessura, a qual possui consistência semelhante à do corpo humano (Figura 3.14a). O objetivo foi medir o trauma (indentação) causado pela onda de choque na plastilina após o impacto do projétil de munição de calibre 7,62 mm no SBMs (Figura 3.15a). De acordo com um dos critérios da NIJ 0101.04 a blindagem balística será eficiente se o trauma provocado for igual ou inferior a 44 mm. As medições foram realizadas com um sensor à laser digital modelo Q4X Banner.



**Figura 3.14 - Sistema utilizado para os ensaios balísticos. a) Armação do suporte de tiro preenchido com plastilina. b) SBM apoiado na plastilina; c) Esquema do sistema utilizado para os ensaios balísticos (Fonte: DA SILVA, 2014, adaptado)**

Os ensaios foram realizados na unidade CAEx (Centro de Avaliações do Exército), localizada na península de Marambaia no Rio de Janeiro. Todos os ensaios foram realizados de acordo com os critérios estabelecidos pela norma NIJ 0101.04, utilizando projéteis com calibre 7,62 x 51 mm de massa 9,7 g, os quais foram disparados por um provete com mira laser (Figura 3.15b). Na Figura 3.14c é mostrado esquematicamente o sistema utilizado para esses ensaios.





(a)



(b)

Figura 3.15 - a) Munição calibre 7,62x51 mm; b) Provete calibre 7,62 mm, mira a laser.

**Tabela 3.3 - Condições e designações dos compósitos utilizados como proteção balística**

<b>Tipo de camada intermediária</b>	<b>Número de placas</b>	<b>Designação</b>
Compósito com 20%vol., de curauá funcionalizadas com GO.		20%FCGO/E
Compósito com 30%vol., de curauá funcionalizadas com GO.		30%FCGO/E
Compósito com 40%vol., de curauá funcionalizadas com GO.	5	40%FCGO/E
Compósito com 20%vol., de curauá.		20%FC/E
Compósito com 30%vol., de curauá.		30%FC/E
Compósito com 40%vol., de curauá.		40%FC/E

Os grupos se diferenciam pela funcionalização que foi realizada nas fibras de curauá, portanto, dois grupos foram estudados como mostrado na Tabela 3.3, um grupo com funcionalização com GO e o outro o grupo controle.



### 3.3.7 Ensaio de *pullout*

Os ensaios de *pullout* foram realizados a fim de mensurar a tensão de cisalhamento que representa a resistência da interface fibra/matriz. Pois, o valor dessa tensão interfacial está associado à eficiência da ligação atômica, molecular ou polar, que existe entre a matriz e a superfície da fibra caracterizando o grau de acoplamento das fases no compósito (MONTEIRO *et al.*, 2006). A determinação de  $\tau$  e o comprimento crítico  $l_c$  de fibra para que esta atue de forma efetiva é fundamental para se projetar um compósito reforçado com uma dada fibra. Para isso foi utilizado o método descrito por Kelly e Tyson em (1965).

Nesse ensaio, como mostrado esquematicamente na Figura 3.16a, a fibra é embutida até um comprimento  $L$  em uma cápsula do material que simularia a matriz do compósito. O conjunto seria submetido à tração, com as garras da máquina prendendo tanto a ponta livre da fibra quanto a outra extremidade da cápsula. Para valores relativamente baixos de  $L$ , a fibra simplesmente escorrega de dentro da cápsula. Esses valores estariam abaixo de  $l_c$ . A partir de  $L = l_c$ , a fibra se romperia sem escorregar.

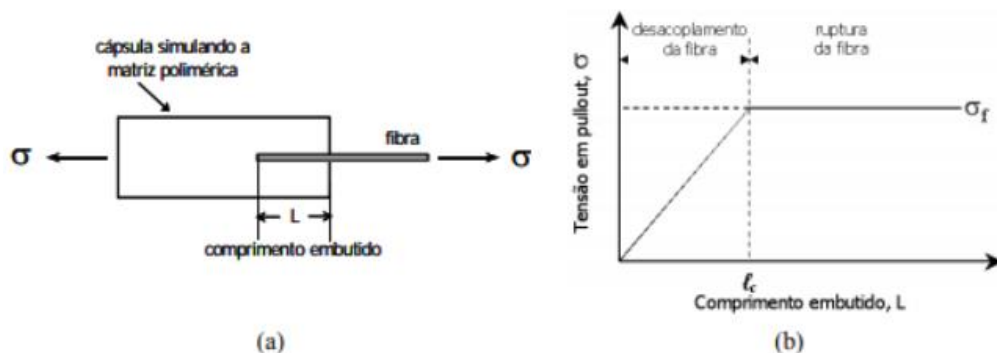


Figura 3.16 - Esquema do ensaio de *pullout* proposto por Kelly e Tyson em 1965.

Um gráfico como o da Figura 3.16b permitiria obter experimentalmente  $l_c$  e, com esse valor, obter a tensão de resistência da interface  $\tau$  na Equação 3.1.

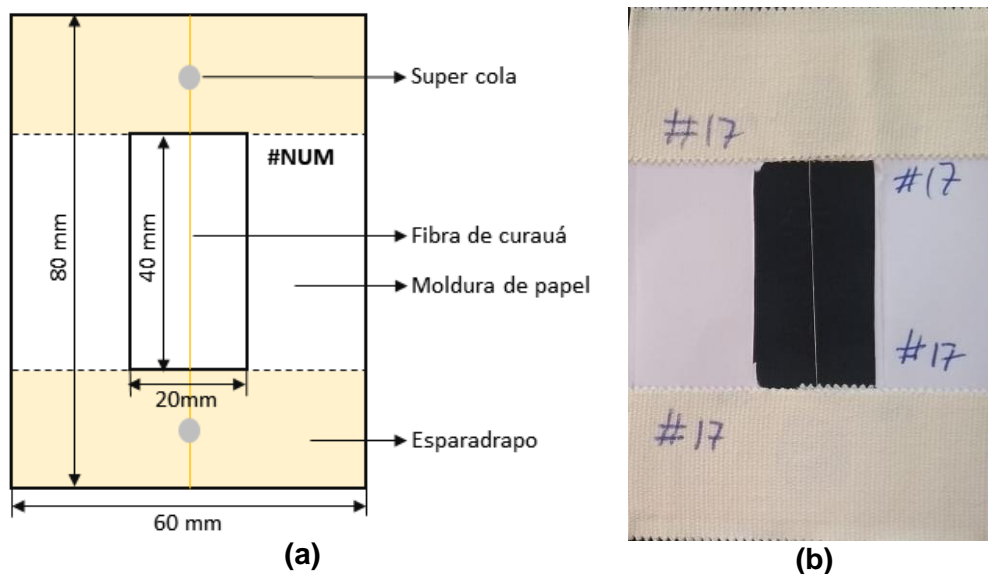
$$l_c = \frac{r\sigma_f}{2\tau} \quad \text{EQ.3.1}$$

Sendo  $l_c$  o comprimento crítico da fibra para o sistema matriz/fibra dado,  $\sigma_f$  é a resistência máxima ou tensão de ruptura da fibra e  $r$  é o raio da fibra. Com isso, neste presente trabalho foi realizado esse ensaio a fim de demonstrar o efeito do recobrimento da fibra com GO na força de ligação entre esta e a matriz epóxi e verificar a alteração de  $l_c$  nesse novo sistema em relação ao sistema fibra/epóxi sem tratamento.

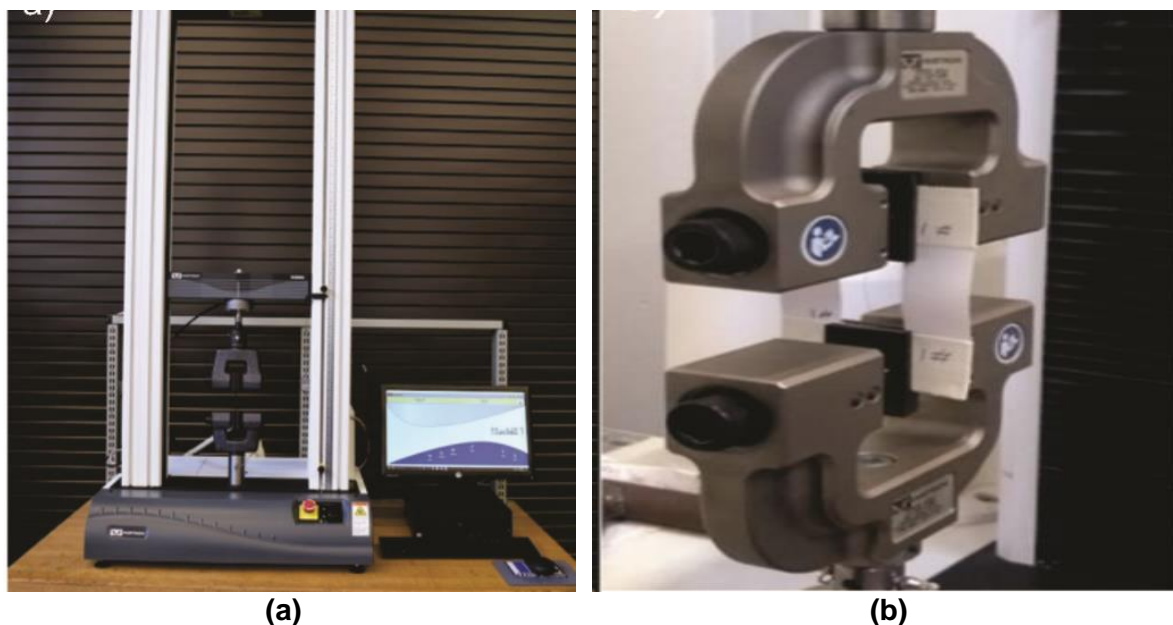
### 3.3.8 Ensaio de tração da fibra

Para os ensaios de tração da fibra individual foi utilizada a metodologia descrita pela norma ASTM D 3822 – 01, com o auxílio de um suporte (moldura) feito de papel e esparadrapo, Figura 3.17, a fim de manter a fibra esticada e firme para facilitar o posicionamento nas garras do equipamento. Foi utilizado um equipamento universal de tração de 25KN Instron, modelo 3365, Figura 3.18, pertencente ao Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC). Na realização dos ensaios, foi necessário informar o diâmetro das fibras medido por meio de um microscópio óptico LECO Corporation BX53M, Olympus do Laboratório de Metalografia do Instituto Militar de Engenharia (IME).

Para realização do ensaio de tração em fibra individual foi utilizada uma carga de 25 KN e uma taxa de deformação de 0,75 mm/min; Foram utilizadas 10 amostras de cada condição, a saber: recobertas com GO e sem tratamento, usando 40 mm de comprimento de fibra. Antes de iniciar o ensaio, o papel foi cortado para não introduzir erros na obtenção dos resultados.



**Figura 3.17 - Esquema de preparação das fibras para o ensaio de tração a) Moldura de papel, auxilia na fixação da fibra nas garras; b) Corpo de prova de tração da fibra**



**Figura 3.18 - Ensaio de Tração a) Máquina universal de tração 25KN Instron 3365; b) Em detalhe a amostra posicionada nas garras da máquina para realização do ensaio**

### 3.3.9 Ensaio de tração dos compósitos

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal INSTRON 3365. A velocidade de ensaio foi de 2 mm/min com célula de carga de 10 KN, conforme a norma ASTM D638. Os equipamentos encontram-se disponíveis no Laboratório de

Ensaio não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC) da UFRJ. As características dos grupos e quantidades de amostras estão resumidas na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4 – Os diferentes grupos de compósitos para ensaio de tração.**

<b>Grupo</b>	<b>Modo de fabricação</b>	<b>Percentual de fibras de curaua contínuas e alinhadas</b>	<b>Quantidade de amostras</b>
Compósito com matriz epoxídica e fibras de curauá (FC/E)			
Compósito com matriz epoxídica e fibras de curauá funcionalizadas com GO (FCGO/E)			
Compósito com matriz epoxídica funcionalizada com GO e fibras de curauá (FC/EGO)	Corte a laser	30%	5 para cada grupo
Compósito com matriz epoxídica funcionalizada com GO e fibras de curauá funcionalizadas com GO (FCGO/EGO)			

O equipamento utilizado para o corte das amostras foi a máquina para corte a laser LC 1390, da G-WEIKE, velocidade de deslocamento de 5 m/s e potência do laser de 80 w, pertencente ao Instituto SENAI de tecnologia automação e simulação. Os corpos de prova podem ser visualizados na Figura 3.19.



**Figura 3.19 – Corpos de prova dos compostos para ensaio de tração: a) FC/E; b) FCGO/E; c) FC/EGO e d) FCGO/EGO.**

### 3.3.10 Análise termogravimétrica (TGA)

Para as análises por termogravimetria (TGA) das fibras de curauá nas condições “in natura” (FC), assim como das fibras tratadas com GO (FCGO) e seus compostos, estes diferentes materiais foram cominuídos e colocados em cadinho de alumínio do equipamento TA Instruments, modelo Q 500 analyzer, pertencentes ao Instituto de Macromoléculas (IMA). Para análise da resina epóxi funcionalizada com GO e seus compostos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO, foi utilizado um cadinho de alumínio do equipamento modelo DTG-60H da Shimadzu, pertencentes ao Instituto de Pesquisa da Marinha (IPqM). As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10<sup>o</sup>/min, partindo de 30 °C até atingir 700 °C.

### 3.3.11 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) das fibras de curauá nas mesmas condições supracitadas assim como de seus compósitos epoxídicos foram cominuídos e colocados em cadinho de alumínio em um calorímetro da TA Instruments modelo Q1000, pertencente ao Instituto de Macromoléculas Professor Eloisa Mano Eloíza mano (IMA). Para analisar a resina epóxi pura e a funcionalizada com GO, foi utilizado um cadinho de alumínio do equipamento DSC-60 da Shimadzu, pertencente ao Instituto de Pesquisa da Marinha (IPqM), operando em atmosfera de nitrogênio com taxas de aquecimento de 10°C/min, em um intervalo de temperatura de 20 a 200°C. Com esse ensaio foi possível calcular as temperaturas de cristalização, de fusão e de transição vítrea, T<sub>c</sub>, T<sub>m</sub> e T<sub>g</sub> respectivamente.

### 3.3.12 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada a fim de identificar mudanças na cristalinidade e intensidade dos picos característicos da celulose que porventura podem apresentar devido ao tratamento com GO. O grau de cristalinidade ( $I_c$ ) da fibra foi obtido através da EQ. 3.2. Sendo  $I_1$  a intensidade do mínimo de difração, relacionada à parte amorfa e  $I_2$  a intensidade do máximo de difração, relacionada à parte cristalina.

Esse método foi desenvolvido e utilizado pela primeira vez por Segal e colaboradores (1959) e tem sido largamente utilizado para o estudo de fibras naturais (TOMCZAK, *et al.*, 2007).

$$I_c = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad \text{EQ. 3.2}$$

O equipamento utilizado foi um difratômetro X'pert Pro da panalytical, anodo de Cu (cobre), detector tipo contador de cintilação (NaI), potência 40 mA x 40 kV,

varredura de 5° a 60°, na com figuração  $\theta - 2\theta$  acoplados, pertencente ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF);

Foram obtidos 2 difratogramas, 1 para as fibras de curauá in natura e 1 para a condição tratada com GO 0,56 mg/ml. Para ambas as condições foram calculados o  $I_c$  das fibras.

### 3.3.13 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para investigar as possíveis influências do GO nos grupamentos funcionais das fibras de curauá. Para isso foi utilizado um espectrômetro modelo IR-Prestige-21 da Shimadzu, pelo método de transmitância utilizando a técnica de pastilha de KBr. Para todas as amostras foi utilizada a mesma quantidade de massa de 2 mg de fibra e 110 mg de KBr.

### 3.3.14 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório do Acelerador Van de Graaff da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO), utilizando um comprimento de onda de 473 nm, para analisar a estrutura do GO, das fibras e da resina epóxi em ambas as condições.

### 3.3.15 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o objetivo de investigar a relação entre a performance balística dos compósitos com a microestrutura dos mesmos, de modo a identificar os mecanismos de fratura que ocorreram após os ensaios balísticos e mecânicos dos compósitos reforçados com

fibras contínuas e alinhadas de curauá, além de caracterizar e diferenciar a nova morfologia da superfície das fibras que foram FCGO e das fibras FC, bem como a interface fibra/matriz dos compósitos.

Sabendo da baixa condutividade das fibras naturais e seus compósitos poliméricos, foi necessário realizar um recobrimento de tungstênio nas superfícies desejadas. Os equipamentos utilizados foram o MEV modelo (Quanta FEG 250, FEI), e um equipamento para deposição de filme metálico de alto vácuo da marca LEICA, modelo EM ACE600, ambos pertencentes ao IME.

### 3.3.16 Análise estatística de Weibull e de variância (ANOVA)

A distribuição de Weibull é vantajosa por se adequar a diversos casos reais apenas pelo ajuste de poucos parâmetros (BRAGA, 2015). A função de distribuição cumulativa de Weibull é dada pela EQ. 3.3.

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\theta}\right)^\beta\right] \quad \text{EQ. 3.3}$$

Em que:  $\theta$  e  $\beta$  são parâmetros estatísticos, conhecidos, respectivamente, como unidade característica (ou parâmetro de escala) e módulo de Weibull (ou parâmetro de forma). Essa equação pode ser linearizada obtendo-se a seguinte forma:

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-F(x)}\right)\right] = \beta \ln(x) - [\beta \ln(\theta)] \quad \text{EQ. 3.4}$$

A EQ. 3.4 consiste de uma reta com coeficiente angular igual a  $\beta$  e coeficiente linear igual a  $-\beta \cdot \ln(\theta)$ . Assim, os parâmetros de Weibull podem ser obtidos com relativa facilidade, por meio de um método gráfico, desde que os dados sejam ordenados de forma crescente (BRAGA, 2015).

O método estatístico de Weibull foi utilizado para verificar a homogeneidade entre os resultados de indentação na plastilina, de modo a facilitar a escolha do grupo



ideal ou mais adequado para aplicação em blindagem balística multicamada contra disparos de calibre 7.62 mm.

Outra técnica estatística também utilizada foi a análise de variância (ANOVA) sobre as médias dos resultados obtidos para determinadas propriedades medidas em ensaios mecânicos e balísticos, variando-se as condições das fibras de curauá e da resina epóxi com GO. O nível de confiança utilizado para todos os testes foi de 95%. Na Tabela 3.5 são mostrados os parâmetros estatísticos utilizados para realização da análise de variância. Uma vez que valor de F calculado seja superior ao F crítico ou tabelado conclui-se que as médias dos resultados obtidos para cada tratamento são iguais.

**Tabela 3.5 - Parâmetros utilizados na análise de variância (ANOVA).**

Causas de variação	GL	Soma de quadrados	Quadrado médio	F calculado	F crítico (tabelado)
Tratamentos	k - 1	SQT	QMT	QMT/QMR	Tabela F (5% de significância)
Resíduo	k(r - 1)	SQR	QMR		
Total	kr - 1	SQT <sub>o</sub>			

Sendo:

GL – n<sup>o</sup> de graus de liberdade;

k – n<sup>o</sup> de tratamentos (tipos de tratamentos com GO utilizados);

r – n<sup>o</sup> de repetições do tratamento

n – (n<sup>o</sup> de tratamentos) x (n<sup>o</sup> de repetições do tratamento);

k(r - 1) - n<sup>o</sup> de graus de liberdade do resíduo;

(kr - 1) – n<sup>o</sup> total de graus de liberdade;

SQT – Soma dos quadrados dos tratamentos;

$$SQT = \frac{\sum(\text{valor obtido para cada tratamento})^2}{r} - \frac{(\sum(\text{valor obtido da propriedade}))^2}{n} \quad \text{EQ.}$$

3.5

SQR – Soma dos quadrados do resíduo (SQR = SQT<sub>o</sub> - SQT);

SQT<sub>o</sub> – Soma dos quadrados total;

$$SQT_o = \sum(\text{valor obtido da propriedade})^2 - \frac{(\sum(\text{valor obtido da propriedade}))^2}{n} \quad \text{EQ.}$$

3.6

QMT – Quadrado médio dos tratamentos (QMT = SQT / (k-1));

QMR – Quadrado médio do resíduo ( $QMR = SQR / k(r - 1)$ );

Nesse caso:  $\sum(\text{valor obtido para cada tratamento}) = \sum(\text{valor obtido da propriedade})$

O teste de Tukey, com 95% de confiança, foi utilizado para os resultados que apresentaram diferença pela análise de ANOVA. O objetivo foi avaliar quantitativamente dois a dois cada um dos tratamentos com base na diferença mínima significativa (d.m.s), dada pela EQ. 3.7.

$$d. m. s. = q \cdot \sqrt{\frac{QMR}{r}} \quad \text{Q. 3.7}$$

Sendo: q a amplitude total estudentizada (valor tabelado), a qual é função do grau de liberdade (GL) do resíduo e do número de tratamentos; QMR é o quadrado médio do resíduo; e r é o número de repetições de cada tratamento.

Com isso, pôde-se verificar comparativamente a influência dos tratamentos, utilizados na tanto nas fibras, na matriz epoxídica e nos compósitos, nas diversas amostras de ensaios balísticos e de tração, e concluir qualitativamente e quantitativamente, qual tratamento possibilitou resultados mais expressivos nas propriedades medidas, assim como qual propriedade é mais sensível aos tratamentos estudados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Ensaio de tração nas fibras de curauá

Partindo do ensaio de tração das fibras sem tratamento tem-se que os valores para tensão e deformação máxima encontrados estão de acordo com aqueles presentes na literatura (TOMCZAK, 2010; MONTEIRO *et al.*, 2011), evidenciando o fato da fibra de curauá ser uma das mais resistentes dentre as fibras naturais lignocelulósicas.

**Tabela 4.1 - Propriedades mecânicas das fibras de curauá FC e FCGO.**

	<b>Tensão máxima (MPa)</b>	<b>Alongamento máximo (%)</b>	<b>Módulo de elasticidade E (GPa)</b>
<b>FC</b>	2791,84 ± 171,85	13,48 ± 5,45	30,97 ± 7,75
<b>FCGO</b>	1952,35 ± 733,87	8,82 ± 3,10	46,75 ± 10,71

Para analisar os resultados mostrados na Tabela 4.1, foi utilizado a análise de variância (ANOVA), tanto para a resistência à tração quanto para o módulo de elasticidade das fibras de curauá, para verificar se houve diferença entre os grupos FC e FCGO.

**Tabela 4.2 – Análise de variância para resistência à tração das fibras de curauá**

<b>Fonte da variação</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>valor-P</b>	<b>F crítico</b>
Entre grupos	1761872	1	1761872	<b>6,202663</b>	0,037492	5,317655
Dentro dos grupos	2272408	8	284051			
Total	4034280	9				

De acordo com a análise de variância (ANOVA) mostrado na Tabela 4.2, é possível afirmar que os valores de resistência à tração das fibras de curauá sofreram influência do tratamento com GO, visto que o valor de F calculado foi superior ao F crítico. A diminuição da resistência mecânica das fibras FCGO pode ser atribuído ao processamento e à baixa concentração de GO utilizada.

**Tabela 4.3 - Parâmetros do Teste Tukey para módulo de Young das fibras de curauá**

<b>Fonte da variação</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>valor-P</b>	<b>F crítico</b>
Entre grupos	622,6357	1	622,6357	<b>7,126787</b>	0,02838	5,317655
Dentro dos grupos	698,9244	8	87,36556			
Total	1321,56	9				

Da mesma forma para o módulo de Young ou módulo de elasticidade a análise de variância (ANOVA) como mostrado na Tabela 4.3, indica que o tratamento com GO influenciou os valores médios de rigidez da fibra de curauá. Esse tratamento enrijeceu as fibras, porém de certo modo as fragilizou, com base no aumento do módulo de elasticidade e na diminuição da resistência mecânica, diferentemente do que ocorreu com outros autores (CHEN *et al.*, 2018; SARKER *et al.*, 2018).

## 4.2 Resultados de tração dos compósitos

Foram obtidos resultados para o ensaio de tração dos compósitos FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO. Para todos os grupos, tanto resistência a tração quanto o módulo de elasticidade dos compósitos foram superiores aos valores encontrados na literatura (MACIEL *et al.*, 2018). Uma possível explicação está no método de fabricação dos compósitos, pois utilizar moldes de silicone ou moldes metálicos com cura sob pressão, podem alterar as propriedades do compósito final (GOMES *et al.*, 2007). Por outro lado, estão de acordo com os valores encontrados por Monteiro, *et al.*, (2016), em seu trabalho com compósitos de matriz de poliéster reforçada com fibras de curauá, no qual foi feita uma seleção de diâmetros de fibras, para fibras mais finas que conseqüentemente possuem menos defeitos e propriedades mais otimizadas (MONTEIRO *et al.*, 2016).

Os resultados para módulo de elasticidade, assim como os parâmetros de Weibull dos compósitos, estão mostrados na Tabela 4.4. Como pode ser observado, para cada grupo, o valor do  $R^2$  mostra que todos os resultados se ajustam bem a distribuição de Weibull. Isso indica que as amostras estavam homogêneas, o que descarta a possibilidade de que dentro de cada tratamento fosse necessária a censura de qualquer amostra.

**Tabela 4.4 - Parâmetros de Weibull, média e desvio padrão do módulo de elasticidade dos compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO**

<b>Compósito</b>	<b>E médio (MPa)</b>	<b>Desvio padrão (MPa)</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b><math>\theta</math></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
FC/E	3080,6	550,24	5,5732	3320,03	0,9874
FCGO/E	3898,2	400,14	9,7154	4082,77	0,9594
FC/EGO	4748,9	803,66	5,5719	5120,83	0,9518
FCGO/EGO	3449,4	527,07	5,81186	3611,47	0,9222

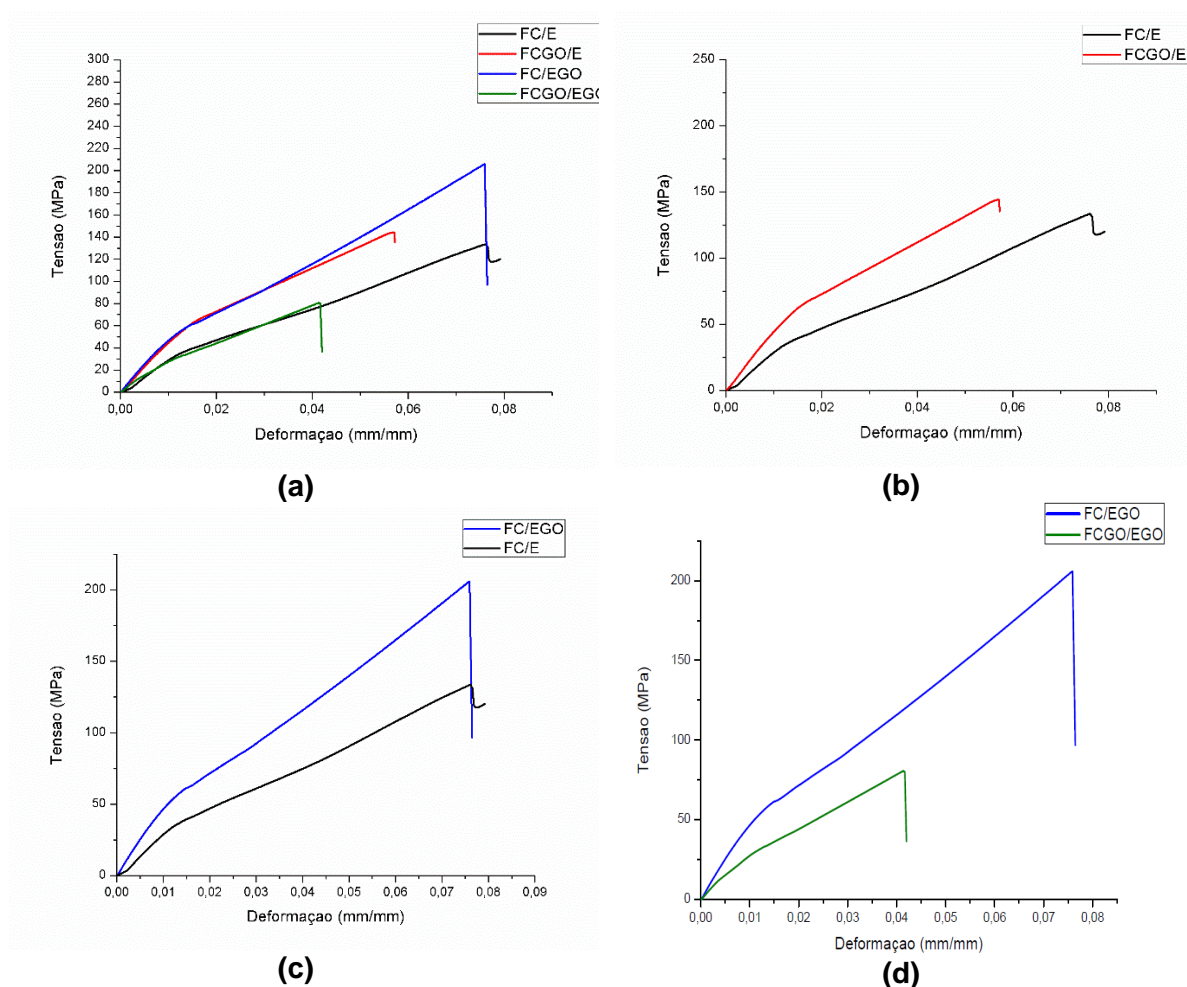
Os valores de tensão máxima dos compósitos supracitados também se ajustaram relativamente bem a distribuição de Weibull, dados os valores de R<sup>2</sup> mostrados na Tabela 4.5. O compósito que apresentou maior resistência a tração foi o FC/EGO com 188,75 ± 32,04 MPa em comparação com o compósito FC (134,67 ± 23,01 MPa).

**Tabela 4.5 - Parâmetros de Weibull, média e desvio padrão do resistência a tração dos compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO**

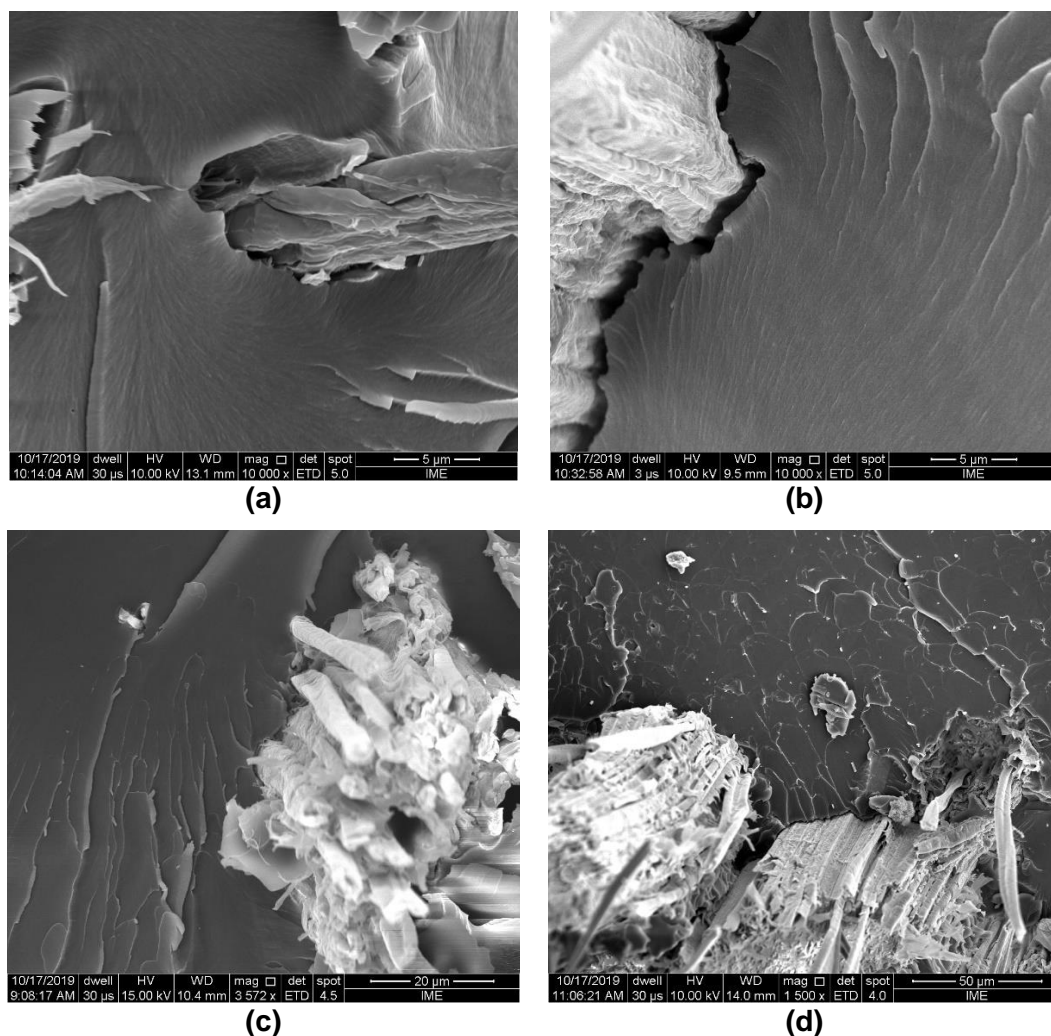
<b>Compósito</b>	<b><math>\sigma_{max}</math> médio(MPa)</b>	<b>Desvio padrão (MPa)</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b><math>\theta</math></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
FC/E	134,67	23,01	5,7995	144,81	0,9554
FCGO/E	142,00	22,44	6,2795	151,99	0,9433
FC/EGO	188,75	32,04	6,1476	203,71	0,9876
FCGO/EGO	94,95	17,03	5,6571	102,22	0,9704

Por meio da Figura 4.1, é possível comparar os compósitos com os diferentes tratamentos. Na Figura 4.1a, pode-se observar que com a funcionalização das fibras de curauá o compósito FCGO/E apresentou tanto uma maior resistência a tração cerca de 5,18% maior quanto um maior módulo de elasticidade, com um aumento de 26,5 %, Figura 4.1b. Para os grupos que foram submetidos a uma funcionalização na matriz epoxídica o resultado foi bastante distinto, sobretudo o grupo FC/EGO que resultou no mais resistente a tração com tensão máxima de 188,75 ± 32,04 MPa e módulo de elasticidade 4748,9 ± 803,66 MPa, em relação a todos os grupos Figura 4.1a, c e d. Em contrapartida, o grupo com maior concentração de GO, tal qual o FCGO/EGO, que contou com a funcionalização tanto nas fibras quanto na matriz

resultou no grupo com menor resistência à tração ( $94,05 \pm 17,03$  MPa), por outro lado, o módulo de elasticidade de  $3449,4 \pm 527,07$  MPa ainda foi superior ao do compósito FC/E. Essa queda nas propriedades de mecânicas pode estar associada a quantidade de GO no compósito, que pode ter atingido o limite de solubilidade do sistema, concomitante com a grande quantidade de microbolhas vistas na superfície de fratura.



**Figura 4.1 - Curvas comparativas de tração para os compósitos: a) todos os grupos; b) FC/E e FCGO/E; c) FC/E e FC/EGO e d) FC/EGO e FCGO/EGO.**



**Figura 4.2 - Micrografias das superfícies de fratura dos compósitos: a) FC/E; b) FCGO/E; c) FC/EGO e d) FCGO/EGO.**

Por meio das micrografias da Figura 4.2, uma análise que pode ser feita é sobre a adesão das fibras na matriz. Para os compósitos FC/E, é possível verificar que a interface fibra/matriz não é boa, há presença de marcas de rios, com uma superfície mais lisa do epóxi. Para os compósitos FCGO/E, a interface já se ajusta melhor à superfície da fibra, porém, ainda apresentando falhas na adesão. Por outro lado, a interface dos compósitos FC/EGO, foi a mais otimizada. Com base na característica da fratura, com presença de marcas de rios juntamente com características grosseiras e de vários planos na superfície de fratura, o que sugere que as folhas de óxido de grafeno induziram a deflexão das frentes de propagação de trinca. Esse processo introduz uma carga fora do plano que gera novas superfícies de fratura, aumentando assim a energia de deformação necessária para a continuação da fratura. (BORTZ *et al.*, 2011).

Com o intuito de avaliar se houve diferença significativa entre os resultados de resistência a tração e módulo de elasticidade entre os grupos de tratamento, foi utilizada a análise de variância (ANOVA). Os resultados estão dispostos na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6 - Análise de variância do módulo de elasticidade para os compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F(calc)	valor-P	F crítico
Entre grupos	10368454	3	3456151	<b>14,3623</b>	8,41E-05	3,238872
Dentro dos grupos	3850232	16	240639,5			
Total	14218687	19				

A partir da análise de variância, rejeitou-se a hipótese de que as médias fossem iguais com nível de significância de 5%, pois pela estatística “F”, têm-se: F calculado (**14,36**) > F crítico ou tabelado (3,24). Portanto, a funcionalização com óxido de grafeno foi responsável por causar mudanças nas propriedades de tração dos compósitos. O Teste de Tukey foi utilizado para comparação dessas médias para averiguar qual tratamento proporcionou melhores resultados em termos de módulo de Young (E).

A diferença mínima significativa (d.m.s.) para os valores de módulo de Young foi calculada em 1000,38. Com base na Tabela 4.7, tem-se que com nível de significância de 5 % que o grupo FC/EGO foi o grupo que mostrou o melhor desempenho, pois este exibiu o maior valor de módulo de Young, sobretudo foi o que obteve a maior diferença significativa encontrada entre os demais (1869,03) em relação ao grupo compósito FC.

**Tabela 4.7 - Resultados obtidos para as diferenças entre os valores médios de módulo de Young para os compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO, após aplicação do teste de Tukey.**

	FC/E	FCGO/E	FC/EGO	FCGO/EGO
FC/E	0,00	817,65	<b>1869,03</b>	244,47
FCGO/E	817,65	0,00	<b>1051,39</b>	573,18
FC/EGO	<b>1869,03</b>	<b>1051,39</b>	0,00	<b>1624,57</b>
FCGO/EGO	244,47	573,18	<b>1624,57</b>	0,00



Da mesma maneira, para os resultados de resistência a tração os valores para a análise de variância estão dispostos na Tabela 4.8. A partir destes resultados, rejeitou-se a hipótese de que as médias fossem iguais com nível de significância de 5%, pois pela estatística “F”, têm-se: F calculado (**12,59**) > F crítico ou tabelado (**3,24**). Portanto, a funcionalização com óxido de grafeno foi responsável por causar mudanças na resistência a tração dos compósitos. Por isso, aplicou-se o Teste de Tukey para comparação de médias para verificar qual tratamento proporcionou melhores resultados em termos de resistência mecânica.

**Tabela 4.8 - Análise de variância da resistência mecânica ( $\sigma_{max}$ ) para os compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F(calc)	valor-P	F crítico
Entre grupos	22192,3	3	7397,434	<b>12,5923</b>	0,000176	3,238872
Dentro dos grupos	9399,313	16	587,4571			
Total	31591,61	19				

**Tabela 4.9 - Resultados obtidos para as diferenças entre os valores médios de resistência mecânica ( $\sigma_{max}$ ) para os compósitos: FC/E, FCGO/E, FC/EGO e FCGO/EGO, após aplicação do teste de Tukey.**

	FC/E	FCGO/E	FC/EGO	FCGO/EGO
FC/E	0,00	7,33	<b>54,08</b>	39,72
FCGO/E	7,33	0,00	46,76	47,04
FC/EGO	<b>54,08</b>	46,76	0,00	<b>93,80</b>
FCGO/EGO	39,72	47,04	<b>93,80</b>	0,00

A diferença mínima significativa (d.m.s.) para os valores de módulo de elasticidade foi calculada em 49,43. Com base na Tabela 4.7, tem-se que com nível de significância de 5 % que o grupo FC/EGO foi o grupo com melhor desempenho, pois este exibiu o maior valor de resistência a tração ( $188,75 \pm 32,04$  MPa), sobretudo foi o que obteve a maior diferença significativa encontrada entre os demais (93,80) em relação ao compósito FCGO/EGO e também ao compósito FC.

Por meio da análise de variância (ANOVA), Tabela 4.6 e Tabela 4.8, verifica-se que o módulo de elasticidade é mais sensível ao tratamento de funcionalização com GO em comparação com a resistência a tração, visto que houve diferença significativa em quase todos os tratamentos para aquela propriedade

(PAPAGEORGIU *et al.*, 2017). No entanto, a funcionalização das fibras não se mostrou significativa para alterar as propriedades mecânicas dos compósitos.

O compósito FC/EGO, foi dado como o que apresentou as melhores propriedades mecânicas, com aumento de 40,15 % na resistência a tração ( $\sigma_{\max}$ ) e 54,15 % para o módulo de Young (E) em relação ao grupo FC.

### 4.3 Ensaio de *pullot*

Os ensaios de *pullout* foram realizados a fim de determinar a influência do tratamento com óxido de grafeno no comprimento crítico da fibra e consequentemente na resistência da interface matriz/fibra. O diâmetro das fibras de curauá não tratadas foi calculado em  $54,2 \pm 14,3 \mu\text{m}$ , mostrado na Figura 4.3. Após o tratamento com GO, foi observado que o diâmetro das fibras é reduzido em 5,98 % para  $51,14 \pm 12 \mu\text{m}$ . Sendo que essa redução pode ser devido à remoção de sujidades presentes na superfície das fibras *in natura*.

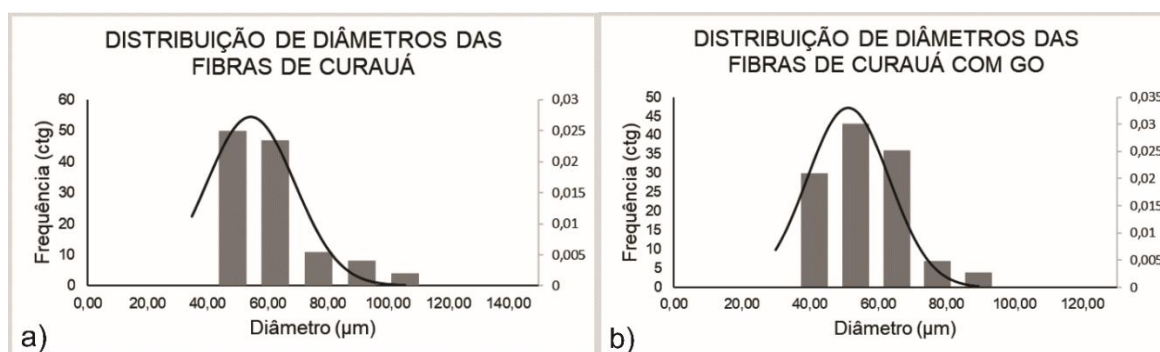
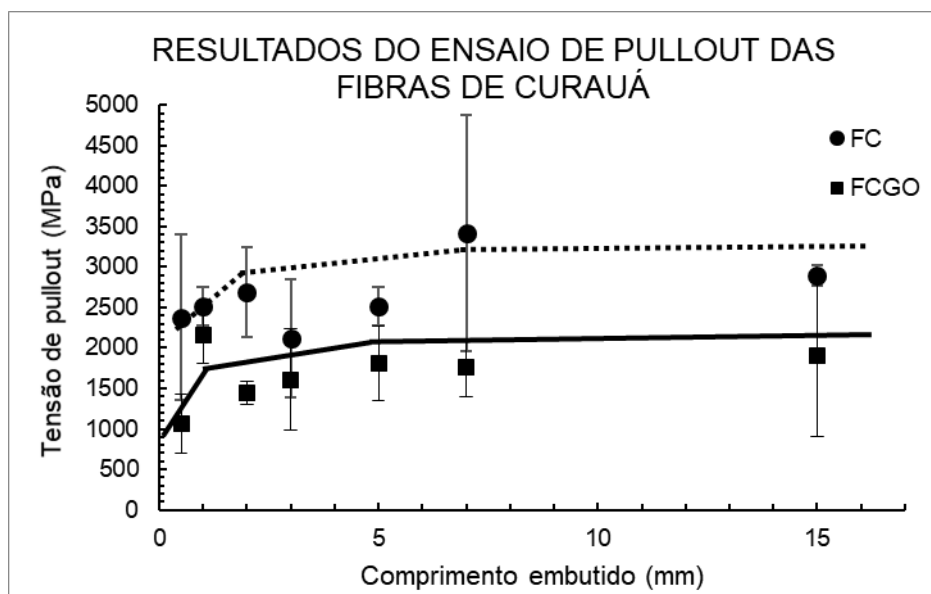


Figura 4.3 - Distribuição de diâmetros: a) fibras de curauá; b) fibras de curauá com GO



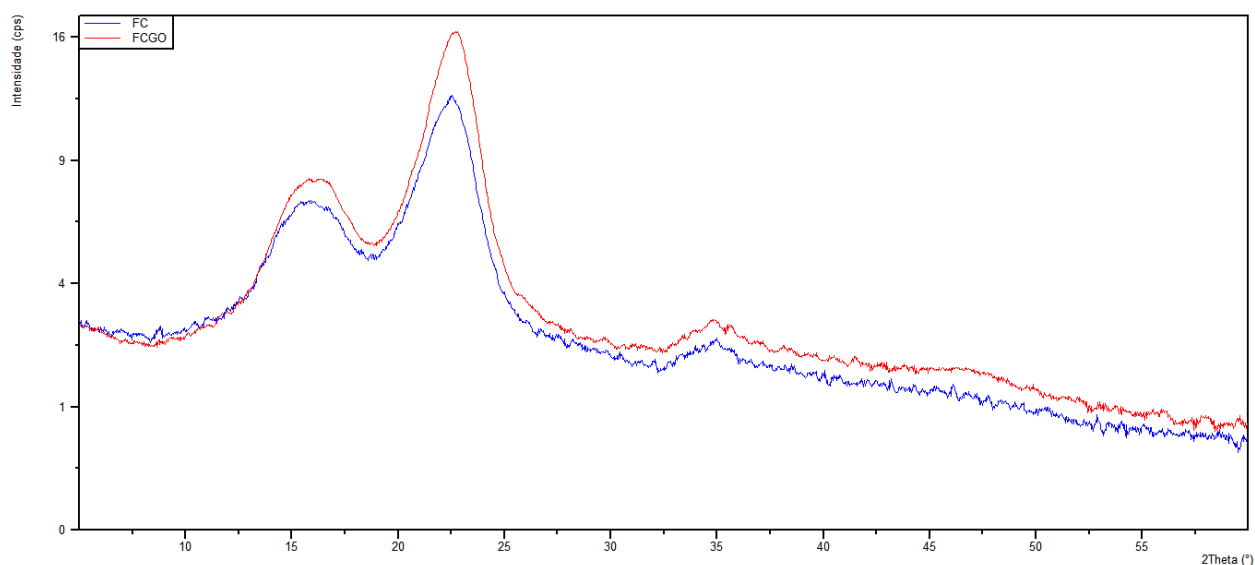
**Figura 4.4 - Curva de *pullout* das fibras FC e FCGO**

Da Figura 4.4 tem-se que as fibras não tratadas são mais resistentes do que as fibras tratadas, mostrando uma curva acima daquela das fibras tratadas com GO, porém, uma forte evidência que corrobora com os resultados balísticos é a resistência da interface matriz/fibra, que depende do comprimento crítico da fibra para o sistema epóxi/curauá, que para as fibras sem grafeno foi de  $l_c = 2$  mm, o que está em boa concordância com Monteiro *et al.* (2008). Em contrapartida o comprimento crítico para o sistema epóxi/curauá-GO foi de  $l_c = 1$  mm, justificado pelo aumento na resistência da interface, calculado pela EQ. 3.1, que para o sistema sem óxido de grafeno foi de  $\tau = 18,21$  MPa, e  $\tau = 27,52$  MPa para o grupo com GO. Esse resultado corresponde a um aumento na resistência da interface de 51,12%, característica semelhante ao que outros autores obtiveram (SARKER *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2018).

#### 4.4 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X de fibras de curauá são mostrados na Figura 4.5. Três picos foram observados para todas as amostras em  $2\theta = 16,6$ ,  $22,6$  e  $34,7^\circ$ . Esses são característicos do cristal polimorfo de celulose tipo I. O pico a  $2\theta = 16,6^\circ$  corresponde aos planos cristalográficos  $(1\bar{1}0)$  e  $(110)$  e os picos a  $2\theta = 22,6^\circ$  e  $34,7^\circ$  correspondem aos planos  $(002)$  e  $(023)$  ou  $(004)$ , respectivamente. Para as fibras com

maior conteúdo de celulose, como algodão ou linho, dois picos em torno de 16° são observados, mas para fibras de curauá apenas um halo foi observado devido à presença de materiais amorfos como lignina, hemicelulose e celulose amorfa, que cobrem os dois (SPINACE, 2009; CORRÊA, 2010).



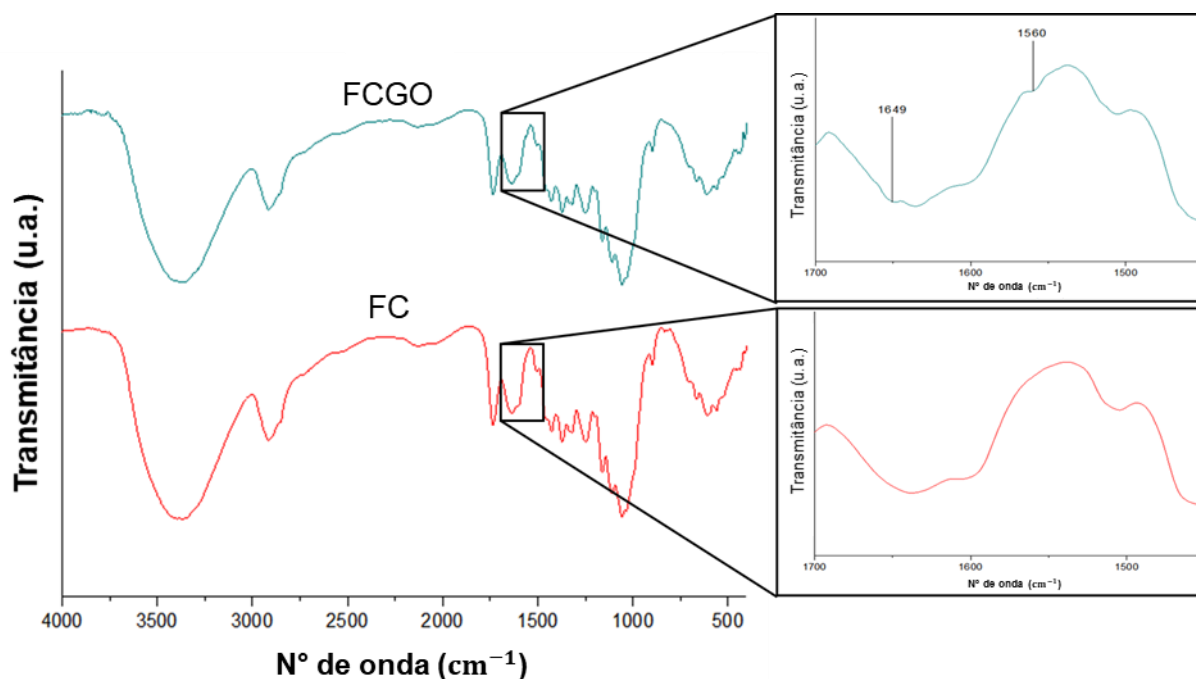
**Figura 4.5 - Difratograma das fibras de curauá: FC e FCGO**

Os índices de cristalinidade ( $C_i$ ) de cada condição foram calculados em 61,19%, para as fibras de curauá in natura (FC), 64,65% para as fibras de curauá tratadas com GO. Como verificado, a cristalinidade das fibras tratadas apresentou-se 5,36% maior em relação às não tratadas, sugerindo uma influência do GO na fibra de curauá.

#### **4.5 Espectroscopia De Infravermelho com Transformada De Fourier (FTIR)**

A espectroscopia de IV é frequentemente usada para caracterizar fibras lignocelulósicas para algumas bandas de transmitância características dos infravermelhos de seus constituintes. Assim, a fibra de curauá foi caracterizada usando a técnica de FTIR. A análise foi realizada para as duas condições das fibras de curauá, sem tratamento (FC) e com tratamento com GO (FCGO), a fim de caracterizar os grupos funcionais presente na condição de controle e o efeito do

tratamento com GO na estrutura química das fibras. O espectro é mostrado na Figura 4.6.



**Figura 4.6 - Espectro de FTIR das fibras de curauá FC e CGO.**

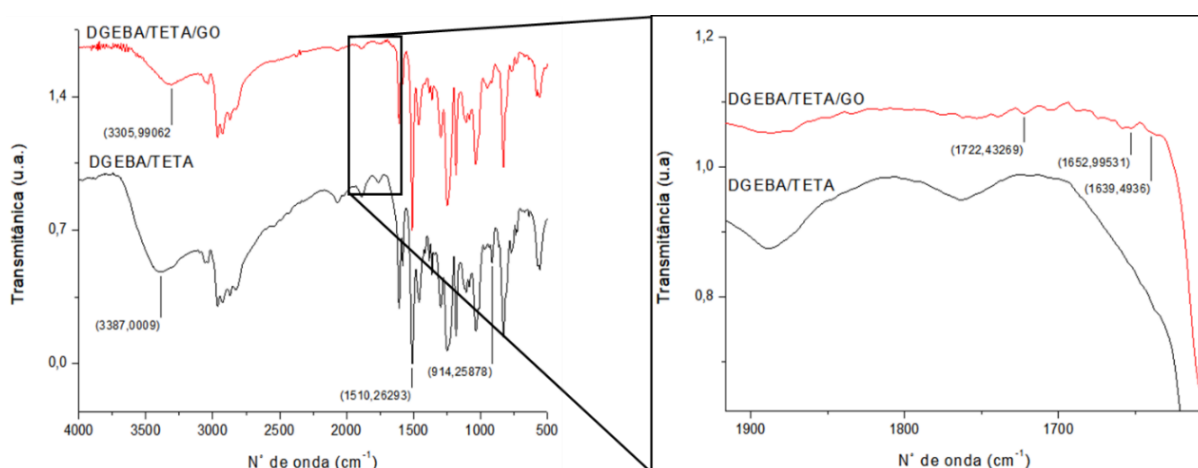
As principais bandas de absorção do espectro da fibra de curauá FC podem ser atribuídas como:  $3379\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionado ao alongamento dos grupos OH presentes na celulose e água;  $2916\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído ao estiramento simétrico e assimétrico (C–H) da cadeia alifática,  $1736\text{ cm}^{-1}$  correspondendo à vibração de alongamento ácido C = O;  $1430\text{ cm}^{-1}$  (vibração C–H alifática) e  $1110\text{ cm}^{-1}$  da vibração do alongamento dos grupos éter. Tratamentos químicos ou modificações dos principais grupos (-OH) da superfície da fibra podem ser muito valiosos para detectar e confirmar o tipo de nova ligação estabelecida na superfície da fibra e a interação com o polímero, no caso de polímeros reforçados com fibra (TOMCZAK; SATYANARAYANA; SYDENSTRICKER, 2007).

Com a adição de GO, mesmo em baixas concentrações, diversas mudanças nos espectros podem ser visualizadas na Figura 4.6. As intensidades relativas entre algumas bandas foram alteradas, o que sugere que a molécula do GO pode ter se ligado aos grupos funcionais tais quais os supracitados, reduzindo quase todas as intensidades do espectro. Além disso, observa-se a banda de absorção em

aproximadamente  $1649\text{ cm}^{-1}$  que pode ser referente a vibrações do anel esquelético presente do GO (FAN *et al.*, 2016).

A leve banda que pode ser vista em  $1560\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibrações de anéis benzênicos presentes no GO (BYKKAM *et al.*, 2013). Além disso, com o tratamento das fibras de curauá com GO as bandas de absorção em  $833\text{ cm}^{-1}$  (C - H fora do plano referente às unidades p-hidroxifenil) (HOAREAU *et al.*, 2004) reduziram de intensidade e as bandas em  $411\text{ cm}^{-1}$  tiveram suas intensidades relativas aumentadas, sugerindo que o GO causou modificações nos grupamentos funcionais da fibra FC.

A técnica de FTIR foi utilizada também para as duas condições da matriz epoxídica, epóxi puro e com adição de GO, a fim de caracterizar os grupos funcionais presente na condição de controle e o efeito nesses com a adição do GO. O espectro é mostrado na FIG. 4.18.



**Figura 4.7 - Espectro de FTIR das matrizes utilizadas; DGEBA/TETA e DGEBA/TETA/GO**

De acordo com Bouvet, *et al.* (2016), as bandas em  $914\text{ cm}^{-1}$  são características da vibração dos grupos epóxidos. Isso sugere que as resinas epóxi foram totalmente curadas, no entanto, podem ter ocorrido diferenças no grau de reticulação ou ligações cruzadas, devido às intensidades destas bandas terem sido alteradas com a adição do GO. As principais bandas da Figura 4.7 são consistentes com os resultados relatados na literatura sobre epóxi (NGONO, Y., MARÉCHAL, Y., 2000).

Com a adição do GO na resina epóxi, foram causadas mudanças nas intensidades relativas de algumas bandas, assim como deslocamentos, por exemplo, da banda em  $3387\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento dos grupos (O-H), que pode indicar

uma interação dos grupos funcionais do GO com os da resina epóxi (RIAZ S, PARK SJ., 2019; BETANCUR AF, GARCÍA A, PÉREZ FR, 2019). De acordo com Ngono e Maréchal, (2000), a banda em  $1510\text{ cm}^{-1}$  é referente a vibrações de anéis fenil (C=C), cujo qual se apresentou com mais intensidade relativa no espectro EPÓXI/TETA/GO, que pode ser explicada pela presença da estrutura do GO que contribuiu para esse aumento de intensidade e definição do pico. Além disso, bandas muito sutis apareceram no espectro EPOXI/TETA/GO entre  $1800$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , como mostrado na Figura 4.7 ampliada. Segundo Bykkam, *et al.* (2013) a banda em  $1652\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a anéis benzênicos presentes no GO, assim como também as bandas  $1722$  e  $1639\text{ cm}^{-1}$  referentes a vibração de carboxil (C=O) e vibrações de alongamento de (C=C) respectivamente. (RIAZ S, PARK SJ., 2019; BYKKAM, ET AL. 2013, SARKER, *et al.* 2018).

#### 4.6 Análise por espectroscopia Raman do GO e das fibras FC e FCGO.

Na Figura 4.8 são mostradas as bandas em  $900\text{ cm}^{-1}$  e  $1093\text{ cm}^{-1}$  do espectro de fibras de celulose que são bandas características da celulose tipo I (ZHBANKOV *et al.*, 2002), que mostram uma mudança óbvia após a funcionalização com GO na superfície da fibra.

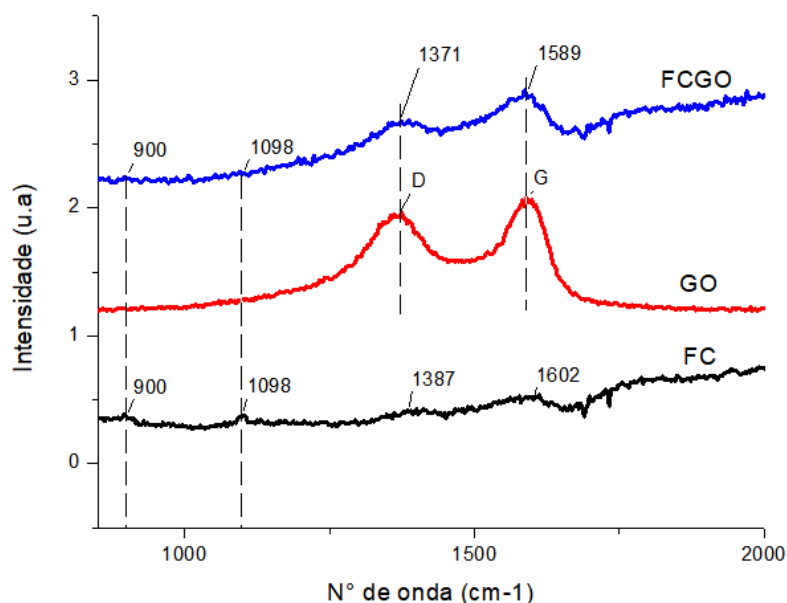


Figura 4.8 - Espectro de Raman do GO e das fibras de curauá; FC e FCGO

O espectro Raman do GO na faixa de 800-2000  $\text{cm}^{-1}$  é dominado por duas bandas, a banda D (a 1371  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a desordem induzida por defeitos e curvatura na rede da estrutura do GO) e a banda G (a 1592  $\text{cm}^{-1}$ , devido à vibração no plano das ligações C-C) (ROURKE *et al.*, 2011). As razões de área integral da banda D e da banda G (ID/IG) podem ser usadas para avaliar a extensão de quaisquer defeitos contendo carbono (ROURKE *et al.*, 2011). Comparado com o do GO (1,13), o valor de ID/IG para as fibras de FCGO (0,84) diminuiu e aumentou em relação às fibras FC (0,65), que pode ser atribuído ao acréscimo de ligações (C-C), assim como o aumento da quantidade de grupos funcionais adicionados pelo recobrimento com GO.

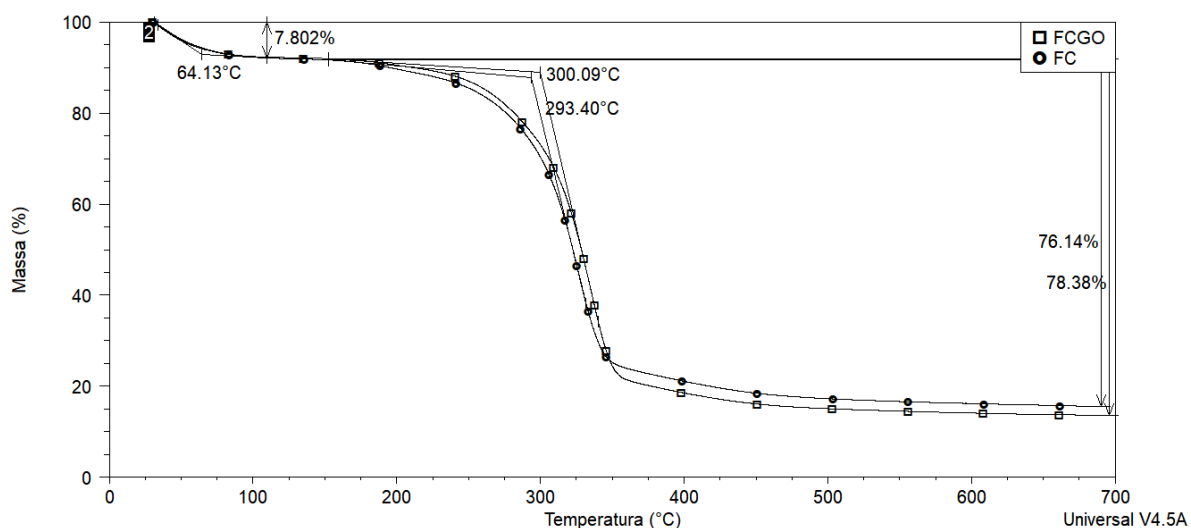
Além da contribuição das bandas (como a banda a 1387  $\text{cm}^{-1}$ ) de fibras do curauá, há indícios que o GO com mais defeitos (ou grupos funcionais) são mais facilmente revestidos na superfície das fibras lignocelulósicas. Além disso, os deslocamentos em ambas as posições, banda D (de 1371 a 1374  $\text{cm}^{-1}$ ) e banda G (de 1592 a 1586  $\text{cm}^{-1}$ ), puderam ser observados no espectro de fibras de curauá funcionalizadas com GO, Figura 4.8. O revestimento resultante da funcionalização das fibras de curauá formou um impedimento (barreira) para que as bandas características da celulose tipo I fossem detectadas com menor intensidade, que corrobora com os resultados de DRX, indicando que, caso tivesse ocorrido remoção desse material, a cristalinidade deveria diminuir ao contrário do que ocorreu.

#### **4.7 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise de termogravimetria foi aplicada com a finalidade de observar a estabilidade térmica das fibras de Curauá. Na Figura 4.9 é apresentado o comportamento térmico das fibras de curauá FC e FCGO, a partir das curvas de TG/DTG, as quais em ambas as condições foram observadas a queda de 7,8%. O início da etapa de perda de massa foi observado em aproximadamente 64 °C a 150 °C em ambas amostras. Esse efeito pode indicar a evaporação da umidade absorvida pelas fibras. A principal etapa de degradação de massa foi indicada com início em 293 °C para as fibras FC e 300 °C para as fibras FCGO. Segundo alguns pesquisadores, o efeito indica as etapas de degradação da hemicelulose, celulose e lignina,

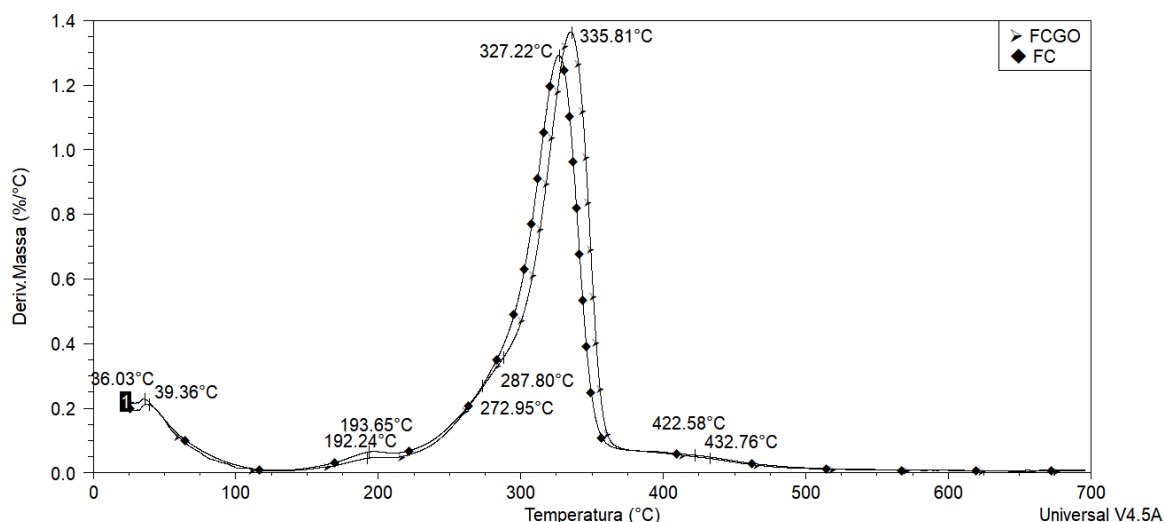


respectivamente (SPINACE, 2009; CARASCHI, 2000; CORRÊA, 2010). O resíduo gerado pelas fibras FC foi em 15% e pelas fibras FCGO foi obtido a porcentagem de 14% de resíduo.



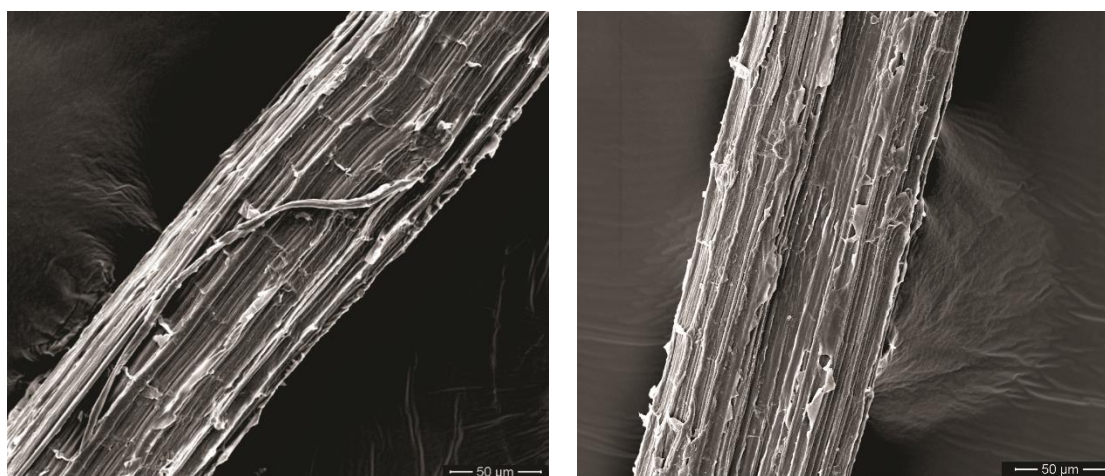
**Figura 4.9 - Curvas TG de fibra de curauá FC e FCGO.**

Na análise das curvas de DTG (Figura 4.10) das fibras FC foram observados três estágios: o primeiro apresentou-se entre 250 e 300 °C, referente a decomposição da hemicelulose, com taxa de degradação máxima em 272 °C, o segundo processo ocorreu entre 293 e 350 °C, com taxa máxima de degradação em torno em 327 °C, a qual pode ser referente a decomposição da celulose. A decomposição da lignina ocorreu no terceiro estágio, entre 400 e 450 °C, com taxa máxima de degradação por volta de 423 °C. Entretanto, um comportamento distinto foi apresentado pelas fibras FCGO, as quais a degradação foi deslocada para temperaturas maiores. Esse efeito pode indicar o aumento da estabilidade térmica das fibras. (SPINACE, 2009; CARASCHI, 2000; CORRÊA, 2010).



**Figura 4.10 - Curvas de DTG das fibras FC e FCGO**

A relação de degradação das diferentes fibras, FC e FCGO, em temperaturas diferentes, pode ser indicada pela presença do óxido de grafeno reduzido parcialmente em FCGO, indicada pelo aumento da estabilidade térmica da temperatura em 7°C, com início em 300°C. O efeito pode ser sugerido pela formação de um impedimento para propagação do calor através do grafeno na superfície da fibra como pode ser observado nas micrografias da Figura 4.11, o qual retardou a degradação, e melhorou sua estabilidade térmica (SARKER *et al.*, 2018).



(a)

(b)

**Figura 4.11 - Micrografias das superfícies das fibras de curauá: a) FC; b) FCGO.**

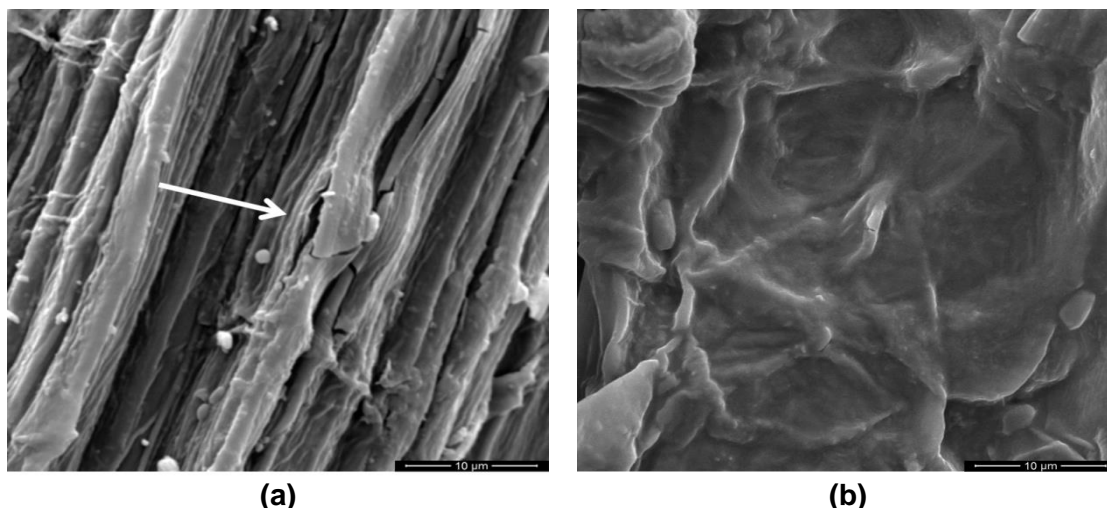


Figura 4.12 - Imagens de superfície MEV de ambas as fibras: (a) FC; b) FCGO.

Com maior ampliação, nota-se que a fibra CF não é muito estável sob o feixe de elétrons, com rachaduras se abrindo em sua superfície, como pode ser visto na Figura 4.12a e indicado por uma seta branca. Por outro lado, a fibra FCGO é mais estável termicamente, assim como melhor condutor não reagindo com o feixe de elétrons durante a aquisição da imagem, Figura 4.12b, o que corrobora os resultados do TGA.

De acordo com os resultados de TGA dos compósitos (Figura 4.13) foi observado que a velocidade de degradação em 250 a 400 °C diminuiu, o que indicou a ocorrência da incorporação do GO pelas fibras tratadas. (TSAGKALIAS *et al.*, 2017).

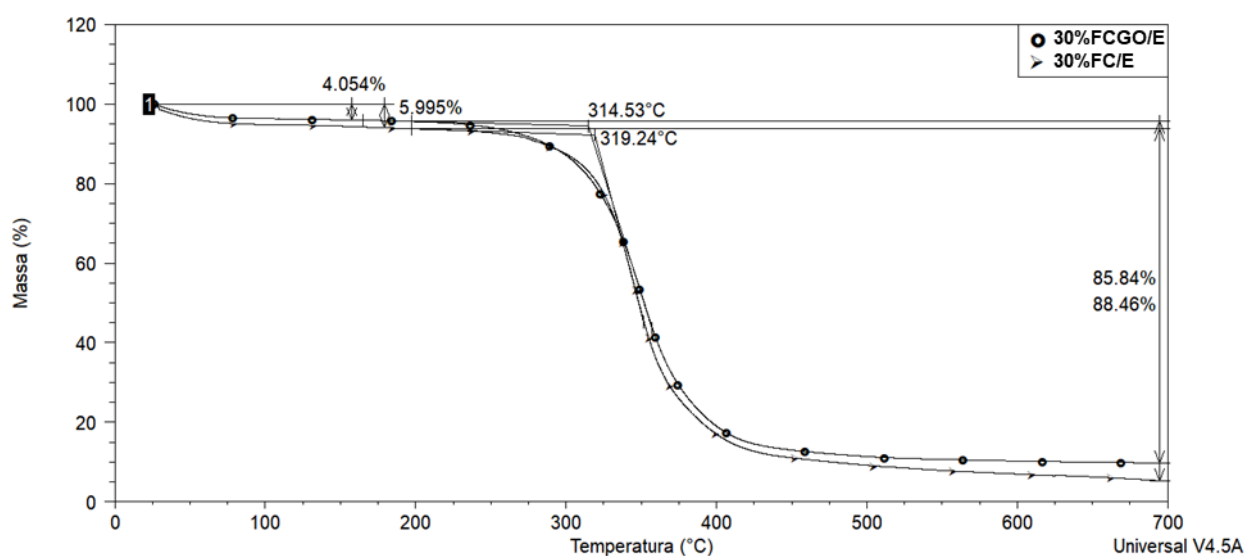
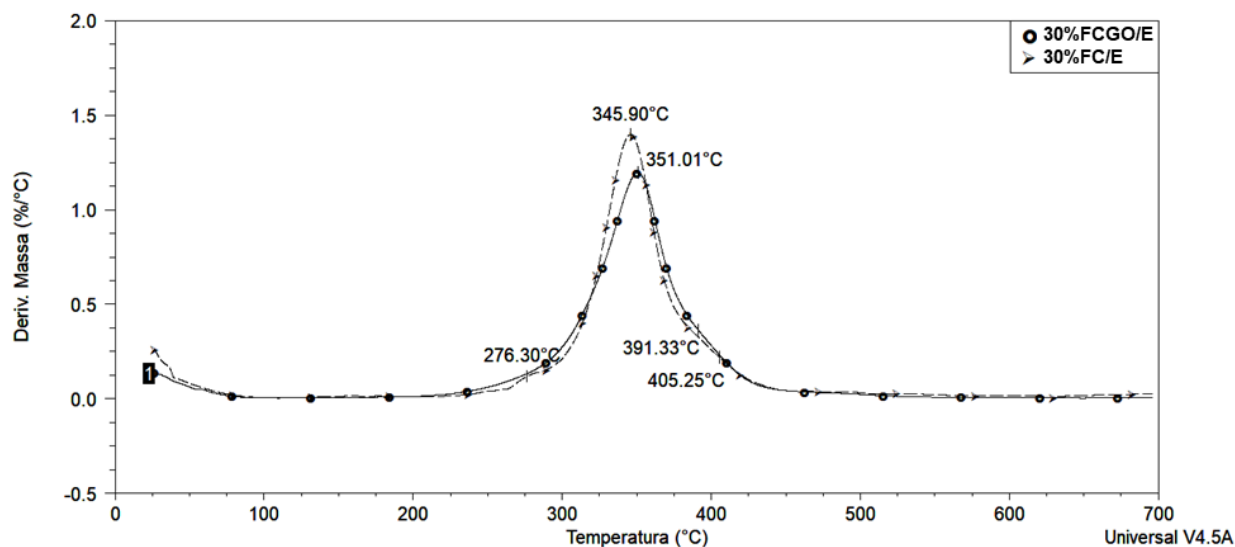


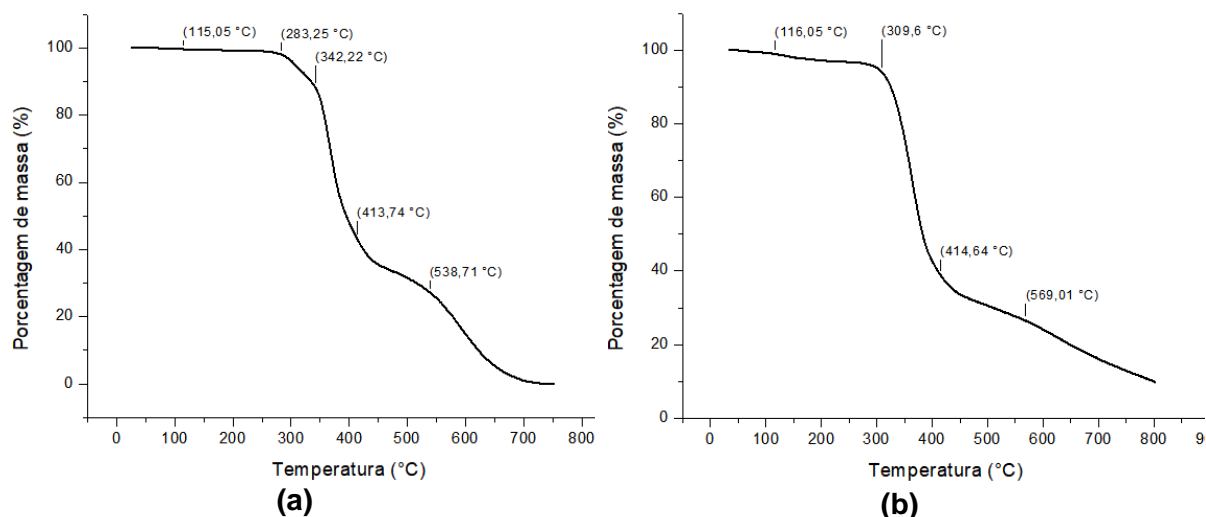
Figura 4.13 - Curvas de TG para os compósitos 30%FC/E e 30%FCGO/E



**Figura 4.14 - Curvas de DTG dos compósitos 30%FC/E e 30%FCGO/E**

Através das curvas de DTG (Figura 4.14) é possível verificar que houve um deslocamento além de uma mudança no perfil da curva do compósito 30%FC/E por volta de 276°C, que pode ser referente à decomposição da hemicelulose presente nas fibras. O mesmo evento não foi identificado no compósito 30%FCGO/E, assim como a respectiva decomposição da lignina que ocorreu em temperaturas próximas a 400 °C (SPINACE, 2009; CARASCHI, 2000; CORRÊA, 2010), o qual pode ser observado nos compósitos 30%FCGO/E. O maior resíduo gerado nos compósitos FCGO/E pode ser um indicativo da ação do GO na proteção do compósito, outro efeito que pode ser explicado pela melhor adesão do reforço recoberto com GO na matriz epoxídica.

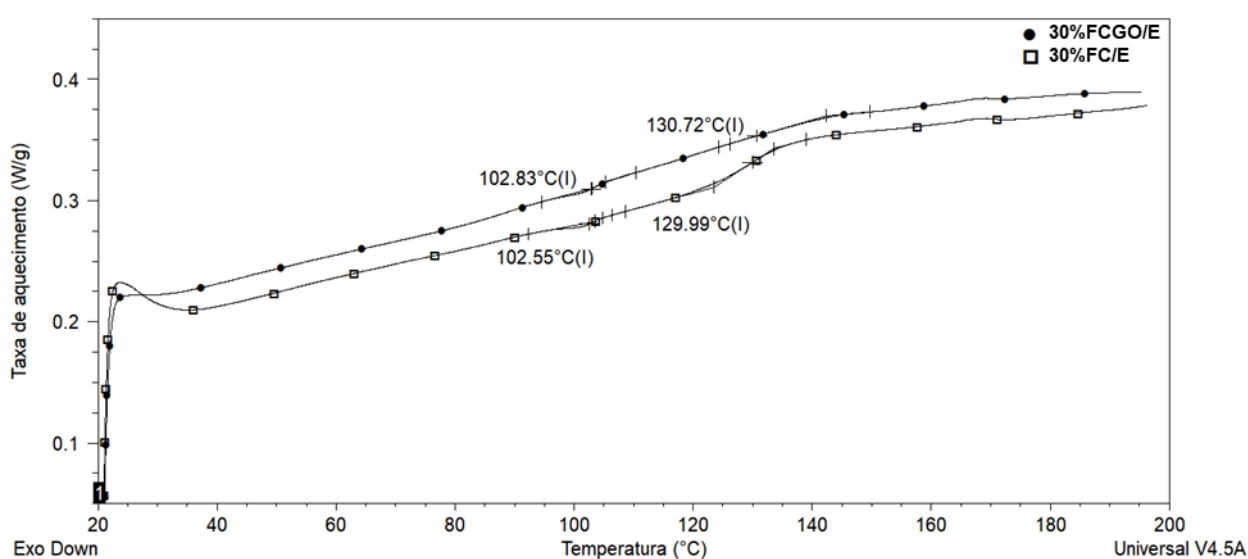
Com base nos resultados da análise termogravimétrica das resinas DGEBA/TETA e DGEBA/TETA/GO, a degradação do DGEBA/TETA ocorreu em 4 etapas como indicado pela Figura 4.15a; (i) 283,25 °C, (ii) 342,22 °C, (iii) 413,74 °C e (v) 538,71 °C, referentes a degradação da rede epoxídica (GRASSIE, GUY, TENNENT. 1986). Por outro lado, a degradação do DGEBA/TETA/GO foi distinta, ocorrendo em apenas 3 etapas na faixa de temperatura estudada, Figura 4.15b: (i) 309,05 °C, (ii) 414,64 °C e (iv) 569,01 °C. Observa-se que todas as reações mostradas para o sistema com GO ocorreram em temperaturas maiores, além de inibir a reação que ocorreu em 342,22 °C do DGEBA/TETA. Além do mais, a taxa de degradação a partir dos 400 °C foi menor para o sistema com GO, sobretudo, a quantidade de resíduo após a temperatura atingir 800 °C foi de aproximadamente 10 % para o nanocompósito, indicando uma melhor estabilidade térmica deste material.



**Figura 4.15 - Análise térmica por TGA das resinas: a) DGEBA/TETA; b) DGEBA/TETA/GO**

Para estabilidade térmica do epóxi com GO, postula-se que o compósito DGEBA/TETA/GO possui um melhor efeito de barreira que retarda a volatilização da decomposição do polímero devido à dispersão e a interface aprimoradas para os nanocompósitos DGEBA – GO (WAN *et al.*, 2013-2014).

#### 4.8 Análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC)



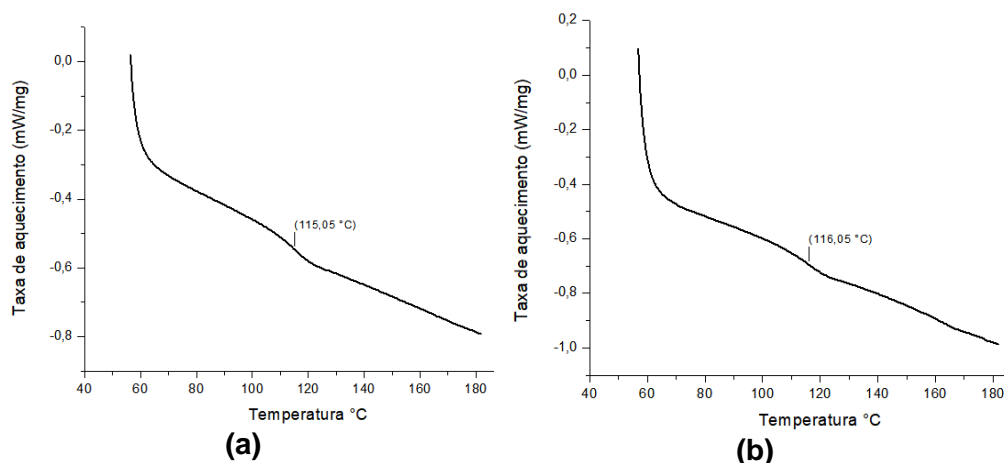
**Figura 4.16 - Curvas de DSC dos compósitos 30%FC/E e 30%FCGO/E**

Ao contrário de Vignoud *et al.* (2001), que reportaram 3 Tgs para o sistema DGEBA/TETA, nas curvas de aquecimento de DSC (Figura 4.16) para os compósitos estudados, somente foi possível identificar 2 Tgs, uma inicial em 102,55 °C para o compósito 30%FC/E, e 102,83 °C para o 30%FCGO/E. A segunda Tg foi observada em 129,99 e 130,72 °C respectivamente, o que sugere que a adição do GO nas fibras de curauá em contato com a resina polimérica líquida contendo o catalisador, pode ter interagido com as cadeias poliméricas do termorrígido, enquanto que o GO na superfície da fibra pode ter alterado a cinética de formação e reticulação das cadeias poliméricas a sua volta, o que modificou a temperatura de transição vítrea do polímero. O aumento na Tg dos nanocompósitos pode ser atribuído à restrição na mobilidade de cadeias devido ao efeito de confinamento do grafeno de camada 2D incorporado na matriz, e as fortes interações do GO inseridas na matriz polimérica. Entretanto, em concentrações muito baixas como a utilizada neste trabalho, não houve mudanças muito significativas nas Tgs encontradas assim como entre outros estudos anteriores (WAN *et al.*, 2013-2014; TSAGKALIAS, 2017, SARKER, 2018).

Através das análises de DSC das matrizes DGEBA/TETA e DGEBA/TETA/GO, verificou-se um ligeiro aumento da temperatura de transição vítrea Tg, Tabela 4.10, do polímero assim como catalogado por outros autores. Esse fenômeno pode ser atribuído aos seguintes fatos: (i) a estrutura enrugada e a grande área superficial específica das folhas GO, Figura 4.12, provavelmente resulta em intertravamento mecânico com as cadeias poliméricas, inibindo efetivamente a mobilidade de cadeias moleculares; (ii) a interação p-p entre os segmentos aromáticos das moléculas de epóxi e folhas GO produziria a ligação não covalente em ambos os sistemas e (iii) a ligação covalente entre o DGEBA-TETA-GO e a matriz durante a cura da resina melhora a interação interfacial GO/matriz, levando a alterações conformacionais do epóxi nas proximidades das folhas para aumentar a resistência térmica (WAN *et al.*, 2013-2014, BORTZ *et al.*, 2011).

**Tabela 4.10 - Temperatura de transição vítrea do epóxi puro e com GO**

Fração de GO no epóxi (%p.)	Temperatura de transição vítrea, Tg (° C)
0	115,05
0,1	116,05



**Figura 4.17- Curvas de DSC: a) DGEBA/TETA; b) DGEBA/TETA/GO**

## 4.9 Ensaios balísticos sobre a plastilina

### 4.9.1 Camada intermediária de compósito com 20%vol. de fibra

Na presente pesquisa 10 ensaios balísticos em blindagens com camada intermediária de epóxi reforçado com 20% de fibras de Curauá contínua e alinhadas foram realizados, sendo esses, 5 para o grupo FCGO/E e 5 para o grupo FC/E. Na Figura 4.18, são mostradas essas blindagens após o impacto balístico. Não houve perfuração e a camada intermediária sofreu fragmentação, em geral, em pequenas partes para ambos os grupos. No entanto, a separação das partes do compósito não foi completa, permanecendo algumas fibras sem sofrer ruptura.



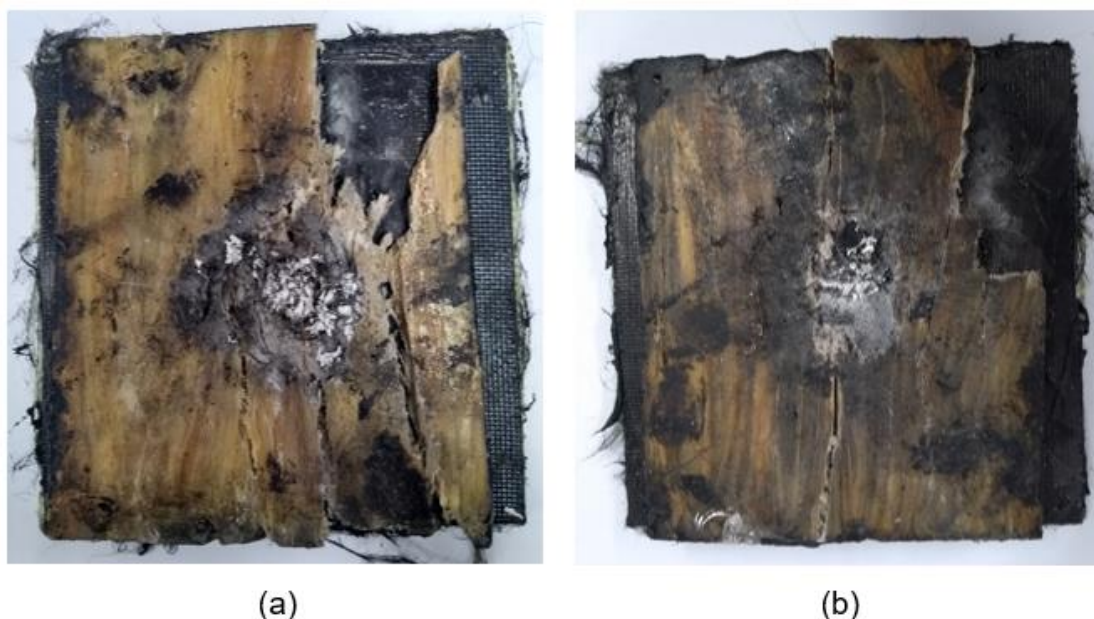


Figura 4.18 - Blindagem multicamada com 20%vol. de Curauá após o impacto balístico: (a) Compósito com FC (b) Compósito com FCGO.

Pode-se notar que o SBM com camada intermediária de compósito do grupo FCGO sofreu menos fragmentação quando comparado ao grupo FC, que pode ser justificado pela ação do óxido de grafeno na interface das fases do compósito que dificulta a ocorrência de alguns mecanismos de fratura, como a delaminação e *pullout* (COSTA, 2019).

Tabela 4.11 - Profundidade da indentação para as blindagens com camada intermediária de epóxi com 20%vol. fibras.

Amostra	20%FC/E	20%FCGO/E
1	24,80	23,60
2	18,33	33,33
3	18,10	21,47
4	22,27	26,00
5	21,13	24,80
<b>Médias</b>	<b>20,93</b>	<b>25,84</b>
<b>DP</b>	<b>2,81</b>	<b>4,51</b>

Contudo, as blindagens de epóxi com 20% de FC e FCGO obedeceram ao critério da NIJ-0101.04 (2000) de indentações abaixo de 44 mm. Na Tabela 4.11, são mostrados os valores de indentação na plastilina, com média e desvio padrão para ambos, sobretudo, ainda indica que utilizando apenas duas camadas de um SBM, tais



como cerâmica frontal e compósita, é possível aumentar o nível de proteção balística de um colete nível IIIA para nível III.

**Tabela 4.12 - Parâmetros de Weibull, média e desvio padrão da indentação para a blindagem com epóxi reforçado com 20%vol. fibras**

<b>Característica</b>	<b>Média (mm)</b>	<b>Desvio padrão (mm)</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b><math>\theta</math></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Indentação 20%FC/E	20,93	2,81	7,37	22,20	0,8982
Indentação 20%FCGO/E	25,84	4,51	5,76	27,82	0,8345

Observa-se pela Tabela 4.12, que a dispersão nos valores de indentação não se ajusta tão bem à distribuição de Weibull, como indicado pelo valor de R<sup>2</sup> igual a 0,8982 para o grupo com FC e 83,45 para o grupo FCGO. Isso pode ser devido à falta homogeneização entre as fases do compósito e o fator de aresta, devido a alguns disparos não ocorrerem exatamente no centro da placa cerâmica (BRAGA, 2015).

#### 4.9.2 Camada intermediária de compósito com 30%vol. de fibra

Os resultados de indentação para os compósitos com 30%vol. de fibras em ambas as condições estão mostrados na Tabela 4.13.

**Tabela 4.13 - Profundidade da indentação para as blindagens com camada intermediária de epóxi com 30%vol. fibras.**

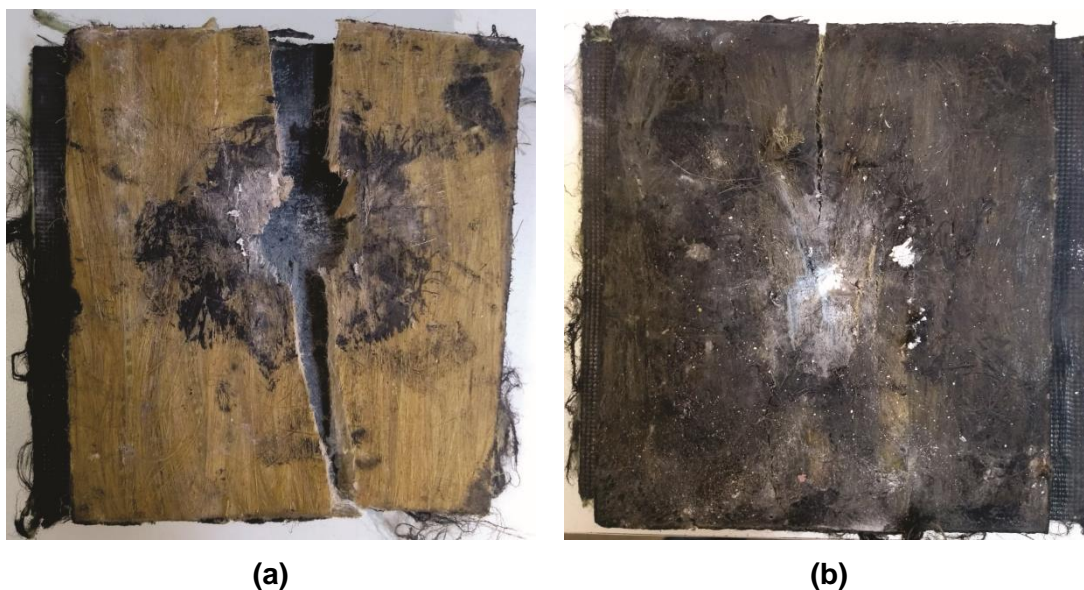
<b>Amostra</b>	<b>30%FC/E</b>	<b>30%FCGO/E</b>
1	24,40	26,53
2	29,67	26,07
3	25,07	28,47
4	25,20	29,93
5	22,40	22,80
<b>Médias</b>	<b>25,35</b>	<b>26,76</b>
<b>DP</b>	<b>2,66</b>	<b>2,70</b>

**Tabela 4.14 - Parâmetros de Weibull, média e desvio padrão da indentação para a blindagem com epóxi reforçado com 30%vol. fibras**

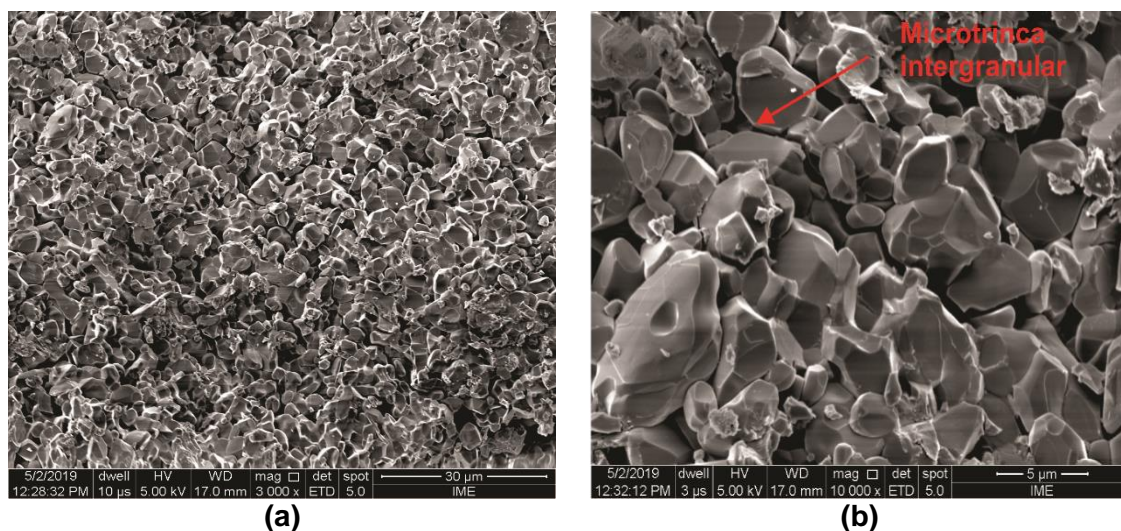
<b>Característica</b>	<b>Média (mm)</b>	<b>Desvio padrão (mm)</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b><math>\theta</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
Indentação 30%FC/E	25,35	2,66	9,29	26,61	0,834
Indentação 30%FCGO/E	26,76	2,70	9,92	28,00	0,975

Dos resultados mostrados na Tabela 4.13, é possível observar um ligeiro aumento do valor da penetração na plastilina dos grupos que foram tratados com óxido de grafeno. No entanto, a integridade que é um fator essencial para aplicações práticas se mostrou melhor para o grupo com a adição do GO, visto que no grupo das amostras sem tratamento as placas fraturaram em duas grandes partes como pode ser visualizado na Figura 4.19a), por outro lado, nas amostras do grupo com tratamento se mantiveram relativamente íntegras como pode ser visto na Figura 4.19b).

As placas cerâmicas hexagonais, camada frontal do SBM, foram completamente destruídas, com o impacto do projétil. Em um colete real, esses ladrilhos compõem um mosaico para permitir vários disparos nos quais um único ladrilho é atingido por vez, sem comprometer a proteção da armadura. A Figura 4.20 mostra por MEV a superfície rompida de uma cerâmica totalmente destruída. Essa ruptura ocorre por fratura intergranular, absorvendo a maior parte da energia cinética do projétil. A imagem ampliada na Figura 4.20b mostra em detalhes uma microfissura intergranular associada a esse mecanismo de fratura, semelhante ao verificado por outros autores (LUZ, 2015; LEÃO, 1998).



**Figura 4.19 - Vista do alvo SBM após teste balístico: com segunda camada de a) 30 % em volume de compósito de epóxi reforçado com fibras de curauá; b) 30% em volume de compósito de epóxi reforçado com fibra de curauá tratadas com GO.**



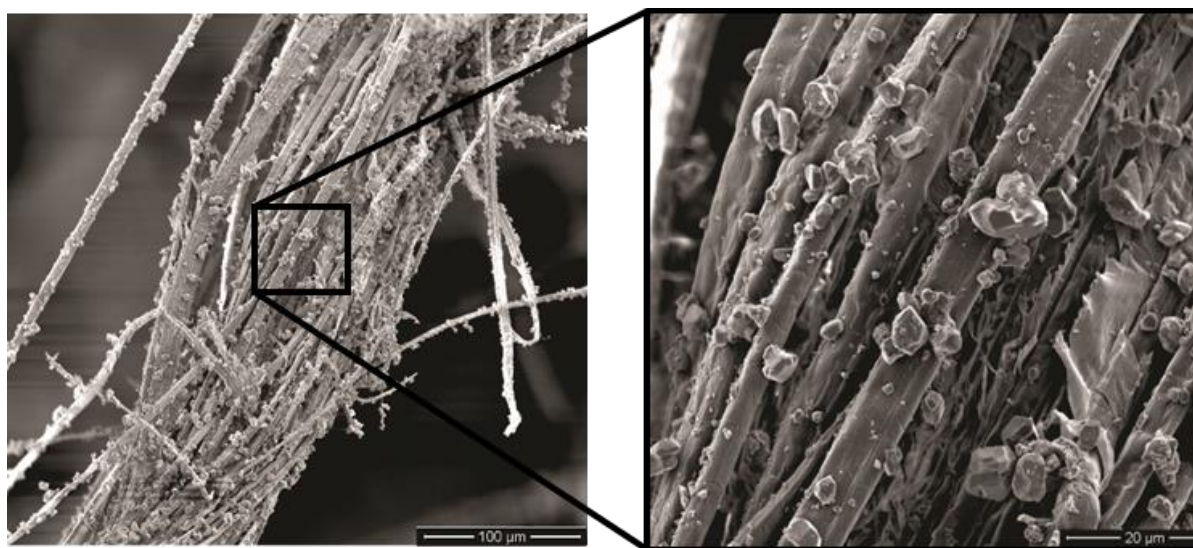
**Figura 4.20 - Superfície de fratura das pastilhas cerâmicas: a) 3000x; b) 10000x**

Outra participação importante da placa composta como segunda camada de um SBM é a captura de fragmentos cerâmicos resultantes da cerâmica frontal estilhaçada, Figura 4.19, que corresponde a uma quantidade significativa da energia de impacto absorvida (MONTEIRO *et al.*, 2015). A Figura 4.21 ilustra a captura de fragmentos cerâmicos por fibrilas que compõem cada fibra de curauá no compósito epoxídico.

Na Figura 4.21, é importante observar não apenas a extensa incrustação de microfragmentos que cobre as fibrilas, mas também uma separação eficaz das destas. De fato, como mostrado nas Figura 4.21 e Figura 4.22, como a maioria das LNLs, uma

fibra de curauá é composta de fibrilas bem aderidas que se separam quando submetidas a uma tensão (MONTEIRO *et al.*, 2009). A onda de choque resultante do impacto do projétil nos presentes testes balísticos, além de destruir completamente a cerâmica frontal, Figura 4.19, também causou a separação das fibrilas claramente mostradas na Figura 4.21.

Portanto, pela primeira vez, é relatado uma visão completa dos mecanismos responsáveis pela dissipação da energia restante, após o impacto do projétil contra a cerâmica frontal, pelo composto de fibras de curauá como segunda camada do SBM. Os resultados da indentação na Tabela 4.13 indicam que esses mecanismos são responsáveis por um desempenho balístico comparável ao laminado Kevlar™, que é um material muito mais forte. Enquanto os mecanismos Kevlar™ de absorção de energia, como segunda camada do SBM, são basicamente a captura de fragmentos (MONTEIRO *et al.*, 2015), o composto de fibra curauá está associado a vários mecanismos com participação distinta do revestimento GO. A combinação dos seguintes mecanismos torna os compostos epóxi FC/E e FCGO/E tão eficazes quanto o Kevlar™.



**Figura 4.21 - Fibra de curauá presente nos compósitos FCGO/E coberta de fragmentos cerâmicos**

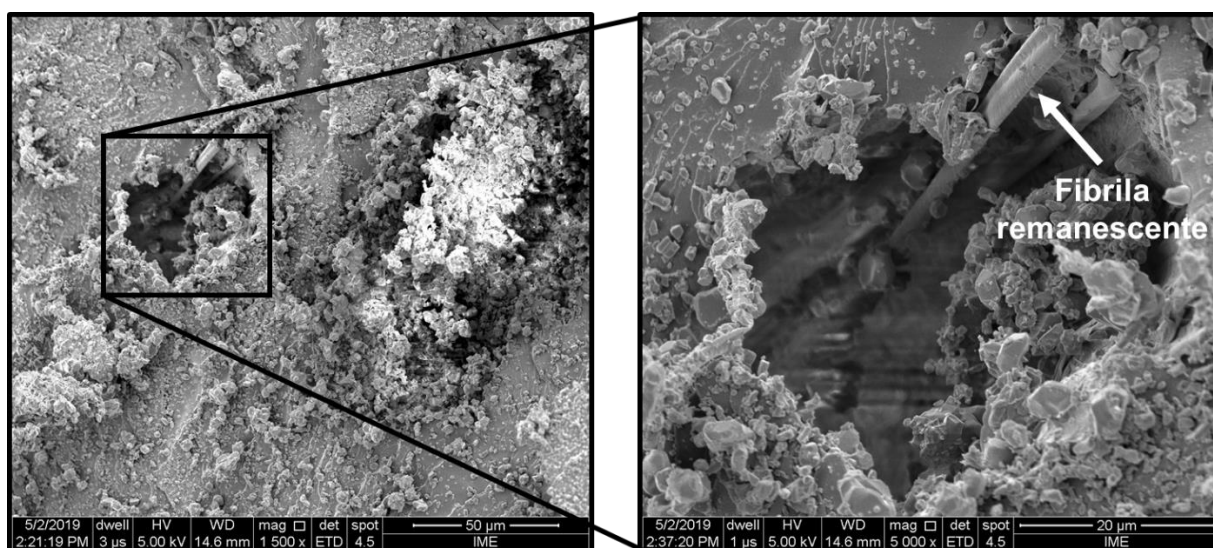
Captura de fragmentos, Figura 4.21, o mesmo mecanismo mostrado primeiro em Kevlar™ (GOLMOHAMMADI *et al.*, 2017) e posteriormente relatado para compósitos de polímeros de fibras de curauá (MONTEIRO *et al.*, 2015a) e de manta de curauá (BRAGA, 2017). Aparentemente, essa captura de fragmentos não é afetada



pelo revestimento GO. No entanto, foi possível encontrar fragmentos da resina epóxi após o impacto do projétil, indicando uma melhora na resistência da interface fibra/matriz.

A separação de fibrilas, também ilustrada na FIG. 4.6, é um mecanismo específico para fibras de curauá submetidas a tensão (MONTEIRO, *et al.*, 2009), que contribui para dissipar energia ao gerar área livre de superfície entre as fibrilas. Evidências observadas sugerem que o revestimento GO dificulta a separação das fibrilas e possui, comparativamente, uma energia dissipada reduzida. Essa separação em fibras simples de curauá (FCs) pode revelar cadeias individuais de nano e microcelulose com comportamento especial (SHARMA, *et al.*, 2018, DU, *et al.*, 2017, GOLMOHAMMADI, *et al.*, 2017).

O sacamento da fibra é mostrada na Figura 4.22, na qual um furo deixado em um local da superfície da fratura foi causado por uma retirada de fibra de curauá. A pastilha com maior ampliação revela uma fibrila anexada restante, separada da fibra puxada. Nesse caso, a energia é dissipada pela superfície livre de fibras criada por orifício/extração. Nenhuma evidência de arrancamento foi encontrada nos compósitos FCGO/E, o que também indica uma absorção de energia de impacto reduzida.

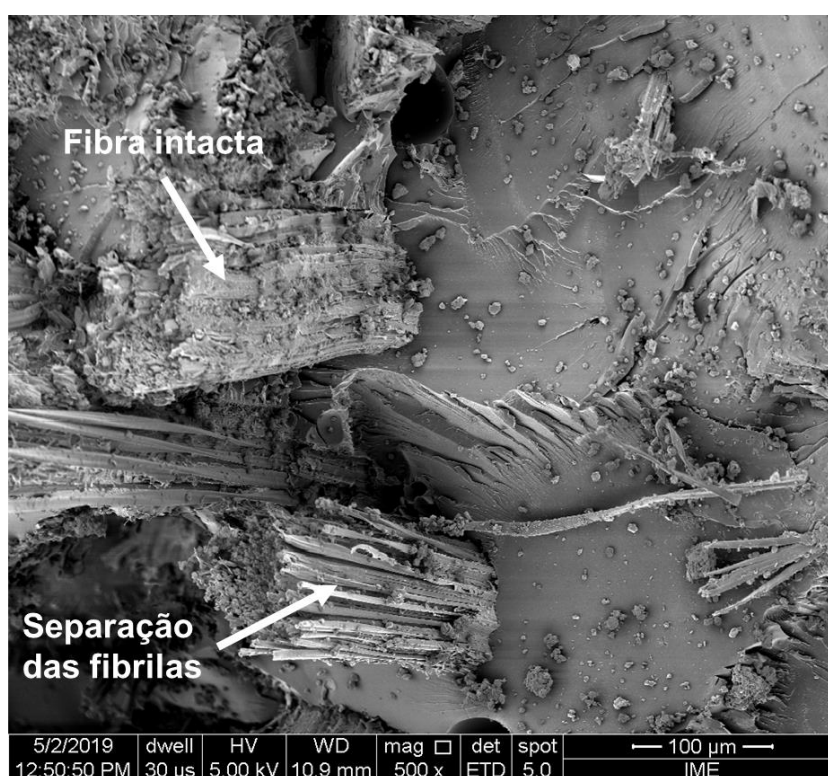


**Figura 4.22 - Pullout das fibras do compósito 30%FC/E**

Delaminação composta, Figura 4.19a, que é um mecanismo macro de dissipação de energia que envolve a criação de uma área de superfície livre relativamente grande associada à extensa separação entre a fibra de curauá/matriz epóxi. Como mencionado acima, a delaminação prejudica a integridade dos

compósitos de 30 %vol de FC, apesar da energia de impacto dissipada. Em contraste, a delaminação não é eficaz no FCGO a 30% em volume, Figura 4.19b. Nesse caso, a integridade é mantida conforme exigido pelo padrão para testar coletes à prova de blindagem de acordo com a NIJ 0101.04.

A ruptura de fibra, representada na Figura 4.23, é um mecanismo geral comum às fibras naturais e sintéticas, incluindo as fibras de aramida do Kevlar™ (LEE, *et al.*, 2003). Em princípio, a quebra de fibra é uma alternativa ao arrancamento. Em outras palavras, uma fibra bem aderida à matriz quebrará em vez de ser arrancada. É o caso dos compósitos FCGO/E nos quais se espera que o revestimento de óxido de grafeno, melhore a adesão da fibra de curauá à matriz epóxi. Portanto, não ocorre arrancamento nas fibras FCGO, que dissipam comparativamente mais energia quebrando. É interessante observar na Figura 4.23 a ruptura de fibras curauá intactas e fibrilas divididas, ambas indicadas pelas setas correspondentes.



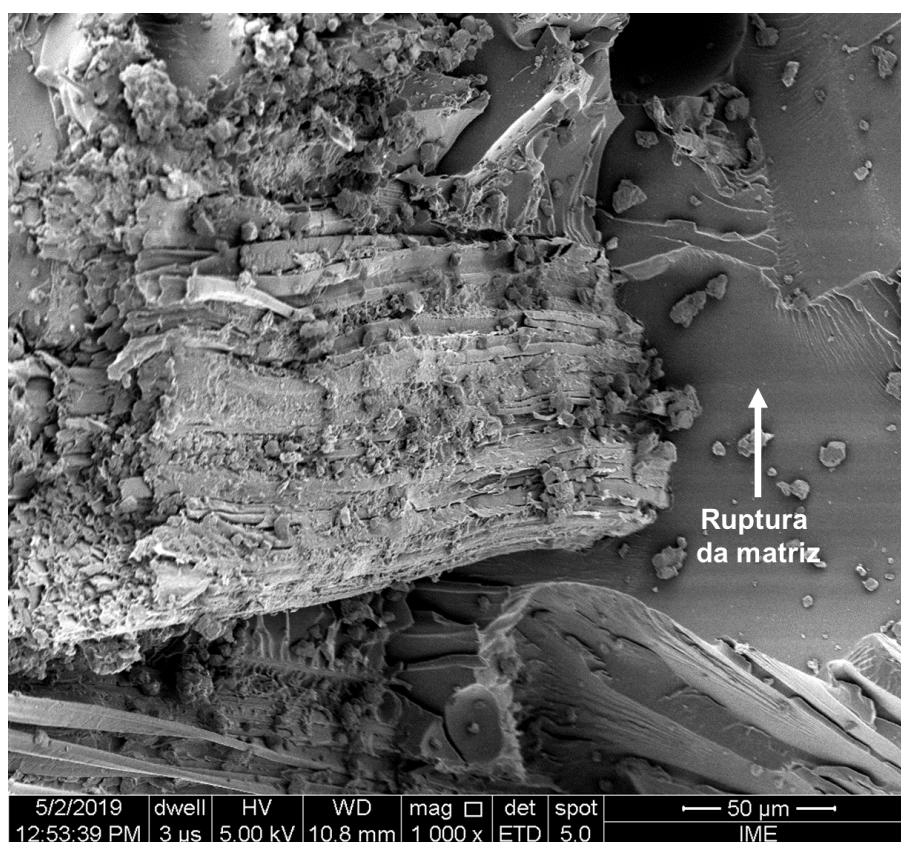
**Figura 4.23 - Ruptura da fibra na superfície de fratura do compósito 30%FCGO/E**

A ruptura da matriz é exemplificada na Figura 4.24 por uma superfície plana fraturada do epóxi (lado direito) ao redor de uma fibra FCGO bem aderida (lado esquerdo). Este é um mecanismo específico para compósitos de polímeros frágeis que sofrem extensa ruptura de matriz com um impacto balístico. Uma quantidade

significativa de energia é dissipada, mas fibras bem aderidas, como no caso atual de 30% em volume de FCGO, são importantes para evitar a perda de integridade, como mostra a Figura 4.19.

Como observação final, vale lembrar que a combinação de mecanismos de dissipação de energia garante a um compósito epóxi reforçado com fibra de curaua a 30% vol (revestido de óxido de grafeno) como segunda camada de um SBM, um desempenho balístico aceitável, Tabela 4.13, semelhante ao de um laminado e um compósito de Kevlar™ com a mesma espessura (BRAGA, *et al.*, 2018). Esse desempenho, fornecido pela indentação inferior a 44 mm segundo a NIJ 0101.04 é um pouco superior nos compósitos FCGO/E,

Tabela 4.14, devido à melhor adesão de fibra/matriz fornecida pelo revestimento GO, em alguns dos itens acima mencionados. Por outro lado, essa melhor adesão suporta a integridade do FCGO/E que é essencial para o SBM no colete balístico.



**Figura 4.24 - Superfícies de fratura dos compósitos 30%FCGO/E**

Os SBMs testados somente com camada cerâmica frontal e última camada compósita de epóxi reforçado com fibras de curauá mostraram-se igualmente eficientes quando comparado aos SBMs com camada intermediária compósita de polímeros reforçados com fibras, seja sintética ou natural, camada cerâmica frontal e camada traseira de alumínio, visto que ambos resultaram em indentações na plastilina abaixo do trauma limite estabelecido por norma. No entanto, a integridade é um fator primordial em um sistema de blindagem balístico, obtendo-se melhora com o tratamento com GO, porém, para os grupos com 20 e 30% de fibras ainda não foi satisfatória.

#### 4.9.3 Camada intermediária de compósito com 40%vol. de fibra

Os resultados obtidos para a blindagem balística multicamada com camada secundária de compósito com 40%vol. de fibras FC e FCGO estão apresentados na Tabela 4.15. Esses resultados mostraram-se em boa concordância com Monteiro et al. (2017) e relativamente melhores do que aqueles encontrados por Braga et al. (2017) em seu trabalho com manta de curauá.

**Tabela 4.15 – Profundidade da indentação para as blindagens com camada intermediária de epóxi com 40%vol. fibras.**

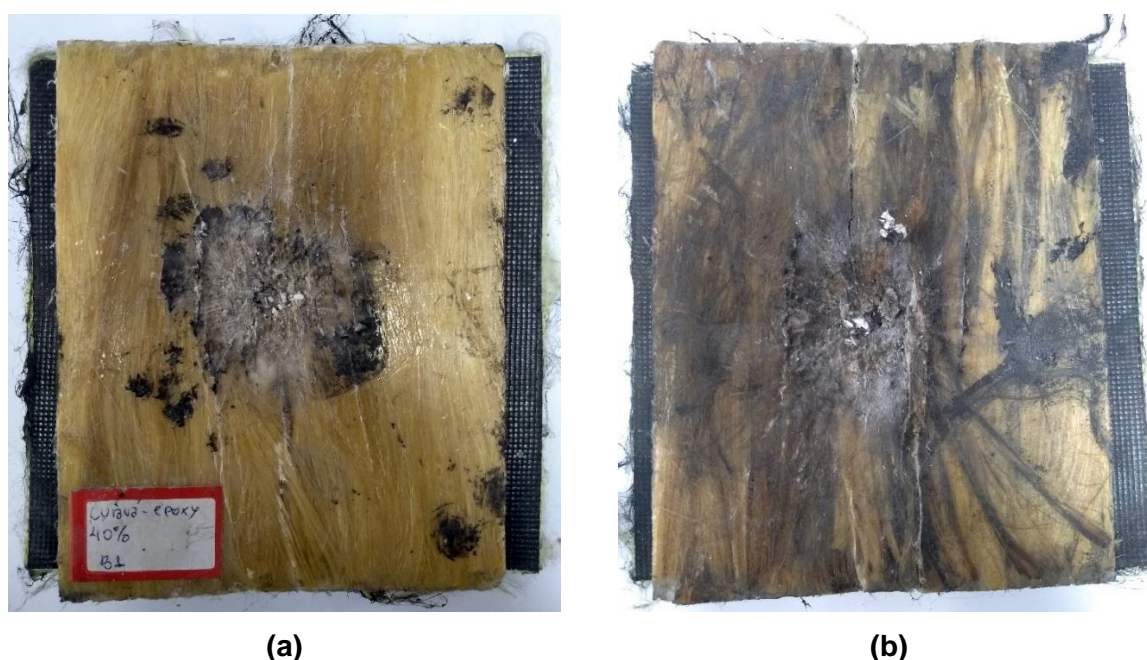
<b>Amostra</b>	<b>40%FC/E</b>	<b>40%FCGO/E</b>
1	27,40	27,93
2	29,40	28,40
3	21,53	20,53
4	21,07	22,33
5	33,47	31,20
<b>Médias</b>	<b>26,57</b>	<b>26,08</b>
<b>DP</b>	<b>5,29</b>	<b>4,47</b>



**Tabela 4.16 - Parâmetros de Weibull, média e desvio padrão da indentação para a blindagem com epóxi reforçado com 40%vol. fibras**

Característica	Média (mm)	Desvio padrão (mm)	$\beta$	$\theta$	$R^2$
Indentação 40%FC/E	26,57	5,29	4,91	28,90	0,9031
Indentação 40%FCGO/E	26,08	4,47	5,68	28,09	0,9351

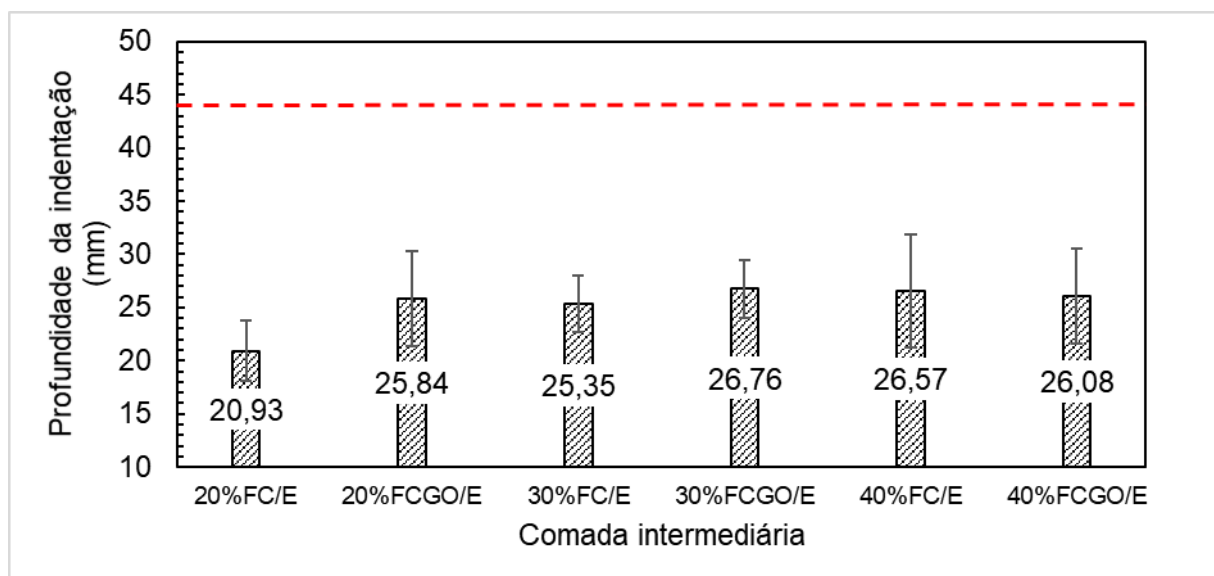
De acordo com os resultados do ajuste de Weibull para os SBMs com camada secundária de compósito de matriz epoxídica reforçada com 40 %vol. de FC e FCGO vistos pela Tabela 4.16, pode-se observar através do parâmetro  $R^2$  que ambos os grupos obtiveram um ajuste mais estreito em relação aos demais grupos, indicando que o material é mais homogêneo, resistente, além de possuir uma fração maior de fibras, se manteve relativamente íntegro com pouca delaminação como pode ser visto através da Figura 4.25.



**Figura 4.25 - Vista do alvo SBM após teste balístico: com segunda camada de a) 40 % em volume de compósito de epóxi reforçado com fibras de curauá e b) 40% em volume de compósito de epóxi reforçado com fibra de curauá tratadas com GO.**

A partir dos resultados obtidos na análise de variância (ANOVA) considerando todos os grupos, com e sem o tratamento com GO mostrados na Tabela 4.17, aceita-se a hipótese de que as médias são iguais com nível de significância de 5%, pois pela

estatística “F”, têm-se:  $F$  calculado  $1,57 < F$  crítico (tabelado)  $2,62$ . Portanto, não houve diferença entre os grupos da Figura 4.26.



**Figura 4.26 – Profundidade de indentação para todos os grupos estudados**

**Tabela 4.17 – Análise de variância (ANOVA) para profundidade da indentação na plastilina em todos os grupos estudados**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	118,8661	5	23,77323	<b>1,574827</b>	0,205093	<b>2,620654</b>
Dentro dos grupos	362,2986	24	15,09578			
Total	481,1647	29				

Analisando-se todas as condições dos SBMs após o impacto pelo projétil, verificou-se que, apesar de não possuir diferença significativa no que diz respeito ao valor da indentação causada na plastilina, as placas dos grupos 20%FC/E e 20%FCGO/E ficaram bastante fragmentadas, assim como algumas das placas com 30%FC/E e 30%FCGO/E também sofreram delaminação comprometendo a integridade do SBM. Este comportamento torna esses grupos inadequados para utilização em proteção individual, já que não seria possível resistir a impactos subsequentes, além do primeiro projétil.

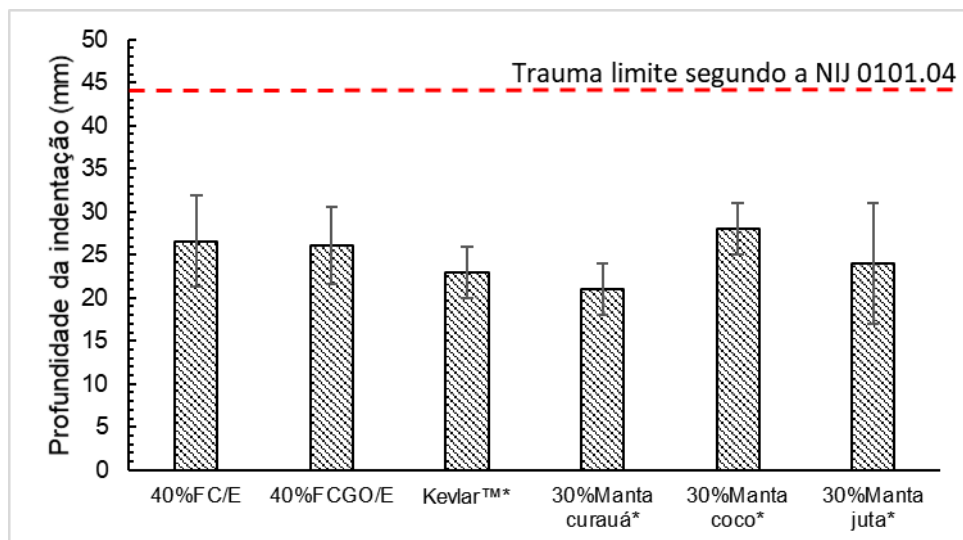
Por outro lado, os grupos com 40%FC/E e 40%FCGO/E, mantiveram-se relativamente íntegros, com pouca delaminação sofrida, sendo capaz de resistir a mais de um evento balístico de mesma ou menor energia de impacto. Além do mais, considerando o custo dos materiais necessários para fabricação de uma proteção balística como essa, quanto mais fibras forem usadas, mais economicamente viável

será o compósito e também o SBM. Logo, o SBM com 40% FCGO foi considerado o mais adequado e economicamente viável para utilização em um SBM como camada secundária se tornando um painel balístico para coletes nível IIIA de modo a otimizar sua capacidade de proteção para o nível III. Além disso, esse SBM é igualmente eficiente aos que utilizaram ainda uma terceira camada de alumínio, pois, a profundidade do trauma sobre a plastilina se manteve semelhante usando apenas um SBM com duas camadas (cerâmica e compósito) como pode ser observado na Tabela 4.18 e na Figura 4.27. Mostrou-se que é possível otimizar de forma econômica um colete nível IIIA para nível III.

**Tabela 4.18 - Resultados do ensaio balístico na plastilina para compósitos reforçados com**

<b>Camada intermediária</b>	<b>Profundidade de indentação na plastilina</b>	<b>Número de Camadas no SBM</b>	<b>Referência</b>
Epóxi reforçado com 40 %vol. Fibras de curauá	26,57 ± 5,29	2	PT
Epóxi reforçado com 40 %vol. Fibras de curauá funcionalizadas com GO.	26,08 ± 4,47	2	PT
Kevlar™	23,00 ± 3,00	18	(LUZ, 2015)
Epóxi reforçado com 30 %vol. manta de curauá.	28,00 ± 3,00	3*	(BRAGA, 2017)
Epóxi reforçado com 30 %vol. manta de coco.	24,00 ± 6,00	3*	(LUZ, 2017)
Epóxi reforçado com 30 %vol. manta de juta.	24,00 ± 7,00	3*	(ASSIS, 2018)

\*Terceira camada de alumínio  
PT-Presente trabalho



\* Resultados extraídos da literatura.

**Figura 4.27 - Gráfico dos resultados do ensaio balístico na plastilina para os compósitos reforçados com 40%vol.**

## 5 CONCLUSÕES

1) De acordo com a análise do FTIR, o GO causou alterações nas bandas características dos grupos funcionais presentes na estrutura das fibras FC e na resina epóxi, sugerindo a formação de ligações de hidrogênio, bem como o surgimento de novas bandas características da estrutura molecular do GO.

2) A degradação térmica das fibras FCGO foi retardada pela ação do revestimento de GO, causando um isolamento que contribui para maior resistência à temperatura, em relação às fibras de FC.

3) A análise cristalográfica das fibras funcionalizadas com GO foi importante para atestar que o tratamento de funcionalização nas fibras de curauá não causou mercerização, embora o grau de cristalinidade tenha aumentado cerca de 5,36%.

4) O tratamento de funcionalização das fibras de curauá não causou modificações nas suas propriedades mecânicas, em relação ao módulo de elasticidade e a resistência a tração das fibras.

5) Os ensaios de *pullout* de fibra não tratada (FC) e fibra revestida com óxido de grafeno (FCGO) incorporado no matriz epóxi revelou uma redução substancial no comprimento crítico do compósito FCGO/E, associado com uma resistência ao cisalhamento interfacial 50% maior. Esse comportamento também é superior aos de outras fibras naturais.

6) De acordo com os resultados balísticos para os compósitos com 40vol% de fibras de curauá, para ambas as condições estudadas, o valor da profundidade de indentação na plastilina foi inferior ao valor estabelecido pelo critério da norma NIJ-0101-04, e igualmente eficiente aos SBMs que utilizam uma terceira camada de alumínio.

7) As placas compósitas de epóxi reforçadas com 40% em volume de FC ou FCGO, aplicadas com 10 mm de espessura como segunda camada em um sistema de blindagem de múltiplas camadas com cerâmica frontal, exhibe um desempenho balístico contra ameaça de projétil de 7,62 mm em plastilina (indentação <44 mm) exigida pelo o padrão,

8) O fator integridade apresentou melhoras com o tratamento com GO para todos os grupos, em destaque os compósitos 40%FCGO/E, que mantiveram a melhor integridade, sendo assim a configuração mais adequada dentre os SBMs testados.

9) Esse desempenho balístico comparável ao de um laminado de Kevlar de mesma espessura, foi interpretado pela primeira vez como relacionado a uma combinação dos seguintes mecanismos de absorção de energia de impacto: (i) captura de fragmentos; (ii) separação de fibrilas; (iii) arrancamento de fibras; (iv) delaminação do compósito; (v) ruptura de fibras; (vi) ruptura da matriz e (v) deflexão da propagação de trincas. A melhor aderência do FCGO à matriz epóxi diminuiu, comparativamente, a quantidade de energia pelos mecanismos (ii), (iii), (iv) e (vi). Isso resulta em uma indentação na plastilina ligeiramente mais alta, por outro lado, uma integridade melhor para os compósitos, o que é uma condição necessária para um colete balístico usando SBM. O desempenho balístico de CF simples é semelhante a outras fibras naturais. Portanto, é descartada necessidade de uma chapa metálica dúctil, geralmente aplicada como terceira camada no SBM, uma vez que o compósito FCGO de 10 mm de espessura é suficiente para o desempenho padrão exigido. O mecanismo (v) ocorreu somente nos compósitos FC/EGO e FCGO/EGO como um novo mecanismo que causou influência nas propriedades de tração desses compósitos.

10) A interface fibra/matriz foi mais eficiente para o grupo FC/EGO, apresentando propriedades mecânicas otimizadas em relação aos outros grupos, sobretudo aos que receberam tratamento na fibra e os sem tratamentos FCGO/E e FC/E respectivamente. Portanto, a adição de GO na resina epóxi como foi o caso do grupo FC/EGO mostrou uma influência maior em relação a funcionalização das fibras de curauá, cerca de 40,15 % na resistência a tração e 54,15 % para o módulo de Young em relação ao grupo FC, pela mudança no mecanismo de fratura, causado pela deflexão das frentes de propagação das trincas pelas folhas de GO. Com isso, o módulo de Young é mais sensível a adição de GO, tanto nas fibras quanto na matriz, visto que este apresentou diferença para maioria dos grupos.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios balísticos por meio de velocidade residual e plastilina nos compósitos com fibras de curauá funcionalizadas com GO, assim como dos compósitos com matriz epoxídica funcionalizada GO e reforçada com fibras de curauá.

- Avaliar a influência de diferentes porcentagens de GO nas propriedades tanto das fibras de curauá como da resina epóxi para definir qual a condição ideal do compósito para proteção balística.

- Investigar outras condições do reforço, como por exemplo, tecido ou manta tanto de curauá quanto de outras fibras naturais.

- Aprimorar a rota de funcionalização das fibras de curauá, utilizando equipamentos a vácuo e com controle de temperatura.

- Utilizar outros tipos de matrizes como por exemplo poliéster para funcionalização com óxido de grafeno, e verificar o comportamento deste nanocompósito reforçado com fibras naturais de curauá.

- Realizar outras caracterizações como: ensaios dinâmico-mecânicos (DMA), ensaios de impacto e flexão nos compósitos com fibras de curauá funcionalizadas com GO, assim como com os compósitos com matriz também funcionalizada com GO.

- Estudar a influência de outras estruturas derivadas do grafeno, como por exemplo o óxido de grafeno reduzido (rGO), nas propriedades das fibras naturais e na matriz polimérica assim como de seus compósitos.

- Desenvolver um estudo avaliando o tempo de vida útil de compósitos com fibras naturais e matriz funcionalizadas com GO, por meio de degradação por radiação ultravioleta ou gama.

## REFERÊNCIAS

ABDULLAH, S. I.; ANSARI, M. N. M. **Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites**. Hbrc Journal, 2015. v. 11, n. 2, p. 151-156.

ABNT, NBR. 15000. **Blindagens para impactos balísticos-classificação e critérios de avaliação**, 2005.

ALLAOUI, A.; BAI, S.; CHENG, H. M.; BAI, J. B. **Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite**. Composites science and technology, 2002. v. 62, n. 15, p. 1993-1998.

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

ANGRIZANI, C. C. **Compósitos Laminados híbridos de curauá/vidro: Análise mecânica experimental e teórica**. 2011. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Escola de Engenharia. Porto Alegre. 2011.

ARAÚJO, B.M. **Avaliação do Comportamento Balístico de Blindagem Multicamada com Compósito de Epóxi Reforçado com Fibra de Sisal**, 2015. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia. 2015.

ASKELAND, DONALD R.; PHULÉ, PRADEEP PRABHAKAR. **Ciência e engenharia dos materiais**. Cengage Learning, 2008.

ASSIS, F. S.; PEREIRA, A. C.; DA COSTA GARCIA FILHO, F.; LIMA JR, 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, 2018. 7(4), 535-540.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16661:2017: **Materiais refratários densos conformados - Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção**. Rio de Janeiro. 2017.

ASTM D3822-01 **Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.

ASTM D638-14 **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

BALANDIN, A. A. et al. **Superior thermal conductivity of single-layer graphene**. Nano letters, 2008. v. 8, n. 3, p. 902-907.



BARBOSA, A. P. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de Buriti**. 2011. Tese de Doutorado. Tese em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos Dos Goytacazes, RJ, 2011.

BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. **Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável**. *Polímeros*, 2014. vol 24, n.3; p. 388-394.

BETANCUR, A. F., A. GARCÍA, AND F. R. PÉREZ. **"Thermal stability and chemical analysis of hybrid materials reinforced with graphene oxide."** *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1219. No. 1. IOP Publishing.

BEVITORI, A. B. **Avaliação das propriedades e estrutura de fibras de rami e seus compósitos poliméricos**, 2014. Tese de Doutorado. Tese em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos Dos Goytacazes, RJ, 2014.

BIANCO A, CHENG HM, ENOKI T, GOGOTSI Y, HURT RH, KORATKAR N, KYOTANI T, MONTHIOUX M, PARK CR, TASCAN JM, ZHANG J. **All in the graphene family—A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials**. *Carbon*; 2013. 1-6.

BONACCORSO, F.; LOMBARDO, A.; HASAN, T.; SUN, Z.; COLOMBO, L.; FERRARI, A. C. **Production and processing of graphene and 2d crystals**. *Materials Today*, 2012. v.15, nº 12, p. 564-589.

BONACCORSO, F.; SUN, Z.; HASAN, T.; FERRARI, A. C. **Graphene photonics and optoelectronics**. *Nature photonics*, 2010. v. 4, n. 9, p. 611.

BORTZ, D. R.; HERAS, E. G.; MARTIN-GULLON, I. **Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites**. *Macromolecules*, 2011. v. 45, n. 1, p. 238-245.

BOUVET, G., NGUYEN DANG, S. COHENDOZ, X. FEAUGAS, S. MALLARINO, AND S. TOUZAIN. **Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in model epoxy free films and coatings**. *Progress in Organic Coatings*, 2016. 96: 32-41.

BRAGA, F. O. **Comportamento Balístico de uma Blindagem Multicamada utilizando Compósito Poliéster-Curauá como Camada Intermediária**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia. 2015.

BRAGA, F.; LUZ, F. S.; MONTEIRO, S. N.; LIMA JR, É. P. **Effect of the impact geometry in the ballistic trauma absorption of a ceramic multilayered armor system**. *Journal of materials research and technology*, 2018. v. 7, n. 4, p. 554-560.

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

**multilayered armor systems using non-woven curaua fabric composites and aramid laminates.** Journal of Materials Research and Technology, 2017. 6(4), 417-422.

BRAGA, F.O.; MILANEZI, T. L.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V.; LIMA JR, É. P. **Ballistic comparison between epoxy-ramie and epoxy-aramid composites in Multilayered Armor Systems.** Journal of materials research and technology, 2018. 7(4), 541-549.

BRODIE, B. C. **Note sur un Nouveau Procédé pour la Purification et la Pesagregation du Graphite.** Ann. Chim. Phys, 1855. v. 45, p. 351–353.

BROWN, A.S. **High Perform.** Compos., 2013. Vol. March, pp. 23-6.

BYKKAM, S.; RAO, K. V.; CHAKRA, C. S.; THUNUGUNTA, T. **Synthesis and characterization of graphene oxide and its antimicrobial activity against klebsella and staphylococcus.** International Journal of advanced biotechnology and research, 2013. 4(1), 142-146.

CALLISTER JR, Willian D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução** (tradução). 2016.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. **Characterization of curaua fiber. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology.** Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2000. 353(1), 149-152.

CERQUEIRA, D. C., LIMA, R. S. D., BUENO, S., NEME, C., FERREIRA, H., COELHO, D., ...& REIS, M. **Atlas da violência.** 2018.

CHAGAS, C.F.M. **Minimização do Efeito de Aresta em Blindagem Cerâmica à Base de Alumina.** Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.

CHAWLA, Krishan K. **Composite materials: science and engineering.** Springer Science & Business Media, 2012.

CHEN, J.; HUANG, Z.; LV, W.; WANG, C. **Graphene oxide decorated sisal fiber/MAPP modified PP composites: Toward high-performance biocomposites.** Polymer Composites, 2018. v. 39, p. E113-E121.

CHOU, S.C.; De LUCA, E.; PRIFTI, J.; BETHENEY, W. **Ballistic impact damage of S2-glass- reinforced plastic structural armor.** Composites Science and Technology, 1998.

CONTRERAS, J. G.; BRIONES, F. C. **Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method.** Materials Chemistry and Physics, 2015. v. 153, p. 209-220.

CORRÊA, A. C.; DE MORAIS TEIXEIRA, E.; PESSAN, L. A.; MATTOSO, L. H. C. **Cellulose nanofibers from curaua fibers.** Cellulose, 2010. 17(6), 1183-1192.

COSTA, U. O., NASCIMENTO, L. F. C., GARCIA, J. M., MONTEIRO, S. N., LUZ, F. S. D., PINHEIRO, W. A., & GARCIA FILHO, F. D. C. **Effect of Graphene Oxide Coating on Natural Fiber Composite for Multilayered Ballistic Armor**. *Polymers*, 2019. 11(8), 1356.

DA CRUZ, R.B. **Avaliação do Comportamento Balístico de Blindagem Multicamada com Compósitos de Epóxi Reforçados com Fibras de Bambu**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia. 2015.

DA SILVA, H. A. T.; DE LIMA SANTOS, R.; PEREIRA, E. C. F.; DA SILVEIRA MUSSI, G. **Technological mapping of graphene obtained by chemical vapor deposition on academic bases and patent bases: a case study**. *Espacios*, 2017. v. 38, n. 42, p. 23,

DA SILVA, L.C. **Comportamento Balístico de Compósitos Epóxi–Fibra Natural em Blindagem Multicamada**. Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia. 2014.

D'ALMEIDA, José Roberto Moraes; MENEZES, Gustavo Wagner de; **MONTEIRO, Sérgio Neves. Ageing of the DGEBA/TETA epoxy system with off-stoichiometric compositions**. *Materials Research*, 2003. v. 6, n. 3, p. 415-420.

DE PAULA, P. G. **Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica**. Campos dos Goytacazes: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), 2011.

DIMIEV, A. M.; TOUR, James M. **Mechanism of graphene oxide formation**. *ACS nano*, 2014. v. 8, n. 3, p. 3060-3068.

DU, X.; ZHANG, Z.; LIU, W.; DENG, Y. **Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices—A review**. *Nano Energy*, 2017. 35, 299–320.

ECODEBATE: **Site de informações, artigos e notícias socioambientais**. Editado por Henrique Cortez; ISSN 2446-9394. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/>. Acesso em 31 de janeiro de 2019.

EIGLER, S.; ENZELBERGER-HEIM, M.; GRIMM, S.; HOFMANN P.; KROENER, W.; GEWORSKI, A.; DOTZER, C.; RÖCKERT, M.; XIAO, J.; PAPP, C.; LYTKEN, O.; STEINRÜCK, H. P.; MÜLLER, P.; HIRSCH, A.. **Wet Chemical Synthesis of Graphene**. *Advanced Materials*, 2013. v. 25, p. 3583-3587.

ERENO, D. **Fibras para toda obra**. Pesquisa FAPESP 104. 2004. São Paulo, p. 70-74, out.

FAN, B.; GUO, H.; SHI, J.; SHI, C.; JIA, Y.; WANG, H.; ZHANG, R. **Facile one-pot preparation of silver/reduced graphene oxide nanocomposite for cancer photodynamic and photothermal therapy**. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016. 16(7), 7049-7054.

FAN, J.; SHI, Z.; ZHANG, L.; WANG, J.; YIN, J. **Aramid nanofiber-functionalized graphene nanosheets for polymer reinforcement**. *Nanoscale*, 2012. v. 4, n. 22, p. 7046-7055.

FERREIRA, A.S. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras longas de curauá**. Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais da Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 2010.

GAO, W.; ALEMANY, L. B.; CI, L.; AJAYAN, P. M. **New insights into the structure and reduction of graphite oxide**. *Nature chemistry*, 2009. v. 1, n. 5, p. 403.

GARCIA FILHO, F. D. C.; MONTEIRO, S. N.; **Piassava Fiber as an Epoxy Matrix Composite Reinforcement for Ballistic Armor Applications**. *JOM*, 2018.

GEHLEN, L. R. **Efeito da utilização de fibras lignocelulósicas (açai e curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado**. 2014.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. **The rise of graphene**. In: *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. 2010. p. 11-19.

GOLMOHAMMADI, H.; MORALES-NARVAEZ, E.; NAGHDI, T., MERKOCI, A. **Nanocellulose in sensing and biosensing**. *Chem. Mater.* 2017, 29, 5426–5446.

GOMES A., MATSUO T., GODA K., OHGI J. **Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites**. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007. Aug 1;38(8):1811-20.

GOMES, A.V. **Comportamento balístico da alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo**. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

GRASSIE N, GUY MI, TENNENT NH. **Degradation of epoxy polymers: part 4—thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether cured with ethylene diamine**. *Polymer degradation and stability*, 1986. Jan 1;14(2):125-37.

HOAREAU, W.; TRINDADE, W. G.; SIEGMUND, B.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. **Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability**. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. 86(3), 567-576.

HOSUR, M.V.; VAIDYA, U.K.; ULVEN, C.; JEELANI, S. **Performance of stitched/unstitched woven carbon/epoxy composites under high velocity impact loading**. *Composite Structures*, 2004. v.64, pp.455–466.

HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. **Preparation of Graphitic Oxide**. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958. 80 (6), p. 1339–1339.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. **Biofibres and biocomposites**. *Carbohydrate polymers*, 2008. v. 71, n. 3, p. 343-364.

JUNIOR, S. V. C. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2006.

KELLY, A; TYSON, W.R. **Fiber Strengthened Materials**. In: Zackay, V.F., Ed., High Strength Materials, John Wiley & Sons Inc., New York, 1965. 578-583.

LEÃO A. L; TAN I. H.; CARASCHI J. C. **Proceedings of the international conference on advanced composites**. Hurghada, Egypt, 1998. p. 557.

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. **Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene**. science, 2008. v. 321, n. 5887, p. 385-388.

LEE, Y.S.; WETZEL, E.D.; WAGNER, N.J. **The Ballistic Impact Characteristic of Kevlar Woven Fabrics Impregnated with a Colloidal Shear Thickening Fluid**. Journal of Materials Science, 2003. Vol.38, pp. 2825–33.

LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. **Structure of Graphite Oxide Revisited**. J. Phys. Chem. B, 1998. v. 102, p. 4477-4482.

LI, Z.; YOUNG, R. J.; WANG, R.; YANG, F.; HAO, L.; JIAO, W.; LIU, W. **The role of functional groups on graphene oxide in epoxy nanocomposites**. Polymer, 2013. v. 54, n. 21, p. 5821-5829.

LOPES, F.P.D. **Estudos adicionais dos compósitos poliméricos reforçados por fibras de curauá**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos Goytacazes-RJ. 2011.

LOURO, L.H.L.; GOMES, A. V.; COSTA, C. R. C. **Dynamic fragmentation of alumina with additions of niobia and silica under impact**. 19th International symposium of ballistics. Interlaken, Switzerland: s.n., 2001.

LUZ, F. S. D.; JUNIOR, L.; PEREIRA, E.; LOURO, L. H. L.; MONTEIRO, S. N. **Ballistic test of multilayered armor with intermediate epoxy composite reinforced with jute fabric**. Materials Research, 2015. 18, 170-177.

LUZ, F. S. D.; MONTEIRO, S. N.; LIMA, E. S.; JÚNIOR, L.; PEREIRA, É. **Ballistic application of coir fiber reinforced epoxy composite in multilayered armor**. Materials Research, 2017. 20, 23-28.

LUZ, F. S.; RAMOS, F. J. H. T. V.; NASCIMENTO, L. F. C.; DA SILVA FIGUEIREDO, A. B. H.; MONTEIRO, S. N. **Critical length and interfacial strength of PALF and coir fiber incorporated in epoxy resin matrix**. Journal of materials research and technology, 2018. v. 7, n. 4, p. 528-534.

LUZ, F.S. **Avaliação do Comportamento Balístico de Blindagem Multicamada de Compósito de Epóxi Reforçado com Fibra de Juta**. Dissertação de Mestrado

do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia. 2014.

MACIEL N.D., FERREIRA J.B., DA SILVA VIEIRA J., RIBEIRO C.G., LOPES F.P., MARGEM F.M., MONTEIRO S.N., VIEIRA C.M., DA SILVA L.C. **Comparative tensile strength analysis between epoxy composites reinforced with curaua fiber and glass fiber**. Journal of materials research and technology, 2018. Oct 1;7(4):561-5.

MEDVEDOVSKI, E. Ballistic **Performance of Armour Ceramics: Influence of Design and Structure**-Part 1. Ceramics International, 2010. Vol. 36, 2103–2115.

MESQUITA, R.G.A. **Inclusão de materiais lignocelulósicos na produção de compósitos plásticos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, 2013.

MILANEZI, T.L. **Avaliação do Comportamento Balístico Sinérgico de Blindagem Multicamadas com a Fibra de Rami**, 2015. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia. 2015.

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

MONTEIRO S. N., MUYLEAERT MARGEM F., TONINI SIMONASSI N., LOIOLA R. L., PICANÇO OLIVEIRA M. **Tensile Test of High Strength Thinner Curaua Fiber Reinforced Polyester Matrix Composite**. In Materials Science Forum. 2016. Vol. 869, pp. 361-365. Trans Tech Publications.

MONTEIRO, S. N.; AQUINO, R. C. M. P; LOPES, F. P. D. **Performance of curaua fibers in pullout tests**. Journal of materials science, 2008. v. 43, n. 2, p. 489-493.

MONTEIRO, S. N.; BRAGA, F.O.; LIMA Jr., E.P.; LOURO, L.H.L.; DRELICH, J.W. **Promising curaua fiber-reinforced polyester composite for high-impact ballistic multilayered armor**. Polymer Engineering & Science, 2017. v. 57, n. 9, p. 947-954.

MONTEIRO, S. N.; D'ALMEIDA, J. R. M. **Ensaio de Pullout em fibras lignocelulósicas—uma metodologia de análise**. Revista Matéria, 2006. v. 11, n. 3, p. 189-196.

MONTEIRO, S. N.; LIMA, É. P.; LOURO, L. H. L.; DA SILVA, L. C.; DRELICH, J. W. **Unlocking Function of Aramid Fibers in Multilayered Ballistic Armor**. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015a. Vol. 46A, p. 37-40.

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, 2009. 61(1), 17-22.

MONTEIRO, S.N.; LOPES, F.P.D.; BARBOSA, A.P.B.; 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, 2011. Vol. 42A, pp.2963-2974.

MONTEIRO, S.N.; LOURO, L.H.L.; TRINDADE, W.; ELIAS, C.N.; FERREIRA, C.L.; LIMA, E.S.; WEBER, R.P.; SUAREZ, J.M.; FIGUEIREDO, A.B.S.; PINHEIRO, W.A.; DA SILVA, L.C.; LIMA JR., E.P. **Natural curaua fiber-reinforced composites in multilayered ballistic armor.** Metal. Mater. Trans. A., 2015b. Vol. 46, p.p. 4567-4577.

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.** Compos Sci Technol, 2000. vol. 60, pp. 2631-42.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. **Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2004. v. 14, n. 4.

N.I.J. STANDARD 0101.04. **Ballistic Resistance of Personal Body Armor.** U.S. Department of Justice/Office of Justice Programs - National Institute of Justice, 2000.

NAIR, R. R.; BLAKE, P.; GRIGORENKO, A. N.; NOVOSELOV, K. S.; BOOTH, T. J.; STAUBER, T.; PERES, N. M. R.; GEIM, A. K. **Fine structure constant defines visual transparency of graphene.** Science, 2008. v. 320, n. 5881, p. 1308-1308.

NASCIMENTO, L. F. C.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L.; LUZ, F. S.; DOS SANTOS, J. L.; DE OLIVEIRA BRAGA, F.; MARÇAL, R. L. S. B. **Charpy impact test of epoxy composites reinforced with untreated and mercerized mallow fibers.** Journal of materials research and technology, 2018. v. 7, n. 4, p. 520-527.

NGONO Y, MARÉCHAL Y. **Epoxy-amine reticulates observed by infrared spectrometry. II. Modifications of structure and of hydration abilities after irradiation in a dry atmosphere.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000. Jan 15 ;38(2):329-40.

NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., ... & FIRSOV, A. A. **Electric field effect in atomically thin carbon films.** science, 2004. 306(5696), 666-669.

NOVOSELOV, K. S.; FAL, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G.; & KIM, K. **A roadmap for graphene.** Nature, 2012. v. 490, nº 7419, p. 192-200.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. **Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene.** nature, 2005. v. 438, n. 7065, p. 197.

PAPAGEORGIU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. **Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites.** Progress in Materials Science, 2017. v. 90, p. 75-127.

PARDINI, L. C.; NETO, F. L. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. Edição. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2006.

PATON, K. R. **Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids**. *Nature Materials*, v. 13, p. 624-630, 2014.

PEMATEC TRIANGEL DO BRASIL LTDA. **Fazenda Curauá, Santarém-PA (2005)**. Disponível em: <<http://www.pematec.com.br>>. Acesso em 31 de janeiro de 2019.

PIRES, E. N. **Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi**. 2009.

QI, X.; PU, K. Y.; LI, H.; ZHOU, X.; WU, S.; FAN, Q. L.; ZHANG, H. **Amphiphilic graphene composites**. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. 49(49), 9426-9429.

RAZERA, I. A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. Tese de Doutorado. Tese em Ciência (Físico-Química) Instituto de Química. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.

RIAZ S, PARK SJ. **Thermal and Mechanical Interfacial Behaviors of Graphene Oxide-Reinforced Epoxy Composites Cured by Thermal Latent Catalyst**. *Materials*. 2019. Jan;12(8):1354.

RODRIGUES, M.R.A. **Estudo da reação de cura da resina epóxi (araldit F) com anidrido ftálico e trietilamina como iniciador**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1991.

ROURKE, J. P.; PANDEY, P. A.; MOORE, J. J.; BATES, M.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J.; WILSON, N. R. **The Real Graphene Oxide Revealed - Stripping the Oxidative Debris from the Graphene like Sheets**. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011. v. 50, p. 3173 –3177.

RZATKI, F. D.; BARRA, G. M. O. **Efeito da modificação de superfície de fibras nas propriedades mecânicas de compósitos a base de poli (tereftalato de butileno) reforçado por fibras naturais inorgânicas**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2014. v. 24, n. 3.

SANTOS J. L.; MARÇAL R.L.S.B.; JESUS P.R.R.; GOMES A.V.; LIMA Jr. E.P., MONTEIRO S.N.; DE CAMPOS J.B.; LOURO L.H.L. **Effect of LiF as Sintering Agent on the Densification and Phase Formation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4 Wt Pct Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ceramic Compound**. *Metall Mater Trans. A*, 2017. v. 48, p. 4432–4440.

SARKER, F.; KARIM, N.; AFROJ, S.; KONCHERRY, V.; NOVOSELOV, K. S.; POTLURI, P. **High-Performance Graphene-Based Natural Fiber Composites**. *ACS applied materials & interfaces*, 2018. v. 10, n. 40, p. 34502-34512.



- SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN JR., 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, 1959. Vol.29, p.p.786–794.
- SHAMS, S. Saqib; ZHANG, Ruoyu; ZHU, Jin. **Graphene synthesis: a Review**. Materials Science-Poland, 2015. v. 33, n. 3, p. 566-578.
- SHAPIRA, Philip; GÖK, Abdullah; SALEHI, Fatemeh. **Graphene enterprise: mapping innovation and business development in a strategic emerging technology**. Journal of Nanoparticle Research, 2016. v. 18, n. 9, p. 269.
- SHARMA, P.R.; CHATTOPADHYAY, A.; SHARMA, S.K.; GENG, L.; AMIRALIAN, N.; MARTIN, D.; HSIAO, B.S. **Nanocellulose from spinifex as an effective adsorbent to remove cadmium (II) from water**. ACS Sustain. Chem. Eng., 2018. 6, 3279–3290.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Química Nova, 2009. Vol. 32; 661-671.
- SIMONASSI, N. T.; LOIOLA, R. L.; CARREIRO, R. S.; MARGEM, F. M.; MONTEIRO, S. N. **Weibull analysis of the density and elastic modulus of curaua fibers with different diameters**. In: 67º Congresso Internacional da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2012, Rio de Janeiro, RJ. Anais do 67º Congresso Internacional ABM, 2012. Vol. 1. p. 2342-2351.
- SPINACE, M. A.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K.; DE PAOLI, M. A. **Characterization of lignocellulosic curaua fibres**. Carbohydrate Polymers, 2009. 77(1), 47-53.
- SUN, C. T. **Comparative evaluation of failure analysis methods for composite laminates**. 1996.
- TOMCZAK, F. **Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil**. 2010. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2010.
- TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. **Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III–Morphology and properties of Brazilian curauá fibers**. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007. v. 38, n. 10, p. 2227-2236.
- TRINDADE, W. **Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbia**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.
- TSAGKALIAS, I.; MANIOS, T.; ACHILIAS, D. **Effect of Graphene Oxide on the Reaction Kinetics of Methyl Methacrylate In Situ Radical Polymerization via the Bulk or Solution Technique**. Polymers, 2017. v. 9, n. 9, p. 432.

ÜBEYLI, M.; YILDIRIM, R. O.; ÖGEL, B. **On the comparison of the ballistic performance of steel and laminated composite armors.** *Materials & design*, 2007. 28(4), 1257-1262.

VALLÉS, C.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J.; WILSON, N. R.; ROURKE, J. P. **Graphene oxide and base-washed graphene oxide as reinforcements in PMMA nanocomposites.** *Composites Science and Technology*, 2013. v. 88, p. 158-164.

VIGNOUD, L.; DAVID, L.; SIXOU, B.; VIGIER, G. **Influence of electron irradiation on the mobility and on the mechanical properties of DGEBA/TETA epoxy resins.** *Polymer*, 2001. 42(10), 4657-4665.

WAMBUA, P.; VANGRIMDE, B.; LOMOV, S.; VERPOEST, I. **The response of natural fibre composites to ballistic impact by fragment simulating projectiles.** *Composite Structures*, 2007. v. 77, n. 2, p. 232-240.

WAN YJ, GONG LX, TANG LC, WU LB, JIANG JX. **Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014. Sep 1;64:79-89.

WAN YJ, TANG LC, GONG LX, YAN D, LI YB, WU LB, JIANG JX, LAI GQ. **Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties.** *Carbon*, 2013. Apr 1;69:467-80.

WICK, P.; LOUW-GAUME, A. E.; KUCKI, M.; KRUG, H. F.; KOSTARELOS, K.; FADEEL, B.; KENNETH A. D.; ANNA S.; ESTER V.; LAURA B.; MAURO T.; FABIO B.; EMMANUEL F.; LAURY G.; MAURIZIO P.; BIANCO, A. **Classification framework for graphene-based materials.** *Angewandte Chemie International Edition*, 2014. v. 53, n. 30, p. 7714-7718.

YANG, H.; SHAN, C.; LI, F.; ZHANG, Q.; HAN, D.; NIU, L. **Convenient preparation of tunably loaded chemically converted graphene oxide/epoxy resin nanocomposites from graphene oxide sheets through two-phase extraction.** *Journal of Materials Chemistry*, 2009. v. 19, n. 46, p. 8856-8860.

ZEL'DOVICH, Y.B. **Theory of Shock Waves and Introduction to Gas Dynamics.** Springfield: Clearinghouse for Federal Scientific & Technical Information, 1967.

ZHBANKOV, RG, FIRSOV, SP, BUSLOV, DK, NIKONENKO, NA, MARCHEWKA, MK, RATAJCZAK, H. **Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. Vibrational spectra and structure of cellulose.** *Journal of molecular structure*, 2002. 614(1-3), 117-125.

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