

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

WENDELL BRUNO ALMEIDA BEZERRA

**CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES E COMPORTAMENTO
BALÍSTICO PRÉLIMINAR DE COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI REFORÇADA
COM ESCAMAS DE PIRARUCU**

**Rio de Janeiro
2020**

WENDELL BRUNO ALMEIDA BEZERRA

**CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES E COMPORTAMENTO
BALÍSTICO PRELIMINAR DE COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI REFORÇADA
COM ESCAMAS DE PIRARUCU**

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

Orientador: Sergio Neves Monteiro – Ph.D.
Coorientadora: Fernanda Santos da Luz – D.Sc.

Rio de Janeiro
2020

©2020

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

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

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

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

Bezerra, Wendell Bruno Almeida

Caracterização dos materiais precursores e comportamento balístico preliminar / Wendell Bruno Almeida Bezerra. — Rio de Janeiro, 2020.

91 f.

Orientador: Sergio Neves Monteiro.

Coorientadora: Fernanda Santos da Luz

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

1. Compósitos. 2. Epóxi. 3. Escamas. 4. Pirarucu. 5. Balística. I. Monteiro, Sergio Neves, orient. II. Luz, Fernanda Santos da, coorient. III. Título

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

WENDELL BRUNO ALMEIDA BEZERRA

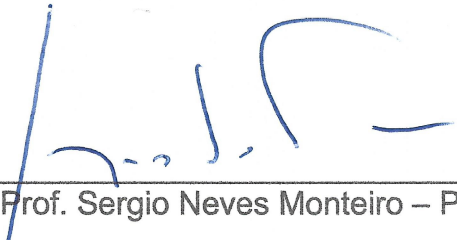
**CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES E COMPORTAMENTO
BALÍSTICO PRELIMINAR DE COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI REFORÇADA
COM ESCAMAS DE PIRARUCU**

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: Sergio Neves Monteiro, Ph.D. IME

Coorientadora: Fernanda Santos da Luz, D.C. IME

Aprovada em 30 de janeiro de 2020 pela seguinte banca examinadora:



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



Fernanda Santos da Luz – D.C. do IME



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



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

Rio de Janeiro
2020

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais, por todo apoio e carinho que me ofereceram durante todo o período do mestrado, e pela força que me deram para continuar na busca desse sonho.

À minha namorada, Joyce, pela paciência e conforto que sempre me deu, e por estar sempre comigo quando precisei.

Aos meus orientadores, Sergio Neves e Fernanda Santos, pelos conselhos, ensinamentos e orientação neste trabalho.

Aos meus amigos conquistados durante o mestrado, pelos bons momentos que passamos juntos e experiências que compartilhamos, em especial à minha segunda família do grupo de CFNLs: Fabio, Luana, Fernanda, Michelle, Artur, Foluke e Noan.

Aos meus amigos antigos, Suzana e Ulisses, que estão comigo desde a época da graduação, sempre dispostos a oferecer um ombro amigo e compartilhar aventuras.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do IME, pelos ensinamentos e conhecimentos passados.

À CAPES (Coordenação de Apoio à Pessoal de Ensino Superior) e à FAPERJ (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro), pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

“Was mich nicht umbringt macht mich stärker.”
Friedrich Nietzsche

RESUMO

Atualmente, com as alterações climáticas e os problemas cada vez mais recorrentes associados à poluição, torna-se cada vez mais importante o desenvolvimento de novos materiais com uma consciência dos impactos ecológicos dos mesmos. Diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de utilizar materiais naturais para produção de novos compósitos visando sua aplicação em sistemas de blindagem multicamada (SBM). Além das questões ecológicas e ambientais associadas, esses materiais podem despontar como alternativas apresentando menor peso e custo associados. Nesse contexto, o presente trabalho propõe, pela primeira vez, a utilização de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*) como reforço em compósitos epoxídicos visando sua aplicação como camada secundária em SBMs. Para isso, as escamas de pirarucu foram analisadas através de técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e nanoindentação. Um processo de aplanamento das escamas foi proposto visando uma melhor aplicação desses materiais nos compósitos. Os compósitos de matriz epóxi reforçada com escamas de pirarucu foram analisados através de difração de raios X (DRX), espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise dinâmico-mecânica (DMA), ensaios de impacto Izod e de flexão, e seu comportamento balístico foi preliminarmente estudado através de ensaios de velocidade residual, utilizando-se munição 7,62mm (correspondente a nível III). Através das análises realizadas nas escamas de pirarucu, foi possível comprovar a presença de nanocristais de hidroxiapatita e fibras de colágeno tipo I, além da variação da composição das camadas presentes na estrutura evidenciada por uma maior dureza na superfície. O processo de aplanamento proposto não alterou a estrutura das escamas de pirarucu, o que pode ser observado através dos resultados de MEV e DRX. Os resultados de DRX e FTIR para os compósitos epoxídicos apresentando 30%v/v de escamas de pirarucu como reforço permitiram observar que não houve alteração da estrutura das escamas ou sua composição após adição na matriz epóxi. Os ensaios de impacto Izod, de flexão em três pontos e DMA permitiram observar um aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos com a adição de escamas de pirarucu. Através dos ensaios balísticos de velocidade residual pode-se observar um aumento na energia absorvida após impacto do projétil, em relação à resina epóxi pura. Esses resultados reforçam o potencial de aplicação das escamas de pirarucu como reforço em compósitos de matriz epóxi, com possível aplicação em SBMs.

Palavras-chave: Compósitos; Epóxi; Escamas; Pirarucu; Balística.

ABSTRACT

Nowadays, considering climate change and the increasingly recurring problems associated with pollution, the importance of developing new materials with an awareness of their ecological impacts is becoming increasingly important. Several studies have been carried out with the objective of using natural materials for the production of new composites aiming their application in multilayered armor systems (MAS). In addition to the associated ecological and environmental issues, these materials can emerge as alternatives with lower weight and cost associated. In this context, the present work proposes, for the first time, the use of pirarucu scales (*Arapaima gigas*) as reinforcement in epoxy composites aiming its application as a second layer in SBMs. Having said that, the scales of pirarucu were analyzed using X-ray diffraction techniques (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy spectroscopy (EDS) and nanoindentation. A process of flattening of the scales was proposed seeking a better distribution of these materials in the composites. The epoxy matrix composites reinforced with pirarucu scales were analyzed using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), dynamic-mechanical analysis (DMA), Izod impact and flexural tests, and its ballistic behavior was preliminarily studied through residual velocity tests, using 7.62mm ammunition (corresponding to level III). Through the analyzes carried out on the scales of pirarucu, it was possible to prove the presence of hydroxyapatite nanocrystals and type I collagen fibers, in addition to the variation in the composition of the layers present in the structure evidenced by a greater hardness on the surface. The flattening process proposed did not alter the structure of the scales of pirarucu, which could be observed through the SEM and XRD results. The XRD and FTIR results for epoxy composites presenting 30%v/v of pirarucu scales as reinforcement allowed to observe that there was no change in the structure of the scales or their composition after addition to the epoxy matrix. The Izod impact tests, three-point bending, and DMA analysis allowed to observe an increase in the mechanical properties of the composites with the addition of pirarucu scales. Through the ballistic tests of residual velocity, one could observe an increase in the absorbed energy after projectile impact, as compared to the pure epoxy resin. These results highlight the potential application of pirarucu scales as reinforcement in epoxy matrix composites, with possible application in MAS.

Keywords: Composites; Epoxy; Scales; Arapaima; Ballistic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Trauma resultante do impacto do projétil medido por indentação no material de referência.....	19
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.....	21
Figura 2.3 – Reação de produção da resina epóxi.	25
Figura 2.4 - Os diferentes tipos de escamas de peixes e suas sobreposições, mostrando imagens reais do lado esquerdo e suas representações do lado direito.	27
Figura 2.5 - Esquema de progressão das lamelas e de suas orientações.	28
Figura 2.6 - Comparação das escamas de três peixes teleósteos, mostrando: A) um corte transversal da estrutura das escamas; B) o arranjo das escamas no pirarucu, tarpão e carpa, respectivamente; e C) as escamas individuais das três espécies. ...	29
Figura 2.7 - Gráfico representativo da evolução, ao longo dos anos, do número de publicações associadas ao termo “arapaima” no Web of Science.....	30
Figura 2.8 - Gráfico representativo do número de publicações associadas ao termo “arapaima” associadas ao país de origem.	31
Figura 2.9 - Representação da estrutura hierárquica das escamas de pirarucu (Arapaima gigas).	32
Figura 2.10 - Mecanismos de proteção das escamas de arapaima contra a penetração de um dente de piranha.	35
Figura 2.11 - Os fenômenos de deformação e rotação das fibras na estrutura das escama do pirarucu, através de quatro mecanismos principais.	36
Figura 3.1 - Escama de pirarucu em seu estado natural.	37
Figura 3.2 - Processo de aplanamento das escamas de pirarucu.	38
Figura 3.3 - Escamas de pirarucu após processo de aplanamento.	38
Figura 3.4 - Matriz metálica utilizada na confecção das placas de compósito epóxi-escamas.	39
Figura 3.5 - Placa do material compósito com reforço de 30%v/v de escamas de pirarucu.	40
Figura 3.6 – (a) Nanoindentador Agilent G200; (b) escamas de pirarucu preparadas para ensaio de nanoindentação.	41
Figura 3.7 - Esquema do corpo de prova de Charpy e Izod.	42

Figura 3.8 - Munição calibre 7,62 mm x 51 mm M1.....	44
Figura 3.9 - Esquema do sistema utilizado para os ensaios balísticos.....	44
Figura 3.10 - Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um modelo IR PRESTIGE 21-FTIR da SHIMADZU.....	45
Figura 4.1 - Difratoograma das escamas em seu estado natural, sobreposto com uma ficha referente à hidroxiapatita.....	49
Figura 4.2 - Difratoograma das escamas de pirarucu (<i>Arapaima gigas</i>) após estas serem submetidas ao processo de aplanamento.....	49
Figura 4.3 - Difratoograma do compósito reforçado com 30%v/v de escamas de pirarucu.....	50
Figura 4.4 – Regiões observadas na escama de pirarucu.....	50
Figura 4.5 – Morfologia da superfície das escamas de pirarucu: (a) e (b) antes, e (c) e (d) depois do processo de aplanamento.....	51
Figura 4.6 - Eletromicrografias da superfície das escamas de pirarucu como recebidas, utilizando a) um aumento de 50x; e b) um aumento de 3.000x.....	52
Figura 4.7 - Eletromicrografia de uma região das escamas de arapaima como recebidas, evidenciando as camadas alternadas de fibras de colágeno tipo I.....	53
Figura 4.8 – Superfície de fratura dos compósitos de matriz epóxi reforçada com 30%v/v de escamas de pirarucu.....	54
Figura 4.9 – Eletromicrografia e resultados de EDS obtidos para as escamas de pirarucu.....	55
Figura 4.10 – Eletromicrografia e resultados de EDS obtidos para as escamas de pirarucu após processo de aplanamento.....	56
Figura 4.11 - Comparação entre os espectros obtidos para as escamas de pirarucu e os compósitos com reforço de 30%v/v de escamas de pirarucu.....	57
Figura 4.12 - Gráfico de carga vs deslocamento na superfície dos testes de nanoindentação realizados na região mostrada na Figura 4.13.....	59
Figura 4.13 - Imagem da seção transversal das escamas de pirarucu mostrando as três camadas presentes.....	60
Figura 4.14 - Energia de impacto Izod versus percentuais de escamas de pirarucu.....	62
Figura 4.15 - Corpos de prova dos compósitos com 20% e 40%v/v de escamas de pirarucu fraturados após ensaio de impacto Izod.....	64

Figura 4.16 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos de resina epóxi com 20%v/v de escamas de pirarucu, com 50x de aumento.	65
Figura 4.17 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos com 20%v/v de escamas de pirarucu, com aumento de 1.000x.....	66
Figura 4.18 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos com 20%v/v de escamas de pirarucu, com aumento de 12.000x.....	66
Figura 4.19 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos com 40%v/v de escamas de pirarucu, com aumento de 50x.....	67
Figura 4.20 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos com 40%v/v de escamas de pirarucu, com aumento de 200x.....	68
Figura 4.21 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos com 40%v/v de escamas de pirarucu, com aumento de 1.500x.....	68
Figura 4.22 - Variação da resistência à flexão e módulo de elasticidade para a resina epóxi pura e para os compósitos de epóxi reforçada com 30%v/v de escamas de pirarucu.	70
Figura 4.23 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da resina epóxi pura, após ensaio de flexão, com aumento de 1.000x.....	70
Figura 4.24 - Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos reforçados com 30%v/v de escamas de pirarucu, após ensaio de flexão, com aumento de 1.000x..	71
Figura 4.25 - Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos reforçados com 30%v/v de escamas de pirarucu, após ensaio de flexão, com aumento de 5.000x..	72
Figura 4.26 - Gráficos de DMA para o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan δ para amostra com 30%v/v de escamas de pirarucu.....	74
Figura 4.27 - Gráfico de pontos experimentais do compósito de resina epóxi reforçada com 30%v/v de escamas de pirarucu.	76
Figura 4.28 - Gráfico de Weibull da velocidade limite (VL) para o compósito com reforço de 30%v/v de escamas de pirarucu.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação dos níveis de proteção em blindagens balísticas.....	18
Tabela 2.2 – Propriedades mecânicas selecionadas das escamas de pirarucu estudadas na literatura.....	33
Tabela 4.1 – Bandas de absorção de FTIR observados e seus respectivos grupos.	58
Tabela 4.2 – Comparação entre as bandas de FTIR dos grupos amida I, II e III.	58
Tabela 4.3 - Dureza obtida através de nanoindentação ao longo da espessura da escama de pirarucu.....	60
Tabela 4.4 - Resultados do ensaio de impacto Izod para os compósitos de matriz epóxi reforçados com escamas de pirarucu.	61
Tabela 4.5 - Análise de variância da energia de impacto Izod para os compósitos epoxídicos reforçados com 0%, 20% e 40%v/v com escamas de pirarucu.....	63
Tabela 4.6 - Resultados obtidos para as diferenças (d.m.s) entre os valores médios da energia de impacto Izod, nas frações volumétricas de escamas de pirarucu de 0, 20 e 40%v/v, após aplicação do teste de Tukey.....	63
Tabela 4.7 - Propriedades obtidas através do teste de flexão em três pontos dos compósitos com reforço de 30%v/v de escamas de pirarucu e da resina epóxi pura.	69
Tabela 4.8 - Análise de variância da resistência à flexão para os compósitos epoxídicos reforçados com 0% e 30%v/ de escamas de pirarucu.....	72
Tabela 4.9 - Análise de variância do módulo de elasticidade para os compósitos epoxídicos reforçados com 0% e 30%v/v de escamas de pirarucu.....	72
Tabela 4.10 - Valores de Tg, E' a 25°, E" e α obtidos para o compósito de resina epóxi reforçada com 30%v/v de escamas de pirarucu e outros compósitos com fibras naturais.....	74
Tabela 4.11 - Velocidades de impacto e residual obtidas para os compósitos reforçados com 30%v/v de escamas de pirarucu.	76
Tabela 4.12 - Valores das velocidades médias de impacto e residual, energia absorvida e velocidade limite para os compósitos produzidos no presente trabalho e de outros autores.	78

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	16
1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO	16
1.2.1. OBJETIVO GERAL	16
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. BLINDAGEM BALÍSTICA	18
2.2. SISTEMAS DE BLINDAGEM MULTICAMADA	20
2.3. CAMADA EXTERNA: MATERIAL CERÂMICO	22
2.4. CAMADA INTERMEDIÁRIA: MATERIAL COMPÓSITO	22
2.4.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS.....	22
2.4.2. COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA	23
2.4.2.1. MATRIZ DE RESINA EPÓXI.....	24
2.4.3. REFORÇOS NATURAIS	25
2.4.3.1. FIBRAS NATURAIS	25
2.4.3.2. ESCAMAS DE PEIXE	26
2.5. ESCAMAS DE PIRARUCU (Arapaima gigas)	29
2.6. MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO E FALHA DAS ESCAMAS.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	37
3.1.1. ESCAMAS DE PIRARUCU.....	37
3.1.2. RESINA EPÓXI.....	38
3.2. FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS	39
3.3. NANOINDENTAÇÃO	40
3.4. IMPACTO IZOD	41
3.5. ENSAIO DE FLEXÃO	42
3.6. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	43
3.7. AVALIAÇÃO DE COMPORTAMENTO BALÍSTICO	43

3.8.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	44
3.9.	ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	45
3.10.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	46
3.11.	MÉTODO ESTATÍSTICO.....	46
3.11.1.	WEIBULL	46
3.11.2.	ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	47
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	48
4.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	50
4.3.	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	54
4.4.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	56
4.5.	NANOINDENTAÇÃO	58
4.6.	ENSAIO DE IMPACTO IZOD	61
4.7.	ENSAIO DE FLEXÃO	69
4.8.	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	73
4.9.	ENSAIO BALÍSTICO: VELOCIDADE RESIDUAL	75
5.	CONCLUSÕES.....	80
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
7.	REFERÊNCIAS	83

1. INTRODUÇÃO

Desde o fim das grandes guerras que afligiram o mundo décadas atrás, a tecnologia armamentista desenvolveu-se, impulsionando a economia das grandes potências, tendo como fim fornecer mecanismos de defesa frente a um possível novo conflito (DA SILVA, 2019). Concomitantemente, grupos armados extremistas e grupos envolvidos com o tráfico de drogas impulsionam ataques com armas de fogo, despertando preocupação tanto de soldados na linha de frente, quanto de policiais e civis ligados à segurança pública. Dessa forma, torna-se imperativo o desenvolvimento de sistemas de blindagem balística capazes de oferecer proteção aos usuários contra as ameaças, com eficiência cada vez melhor.

O aumento dos índices de violência, associados aos avanços na tecnologia armamentista incentiva o desenvolvimento de novos materiais para sistemas de blindagem balística capazes de melhor resistir aos projéteis, visando gerar produtos com potencial de atender a aplicações civis e militares.

Atualmente, nenhum material é capaz de, sozinho, suportar as tensões resultantes de um impacto balístico fornecendo proteção de nível III, de munição 7.62 mm, excetuando-se materiais conformados em peças de grandes dimensões. Em geral, materiais cerâmicos possuem alta resistência à compressão, porém baixa resistência à tração. Sendo assim, quando submetidos ao impacto balístico, estes materiais sofrem tensões trativas na superfície oposta ao impacto, sendo integralmente fragmentados (DA LUZ *et al.*, 2015). Por outro lado, materiais metálicos são demasiado densos para uso em blindagem pessoal, o que limita a mobilidade dos combatentes.

Nesse contexto, a utilização de sistemas de blindagem multicamada (SBMs) é uma solução alternativa para esse problema, visto que esses sistemas combinam as propriedades de diferentes materiais. O material cerâmico, geralmente utilizado na camada frontal, resiste à carga de compressão resultante do impacto do projétil e fragmenta sua ponta, absorvendo grande parte da energia. A energia residual do impacto e fragmentos podem ser absorvidos por uma segunda camada, formada por materiais poliméricos ou metálicos. Uma terceira camada, geralmente composta de alumínio aeronáutico, absorve a energia remanescente (DE ASSIS *et al.*, 2018).

Tecidos de fibras sintéticas de alto desempenho, como a aramida (Kevlar® e

Twaron®) e o polietileno de ultra alto peso molecular (Spectra® e Dyneema®) vêm sendo utilizados como materiais na segunda camada da blindagem (BRAGA *et al.*, 2018). No entanto, estas fibras apresentam desvantagens consideráveis, dado seu alto custo, serem não-renováveis e apresentarem relativamente curta vida útil. Neste contexto, os compósitos reforçados com fibras naturais podem ser utilizados como alternativa aos tecidos de fibras sintéticas em SBMs, com atrativos como leve peso, baixo custo e serem ambientalmente corretos. Estes materiais podem apresentar boa eficiência em proteção balística, tendo despertado crescente interesse de pesquisadores nos últimos anos (DA LUZ *et al.*, 2015, 2017; BRAGA *et al.*, 2017a, 2018, 2019; ASSIS *et al.*, 2018; COSTA *et al.*, 2019; PEREIRA *et al.*, 2019).

Alguns materiais encontrados na natureza são blindagens naturais, como conchas, carapaças de tartaruga e tatu, escamas de peixe e osteodermos de jacaré, que se desenvolveram e melhoraram suas funções no decorrer de milhões de anos por meio de um processo de evolução convergente (YANG *et al.*, 2012). O estudo desses materiais biológicos tem se mostrado cada vez mais atrativo e revela uma gama de novas estruturas, respostas mecânicas e princípios de projeto que igualam e, muitas vezes, superam os materiais sintéticos de funções similares (MEYERS *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2012, 2014; FUNK *et al.*, 2015).

Apesar dos vários artigos sobre estrutura e composição das escamas de peixe, há um número limitado de estudos sobre a aplicação destes sistemas de proteção natural de peixes em materiais compósitos, em sua maioria destinados à utilização destes materiais como carga sem um estudo aprofundado de sua estrutura e composição (CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN; KAEWTATIP, 2018; WU, 2019; RAZI; ISLAM; PARIMALAM, 2019). A utilização de escamas de *rohu* (*Labeo rohita*) como reforço em compósitos com matriz de epóxi mostrou-se promissora, dado que os compósitos reforçados obtiveram uma melhor resistência ao desgaste por erosão quando comparados a resina epóxi pura (SATAPATHY; PATNAIK; PRADHAN, 2009). Gopi *et al.*, 2016, analisaram a aplicação de escamas de peixe em compósitos com matriz de éster de vinil, observando melhores propriedades mecânicas com 10% em massa de compósitos reforçados com escamas, contudo com uma descrição limitada da preparação dos corpos de prova e dos experimentos. Assim, o presente trabalho visa explorar o uso de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*) em compósitos

poliméricos de resina epóxi, visando sua aplicação em sistemas de blindagem balística multicamadas.

1.1. JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Considerando a necessidade constante de renovação dos equipamentos de proteção pessoal, convém desenvolver materiais de desempenho similar aos comercialmente utilizados, mas que possuam menor preço associado. Com base nisso, o desenvolvimento de materiais para proteção balística a nível pessoal torna-se de amplo interesse do Exército Brasileiro, e do Instituto Militar de Engenharia, onde pesquisas já são dedicadas a essa área há alguns anos. Materiais compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas têm demonstrado desempenho balístico satisfatório, aliados ao baixo custo e baixo peso destes materiais. Este trabalho sugere contribuir no estudo da incorporação de materiais naturais, escamas de pirarucu, em compósitos de resina epóxi visando sua aplicação em sistemas de blindagem multicamadas. Além disso, a caracterização das propriedades mecânicas e dos mecanismos atuantes nas interfaces destes novos materiais mostram-se como contribuições originais deste trabalho para o estado da arte no campo de materiais compósitos.

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

1.2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar as escamas de pirarucu e avaliar as propriedades resultantes após sua incorporação em compósitos com matriz de resina epóxi e o desempenho desse compósito quanto à absorção de energia proveniente de um projétil de calibre 7,62mm. As escamas de pirarucu foram incorporadas na matriz epoxídica nas frações de 20, 30 e 40% em volume, considerando a formulação normalmente utilizada na literatura para fibras naturais e as limitações geométricas do molde metálico. Os resultados das propriedades mecânicas e dos ensaios balísticos foram comparados com estudos semelhantes de

outros compósitos de fibras naturais, e com o tecido de aramida que é utilizado comercialmente.

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram determinados:

- a) Analisar a composição química das escamas e dos compósitos através de análises de espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX);
- b) Verificar o perfil de dureza das escamas de pirarucu obtidas através dos ensaios de nanoindentação;
- c) Avaliar e comparar as propriedades mecânicas dos compósitos após incorporação das escamas de pirarucu através dos ensaios de flexão em três pontos;
- d) Avaliar e comparar as propriedades dos compósitos após incorporação das escamas de pirarucu através análise dinâmico-mecânica (DMA);
- e) Avaliar a energia de impacto Izod absorvida pelos compósitos de diferentes frações volumétricas;
- f) Verificar os mecanismos de fratura dos compósitos;
- g) Comparar o desempenho balístico individual dos compósitos de escamas de pirarucu utilizados como camada intermediária com os resultados de trabalhos anteriores utilizando compósitos poliméricos com reforço de fibras naturais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BLINDAGEM BALÍSTICA

A blindagem balística pode ser definida como um meio de proteção desenvolvido com o objetivo de resistir à penetração de projéteis provenientes de armas de fogo (NIJ 0101.04, 2000; ABNT NBR 15000, 2005).

Para avaliação do desempenho de blindagens balísticas, o Exército Brasileiro e Forças Auxiliares seguem padrões internacionais estabelecidos pela norma NIJ 0101.04 (2000). Esta norma também classifica as blindagens em diferentes níveis de proteção em função do calibre, da massa e da velocidade mínima do projétil. A Tabela 2.1 apresenta a classificação dos diferentes níveis de proteção de acordo com os critérios citados anteriormente. O foco deste trabalho foi avaliar um material para sistema de blindagem de nível III, de modo a fornecer proteção contra munição de calibre 7,62 mm.

Tabela 2.1 – Classificação dos níveis de proteção em blindagens balísticas.

Nível	Calibre	Massa (g)	Velocidade mínima do projétil (m/s)	Energia (J)
I	.22 LR	2,6	310	125
	.36 SPL	10,2	239	291
II-A	9 mm	8	320	410
	.357 Mag	10,2	369	694
II	9 mm	8	343	471
	.357 Mag	10,2	410	857
III-A	9 mm	8	411	676
	.44 Mag	15,6	411	318
III	7.62 x 51	9,7	823	3285
IV	.30-06	10,8	853	3929

(Fonte: Adaptado de NIJ 0101.04, 2000).

A ausência de perfuração no sistema de blindagem balística não indica total eficácia deste. Em outros termos, o sistema de blindagem pode ser considerado ineficiente caso o projétil promova uma deformação excessiva, o que poderia resultar

em um trauma grave ou até letal ao usuário. A norma NIJ 0101.04 (2000) estabelece a deformação máxima permitida de 44 mm na blindagem balística. O método de avaliação consiste em verificar o trauma (indentação) causado em um material que simula a consistência do corpo humano, a plastilina, após a realização de ensaios balísticos com munição de calibre 7,62 mm. Caso a indentação medida seja superior ao valor permitido, o sistema de blindagem balística é reprovado. A Figura 2.1 apresenta uma representação do método de avaliação do material de referência (plastilina) antes e após impacto do projétil.

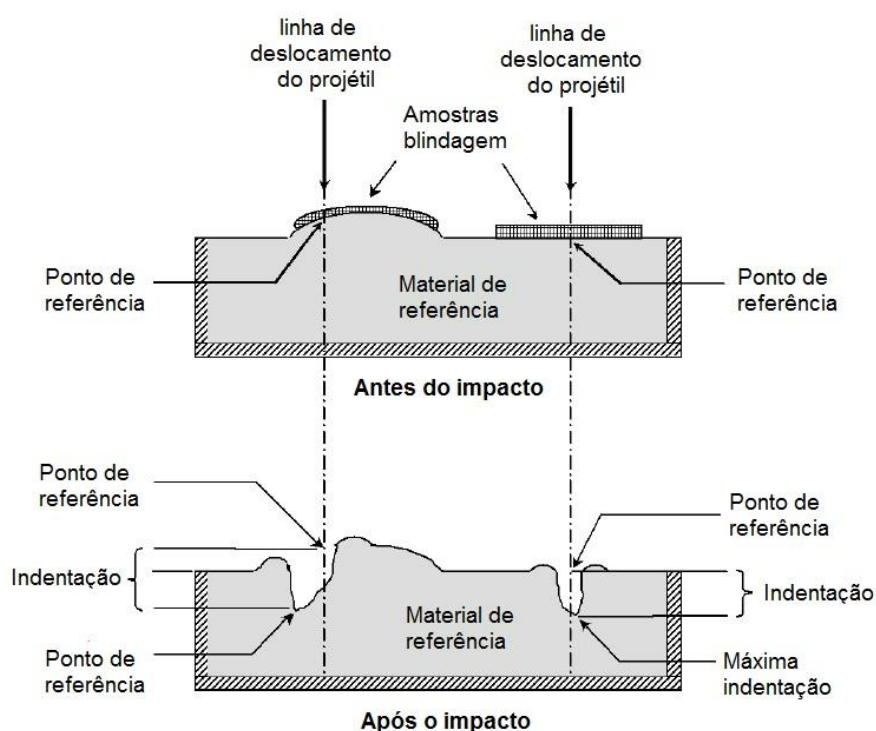


Figura 2.1 - Trauma resultante do impacto do projétil medido por indentação no material de referência (NIJ-0101.06, 2008) (adaptado).

Outras alternativas para a avaliação da eficácia de blindagens baseiam-se em medir a velocidade em que um projétil atinge a blindagem, visando assim determinar a velocidade limite (V_L), sendo esta a velocidade mínima para que haja perfuração da blindagem. O principal parâmetro de estimativa, V_{50} , é denominado limite balístico. Este consiste na velocidade em que a probabilidade de haver perfuração da blindagem pelo projétil é de 50% (WANG *et al.*, 2014; ZUKAS, 1980).

O cálculo do parâmetro V_{50} torna-se inviável para algumas situações devido às características do projétil. Para munição 7,62 mm, por exemplo, mesmo com um ajuste da massa de propelente, a velocidade de disparo não é baixa o suficiente para

calcular-se V_{50} , ou ocorrem situações nas quais o projétil não abandona o equipamento de disparo.

Um modelo analítico alternativo foi desenvolvido por Morye *et al.* (2000) e baseia-se na energia absorvida pela blindagem, considerando que toda energia cinética do projétil seria absorvida, sem que ocorra perfuração da blindagem. Considerando a velocidade de choque do projétil, V_S , e a velocidade residual, V_R , então a energia absorvida, E_{abs} , pode ser obtida através da diferença de energia cinética, dada pela EQ. 2.1, onde m é a massa do projétil.

$$E_{abs} = \frac{m(V_S^2 - V_R^2)}{2} \quad \text{EQ. 2.1}$$

Desse modo, caso a velocidade residual seja igual a zero, isto é, quando o sistema de blindagem absorve totalmente a energia cinética do projétil, pode-se estimar o valor da velocidade limite a partir da EQ. 2.2.

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

2.2. SISTEMAS DE BLINDAGEM MULTICAMADA

Diversos estudos recentes têm-se dedicado a estudar materiais apropriados para aplicação em blindagem balística (TEPEDUZU; KARAKUZU, 2019; KIRMIZI; ÇINICI, 2019; CARPENTER; CHOCRON; ANDERSON JR, 2018; BRAGA *et al.*, 2018). Apesar de alguns materiais apresentarem excelentes propriedades, isolados estes não são capazes de agregar todas as características necessárias a um sistema de proteção de modo a apresentar baixo custo associado ao baixo peso. Desse modo, faz-se necessário o uso de múltiplas camadas, combinando materiais com propriedades complementares de forma a obter um sistema com efeito superior ao das partes individuais (MONTEIRO *et al.*, 2016a).

Os sistemas de blindagem multicamada (SBM) são normalmente compostos por duas camadas: uma primeira camada composta de material cerâmico e uma segunda camada composta por fibras sintéticas ou um compósito polimérico reforçado com fibras naturais. Uma terceira camada constituída por uma placa delgada de um material metálico de relativamente pequena massa específica também pode ser utilizada (DA SILVA *et al.*, 2014; DA LUZ *et al.*, 2015; MONTEIRO *et al.*, 2016b).

Na maioria dos casos, a camada frontal é constituída por uma cerâmica avançada, como exemplo pode-se citar o óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3), o carbeto de silício e o carbeto de boro, entre outros. Estes materiais apresentam em comum elevada dureza e resistência à compressão. Em geral, utiliza-se a alumina devido a sua boa relação custo-benefício, além de apresentar um processo de produção bastante consolidado (MEDVEDOVSKI, 2010). A camada cerâmica tem como principal função fragmentar a ponta do projétil e absorver grande parte da energia de impacto através de mecanismos de dissipação de energia como nucleação, crescimento e coalescimento de trincas, além de outros defeitos como a formação dinâmica de discordâncias na alumina por choque (LOURO; MEYERS, 1989).

A camada intermediária é responsável por absorver a energia residual dos fragmentos do projétil, além de reter os estilhaços provenientes do projétil e da camada frontal (DA SILVA *et al.*, 2014; DA LUZ, 2018). Geralmente, são utilizados materiais poliméricos como as aramidas, poliamidas e polietilenos, podendo-se utilizar também compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com fibras (MONTEIRO *et al.*, 2009).

Uma camada terciária também pode ser utilizada. Em geral, no caso destas camadas pode-se utilizar alumínio aeronáutico, tecidos de aramida, entre outros (MONTEIRO *et al.*, 2014; SERJOUËI *et al.*, 2015; BRAGA *et al.*, 2017b). A Figura 2.2 ilustra os mecanismos de absorção do impacto do projétil pelo sistema de blindagem multicamada.

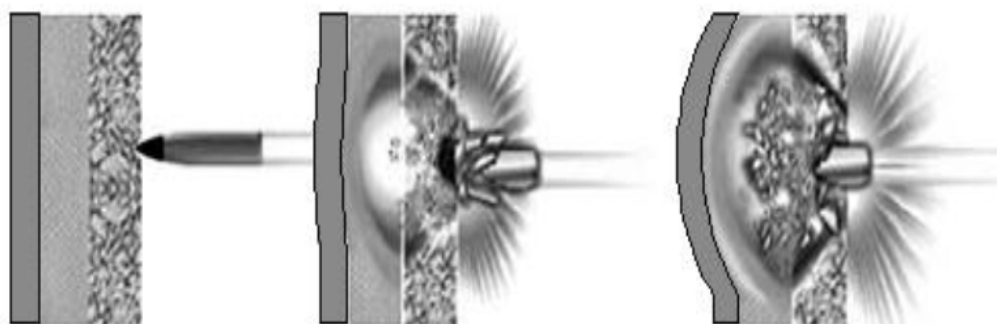


Figura 2.2 - Ilustração do mecanismo de absorção do impacto balístico realizado pela blindagem multicamada: (a) antes; (b) durante e (c) após o impacto balístico (DA SILVA *et al.*, 2014) (adaptado).

2.3. CAMADA EXTERNA: MATERIAL CERÂMICO

Os cerâmicos são materiais inorgânicos e não metálicos, constituídos em sua maioria por compostos que apresentam elementos metálicos e não metálicos. Estes materiais apresentam ligações interatômicas predominantemente iônicas, e são processados por tratamento térmico em altas temperaturas (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Os materiais cerâmicos são atrativos ao uso em blindagem balística devido a sua alta resistência mecânica, dureza, rigidez e resistência à compressão. Apesar de frágeis e pouco resistentes ao impacto, absorvem com muita eficiência a energia cinética do projétil e são capazes de dissipá-la através da produção de superfícies de fratura (GOMES; LOURO; COSTA, 2006).

Diversos materiais cerâmicos podem ser utilizados em sistemas de blindagem multicamada, alguns exemplos são: carbetos de boro e de silício, e nitreto de silício. A alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3), normalmente aditivada com nióbia (Nb_2O_5), é a mais utilizada devido ao seu elevado custo benefício (DA SILVA *et al.*, 2014; MEDVEDOVSKI, 2010).

A utilização de nióbia como aditivo visa alterar a processamento e o mecanismo de fratura da alumina. A adição de nióbio promove a diminuição da temperatura de sinterização, além de melhorar a densificação e modificar o mecanismo de fratura da alumina de transgranular para intergranular, o que aumenta a energia absorvida durante o impacto balístico. Esse último processo ocorre devido à formação de precipitados de AlNbO_4 nos contornos de grão (GOMES; LOURO; COSTA, 2006).

2.4. CAMADA INTERMEDIÁRIA: MATERIAL COMPÓSITO

2.4.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS

Em um contexto histórico, os compósitos foram desenvolvidos a partir da necessidade de se obter novos materiais com propriedades melhores. Desta forma, os materiais compósitos podem ser definidos como materiais multifásicos, obtidos a partir da combinação de fases quimicamente distintas e apresentando uma interface bem definida (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Grande parte dos materiais compósitos apresentam duas fases apenas, sendo uma fase contínua e uma dispersa. As propriedades obtidas nos compósitos dependem das propriedades das fases que os constituem, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Esta última diz respeito à forma, ao tamanho, à distribuição e à orientação do reforço. A combinação das fases é realizada de modo a melhorar as propriedades dos componentes individuais (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

A camada intermediária do sistema de blindagem, ou camada secundária, pode ser formada por painéis de compósitos laminados, ou ainda por camadas de tecido de alto desempenho balístico, visto que apresentam menor peso associado em comparação ao material cerâmico. A função desta camada secundária consiste em absorver outra parcela da energia de impacto, através da absorção dos fragmentos do material cerâmico e do projétil (WANG *et al.*, 2014).

2.4.2. COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Os materiais compósitos de matriz polimérica apresentam uma resina polimérica como fase matriz e outro material como fase de reforço, principalmente na forma de fibras. Tais materiais apresentam uma diversidade de aplicações em engenharia, bem como grande quantidade utilizada, dadas suas propriedades à temperatura ambiente, sua facilidade de fabricação e seu custo (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Em compósitos de matrizes poliméricas reforçadas por fibras, as matrizes têm como principais funções proteger, distribuir e estabilizar as fibras, além de atuar como meio de transferência de tensão entre fibras. As fibras utilizadas como fase de reforço normalmente apresentam melhores rigidez e resistência que a fase matriz, melhorando sua tenacidade à fratura (LACH, 1998).

No que diz respeito a matrizes de compósitos, as resinas podem ser termorrígidas, como poliéster e epóxi, ou termoplásticas. O que as diferencia é seu comportamento em altas temperaturas. Os termoplásticos são polímeros que apresentam a capacidade de tornarem-se fluidos com o aumento da temperatura, o que os permite serem conformados diversas vezes (CANTWELL; MORTON, 1991).

As resinas termorrígidas, como a resina epóxi, geralmente são utilizadas como fase matriz em compósitos utilizando fibras contínuas, devido a suas características como estabilidade térmica, rigidez, estabilidade dimensional e resistência à deformação sob carregamento (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

A interface entre fibra e matriz é de grande importância nos materiais compósitos. Esta região de ligação impacta diretamente nas propriedades do material resultante. Por exemplo, quando existe uma baixa força de ligação entre matriz e fibra, a falha dos compósitos poderá ocorrer em tensões relativamente baixas, quando ensaiados na direção transversal. Visando aumentar a força de ligação interfacial, diversos tratamentos superficiais podem ser realizados nas fibras. A aplicação destes tratamentos à superfície das fibras, anterior a aplicação em um material compósito, pode apresentar melhora em sua resistência mecânica (CANTWELL; MORTON, 1991).

2.4.2.1. MATRIZ DE RESINA EPÓXI

As resinas epoxídicas são polímeros termofixos que apresentam em sua molécula grupos glicídila. Estas resinas possuem uma estrutura tridimensional, formada após reação do grupo glicídila com devido agente reticulante (endurecedor). A epicloridrina é o componente que possui o grupo epóxi, o qual reage com espécies químicas que apresentam hidrogênios ativos. Dentre as espécies químicas disponíveis, o bisfenol A é aquela mais comum que possui tais hidrogênios ativos. A reação de produção da resina epóxi, o diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), é mostrada na Figura 2.3. Além de outras aplicações, as resinas epoxídicas podem ser utilizadas como adesivos, unindo outros polímeros, metais, cerâmicos ou compósitos, e, neste caso, organizam-se em adesivos quimicamente reativos (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

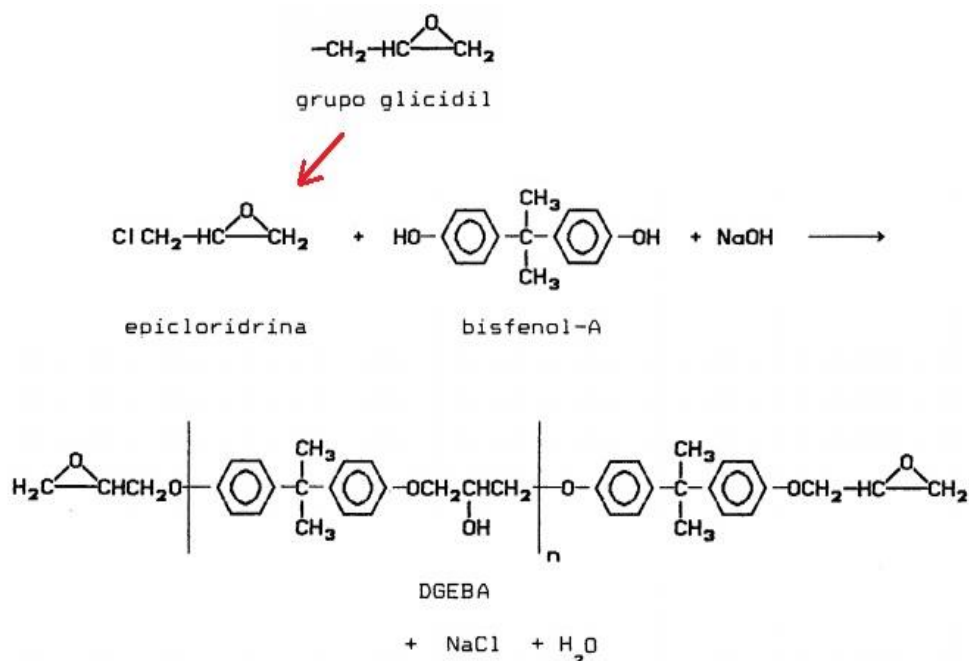


Figura 2.3 – Reação de produção da resina epóxi (RODRIGUES, 1991) (adaptado).

As resinas epoxídicas apresentam como principais características: estabilidade dimensional, boa adesão, excelente resistência à corrosão, bom conjunto de propriedades mecânicas, boas propriedades elétricas e baixo custo. Estas resinas podem ser utilizadas em diversas aplicações, como: adesivos, partes para os setores automotivo e aeroespacial, artigos esportivos, revestimentos de proteção e matrizes para compósitos com reforço de fibras (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

A matriz polimérica é de vital importância no processo de produção dos compósitos utilizados em sistemas de proteção balística. Essa matriz tem como funções: ligar as fibras e transmitir entre estas, proteger as mesmas contra possíveis danos superficiais, e agir como barreira à propagação de trincas.

2.4.3. REFORÇOS NATURAIS

2.4.3.1. FIBRAS NATURAIS

Com o aumento da população e o desenvolvimento de países emergentes, a escassez de recursos naturais não renováveis tem se tornado cada vez mais uma questão a ser considerada. Nesse contexto, a tendência de substituição de fibras sintéticas por fibras naturais tem aumentado em vários setores da indústria. Esta

tendência é explicada por algumas características das fibras naturais, como custo relativamente baixo, baixa massa específica e biodegradabilidade, além de serem obtidas a partir de fontes renováveis (KALIA; KAITH; KAURS, 2011; JOHN; THOMAS, 2008).

De modo geral, as fibras podem ser classificadas considerando-se diversos critérios. Um dos principais utilizados classifica-as de acordo com sua obtenção em dois grupos: fibras naturais e sintéticas. As fibras naturais podem ser subdivididas baseado em sua origem: animal, vegetal ou mineral. As fibras de origem animal são constituídas basicamente de proteínas (cabelo, seda e lã). Em contrapartida, fibras obtidas a partir de vegetais possuem predominantemente celulose e lignina em sua estrutura, o que indica sua nomenclatura de fibras naturais lignocelulósicas (FNL) (JOHN; THOMAS, 2008; MONTEIRO *et al.*, 2009).

Uma fibra natural lignocelulósica pode ser entendida como um composto natural complexo formado pela combinação de várias células (BLEDZKI; GASSAN, 1999; MONTEIRO *et al.*, 2011). A estrutura dessas fibras consiste basicamente em fibrilas de celulose semicristalina imersas em uma matriz de hemicelulose e lignina (JOHN; THOMAS, 2008). Uma rede tridimensional é formada pelas ligações de pontes de hidrogênio entre a matriz de hemicelulose e as fibrilas.

2.4.3.2. ESCAMAS DE PEIXE

Os peixes podem ser classificados em três diferentes grupos: ciclóstomos ou agnatos, condrictes e osteíctes. Estes últimos, também conhecidos como ósseos, englobam a maioria dos peixes e podem ser encontrados tanto em ambientes marinhos quanto dulcícolas. Os peixes ósseos apresentam esqueletos calcificados como os tecidos ósseos, e possuem a presença de escamas como característica comum na maioria destes peixes (HELFMAN *et al.*, 2009; DRELICH *et al.*, 2018).

De modo similar às fibras vegetais, as escamas são materiais fibrosos, porém de origem animal. Estes componentes dos peixes podem ser organizados em quatro categorias diferentes: placoides, ganoides, cosmoides e elasmoides. As escamas elasmoides compõem o tipo mais comum de escamas presentes nos peixes ósseos, e são subdivididas em ctenoides e cicloides, conforme exposto na Figura 2.4 (YANG *et al.*, 2012, 2014; DRELICH *et al.*, 2018).

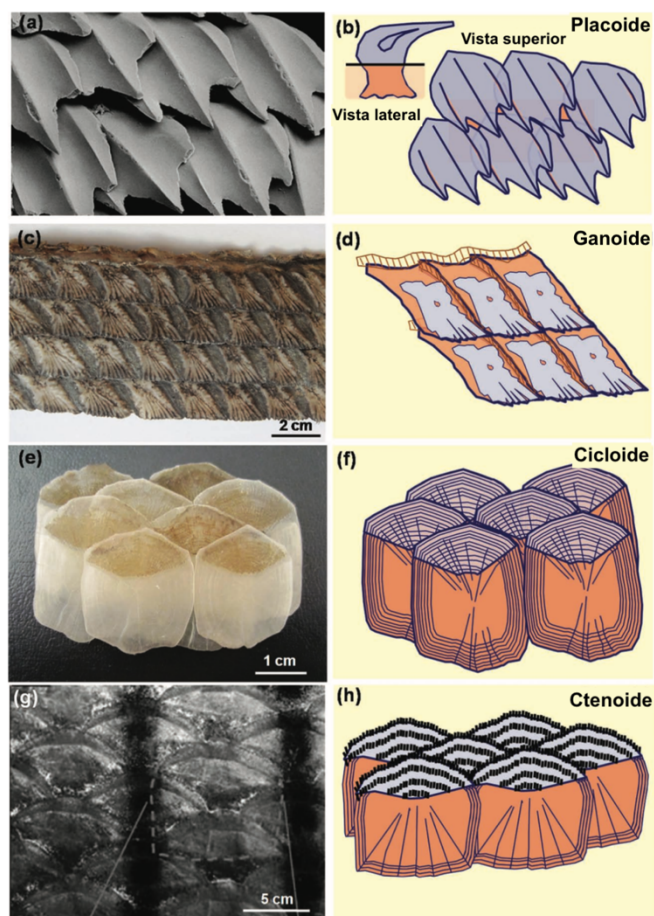


Figura 2.4 - Os diferentes tipos de escamas de peixes e suas sobreposições, mostrando imagens reais do lado esquerdo e suas representações do lado direito (YANG *et al.*, 2012) (adaptado).

Vários estudos foram realizados abordando o arranjo estrutural e a formação e orientação das fibras de colágeno presente na estrutura das escamas de peixes (OLSON; WATABE, 1980; ZYLBERBERG; NICOLAS, 1982; ZYLBERBERG; BEREITER-HAHN; SIRE, 1988; ZYLBERBERG *et al.*, 1992). A maior parte das escamas têm em sua composição principalmente fibras de colágeno tipo I e hidroxiapatita deficiente em cálcio, materiais similares aos encontrados em tecidos ósseos como ossos e dentes. As fibras de colágeno apresentam-se na forma de lamelas densamente empacotadas com diferentes orientações a cada camada, formando uma estrutura de laminado (“plywood”) (ZYLBERBERG *et al.*, 1992; WEINER; WAGNER, 1998). Essa estrutura também foi observada no pargo japonês (*Pagrus major*), um peixe teleósteo de escamas elasmoides (IKOMA *et al.*, 2003). As camadas apresentam variações em suas dimensões de acordo com a espessura da escama. Para o barrigudinho (*Poecilia reticulata*), as lamelas apresentam ~1 µm de espessura; para o peixinho-dourado (*Carassius auratus*), encontram-se em torno de

5 μm (BIGI *et al.*, 2001). Dois padrões distintos de orientação dos laminados podem ocorrer: ortogonal e duplo torcido. Quanto aos ângulos entre camadas, estes podem variar de 36° para teleósteos, 90° para *Poecilia reticulata* e *Pagrus major* (ZYLBERBERG; BEREITER-HAHN; SIRE, 1988), e menos de 90° para o peixe jóia (*Hemichromis bimaculatus*). Propõe-se que a estrutura de laminado ("plywood") forma um arranjo do tipo Bouligand, que consiste na superposição de camadas onde as fibras estão arranjadas em um padrão helicoidal (BOULIGAND, 1972). Outros materiais, como os ossos, apresentam essa estrutura em uma geometria cilíndrica, onde cada camada é composta de fibras que giram em torno do eixo central com um "passo" diferente (NEVILLE, 1993). A estrutura de laminado com orientação ortogonal é mostrada na Figura 2.5.

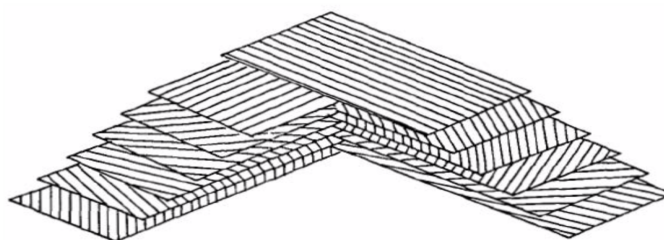


Figura 2.5 - Esquema de progressão das lamelas e de suas orientações (GIRAUD *et al.*, 1978) (adaptado).

Em particular, as escamas elasmoides podem ser encontradas em peixes teleósteos. A estrutura destas pode ser dividida em duas regiões: uma parte posterior ou exposta, mais escura, e uma parte anterior que se encontra coberta por outras escamas e embutida na pele do peixe, mais clara (Figura 2.6C). A estrutura geral também varia ao longo da espessura, sendo composta por três camadas distintas (Figura 2.6A). A primeira e mais externa, a camada externa ou camada limite (CL), é altamente mineralizada e pode ser considerada como uma barreira inicial contra a penetração (ZHU *et al.*, 2012). Esta camada consiste basicamente em uma matriz mineral reforçada com fibras finas de colágeno aleatoriamente dispersas (ZYLBERBERG; NICOLAS, 1982; ZYLBERBERG, 1985). A camada intermediária, também chamada de elasmodina externa, é a região de maior mineralização das camadas internas, e está localizada entre a camada limite e a camada mais interna, a elasmodina interna. Esta consiste em um conjunto de camadas de fibras de colágeno alinhadas unidirecionalmente, com diâmetros entre 100 e 160 nm (GARRANO *et al.*, 2012; ZYLBERBERG; NICOLAS, 1982). Desta forma, a elasmodina é dividida em duas camadas: a elasmodina externa (EE) e a elasmodina interna (EI), que

apresentam conteúdos minerais diferentes, sendo menor na camada interna. Como mencionado anteriormente, estas camadas encontram-se torcidas em relação umas às outras em ângulos específicos que variam dependendo da espécie do peixe (LIN *et al.*, 2011).

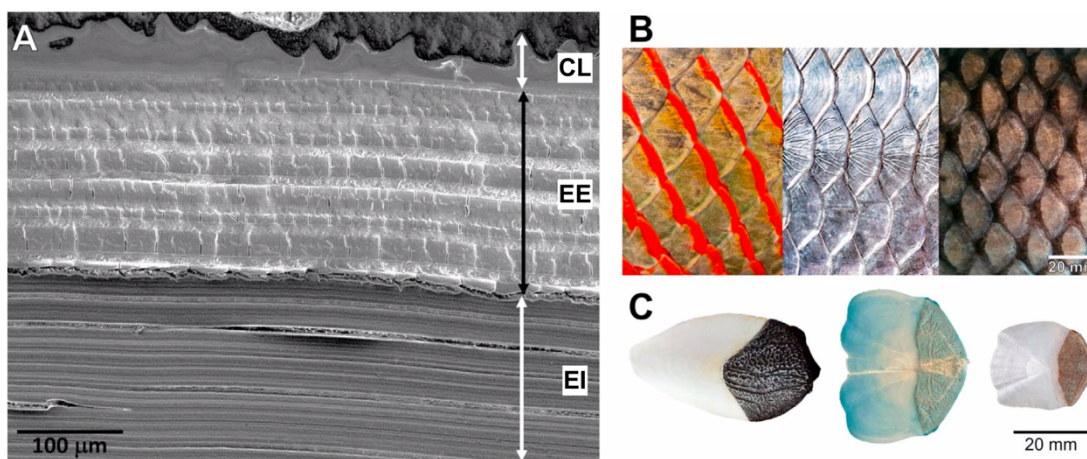


Figura 2.6 - Comparação das escamas de três peixes teleósteos, mostrando: A) um corte transversal da estrutura das escamas; B) o arranjo das escamas no pirarucu, tarpão e carpa, respectivamente; e C) as escamas individuais das três espécies (MURCIA *et al.*, 2017) (adaptado).

Vários trabalhos têm sido dedicados ao estudo das escamas como uma alternativa de bioinspiração para o desenvolvimento de novos sistemas de proteção balística que possuam, em conjunto, flexibilidade, resistência e mobilidade (YANG *et al.*, 2012; FUNK *et al.*, 2015; WHITE; VERNEREY, 2018). Dentre os tipos de escamas estudadas, destacam-se as escamas do *Arapaima gigas*, mais conhecido no Brasil como pirarucu.

2.5. ESCAMAS DE PIRARUCU (*Arapaima gigas*)

O *Arapaima gigas*, também conhecido como pirarucu no Brasil, é um peixe teleósteo, da ordem dos Osteoglossiformes, e da família Arapaimidae (VAN DER LAAN; ESCHMEYER; FRICKE, 2014). O pirarucu é considerado um dos maiores peixes de água doce do Brasil, podendo chegar a pesar 200 kg e apresentar um comprimento de 2 a 3 metros (NELSON, 1994). A pele destes peixes é recoberta por escamas com até 10 cm de comprimento, as quais agem como um sistema de proteção contra predadores, principalmente as piranhas, que habitam os rios da bacia Amazônica e os infestam com o avanço da estação seca (MEYERS *et al.*, 2012).

O pirarucu apresenta um alto potencial de aquicultura, dadas algumas de suas características como: crescimento rápido, podendo alcançar 10kg dentro de um ano; tolerância a ambientes com baixo índice de oxigênio; alto rendimento de carne; não apresenta espinhas intramusculares; e sabor suave (STPAUL, 1986; IMBIRIBA, 2001; LIMA, 2018).

Na última década, vários trabalhos foram dedicados ao estudo do pirarucu em diversas áreas, entre elas: Pesca, Agricultura, Zoologia, Bioquímica, Engenharia, Medicina, Ciências da Terra e Ciência dos Materiais. A Figura 2.7 mostra um gráfico apresentando a evolução do número de publicações relacionadas à pesquisa por “arapaima” na data-base *Web of Science*. A Figura 2.8 apresenta o número de publicações encontradas na pesquisa relacionadas aos países de origem dos trabalhos, onde é possível observar a presença do Brasil em primeiro lugar. Dentre as publicações encontradas, apenas 17% corresponde à área de Engenharias e afins, o que representa um valor bem pequeno do total.

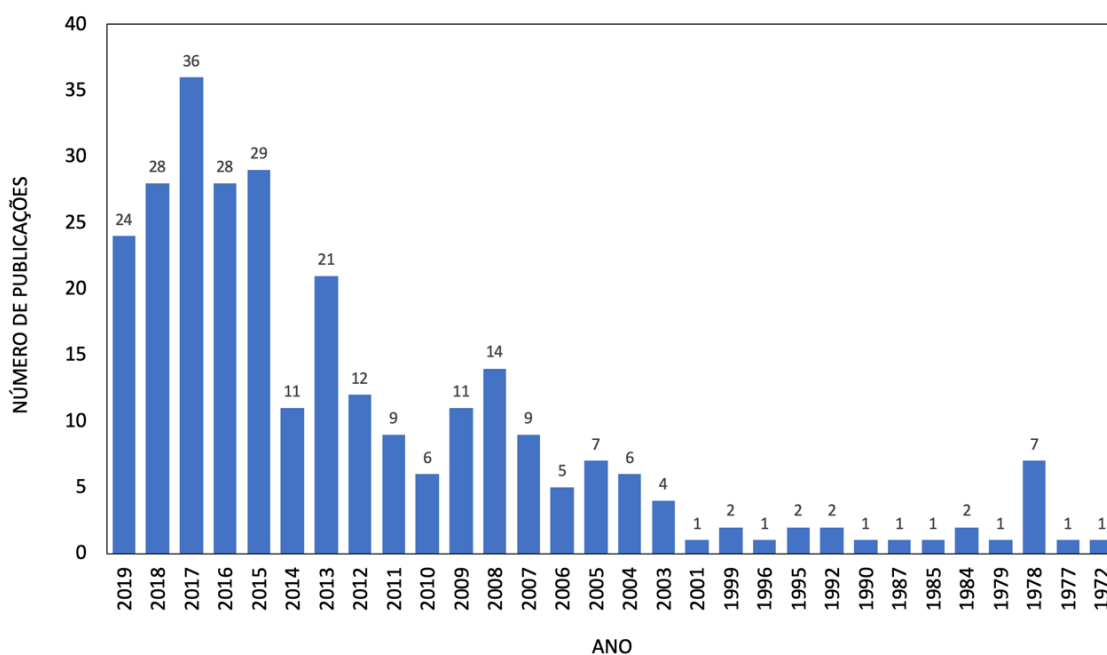


Figura 2.7 - Gráfico representativo da evolução, ao longo dos anos, do número de publicações associadas ao termo “arapaima” no Web of Science.

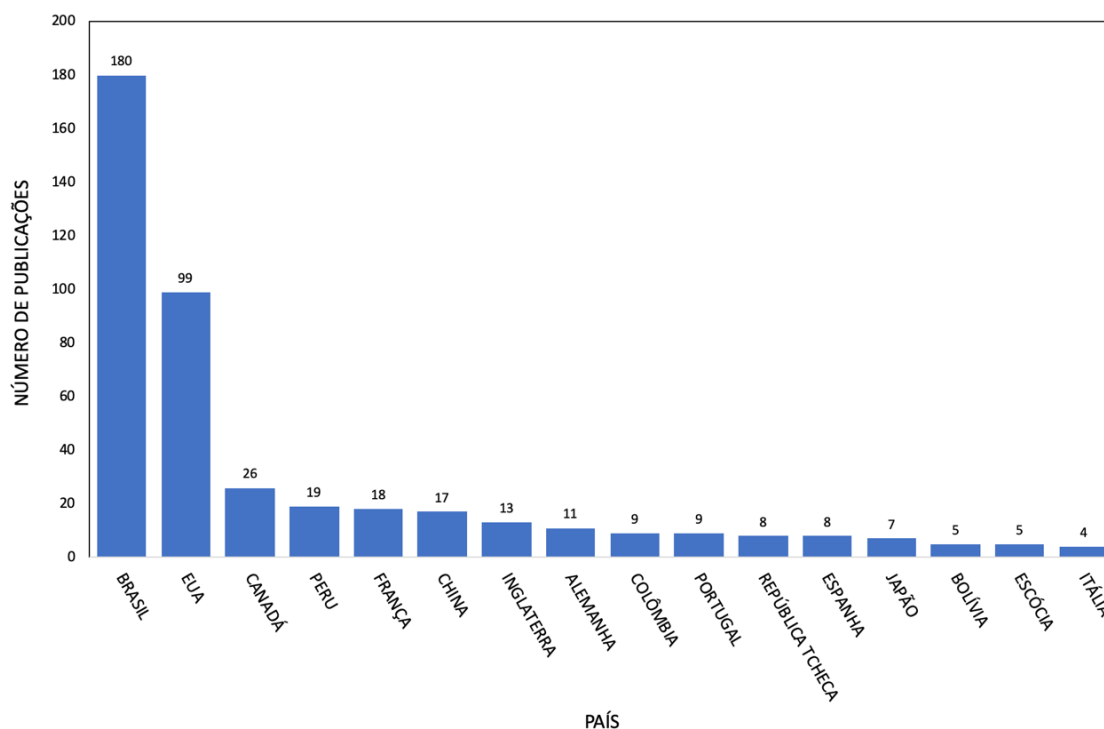


Figura 2.8 - Gráfico representativo do número de publicações associadas ao termo “arapaima” associadas ao país de origem.

As escamas de *A. gigas* apresentam-se como um ótimo exemplo de material que evoluiu de modo a fornecer proteção contra predadores (MEYERS *et al.*, 2012; DRELICH *et al.*, 2018). Como em outros peixes, essas escamas apresentam estruturas compostas e laminadas formadas por fibras de colágeno mineralizadas em um padrão de camadas, e reforçadas com nanocristais de hidroxiapatita (TORRES *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011; MEYERS *et al.*, 2012). As fibras de colágeno apresentam-se dispostas em um arranjo lamelar alternado, resultando em um compósito natural laminado (MEYERS *et al.*, 2012). A Figura 2.9 apresenta um esquema representativo da estrutura das escamas de pirarucu.

Nos últimos anos, alguns trabalhos foram dedicados ao estudo da estrutura e das propriedades das escamas de pirarucu. Torres *et al.* (2008) foram os primeiros a analisar a estrutura e a composição das escamas através de análises de difração de raios X (DRX) e de espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), confirmando a presença de hidroxiapatita deficiente em cálcio e colágeno tipo I em sua estrutura, de modo semelhante à composição dos ossos.

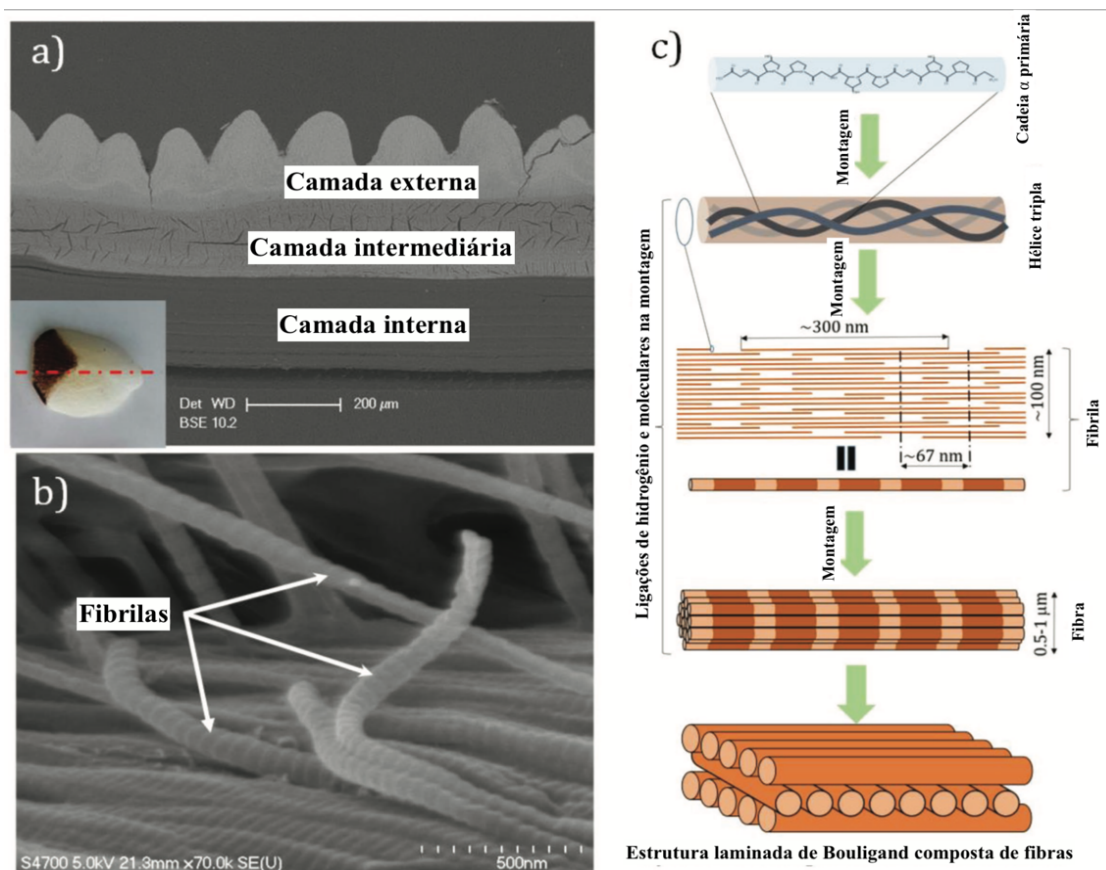


Figura 2.9 - Representação da estrutura hierárquica das escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*) (DRELICH et al., 2018) (adaptado).

Sherman *et al.* (2017) e Murcia *et al.* (2017) analisaram e compararam a estrutura das escamas de *Arapaima gigas* com aquelas observadas em outras espécies de peixes, observando estruturas hierárquicas semelhantes entre as espécies. As escamas de pirarucu apresentam a maior espessura entre as três espécies estudadas, sendo sua camada limite de 2 a 6 vezes mais espessa que as correspondentes às outras duas espécies (MURCIA *et al.*, 2017).

Torres, Troncoso e Amaya (2012) analisaram a influência de diferentes teores de água na transição térmica das escamas através de análises de calorimetria diferencial (DSC), confirmando a semelhança do colágeno presente no pirarucu com o colágeno encontrado em tecidos, ossos e cartilagens.

Arola *et al.* (2018) estudaram a estrutura, composição e comportamento mecânico da camada limite de três peixes diferentes: *Arapaima gigas*, *Megalops atlanticus* e *Cyprinus carpio*. Eles observaram uma diferença significativa na resistência à penetração e na morfologia das camadas que formam a estrutura das escamas dos peixes estudados, observando valores menores de dureza ao longo da

espessura para as escamas de pirarucu, 1,4-0,6 GPa. Os valores são similares aos apresentados em outros trabalhos da literatura. Alguns dos valores obtidos para as propriedades estudadas nos trabalhos citados anteriormente são mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Propriedades mecânicas selecionadas das escamas de pirarucu estudadas na literatura.

Propriedades das escamas de pirarucu e condições de umidade ou parte ensaiada		Referências			
		TORRES et al., 2008	LIN et al., 2011	CHEN et al., 2012	YANG et al., 2014
Limite de resistência (MPa)	Seca	53,9±8,4	46,7±4,6	N/A	23,6±7,2
	Molhada	22,3±3,9	25,2±7,3	N/A	N/A
Deformação máxima	Seca	0,032±0,006	≈0,05	N/A	0,08±0,07
	Molhada	0,026±0,005	0,03-0,04	N/A	N/A
Módulo de elasticidade (GPa)	Seca	1,4±0,2	1,2±0,2	N/A	0,9±0,3
	Molhada	0,8±0,1	0,1±0,02	N/A	N/A
Módulo de Young por nanoindentação (GPa)	Interna	N/A	16,7±4,0	15,7±5,1	N/A
	Externa	N/A	46,8±8,9	33,7±3,7	N/A
Dureza (GPa)	Interna	N/A	0,6±0,1	0,5±0,2	N/A
	Externa	N/A	2,0±0,4	1,3±0,2	N/A

A partir dos dados apresentados na Tabela 2.2, pode-se observar que, de maneira similar ao que é observado nas fibras naturais, a resposta mecânica das escamas varia mesmo entre amostras da mesma espécie. Isso pode ser explicado pela variação da espessura das escamas em função da posição de extração (cabeça, corpo ou rabo) e do número de camadas da estrutura transversal (MURCIA *et al.*, 2015, 2017).

Em resumo, as escamas de pirarucu consistem em um material híbrido de três camadas (camada limite, elasmódina externa e interna) composto de colágeno tipo I e nanocristais de hidroxiapatita. São materiais leves, mas que possuem força, tenacidade e flexibilidade notáveis. Apresentam superfícies hidrofílicas e texturizadas que mantêm uma camada estável de muco. Além disso, a combinação do relevo da superfície das escamas com o revestimento de muco age contra a ação microbiana e incrustação, enquanto reduz o atrito durante a natação (DREILICH *et al.*, 2018). Dadas

essas características, as escamas de arapaima apresentam-se como potencial candidato a utilização como reforço em compósitos poliméricos.

2.6. MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO E FALHA DAS ESCAMAS

Uma importante característica das escamas é o fato destas apresentarem estruturas hierárquicas que contêm gradientes em sua organização, composição ou propriedades, com uma superfície exterior rígida e protetora e uma parte interior flexível e capaz de absorver energia, com maior resistência ao impacto ou à penetração (YANG; MEYERS; RITCHIE, 2019).

Nos estudos relacionados à resistência à tração das escamas de peixes, aquelas sem a camada externa mineralizada apresentaram maior resistência à tração do que as escamas como recebidas (YANG *et al.*, 2014; SHERMAN *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2017). Apesar de parecer contraintuitivo, esse comportamento pode ser explicado pelo fato de a região mineralizada apresentar uma resistência muito menor à tração do que à compressão, fazendo com que haja o desenvolvimento de trincas logo nas primeiras etapas de deformação sobre tração (YANG; MEYERS; RITCHIE, 2019).

Em relação à fratura em tração, ocorrem mecanismos como a ruptura das fibras de colágeno, além da separação das fibras de colágeno das camadas entre si, delaminação, e do *pullout* das fibras em uma mesma camada (TORRES *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011).

A Figura 2.10(a) mostra o esquema de distribuição das tensões em uma área maior do que a de aplicação da carga pela ação coletiva das escamas. A disposição sobreposta das escamas, em conjunto com sua estrutura em camadas, permite ao substrato sob as escamas resistir à compressão pela penetração do dente da piranha (YANG *et al.*, 2014). A flexibilidade das escamas individuais, possível pela sua camada externa corrugada, e sua sobreposição permitem aumentar a área de distribuição da carga (Figura 2.10(b)) (VERNEREY; BARTHELAT, 2010). A Figura 2.10(c) mostra como a estrutura das escamas é naturalmente projetada para promover tensões compressivas na região externa mais mineralizada e tensões trativas nas camadas internas de colágeno.

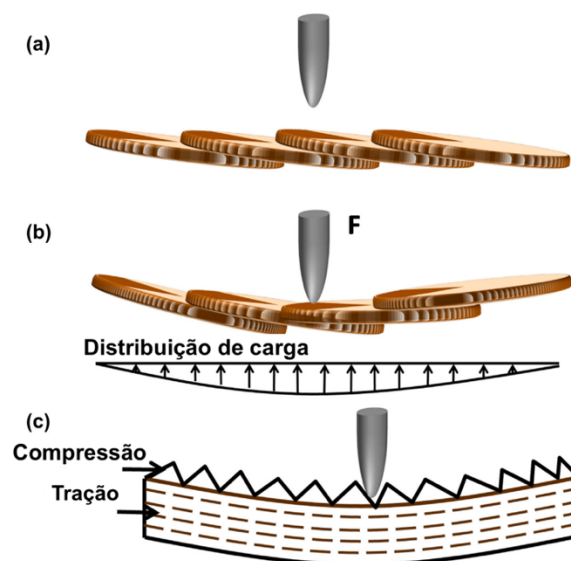


Figura 2.10 - Mecanismos de proteção das escamas de arapaima contra a penetração de um dente de piranha (YANG *et al.*, 2014) (adaptado).

A resposta das camadas internas de colágeno foi analisada através de espalhamento de raios X de baixo ângulo realizado durante um ensaio de tração, mostrando que as fibras de colágeno próximas à direção de tração são esticadas e alinhadas ou rotacionadas em direção a direção de tração, enquanto as afastadas da direção de tração sofrem delaminação ou se separam. A Figura 2.11 apresenta os quatro mecanismos de reorientação adaptativa da estrutura observados: rotação, alongamento, abertura trativa e rotação simpática das lamelas.

As fibras de colágeno mais alinhadas com a direção de tração rotacionam na orientação desta através de cisalhamento interfibrilar e sofrem alongamento, FIG 2.11 (a) e (b). Nas fibras com orientação mais diferente da direção de tração, a rotação ocorre pela abertura entre as fibras de colágeno, o que aumenta o ângulo de ψ_0 para ψ_1 , em um dos lados do espaço interfibrilar. Estes ângulos são apresentados na Figura 2.11(c) e representam a rotação associada à separação das fibras de colágeno nas camadas. Pela mudança de orientação para a direção do carregamento de tração, a capacidade de carregamento das fibras de colágeno aumenta, o que fornece um meio naturalmente projetado de aumentar a resistência à fratura das escamas (ZIMMERMANN *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2014).

De modo geral, os mecanismos de falha e de deformação observados nas escamas de peixe mostram alguma correspondência com aqueles mecanismos que ocorrem em compósitos reforçados com fibras. Estes incluem ruptura de fibra, delaminação e propagação de trincas na matriz (TORRES *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011;

YANG *et al.*, 2014; TORRES; MALÁSQUEZ; TRONCOSO, 2015; YANG; MEYERS; RITCHIE, 2019).

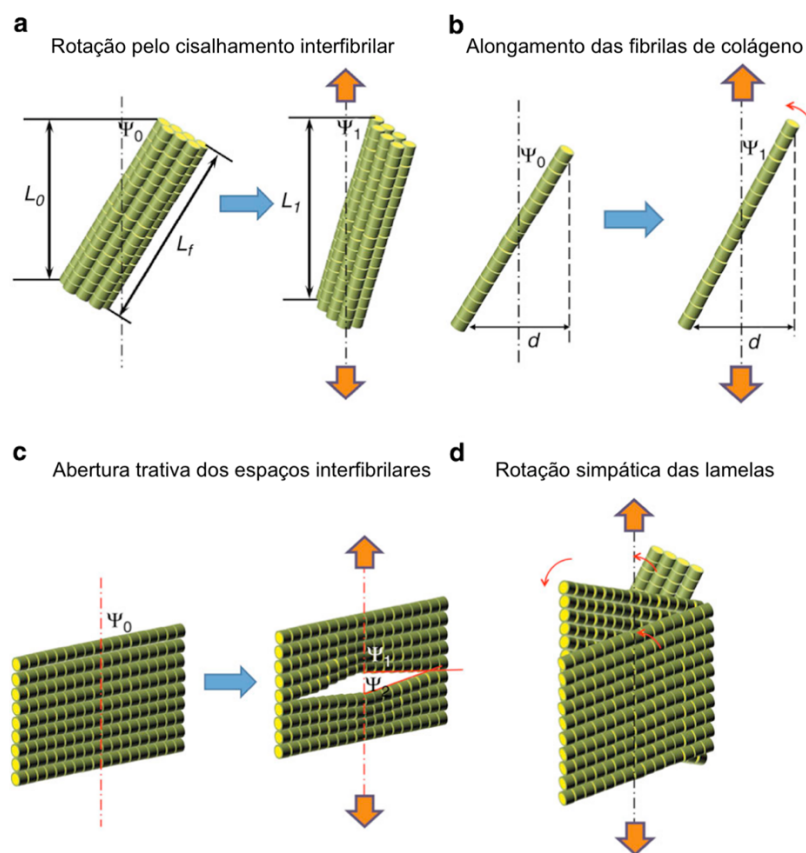


Figura 2.11 - Os fenômenos de deformação e rotação das fibras na estrutura das escama do pirarucu, através de quatro mecanismos principais (ZIMMERMANN *et al.*, 2013) (adaptado).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1. ESCAMAS DE PIRARUCU

Neste trabalho foram utilizadas escamas de pirarucu, que por sua vez foram obtidas no Mercado Municipal Adolpho Lisboa, Manaus, Amazonas. As escamas foram obtidas em seu estado natural, sem nenhum tratamento. Na Figura 3.1 é mostrada a escama de pirarucu como recebida.



Figura 3.1 - Escama de pirarucu em seu estado natural.

As escamas de pirarucu passaram por um processo de aplanamento para facilitar sua aplicação como reforço na matriz de resina epóxi. O processo de aplanamento consiste em deixar as escamas em meio aquoso à temperatura ambiente, durante 24h. Em seguida, as escamas são posicionadas entre placas metálicas simulando o mosaico formado na pele do peixe. Após isso, são secadas sob pressão, utilizando um peso de 5kgf, em uma estufa a 80°C, durante 12h. As FIGs. 3.2 e 3.3 ilustram, respectivamente, o procedimento realizado e as escamas após o aplanamento.



Figura 3.2 - Processo de aplanamento das escamas de pirarucu.

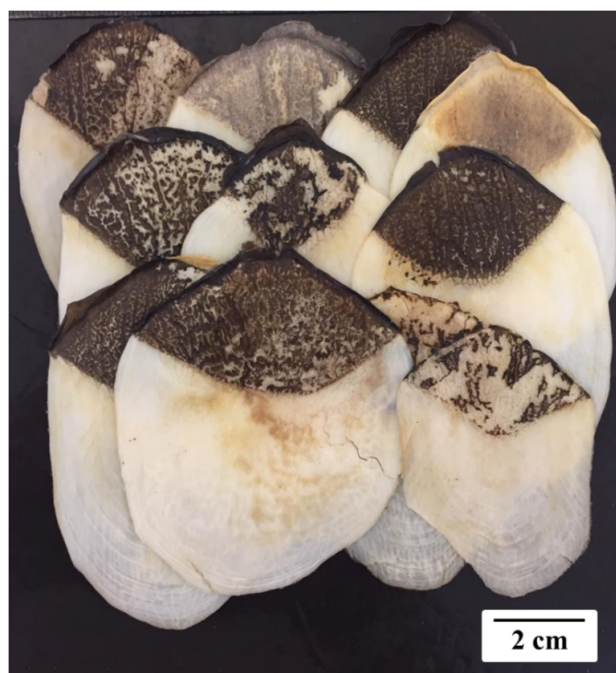


Figura 3.3 - Escamas de pirarucu após processo de aplanamento.

3.1.2. RESINA EPÓXI

A resina epóxi utilizada nos compósitos foi a resina epóxi comercial do tipo éter, diglicídico do bisfenol-A (DEGEBA), e endurecedor, trietileno tetramina (TETA). Foi utilizada a proporção estequiométrica de 13 partes de endurecedor para 100 partes

de resina (D'ALMEIDA; MONTEIRO, 1996). A resina e o endurecedor foram fornecidos pela empresa Epoxyfiber, localizada na cidade do Rio de Janeiro.

3.2. FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos reforçados com escamas de pirarucu foram preparados nas proporções de 20, 30 e 40% em volume. A matriz utilizada para a prensagem das placas do compósito está apresentada na Figura 3.4. As dimensões internas dessa matriz são de 12 x 15 x 1,19cm com o volume final para a placa confeccionada será de 214,42 cm³. A densidade das escamas foi medida através do método de Arquimedes, obtendo-se 1,60 g/cm³. Para a resina epóxi, a densidade utilizada foi de 1,10 g/cm³ (DA SILVA, 2014).

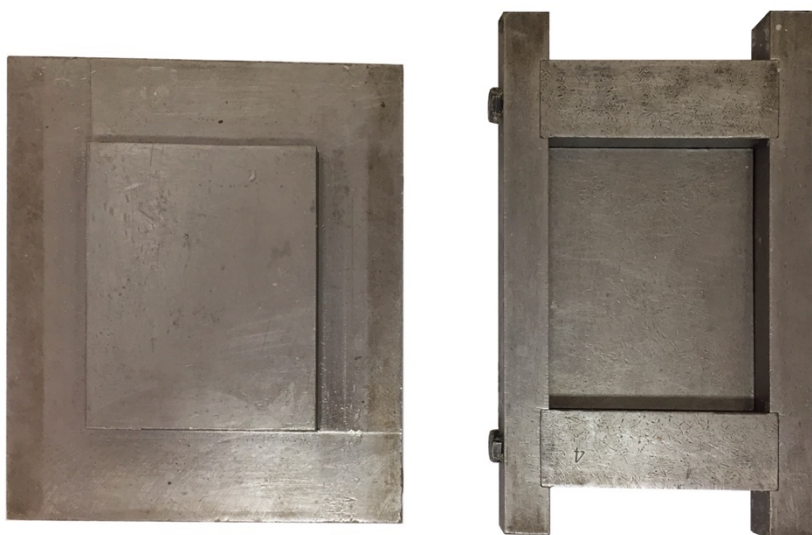


Figura 3.4 - Matriz metálica utilizada na confecção das placas de compósito epóxi-escamas.

Para as etapas do preparo da placa do compósito foram realizadas as seguintes etapas:

- i) Pesagem e separação das escamas, gerando várias camadas de escamas.
- ii) Aplicação de uma camada de graxa de silicone em toda a superfície da matriz, de modo a evitar que a placa aderisse na matriz e facilitar sua retirada.
- iii) Após o posicionamento dos componentes no interior da matriz, o conjunto é prensado, utilizando a prensa SKAY com 5 toneladas. O sistema permanece sob pressão à temperatura ambiente, durante um período de 8 horas, para que ocorra a cura.

iv) Em seguida, é feita a extração da placa da matriz e obtêm-se as placas.

A etapa iii), descrita anteriormente, é proposta de modo a replicar o arranjo das escamas na pele do peixe, visando assim oferecer proteção com desempenho comparável àquela encontrada na natureza. A Figura 3.5 apresenta o resultado final obtido no preparo de uma das placas de compósito de resina epóxi com 30%v/v de escamas de pirarucu.



Figura 3.5 - Placa do material compósito com reforço de 30%v/v de escamas de pirarucu.

3.3. NANOINDENTAÇÃO

Com o objetivo de acessar o perfil de dureza das escamas de pirarucu, foram realizados testes de nanoindentação ao longo de sua seção transversal. A nanoindentação instrumentada foi realizada nas superfícies da seção transversal (ao longo da espessura) das amostras usando um nanoindentador Agilent G200, com carga máxima de 20 mN e equipado com uma ponta de Berkovich, pertencente à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). A Figura 3.6 (a) apresenta uma imagem do equipamento.

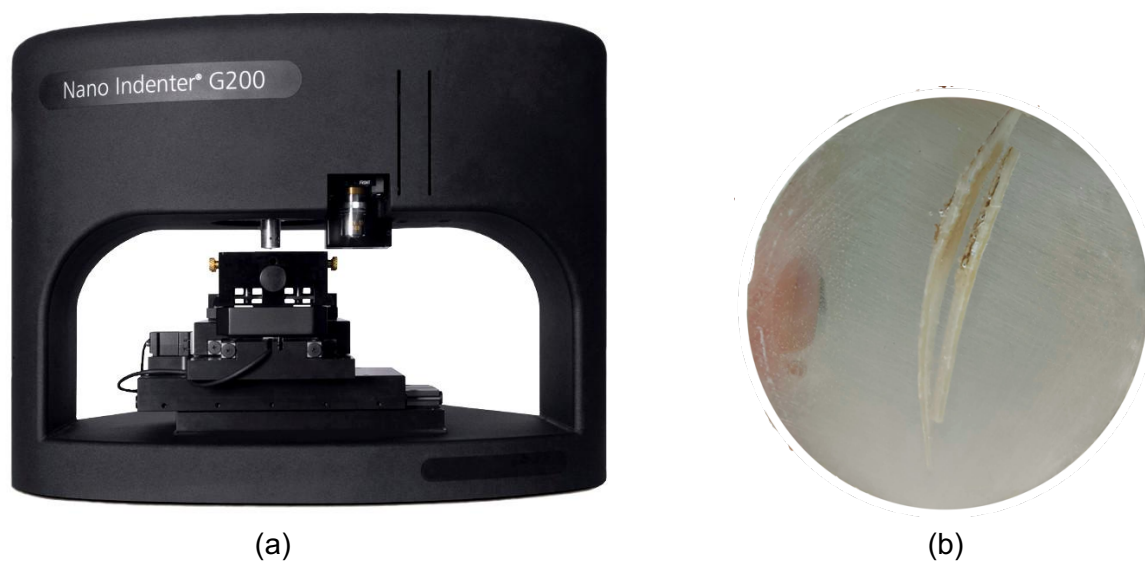


Figura 3.6 – (a) Nanoindentador Agilent G200 (Disponível em: <http://cntech.co.uk>); (b) escamas de pirarucu preparadas para ensaio de nanoindentação.

Foram realizadas 10 medições para cada profundidade de espessura analisada. As amostras utilizadas foram previamente embutidas em resina epóxi, lixadas e polidas com alumina conforme procedimento previamente estabelecido para amostras naturais (BRITO *et al.*, 2017), a Figura 3.6 (b) apresenta as escamas após o procedimento de preparo das amostras.

3.4. IMPACTO IZOD

Com o objetivo de aferir a energia de fratura dos compósitos, em Joules por metro (J/m), os ensaios de impacto Izod foram realizados no Laboratório de Fibras Naturais, na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), com o equipamento Pantec, Modelo XC-50, utilizando um martelo de 11J e seguindo a norma ASTM D256.

Dessa forma, os ensaios foram realizados nos compósitos de resina epóxi reforçada com escamas de pirarucu nos percentuais de 20 e 40 %v/v. Foram preparados sete corpos de prova de cada fração selecionada, apresentando dimensões de 63,5x12,7x10 mm, conforme a Figura 3.7. Uma fresa em aço, disponível no Laboratório de Fibras Naturais, será utilizada para a confecção do entalhe com 2,54 mm de profundidade, ângulo de 45° e raio de curvatura de 0,25 mm.

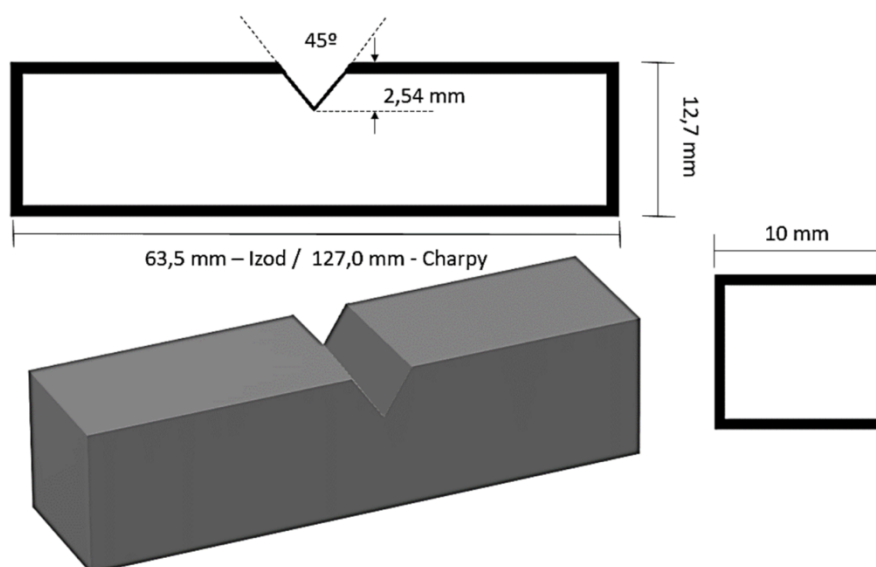


Figura 3.7 - Esquema do corpo de prova de Charpy e Izod (OLIVEIRA, 2018).

3.5. ENSAIO DE FLEXÃO

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado em uma máquina de ensaios mecânicos universal EMIC DL10000, pertencente ao IME. O procedimento realizado seguiu aquele descrito na norma ASTM D790. Os corpos de prova foram cortados a partir das placas do material compósito seguindo as dimensões 120 x 15 x 4 mm. Na execução do ensaio, utilizou-se uma velocidade de deformação de 2 mm/min e distância entre os suportes de 96 mm. A tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) e o módulo de flexão (E) foram calculados utilizando-se as EQs. 3.1 e 3.2.

$$\sigma_{\text{máx}} = \frac{3LQ_m}{2bd^2} \quad \text{EQ. 3.1}$$

$$E = \frac{Q_m L^3}{4bd^3 \Delta y} \quad \text{EQ. 3.2}$$

Sendo:

Q_m – carga máxima;

L – a distância entre os suportes;

b; d – largura e espessura respectivamente; Δy – a deflexão.

Foram produzidas amostras de compósitos epoxídicos reforçados com escamas de pirarucu nos percentuais de 0 e 30%v/v. O total de amostras fabricado foi de 7 para cada percentual estudado.

3.6. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A análise dinâmico mecânica foi realizada visando identificar os parâmetros de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente delta ($\text{Tan}\delta$) relativos ao comportamento viscoelástico do material, assim como a temperatura de transição vítrea dos compósitos. Foram preparados corpos de prova retangulares de resina epóxi reforçada com escamas de pirarucu, medindo 50x13x5 mm, seguindo o estabelecido na norma ASTM D4065.

O ensaio foi realizado em um equipamento TA Instruments, modelo Q/800, pertencente ao Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), no modo de flexão de três pontos a 1 Hz de frequência e taxa de aquecimento de 3°C/min sob atmosfera de nitrogênio, em um intervalo de temperatura de -50 a 150 °C.

3.7. AVALIAÇÃO DE COMPORTAMENTO BALÍSTICO

O ensaio balístico objetiva verificar a capacidade de um material de proteção de absorver a energia cinética de um corpo em movimento. No presente trabalho, foram avaliadas as placas de compósito da camada intermediária individualmente com a fração volumétrica de 30% de escamas de pirarucu.

Para isto, ensaios para a avaliação do nível da proteção balística oferecida pela blindagem multicamada foram realizados, através da avaliação da perda de energia do projétil após impacto no material da camada intermediária (ensaio de velocidade residual).

Foi utilizada a munição de calibre 7,62 x 51 mm M1, como fornecida comercialmente ao Exército, de modo a avaliar o nível de proteção III, conforme a NIJ 0101.04. O projétil apresenta massa de 9,7 g, e é representado na Figura 3.8.



Figura 3.8 - Munição calibre 7,62 mm x 51 mm M1 (BRAGA, 2015).

A geometria dos ensaios consiste na seguinte forma: a distância do alvo (definida como a distância da parte final do projétil até o ponto de contato com o material analisado) será de 15 metros, conforme prevê a norma ABNT NBR 15000 para as munições 7,62 mm; e o ângulo de incidência será de 90° . Foram realizados oito disparos para cada grupo de corpos de prova, de modo que a estatística de Weibull pudesse ser aplicada.

Os ensaios foram realizados no Centro de Avaliações do Exército (CAEx), no Rio de Janeiro. Nestes ensaios foi utilizado um projétil calibre 7,62 mm, um dispositivo de fixação do alvo e um radar doppler WEIBEL SL-520P, para medição da velocidade do projétil. Um esquema do sistema é mostrado na Figura 3.9.

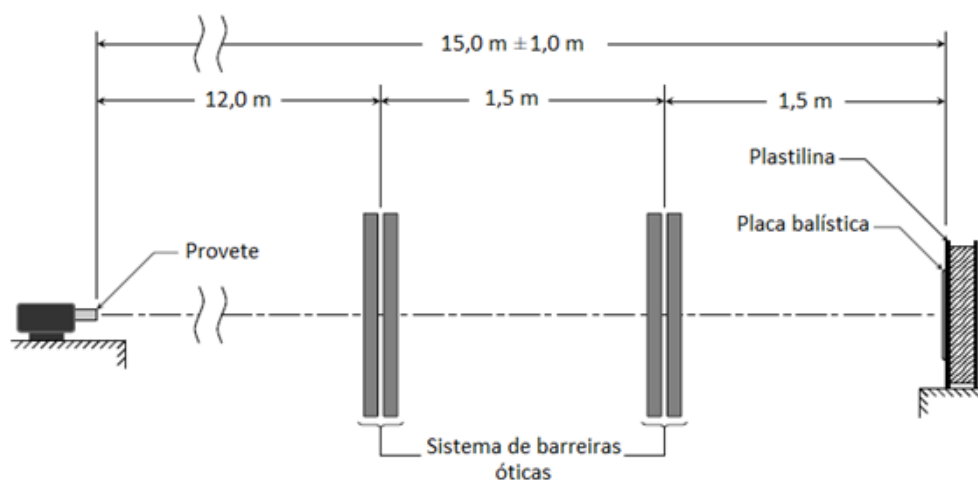


Figura 3.9 - Esquema do sistema utilizado para os ensaios balísticos (NIJ 0101.06, 2008).

3.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As escamas de pirarucu e o compósito com reforço das escamas foram analisados por meio de difração de raios X de modo a determinar as diferentes características estruturais dos materiais, permitindo a identificação dos materiais componentes, através da comparação com estruturas cristalinas conhecidas, e a

determinação da cristalinidade do material.

Os ensaios foram realizados em difratômetros de Raios X, modelo X'Pert Pro Panalytical, disponíveis no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e no Instituto Militar de Engenharia (IME), utilizando fontes de radiação $\text{CuK}\alpha$ e $\text{CoK}\alpha$, respectivamente. Os parâmetros utilizados foram: voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, degrau de 0,02 e 0,05 graus. Os espectros foram obtidos para valores de 2θ de 10 a 70°.

3.9. ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia do infravermelho consiste em uma técnica de análise química que visa identificar a presença dos diferentes grupos funcionais da estrutura química.

Para a realização da análise, as amostras de escamas de pirarucu e dos compósitos reforçados com 30%v/v de escamas foram moídas num almofariz cerâmico de modo a obter um pó homogêneo. Os compósitos com 30%v/v foram escolhidos para análise química para avaliar a interação química entre a fase de reforço e a matriz. Em seguida, o pó é misturado com KBr e prensado para a produção de uma pastilha. As análises foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), no método de transmitância, em um modelo IR PRESTIGE 21-FTIR da SHIMADZU, utilizando comprimentos de onda de 4000 a 400 cm^{-1} (Figura 3.10).



Figura 3.10 - Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um modelo IR PRESTIGE 21-FTIR da SHIMADZU (Disponível em: <<http://shim-pol.pl>>).

3.10. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de caracterizar a morfologia da superfície das escamas de pirarucu e sua estrutura interna. Além disso, a técnica foi utilizada após os ensaios de impacto e balísticos realizados nos compósitos a fim de investigar as relações entre a resposta balística e sua microestrutura, de modo a determinar os mecanismos de fratura presentes.

Devido a falta de condutividade elétrica, os materiais foram submetidos a um recobrimento metálico na superfície utilizando o equipamento LEICA, modelo EM ACE600. As análises foram realizadas em um equipamento modelo Quanta FEG 250, da FEI. Foram realizadas análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das escamas para análise da composição da superfície destas, por meio de um detector TM3000 da Hitachi acoplado.

3.11. MÉTODO ESTATÍSTICO

3.11.1. WEIBULL

A distribuição de Weibull é a distribuição estatística mais popularmente utilizada em cálculos de engenharia de confiabilidade. Essa função permite a adaptação de diversos casos através do ajuste de alguns parâmetros de distribuição (O'CONNOR; KLEYNER, 2012).

A função de distribuição cumulativa de Weibull é apresentada na EQ. 3.3.

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

Onde: θ e β são parâmetros estatísticos representando, respectivamente, a unidade característica (ou parâmetro de escala) e módulo de Weibull (ou parâmetro de forma).

Através da manipulação matemática da EQ. 3.3, obtém-se a EQ. 3.4:

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

A EQ. 3.4 consiste em uma equação linear, apresentando β como coeficiente angular, e $-\beta \cdot \ln(\theta)$ como coeficiente linear.

Dessa forma, pode-se obter os parâmetros de Weibull com alguma facilidade através do método gráfico, considerando-se que os dados estejam ordenados de forma crescente (O'CONNOR; KLEYNER, 2012).

A distribuição de Weibull foi utilizada para análise dos valores de energia absorvida pela camada intermediária da blindagem.

3.11.2. ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

Com o objetivo de comparar as propriedades medidas nos ensaios para as diferentes frações volumétricas de reforço utilizadas foram realizadas a análise estatística de variância (ANOVA) e a aplicação do teste Tukey para comparar os valores médios obtidos.

Inicialmente, a análise de variância será realizada nos dados obtidos nos ensaios para examinar a existência ou não de diferença significativa entre os valores das propriedades analisadas obtidos para as diferentes amostras. Nos casos em que houver variação significativa, o teste de Tukey será aplicado.

O teste de Tukey, ou teste de diferença honestamente significativa (HSD) averigua a igualdade presente ou não nos tratamentos, diferentes grupos de amostras, através da aplicação de um teste de hipóteses. A partir dos resultados dos testes, a hipótese de igualdade entre as médias das propriedades pode ser rejeitada ou não considerando como fator determinante a diferença mínima significativa (d.m.s), apresentada na EQ. 3.5.

$$d.m.s. = q \cdot \sqrt{\frac{QMR}{r}} \quad \text{EQ. 3.5}$$

Onde: q é a amplitude total estudentizada, sendo esta 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.

Dessa forma, a influência dos percentuais de reforço de escamas, nas diversas amostras de ensaios balísticos e mecânicos, pode ser verificada, e pode-se concluir qualitativamente e quantitativamente, qual configuração possibilitou resultados mais expressivos nas propriedades medidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Foram realizadas análises de difração de raios X, nas escamas em seu estado natural, nas escamas submetidas ao processo de aplanamento e nos compósitos de matriz epóxi reforçada com 30%v/v de escamas, com o objetivo de identificar o tipo de estrutura, os componentes presentes e avaliar se a incorporação do reforço na matriz resultou em alguma modificação deste.

A Figura 4.1 apresenta o difratograma obtido para a análise da região exposta, parte escura, da escama como recebida, juntamente com os picos referentes à hidroxiapatita, conforme indexado com a ajuda da database do software utilizado. Através dessa figura, é possível observar uma maior intensidade relativa dos picos para os valores de 2θ correspondentes a 31° , 38° , 45° , 55° e $58,5^\circ$, de modo semelhante aos picos de maiores intensidades encontrados na ficha cristalográfica indexada, o que confirmou a presença de hidroxiapatita nas escamas. Os valores de 2θ observados apresentaram um leve deslocamento em relação aos valores relatados na literatura, o que pode ser explicado pelo comprimento de onda da radiação utilizada diferir entre este trabalho e a literatura, para o caso das escamas no estado natural (TORRES *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011; DRELICH *et al.*, 2018).

A Figura 4.2, por sua vez, apresenta o difratograma obtido para a parte exposta das escamas após realizado o processo de aplanamento. Nessa figura, é possível observar a presença de picos nos valores de $2\theta = 26^\circ$, $31,9^\circ$, $39,6^\circ$, $49,8^\circ$ e $53,2^\circ$, que se assimilaram mais aos resultados obtidos em outros estudos (TORRES *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011; DRELICH *et al.*, 2018). Além disso, para ambas as escamas, foi possível perceber também um alargamento dos picos, que está relacionado à baixa cristalinidade e devido a hidroxiapatita estar presente na forma de cristalitos extremamente pequenos ou em sua forma amorfa, de modo similar àquela encontrada em ossos, tecidos e cartilagens (IKOMA *et al.*, 2003; TORRES *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011; DRELICH *et al.*, 2018). Com exceção do variação nos ângulos de difração dos picos devido à mudança da fonte de emissão de raios X das análises, não houve uma diferença significativa entre os difratogramas das escamas pré e pós processo de

aplanamento, o que provavelmente indica que o processo proposto não alterou a estrutura das escamas.

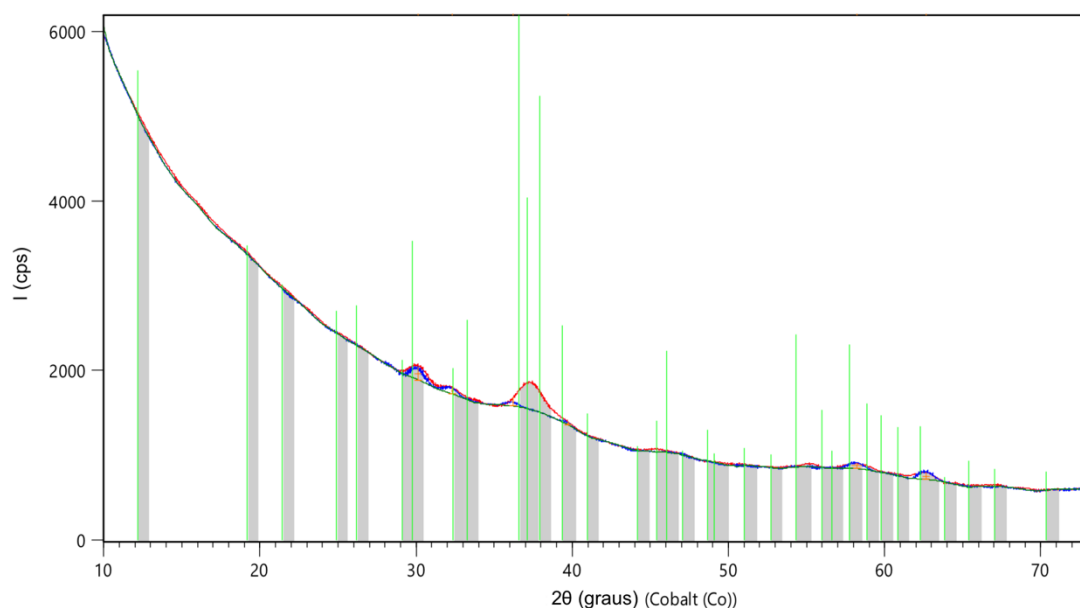


Figura 4.1 - Difratograma das escamas em seu estado natural, sobreposto com uma ficha referente à hidroxiapatita.

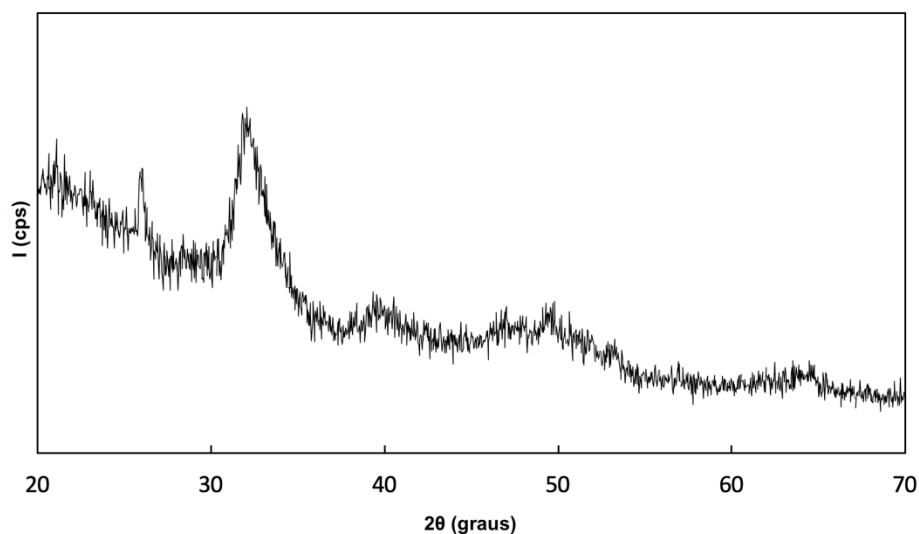


Figura 4.2 - Difratograma das escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*) após estas serem submetidas ao processo de aplanamento.

A Figura 4.3 apresenta o difratograma obtido para o compósito com reforço de 30% em volume de escamas de pirarucu. Foi possível observar a presença do pico de maior intensidade, referente à hidroxiapatita presente nas escamas, em $2\theta = 31,9^\circ$. Da mesma forma, o halo amorfo observado, por volta de $2\theta = 20^\circ$, está associado à matriz de resina epóxi, e indica que o material é predominantemente amorfo (CULLITY; STOCK, 2001).

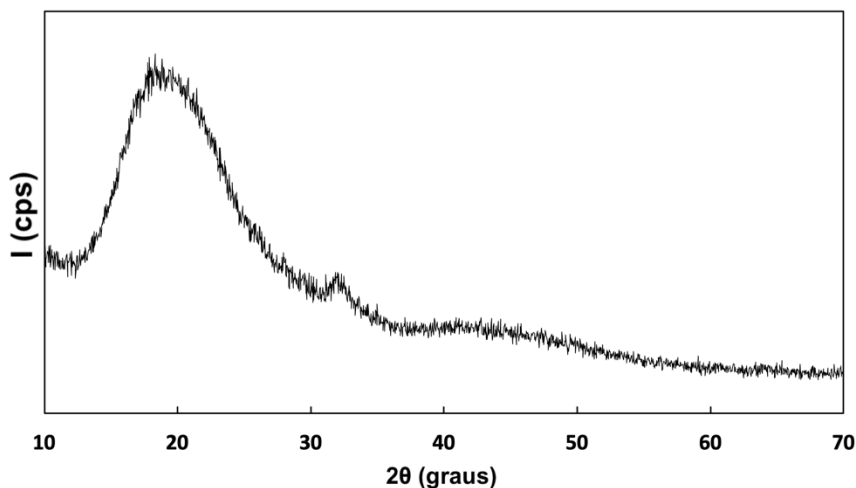


Figura 4.3 - Difratograma do compósito reforçado com 30%v/v de escamas de pirarucu.

4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As escamas apresentam em sua superfície duas regiões distintas, visíveis a olho nu: uma mais escura, que apresenta uma maior rugosidade aparente, e uma mais clara, com um padrão de riscos na superfície, como mostrado na Figura 4.4.

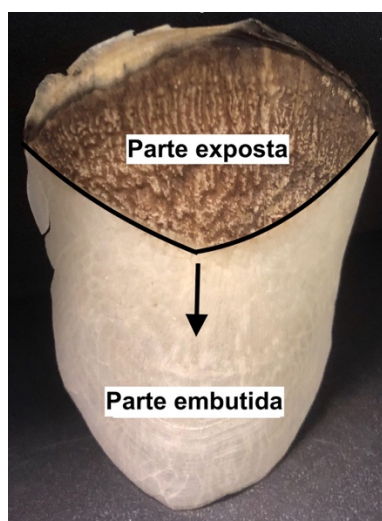


Figura 4.4 – Regiões observadas na escama de pirarucu.

A Figura 4.5 apresenta eletromicrografias obtidas para a superfície das escamas como recebidas e após aplanadas. Nas Figura 4.5 (a) e (c), é possível observar a zona de transição entre as duas regiões citadas anteriormente, para as escamas como recebidas e para as escamas aplanadas. A região mais à esquerda da imagem correspondente à parte clara da escama, que fica embutida sob outras escamas, enquanto a região da direita corresponde à região exposta à água, que

apresenta uma maior rugosidade de modo a reduzir o arrasto durante o nado do peixe (MURCIA *et al.*, 2017; DRELICH *et al.*, 2018).

A morfologia da superfície apresenta-se de maneira diferente nas duas regiões e pode variar de acordo com a idade, desgaste natural da superfície, fontes disponíveis para crescimento da escama e posição relativa da qual foi extraída do corpo do peixe (MURCIA *et al.*, 2015, 2017; DRELICH *et al.*, 2018).

Nas Figura 4.5 (b) e (d), observa-se a região embutida das escamas de pirarucu, que apresenta uma superfície mais ordenada, com a presença de cumes. Esses cumes encontram-se ordenados de modo radial e perpendiculares à direção de crescimento das escamas, como demonstrado na Figura 4.4 (TORRES *et al.*, 2008).

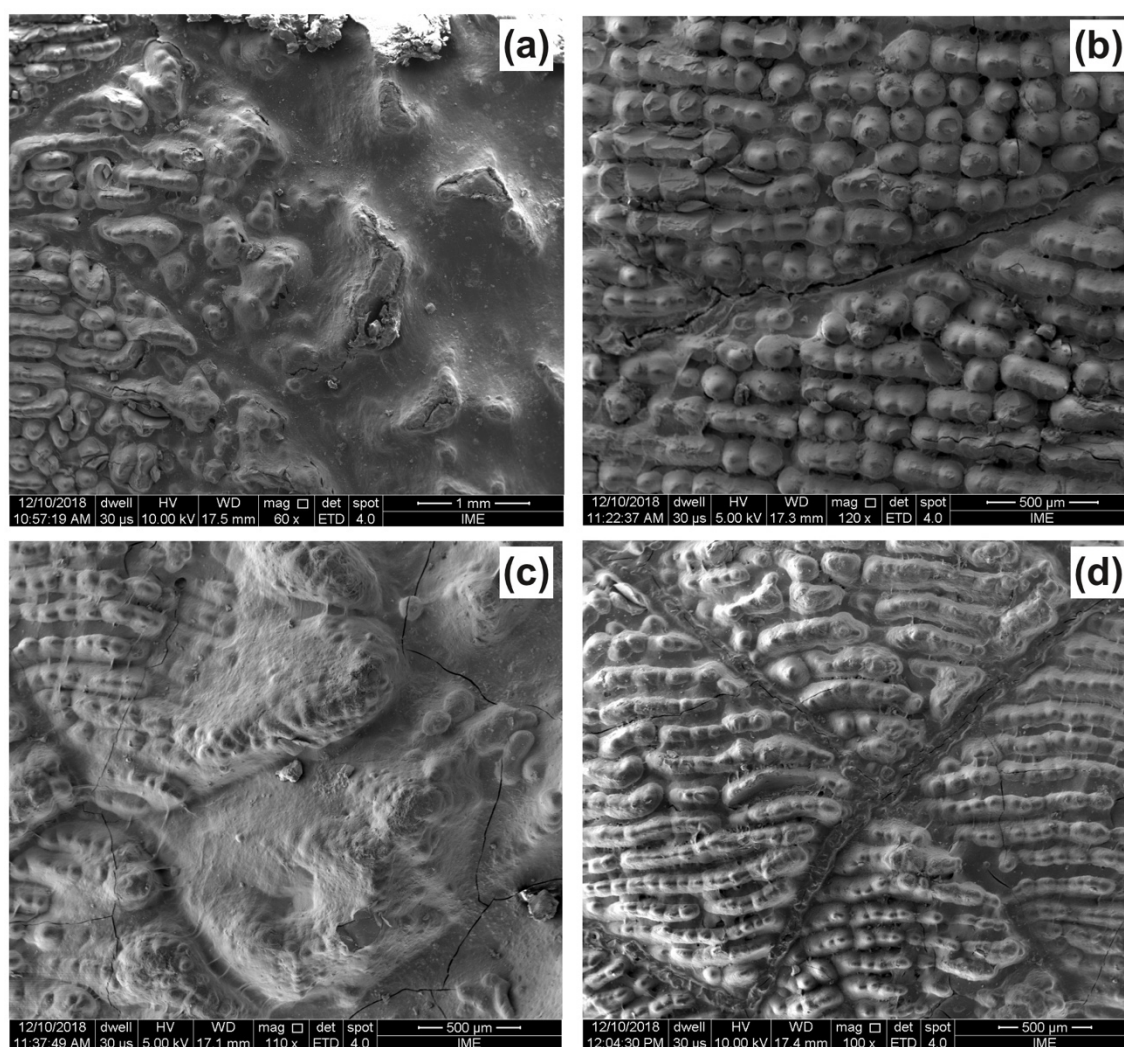


Figura 4.5 – Morfologia da superfície das escamas de pirarucu: (a) e (b) antes, e (c) e (d) depois do processo de aplanamento.

A presença de pequenas trincas na superfície foi observada tanto nas escamas aplanadas como nas escamas sem tratamento, porém trincas maiores e mais numerosas foram observadas, principalmente na região exposta das escamas

aplanadas. A presença dessas trincas nas escamas foi relatada em trabalhos anteriores e está associada com o processo natural de secagem das mesmas, que produz tensões em sua estrutura (TORRES *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011; MEYERS *et al.*, 2012).

A Figura 4.6 apresenta eletromicrografias obtidas para a outra região da superfície das escamas onde há uma trinca maior. Na Figura 4.6 (a), é possível observar uma visão geral da trinca, localizada na parte embutida das escamas. A Figura 4.6 (b) mostra um aumento maior na região da trinca, sendo possível observar os feixes de fibras de colágeno tipo I, presentes nas camadas mais internas, que foram puxados pela fratura superficial da escama. As fibras de colágeno apresentam um diâmetro médio de, aproximadamente, $1,2\mu\text{m}$ (MEYERS *et al.*, 2012; ZIMMERMANN *et al.*, 2013; DRELICH *et al.*, 2018).

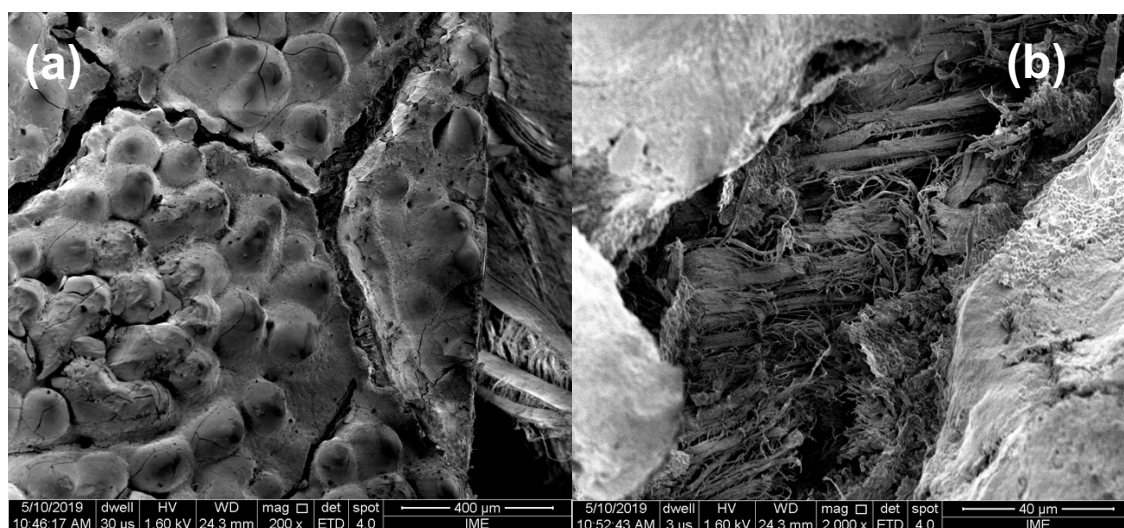


Figura 4.6 - Eletromicrografias da superfície das escamas de pirarucu como recebidas, utilizando a) um aumento de 50x; e b) um aumento de 3.000x.

A Figura 4.7 apresenta a superfície de fratura das escamas, onde é possível observar a estrutura em camadas de fibras de colágeno tipo I com diferentes orientações. Pode-se verificar a presença de algumas fibras interligando as diferentes camadas, o que pode reforçar as ligações entre estas como proposto por Drelich *et al.*, 2018. As fibras das diferentes camadas apresentam um ângulo de, aproximadamente, 75° entre suas orientações, que é similar aos valores encontrados na literatura (LIN *et al.*, 2011; MEYERS *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2014; YANG; MEYERS; RITCHIE, 2019).

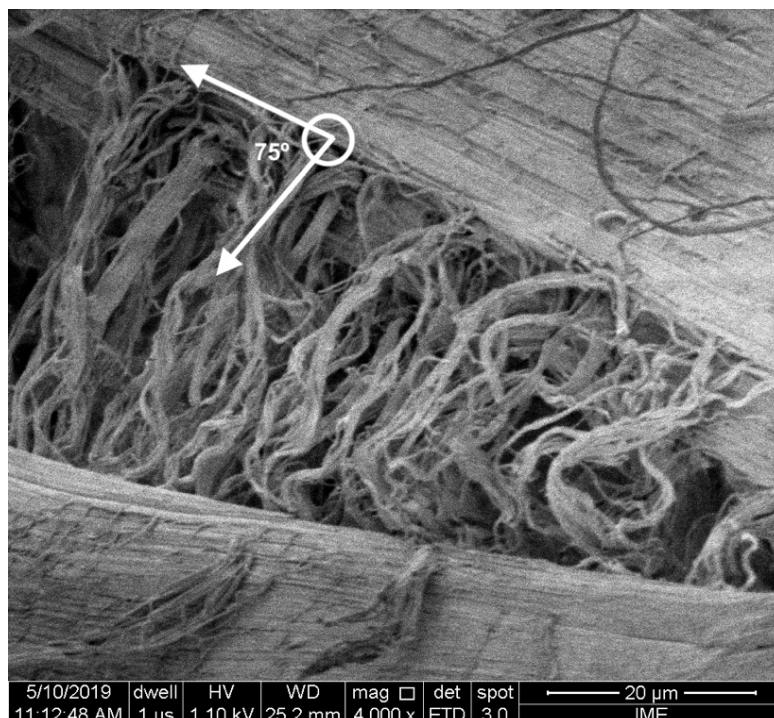


Figura 4.7 - Eletromicrografia de uma região das escamas de arapaima como recebidas, evidenciando as camadas alternadas de fibras de colágeno tipo I.

As figuras 4.8 (a) e (b) mostram imagens de MEV da superfície da fratura do compósito de matriz epóxi reforçado com 30%v/v de escamas de pirarucu após realizado o ensaio de velocidade residual. Nestas imagens, pode-se notar a estrutura lamelar da parte interna das escamas. As camadas apresentam diferentes contrastes na imagem devido às suas orientações diferentes, formando uma estrutura do tipo Bouligand, conforme proposto em trabalhos anteriores (LIN *et al.*, 2011; MEYERS *et al.*, 2012; ZIMMERMANN *et al.*, 2013; MURCIA *et al.*, 2017). Na Figura 4.8 (a), nota-se também a presença de uma trinca presente no plano transversal da escama, que pode ter nucleado em uma das trincas superficiais observadas inicialmente nas escamas. Na Figura 4.8 (b) é possível notar outra porção da superfície de fratura, onde pode-se notar a região da interface escama/matriz, mostrando que houve uma boa adesão entre a escama e a fase da matriz.

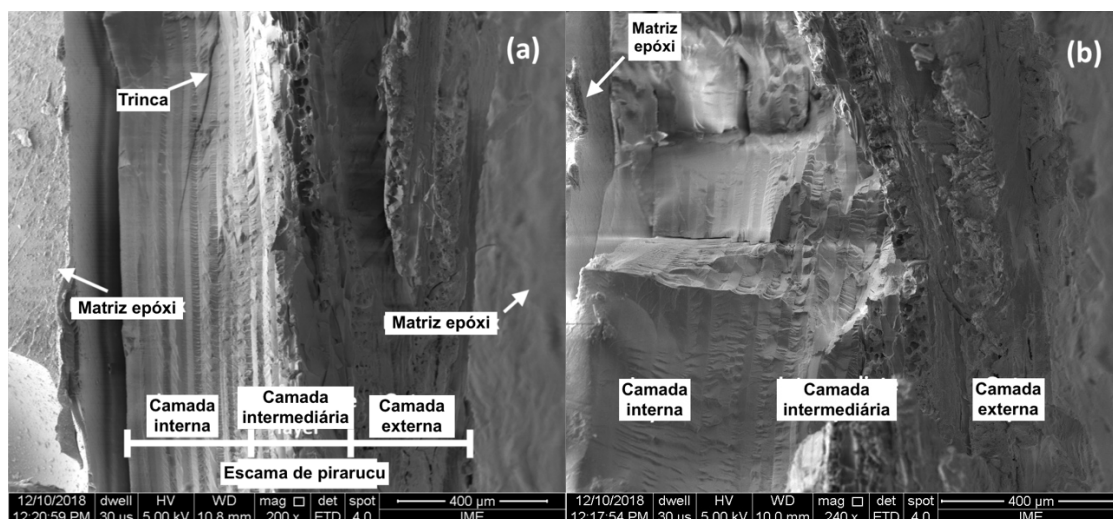


Figura 4.8 – Superfície de fratura dos compósitos de matriz epóxi reforçada com 30%v/v de escamas de pirarucu.

4.3. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas com o objetivo de avaliar a composição química qualitativa das escamas na região externa da estrutura, também chamada de camada limite. A Figura 4.9 mostra os resultados de EDS. Na Figura 4.9 (b), é possível observar, a partir do mapeamento para Ca, a presença de um maior grau de mineralização na camada limite, como consequência da concentração maior de Ca, um dos elementos componentes da hidroxiapatita presente nas escamas. De modo similar, foi possível observar nos resultados a presença de um pico associado ao fósforo, também constituinte da hidroxiapatita, (LIN *et al.*, 2011; MEYERS *et al.*, 2012; EBENSTEIN *et al.*, 2015). Os outros picos observados, referentes ao carbono e oxigênio, são decorrentes da composição das fibras de colágeno presentes na estrutura. Enquanto, a presença de Cu e Zn provavelmente está associada ao material de recobrimento utilizado para melhorar a condutividade das amostras e, conseqüentemente, as imagens obtidas no microscópio eletrônico.

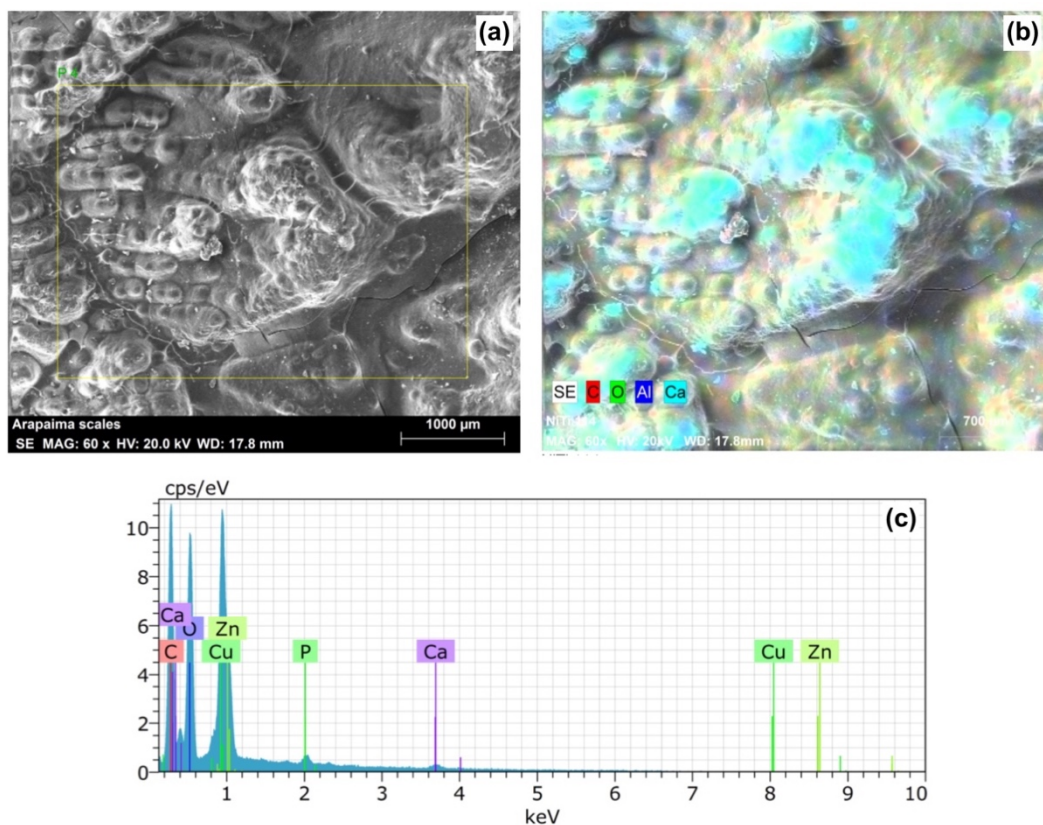


Figura 4.9 – Eletromicrografia e resultados de EDS obtidos para as escamas de pirarucu.

A Figura 4.10 apresenta uma eletromicrografia e os picos obtidos através da análise de EDS, para a região externa das escamas de pirarucu após o processo de aplanamento. Comparada à Figura 4.9, esta região aparenta ser diferente principalmente devido ao aumento utilizado nas imagens, não tendo sido encontrada nenhuma diferença significativa além disso, conforme exposto anteriormente na seção 4.2.

Os mesmos picos associados à composição do colágeno e da hidroxiapatita foram observados para os resultados obtidos para as escamas aplanadas, com exceção do fósforo. Isso pode ser explicado pela análise ter sido realizada em uma região de menor mineralização, como pode-se observar pela ausência do relevo característico da região. Além disso, a presença de Si e Pt podem ser explicadas pela técnica utilizada, visto que o silício e a platina são muitas vezes identificados devido a sua presença no equipamento e detector.

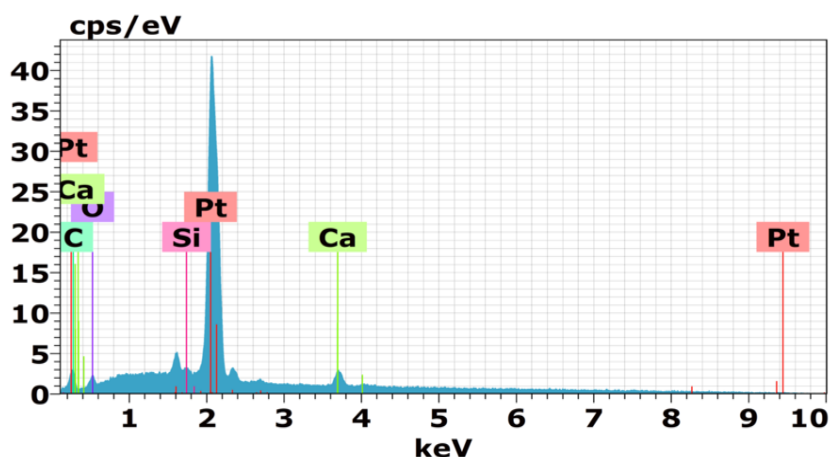
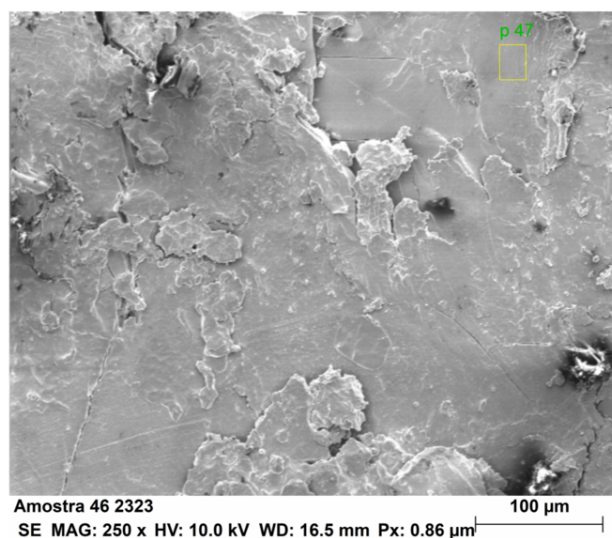


Figura 4.10 – Eletromicrografia e resultados de EDS obtidos para as escamas de pirarucu após processo de aplanamento.

4.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com o objetivo de identificar os agrupamentos que compõem a estrutura das escamas, e verificar se sua incorporação na matriz epoxídica gerou alguma alteração dessa estrutura. A Figura 4.11 mostra os espectros, no modo de transmitância, obtidos através da análise de FTIR para as escamas como recebidas e para o compósito de epóxi reforçado com 30%v/v de escamas de pirarucu.

Em ambos os espectros, é possível observar a presença de bandas largas entre 3700 e 3100 cm^{-1} , que podem estar associadas ao estiramento O–H da água absorvida ou N–H da amida. As bandas fracas entre 2360 e 2500 cm^{-1} estão

associadas ao dióxido de carbono no ar. Ambos os espectros apresentam bandas por volta de 1640, 1550-1530 e 1236 cm^{-1} que estão associadas respectivamente ao alongamento de C=O da amida I, deformações de N-H da amida II, e deformações de N-H da amida III (TORRES *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011; HOYER *et al.*, 2012). Todas essas bandas são associadas aos grupos amida presente no colágeno tipo I.

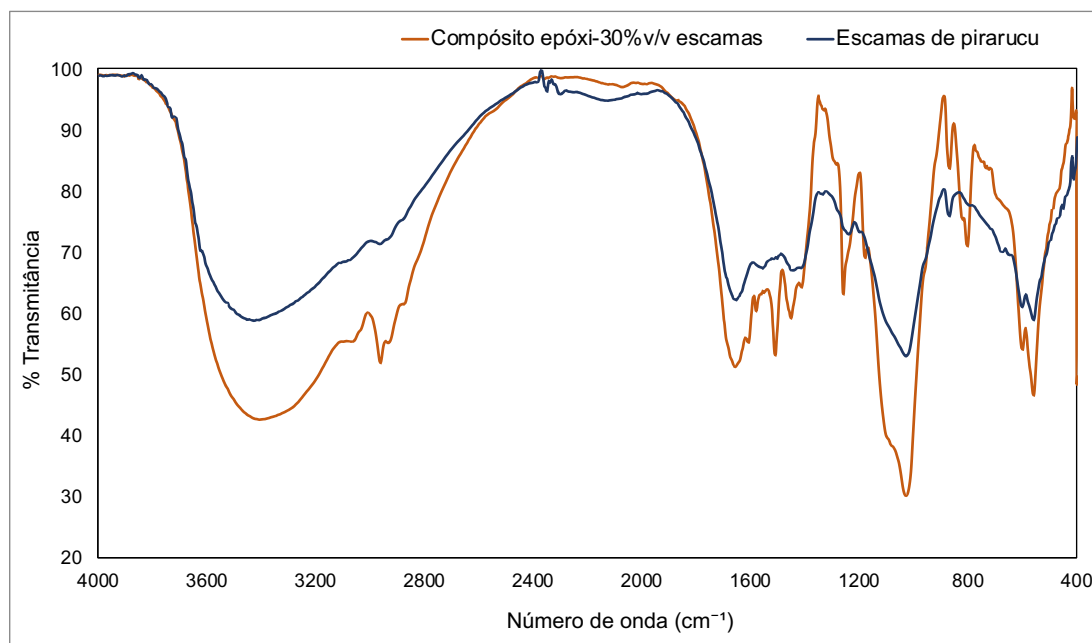


Figura 4.11 - Comparação entre os espectros obtidos para as escamas de pirarucu e os compósitos com reforço de 30%v/v de escamas de pirarucu.

Como evidenciado anteriormente, várias bandas associadas às escamas, bem como bandas associadas à resina podem ser notadas. Quando comparados com os resultados obtidos por Torres *et al.* (2008) e Lin *et al.* (2011) pode-se observar uma variação da intensidade da transmitância da escama em relação ao material compósito. Isso pode ser explicado basicamente pela interferência causada pela resina, reduzindo a radiação transmitida. Apesar disso, as bandas características associadas aos grupos componentes, tanto da hidroxiapatita quanto do colágeno, associados às escamas de pirarucu puderam ser identificados e são apresentados na Tabela 4.1. As bandas 2, 3 e 5 estão associadas aos componentes orgânicos das escamas (i.e. colágeno tipo I), enquanto as bandas 4, 6 e 7 estão associadas à parte inorgânica, composta basicamente por hidroxiapatita (TORRES *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011).

Tabela 4.1 – Bandas de absorção de FTIR observados e seus respectivos grupos.

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Grupo relacionado
1	3425	Amida ou água absorvida
2	1640	Amida I
3	1558	Amida II
4	1458	Grupos fosfatos
5	1236	Amida III
6	1034	Grupos fosfatos
7	864	Grupos carbonatos

Além disso, a identificação das bandas isoladas relacionadas às escamas de pirarucu indica que não houve modificação da composição química da fase de reforço causada pela cura da resina. A Tabela 4.2 apresenta uma comparação entre as bandas observadas na literatura e os valores obtidos no presente trabalho. É possível observar valores similares para todos os grupos referentes aos componentes do colágeno das escamas.

Tabela 4.2 – Comparação entre as bandas de FTIR dos grupos amida I, II e III.

	Amida I (cm^{-1})	Amida II (cm^{-1})	Amida III (cm^{-1})
IKOMA <i>et al.</i>, 2003	1657	1520	1447
TORRES <i>et al.</i>, 2008	1662	1560	1242
LIN <i>et al.</i>, 2011	1637	1546	1239
Presente trabalho	1640	1558	1236

4.5. NANOINDENTAÇÃO

Foram realizadas medições da dureza na seção transversal (ao longo da espessura), de modo a se obter um perfil da variação da dureza nas diferentes camadas da estrutura das escamas de pirarucu. A Figura 4.12 apresenta as curvas de carga vs deslocamento na superfície obtidas nas medições realizadas e transformadas nos valores de dureza através do método descrito na literatura (BRITO *et al.*, 2017).

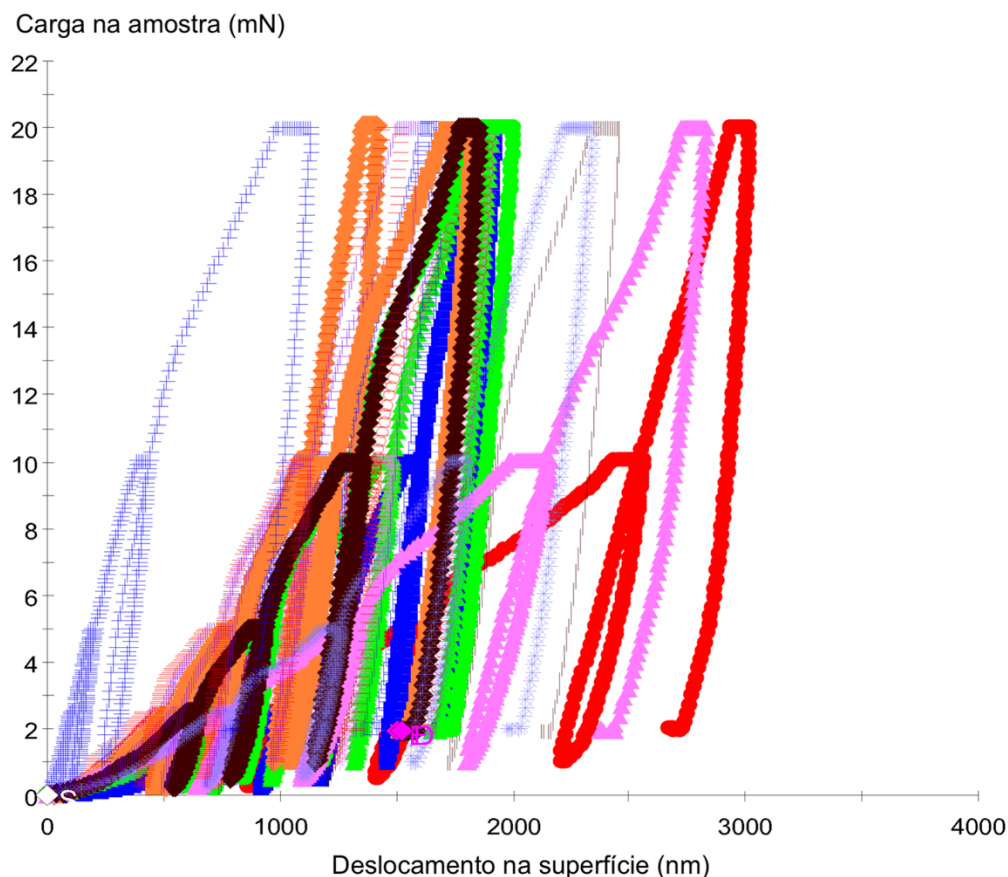


Figura 4.12 - Gráfico de carga vs deslocamento na superfície dos testes de nanoindentação realizados na região mostrada na Figura 4.13.

A Tabela 4.3 mostra os valores médios e o desvio padrão (DP) para as medidas de nanoindentação nas camadas externa, intermediária e interna de uma escama de pirarucu, como exposto na Figura 4.13. Nesta tabela, é possível observar uma dureza comparativamente maior na camada externa, o que era esperado dado o maior grau de mineralização evidenciado pelo maior teor de cálcio na região, conforme encontrado e discutido na maioria dos trabalhos sobre caracterização de escamas de pirarucu (TORRES *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011; MEYERS *et al.*, 2012; TORRES; TRONCOSO; AMAYA, 2012; YANG *et al.*, 2014; TORRES; MALÁSQUEZ; TRONCOSO, 2015; SHERMAN *et al.*, 2017).

Tabela 4.3 - Dureza obtida através de nanoindentação ao longo da espessura da escama de pirarucu.

Medição	Dureza (GPa)		
	Camada		
	Externa	Intermediária	Interna
1	0,294	0,234	0,126
2	0,300	0,404	0,162
3	0,316	0,264	0,374
4	0,356	0,267	0,260
5	0,345	0,272	0,290
6	0,312	0,273	0,190
7	0,402	0,270	0,178
8	0,278	0,242	0,042
9	0,342	0,277	0,053
10	0,330	0,275	0,075
Média	0,323	0,278	0,170
Desvio padrão	0,035	0,046	0,108

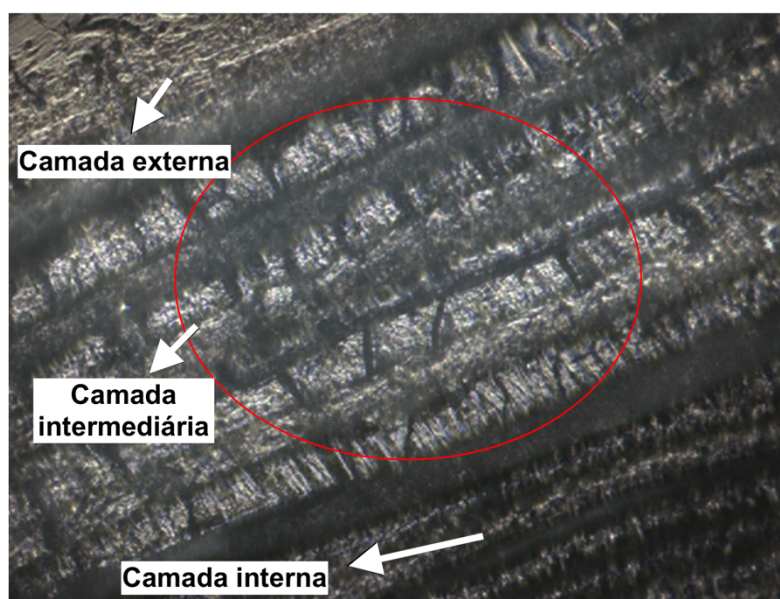


Figura 4.13 - Imagem da seção transversal das escamas de pirarucu mostrando as três camadas presentes.

Comparados aos valores expostos na Tabela 2.2, os valores de dureza obtidos são semelhantes àqueles relatados para a região interna das escamas, mesmo os valores obtidos para a região externa. Vários fatores podem ser responsáveis por isso, entre eles a idade do peixe, nutrição e umidade da escama.

Além disso, escamas de um mesmo peixe podem apresentar variação devido à posição anatômica da qual a escama é extraída. A escama utilizada para o ensaio

apresentava uma espessura média de 0,7mm, o que indica que esta foi extraída originalmente do cauda do espécime (MURCIA *et al.*, 2017, 2018). Estudos anteriores com peixes teleósteos demonstraram variação da espessura das escamas em relação à posição anatômica de extração das mesmas (VERNEREY; BARTHELAT, 2010; GARRANO *et al.*, 2012; MURCIA *et al.*, 2015). Isso está associado à maior espessura da camada intermediária (elasmódina externa) em relação as outras camadas da estrutura (camada limite e elasmódina interna), como pode ser visto na Figura 4.13. Trabalhos anteriores também demonstraram a relação da resistência à tração e do módulo de elasticidade quanto à posição de extração no peixe, para as escamas elasmoides do *Megalops atlanticus* (tarpão), o que pode sugerir essa relação para as escamas elasmoides do pirarucu (MURCIA *et al.*, 2018). No entanto, não há trabalhos na literatura sobre a variação das propriedades das escamas quanto a sua origem anatômica para um mesmo peixe e em espécimes diferentes do pirarucu (*Arapaima gigas*).

4.6. ENSAIO DE IMPACTO IZOD

Os resultados obtidos no ensaio de impacto Izod para os compósitos epoxídicos reforçados com 20% e 40%v/v de escamas de pirarucu, juntamente com aqueles obtidos anteriormente para a resina pura (0%) (NASCIMENTO, 2017), são expostos na TAB 4.4.

Tabela 4.4 - Resultados do ensaio de impacto Izod para os compósitos de matriz epóxi reforçados com escamas de pirarucu.

Energia absorvida - Ensaio Izod (J/m)			
CP	0%*	20%	40%
1	10,15	23,53	302,20
2	6,84	47,68	214,45
3	4,08	24,13	336,70
4	5,46	50,83	339,37
5	5,47	18,52	270,86
6	5,37	24,10	363,64
7	6,76	19,46	219,30
Média	6,30	29,75	292,36
Desvio Padrão	1,94	13,54	59,48

*Fonte: NASCIMENTO, 2017

Pela observação dos resultados apresentados na Tabela 4.4, é possível observar a presença de dois incrementos na energia de impacto Izod. Inicialmente, com a incorporação de 20%v/v de escamas (0% para 20%) e em segundo caso com o aumento da fração volumétrica do reforço (20 para 40%). A variação de energia observada nesses casos provavelmente está relacionada a uma mudança nos mecanismos de fratura atuantes. A resina epóxi pura inicialmente apresenta um mecanismo predominantemente frágil, com uma absorção de energia menor, e tem um aumento na energia absorvida com a adição de 20%v/v de reforço. Isto ocorre principalmente devido à alteração do caminho de propagação transversal da trinca na matriz. Com o aumento da fração volumétrica das escamas de pirarucu, estas passam a funcionar como barreiras a propagação das trincas, desviando sua trajetória e aumentando a energia de impacto do sistema, de modo semelhante aos compósitos reforçados com fibras naturais e tecidos (GOMES, 2015). Outro aumento, porém mais expressivo, ocorreu com a variação de 20%v/v para 40%v/v de escamas de pirarucu, evidenciando uma mudança no mecanismo de ruptura para esta fração volumétrica de reforço.

A Figura 4.14 apresenta graficamente a energia de impacto Izod para as frações volumétricas utilizadas de escamas de pirarucu. É possível observar a presença de um crescimento da energia de impacto absorvida com o aumento da fração volumétrica de escamas, o que também é observado em compósitos reforçados com fibras naturais (NASCIMENTO, 2017; OLIVEIRA, 2018).

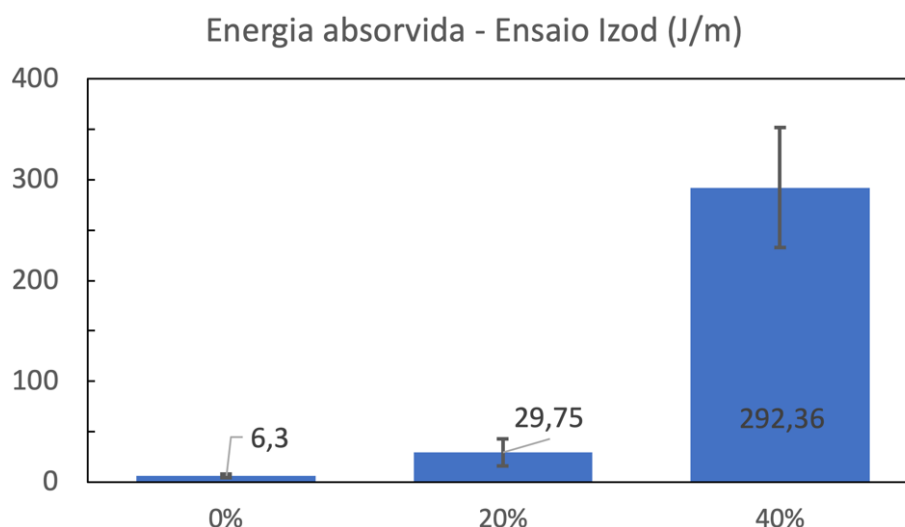


Figura 4.14 - Energia de impacto Izod versus percentuais de escamas de pirarucu.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada a fim de verificar a existência de diferença significativa entre os valores da energia de impacto Izod para os compósitos apresentando 0% (NASCIMENTO, 2017), 20% e 40%v/v de escamas de pirarucu como reforço. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Análise de variância da energia de impacto Izod para os compósitos epoxídicos reforçados com 0%, 20% e 40%v/v com escamas de pirarucu.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F calc	F crít (tab.)
Tratamentos	2	353127,53	176563,77	142,22	3,55
Resíduo	18	22346,13	1241,45		
Total	20	375473,67			

A partir da Tabela 4.5, é possível afirmar que as médias não são iguais com nível de significância de 5%, visto que F calculado (142,22) > F crítico (3,55). Dessa forma, pode-se concluir que a fração volumétrica das escamas de pirarucu como reforço na matriz epóxi apresenta efeito diferente na energia de impacto Izod. Sendo assim, o Teste de Tukey foi utilizado, com nível de confiança de 95%, para avaliar a fração volumétrica que oferece melhores resultados quanto a energia absorvida. Foi obtida uma diferença média significativa (d.m.s) de 59,79. Os resultados encontrados para as diferenças entre os valores médios da energia de impacto Izod para as diferentes frações volumétricas de escamas testadas são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Resultados obtidos para as diferenças (d.m.s) entre os valores médios da energia de impacto Izod, nas frações volumétricas de escamas de pirarucu de 0, 20 e 40%v/v, após aplicação do teste de Tukey.

Fração volumétrica de escamas de pirarucu	0%*	20%	40%
0%*	0,00	23,44	286,05
20%	23,44	0,00	262,61
40%	286,05	262,61	0,00

*Fonte: NASCIMENTO, 2017

A partir desses resultados, é possível afirmar, com nível de significância de 5%, que com a incorporação de 40%v/v de escamas de pirarucu na resina epóxi, os compósitos resultantes apresentaram melhor desempenho, apresentando maior valor de energia média de impacto Izod (292,36 J/m). Resultados semelhantes foram

observados em outro trabalho relacionado a energia de impacto em compósitos reforçados com fibras naturais (OLIVEIRA, 2018).

Além disso, foi possível observar também diferença significativa entre os valores de energia média de impacto Izod entre as frações de reforço com 20% e 40%, evidenciando uma ligação direta entre o aumento da percentagem de escamas de pirarucu e a absorção de energia de impacto Izod.

Após os ensaios, foi observada a ruptura completa de todos os corpos de prova, validando os resultados obtidos. A Figura 4.15 mostra os corpos de prova após o ensaio de impacto Izod.

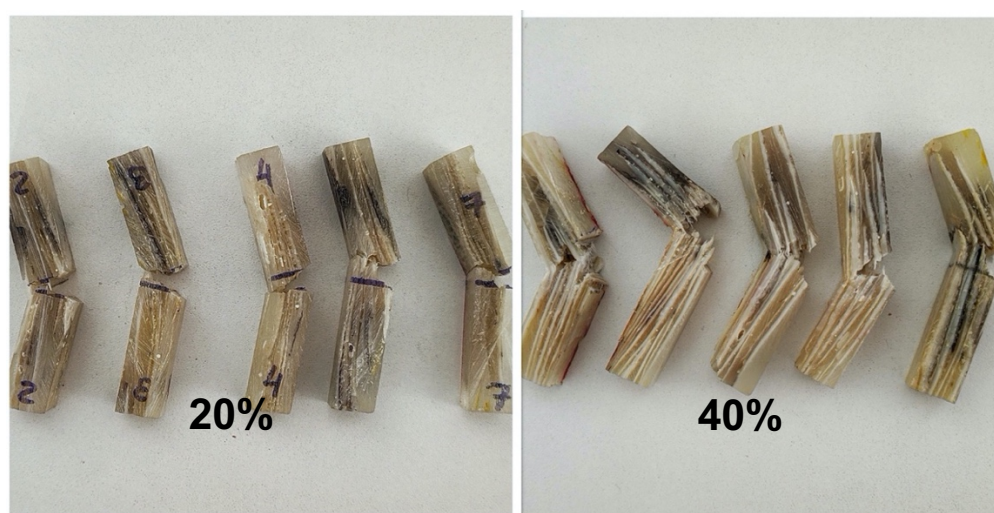


Figura 4.15 - Corpos de prova dos compósitos com 20% e 40%v/v de escamas de pirarucu fraturados após ensaio de impacto Izod.

A superfície de fratura dos corpos de prova foi inspecionada através do microscópio eletrônico de varredura de modo a identificar os mecanismos de fratura presentes. A Figura 4.16 apresenta a superfície de fratura dos compósitos reforçados com 20%v/v de escamas de pirarucu. É possível observar a presença de duas camadas de escamas que aparentam fratura frágil nesta região da seção transversal do compósito. Pode-se ver a presença de trincas nas camadas internas das escamas que estão associadas aos mecanismos de propagação de trincas na matriz interna composta por lamelas de colágeno (estrutura de Bouligand) (TORRES; MALÁSQUEZ; TRONCOSO, 2015). Além disso, podem ser observadas marcas de rio e marcas de praia na matriz epóxi, o que caracteriza a presença de um mecanismo de fratura frágil (NASCIMENTO, 2017).

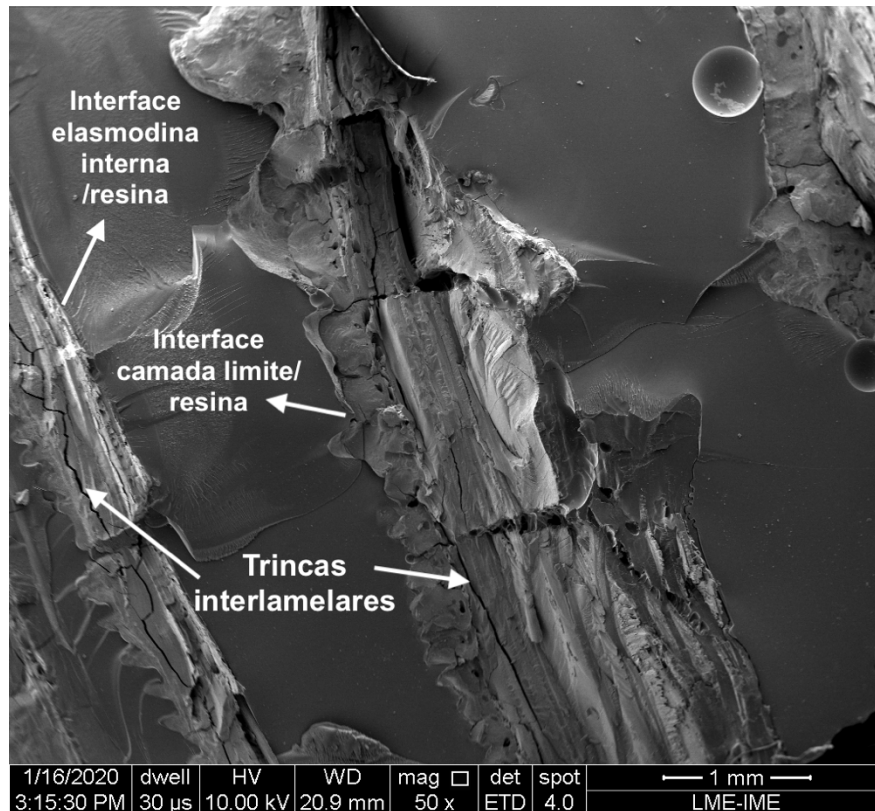


Figura 4.16 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos de resina epóxi com 20%v/v de escamas de pirarucu, com 50x de aumento.

Na Figura 4.17, com um aumento maior na região das escamas é possível observar os mecanismos de deformação e fratura presentes neste material. Pode-se observar a ruptura das fibras de colágeno orientadas perpendicularmente ao plano da fratura e, concomitantemente, rotação, delaminação e ruptura das fibras presentes nas lamelas orientadas paralelamente ao plano de fratura, como indicado por estudos anteriores (ZIMMERMANN *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2014; TORRES; MALÁSQUEZ; TRONCOSO, 2015; YANG; MEYERS; RITCHIE, 2019).

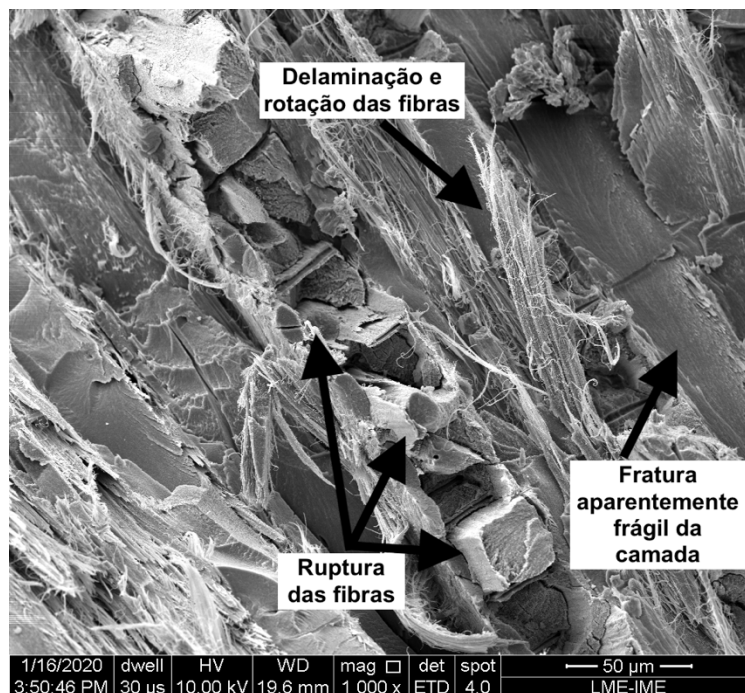


Figura 4.17 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos com 20%v/v de escamas de pirarucu, com aumento de 1.000x.

Além dos mecanismos citados anteriormente, foi possível observar a presença do efeito *pullout* de feixes de fibras de colágeno orientadas na direção perpendicular à superfície de fratura, como mostrado na Figura 4.18.

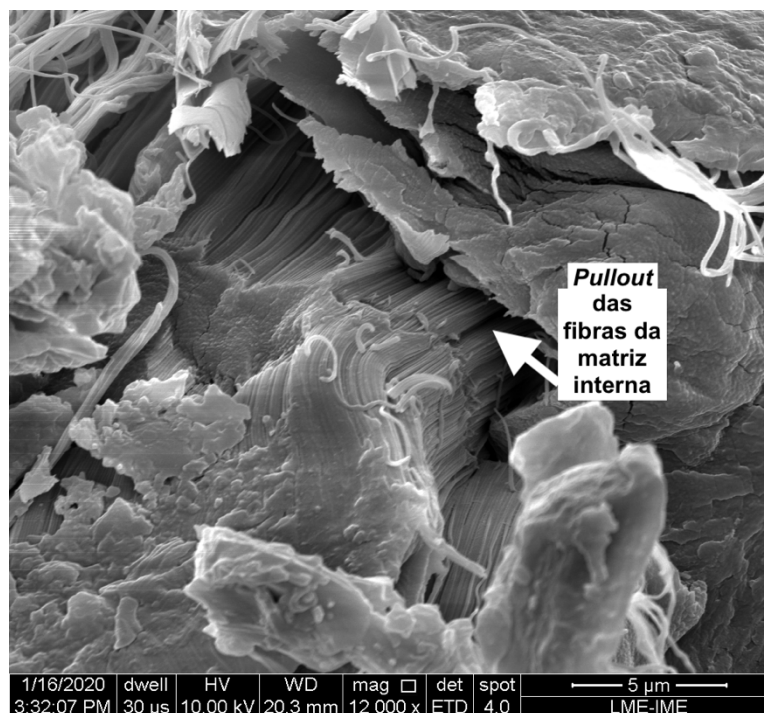


Figura 4.18 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos com 20%v/v de escamas de pirarucu, com aumento de 12.000x.

As Figura 4.19, Figura 4.20 e Figura 4.21 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a superfície de fratura dos compósitos de resina epóxi reforçada com 40%v/v de escamas de pirarucu, após ensaio de impacto Izod.

Na Figura 4.19 pode-se rapidamente constatar a diferença quanto ao número de camadas de escamas presente na matriz de epóxi. Nessa figura, é possível observar ainda as marcas de rios associadas ao mecanismo de fratura frágil da resina epóxi (NASCIMENTO, 2017). Além disso, há regiões de lamelas de fibras de colágenos orientadas perpendicularmente à superfície de fratura que parecem ter sido arrancadas das escamas de pirarucu, todavia em uma escala bem maior que aquela observada nas escamas dos compósitos com 20%v/v de reforço. Esse mecanismo provavelmente está associado à absorção maior de energia nos compósitos com 40%v/v de escamas de pirarucu como reforço. Além disso, as trincas interlamelares observadas nas escamas que reforçavam os compósitos com menor reforço não estiveram presentes, como pode ser observado na Figura 4.20.

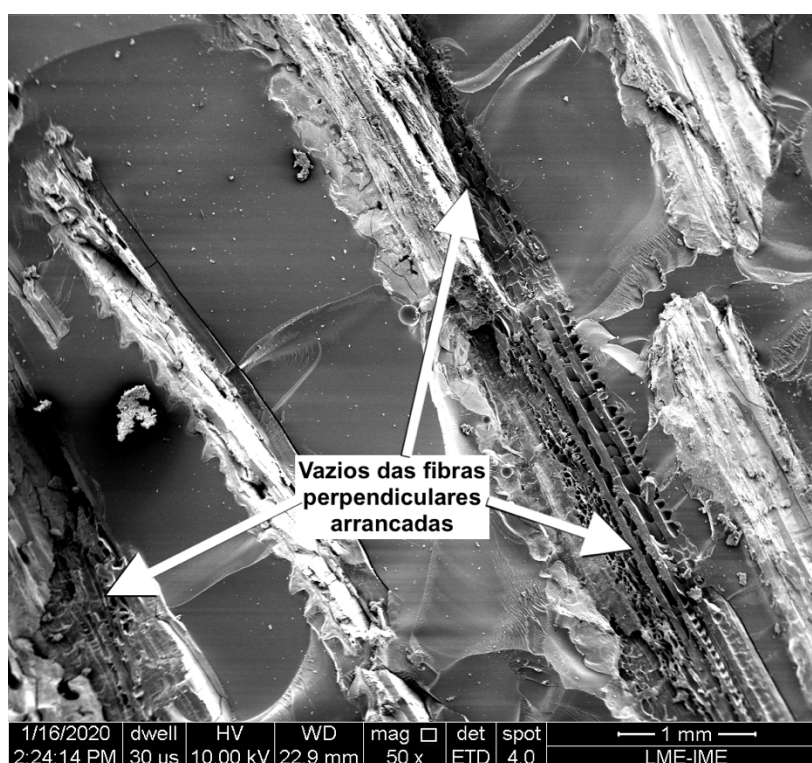


Figura 4.19 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos com 40%v/v de escamas de pirarucu, com aumento de 50x.

Na Figura 4.20 é possível observar os mecanismos de rotação, delaminação e ruptura das fibras de colágeno presentes próximas à camada externa, de maior mineralização. A Figura 4.21 apresenta uma ampliação da região central da Figura

4.20, onde verifica-se a presença de modo mais claro dos mecanismos citados anteriormente, além de pequenos fragmentos provavelmente provenientes da região externa mais mineralizada e dura.

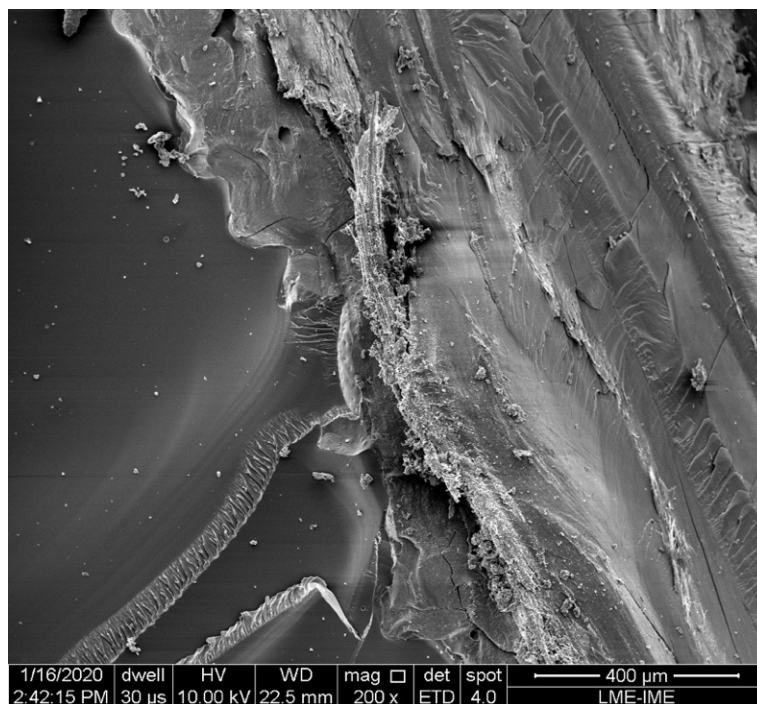


Figura 4.20 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos com 40%v/v de escamas de pirarucu, com aumento de 200x.

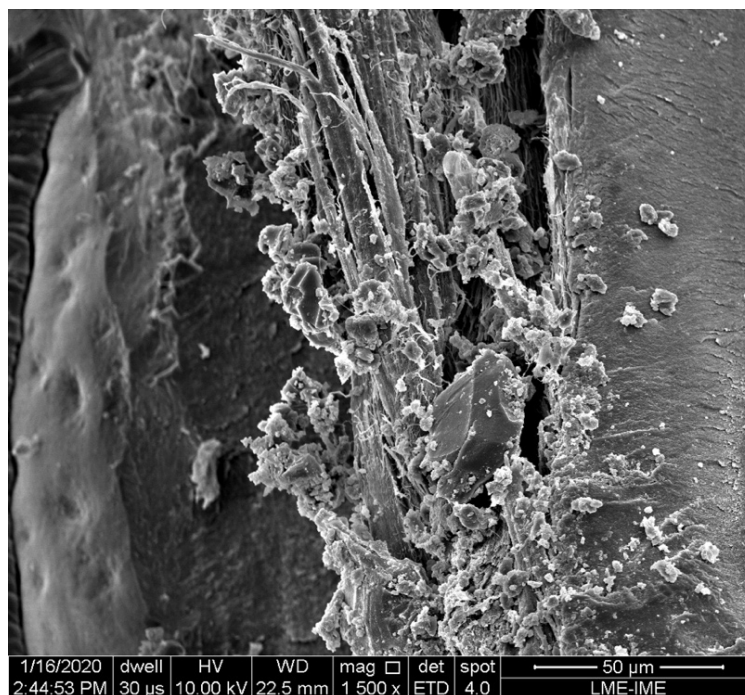


Figura 4.21 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos com 40%v/v de escamas de pirarucu, com aumento de 1.500x.

4.7. ENSAIO DE FLEXÃO

A Tabela 4.7 apresenta as propriedades de flexão dos compósitos de matriz epóxi com reforço de 30%v/v de escamas de pirarucu e da resina epóxi pura, obtidas a partir dos testes de flexão em 3 pontos. A resistência máxima e o módulo de flexão correspondentes, bem como a deflexão máxima antes da ruptura para epóxi DGEBA/TETA pura também são mostrados na Tabela 4.7. Os resultados nesta tabela revelam que, dentro do desvio padrão, a resistência e a deflexão são comparáveis para a resina epóxi pura e os compósitos com 30%v/v de escamas de pirarucu. Por outro lado, o módulo de flexão é sensivelmente aumentado com a incorporação das escamas na matriz epóxi. Isso caracteriza um efeito de endurecimento, que pode ser atribuído à natureza mais rígida das escamas de pirarucu (LIN *et al.*, 2011; TORRES; MALÁSQUEZ; TRONCOSO, 2015), bem como pela sua estrutura interna em camadas de colágeno de orientações alternadas (YANG; MEYERS; RITCHIE, 2019).

Tabela 4.7 - Propriedades obtidas através do teste de flexão em três pontos dos compósitos com reforço de 30%v/v de escamas de pirarucu e da resina epóxi pura.

Material	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Deflexão máxima (mm)
Epóxi+30%v/v escamas	43,6 ± 10,9	4,50 ± 0,70	5,6 ± 1,5
Epóxi pura	71,6 ± 19,8	2,82 ± 0,49	10,8 ± 4,0

Na Figura 4.22 são mostrados graficamente os valores da resistência à flexão e do módulo de elasticidade com a incorporação das escamas de pirarucu nos compósitos, evidenciando o aumento do módulo de elasticidade com a incorporação de 30%v/v de escamas de pirarucu.

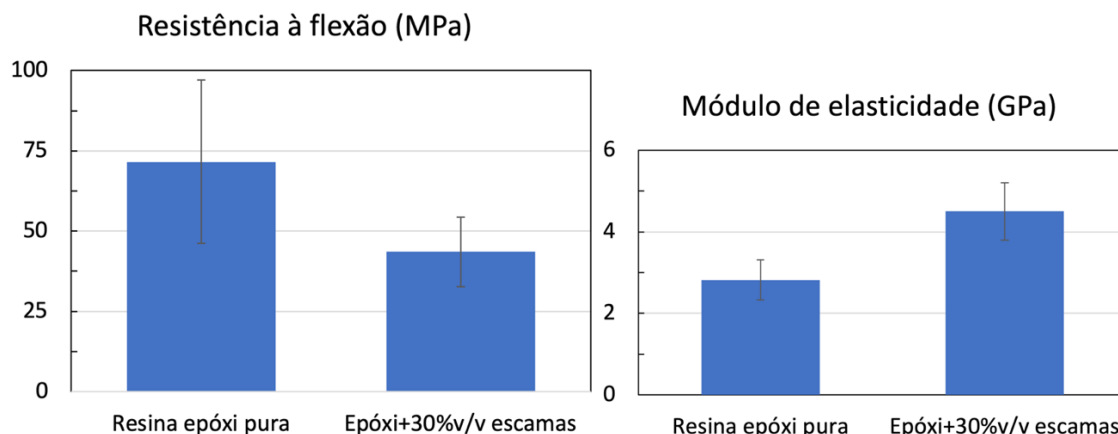


Figura 4.22 - Variação da resistência à flexão e módulo de elasticidade para a resina epóxi pura e para os compósitos de epóxi reforçada com 30%v/v de escamas de pirarucu.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, nas Figura 4.23 e Figura 4.24, apresentam a superfície de fratura dos corpos de prova de resina epóxi pura e reforçada com 30%v/v de escamas de pirarucu, mostrando mais claramente os mecanismos presentes durante o processo de fratura.

Na Figura 4.23 pode-se perceber a presença de padrões de marcas de rio, que estão associados ao mecanismo de fratura frágil (NASCIMENTO, 2017). A propagação da trinca ocorre transversalmente e de modo catastrófico, levando à ruptura dos corpos de prova (GOMES, 2015; NASCIMENTO, 2017).

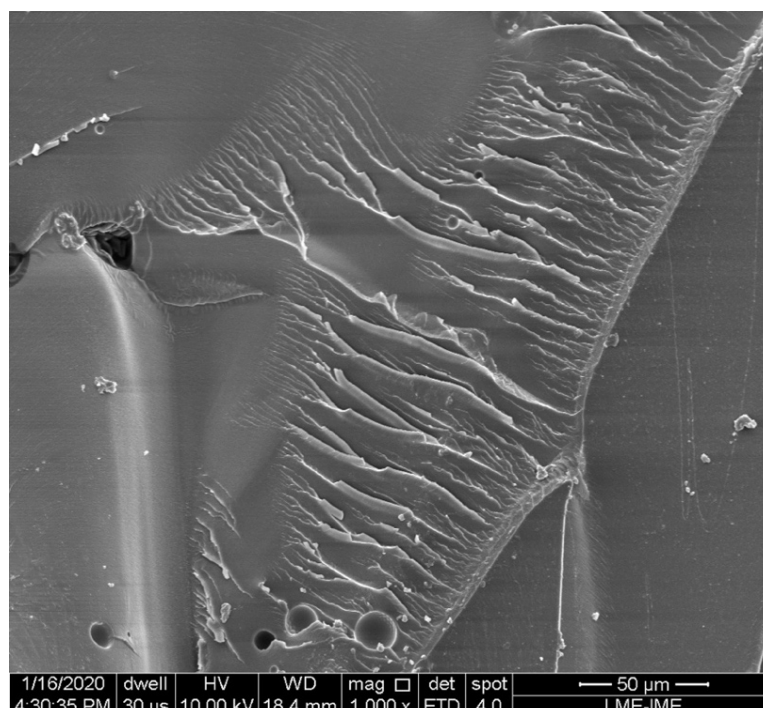


Figura 4.23 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da resina epóxi pura, após ensaio de flexão, com aumento de 1.000x.

Na Figura 4.24 percebe-se a presença dos mecanismos associados à deformação das escamas de pirarucu, como delaminação, rotação, alongamento e ruptura das fibras de colágeno presentes nas camadas internas das escamas de pirarucu, utilizadas como reforço nos compósitos com fração volumétrica de 30%. Na Figura 4.25 com um maior aumento na região das fibras de colágeno é possível observar com maior clareza os mecanismos citados anteriormente. A adição das escamas com sua estrutura interna com maior resistência à tração e camada externa mais dura e resistente à penetração promoveu reforço nas propriedades do compósito, alterando os mecanismos de falha presentes nestes (NASCIMENTO, 2017; YANG; MEYERS; RITCHIE, 2019).

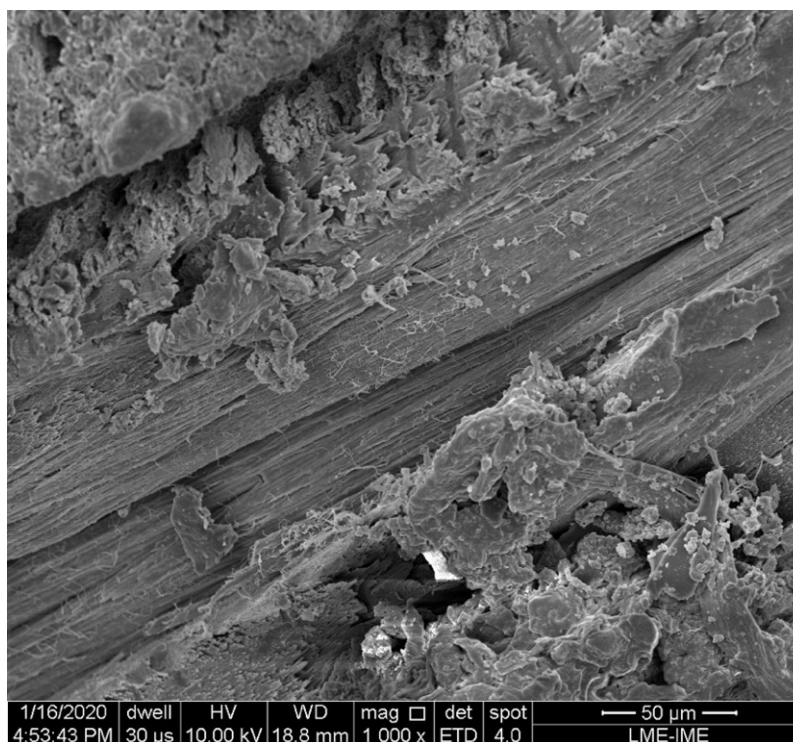


Figura 4.24 - Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos reforçados com 30%v/v de escamas de pirarucu, após ensaio de flexão, com aumento de 1.000x.

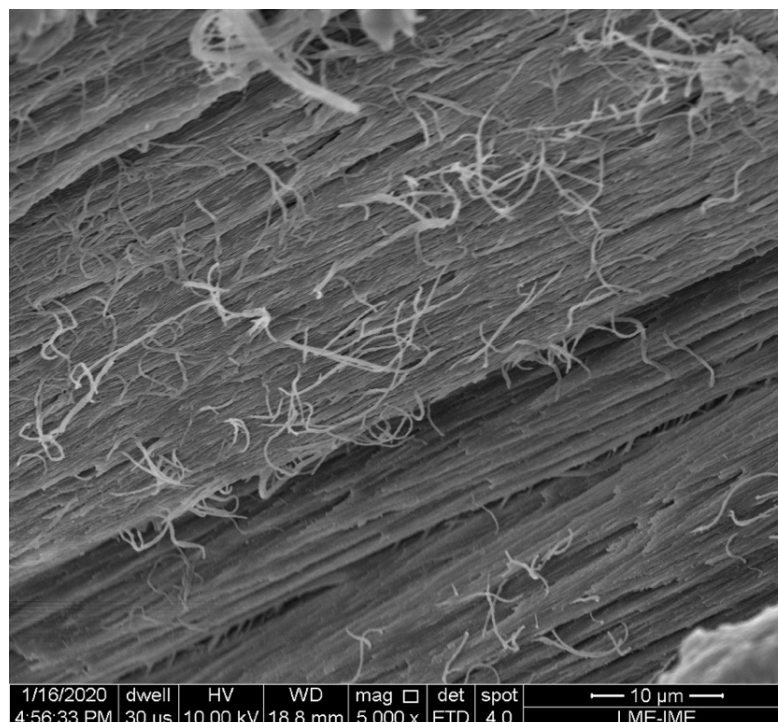


Figura 4.25 - Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos reforçados com 30%v/v de escamas de pirarucu, após ensaio de flexão, com aumento de 5.000x.

Com o objetivo de verificar se realmente houve variação nos valores das propriedades, a análise de variância (ANOVA) foi aplicada nos resultados obtidos para a resistência à flexão e módulo de elasticidade entre os compósitos epoxídicos reforçados com 0% e 30%v/v de escamas de pirarucu. As Tabela 4.8 e 4.9 mostram os resultados obtidos.

Tabela 4.8 - Análise de variância da resistência à flexão para os compósitos epoxídicos reforçados com 0% e 30%v/v de escamas de pirarucu.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F calc	F crít (tab.)
Tratamentos	1	893,92	893,92	3,52	5,32
Resíduo	8	2031,12	253,89		
Total	9	2925,03			

Tabela 4.9 - Análise de variância do módulo de elasticidade para os compósitos epoxídicos reforçados com 0% e 30%v/v de escamas de pirarucu.

Causas de variação	GL	SQ	QM	F calc	F crít (tab.)
Tratamentos	1	8137210,61	8137210,61	21,33	5,32
Resíduo	8	3051977,68	381497,21		
Total	9	11189188,29			

A partir dos resultados obtidos pela análise de variância da Tabela 4.8, foi confirmada a hipótese de que os valores de resistência à flexão não são

significativamente diferentes com um nível de significância de 5%, visto que F calculado ($F_{\text{calc}} = 3,52$) < F crítico ou tabelado ($F_{\text{crít}} = 5,32$). No caso da Tabela 4.9, a hipótese de que as médias fossem iguais foi rejeitada com nível de significância de 5%, dado que pela estatística “ F ”, foram obtidos: F calculado (21,33) > F crítico ou tabelado (5,32) para o módulo de elasticidade. Desta forma, a incorporação das escamas de pirarucu nos compósitos de matriz epóxi influenciou de modo diferente a resistência à flexão e o módulo de elasticidade. Portanto, é possível afirmar, com nível de confiança de 95%, que a incorporação de 30% v/v de escamas de pirarucu na matriz epóxi apresenta um aumento significativo no módulo de elasticidade do compósito em relação à resina epóxi pura.

4.8. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) permite avaliar a estabilidade do compósito com o aumento da temperatura, sua temperatura de transição vítrea e sua natureza viscoelástica quando estimulada por carga dinâmica. Essas análises foram realizadas nos compósitos de resina epóxi reforçada com 30%v/v de escamas de pirarucu. As curvas do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ foram obtidas a partir dos resultados e são mostradas na Figura 4.26.

Existem, na literatura, algumas formas de determinação da temperatura de transição vítrea de materiais poliméricos a partir dos resultados da análise dinâmico-mecânica. Todavia, não há um consenso em relação a seleção da curva a ser utilizada na determinação mais adequada da temperatura de transição vítrea (T_g). Dessa forma, o método descrito na norma ASTM E1640 foi utilizado, que consiste na correspondência direta entre a T_g e a temperatura do pico de maior intensidade da curva $\tan \delta$.

A partir da Figura 4.26 é possível determinar que a T_g do compósito com 30%v/v de escamas de pirarucu é igual a 100,56°C. Esse valor é ligeiramente superior aquele encontrado por outros autores para a resina epóxi pura. Esse valor e outros são mostrados na Tabela 4.10. O aumento da temperatura de transição vítrea pode indicar que a incorporação das escamas de pirarucu diminuiu a mobilidade das cadeias da resina epóxi, restringindo-as (DA LUZ; MONTEIRO; TOMMASINI, 2018). Como consequência disso, a estabilidade térmica dos compósitos com 30%v/v de escamas de pirarucu apresenta uma melhora em relação à resina pura.

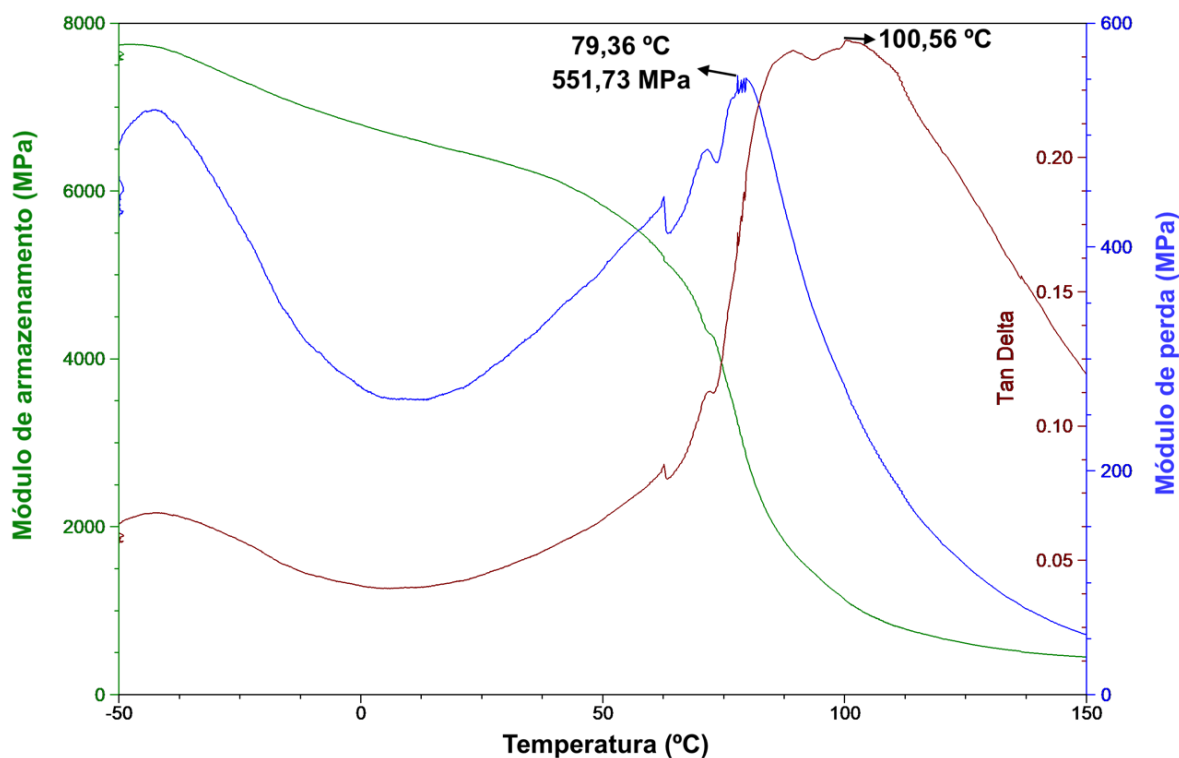


Figura 4.26 - Gráficos de DMA para o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ para amostra com 30%v/v de escamas de pirarucu.

Tabela 4.10 - Valores de T_g , E' a 25°, E'' e α obtidos para o compósito de resina epóxi reforçada com 30%v/v de escamas de pirarucu e outros compósitos com fibras naturais

Material	T_g (°C)	Módulo de armazenamento (MPa) a 25°	Módulo de perda máximo (MPa)	Pico de relaxação α (°C)	Fonte
Epóxi+30 %v/v escamas-pirarucu	100,56	6500	550	79	Presente trabalho
Epóxi+30 %fibras-malva	96,91	4300	600	85	NASCIMENTO, 2017
Epóxi+30 %tecido-fique	89,38	1300	180	85	OLIVEIRA, 2018
Epóxi+30 %fibras-coco	73,16	3800	430	75	DA LUZ, MONTEIRO, TOMMASINI, 2018
Epóxi pura	82,73	3800	280	80	DA LUZ, MONTEIRO, TOMMASINI, 2018

O módulo de armazenamento alcançou cerca de 6500 MPa a temperatura de 25°C e o módulo de perda em torno de 550 MPa no seu ponto máximo, para os compósitos com 30%v/v de escamas de pirarucu. Isso representa um aumento médio de 73% e 120%, em relação aos valores reportados para a resina epóxi pura por Da Luz, Monteiro e Tommasini (2018) o que representa um ganho significativo nas propriedades viscoelásticas.

Além disso, na Figura 4.26 é possível observar uma queda brusca do módulo de armazenamento a temperaturas em torno de 60-85°C. Essa queda está relacionada a relaxamentos na matriz polimérica associados à temperatura de transição vítrea (T_g) do estado cristalino para o amorfo (FERRY, 1980).

O pico de relaxação (α), representado pelo ponto máximo da curva do módulo de perda, ocorreu em temperaturas próximas a 80°C. Segundo Mohanty *et al.* (2006), esse pico é causado pela relaxação estrutural, que por sua vez está relacionada à mobilidade das cadeias na fase cristalina da matriz polimérica devido à reorientação de defeitos. Esse valor encontra-se próximo àqueles obtidos em outros compósitos reforçados com fibras naturais, como exposto na Tabela 4.10.

4.9. ENSAIO BALÍSTICO: VELOCIDADE RESIDUAL

Para avaliar o comportamento balístico individual de cada camada intermediária utilizada nos sistemas de blindagem, foram realizados testes separadamente das placas compósitas de epóxi com escamas de pirarucu. Para fins comparativos, nessa avaliação foram utilizados também resultados de outros materiais estudados em trabalhos anteriores. Nestes testes, todas as amostras ensaiadas foram perfuradas. Desse modo, puderam ser medidas as velocidades de impacto e residual do projétil após a perfuração através do sistema de radar Doppler, e pôde-se calcular a energia absorvida individualmente pela camada intermediária através da EQ. 2.1 e a velocidade limite a partir da EQ. 2.2. A Figura 4.27 apresenta o gráfico dos pontos experimentais obtidos a partir do espectro de radar de um alvo do compósito de epóxi com 30%v/v de escamas e a curva polinomial contínua ajustada. Nessa figura, deve-se notar que, em aproximadamente 840m/s, ocorre uma queda abrupta de velocidade, indicando o impacto do projétil no alvo. A velocidade nesse momento é definida como velocidade de impacto (V_i) e a velocidade atingida

logo após o impacto é a velocidade residual (V_r). Com base nos dados extraídos desse gráfico pôde-se determinar a velocidade limite (V_L) para o componente da blindagem multicamada. A Tabela 4.11 apresenta os dados obtidos para o compósito com 30%v/v de escamas de pirarucu.

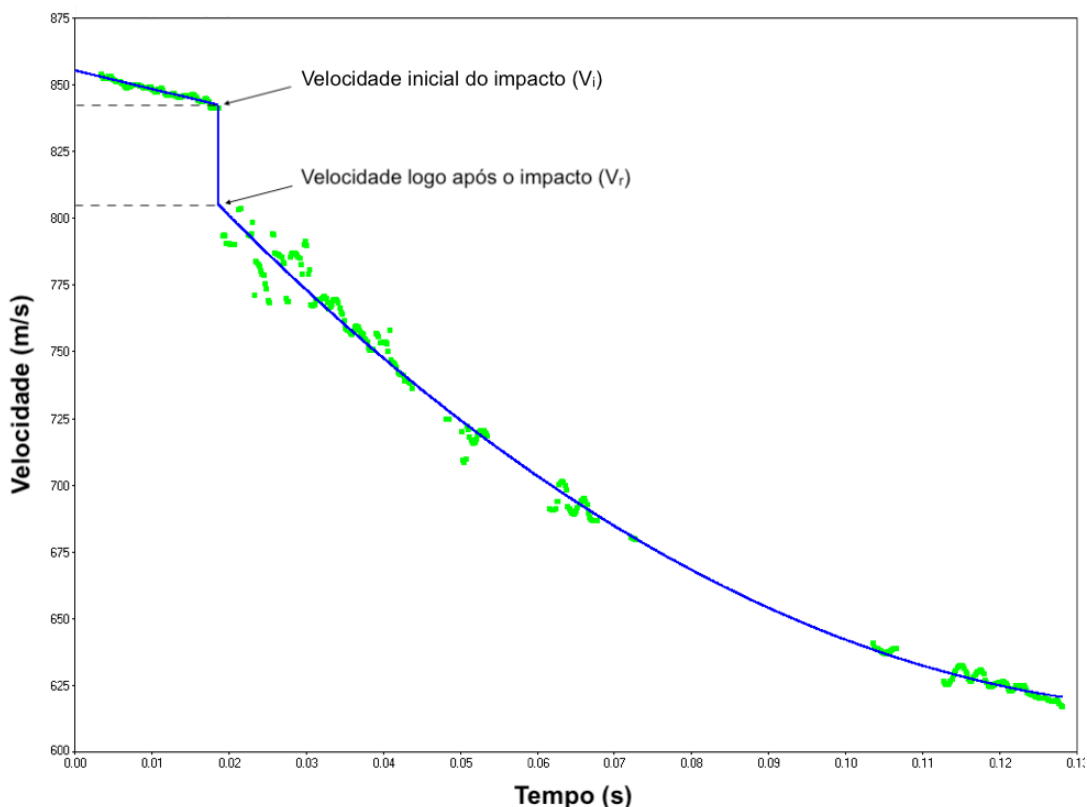


Figura 4.27 - Gráfico de pontos experimentais do compósito de resina epóxi reforçada com 30%v/v de escamas de pirarucu.

Tabela 4.11 - Velocidades de impacto e residual obtidas para os compósitos reforçados com 30%v/v de escamas de pirarucu.

Tiro	V_i (m/s)	V_r (m/s)
1	850,2	804,6
2	847,5	816,1
3	846,1	811,0
4	842,4	805,1
5	833,7	791,6
6	848,8	814,3
7	860,0	828,7
Desvio Padrão	7,97	11,53
Média	846,9	810,2

A análise de Weibull também foi aplicada nos resultados do teste de velocidade residual e o gráfico está exposto na Figura 4.28, para o compósito com reforço de 30%v/v de escamas de pirarucu. Para essa situação a unidade característica resultante da estatística de Weibull representa a velocidade limite (V_L) para cada componente testado. O valor mais característico obtido de V_L foi de 254,2m/s para o compósito com 30%v/v de escamas de pirarucu, apresentando um módulo de Weibull de 14,88. Quanto ao valor de R^2 , o componente da blindagem multicamada estudado apresentou um valor razoável, igual a 0,86. Esse fator indica que os resultados obtidos para o compósito de escamas de pirarucu possuem cerca de 14% não explicado pela variação estatística da distribuição de Weibull, se comparado a resultados obtidos em trabalhos anteriores (DA LUZ, 2014; ASSIS, 2016). Para as placas compósitas avaliadas, o mecanismo de absorção de energia pode ser associado à fragmentação frágil da matriz em conjunto com o os mecanismos atuantes das escamas e a presença de vazios. A Tabela 4.12 apresenta os valores das velocidades médias de impacto (V_i) e residual (V_r) obtidos no ensaio de velocidade residual, bem como, energia absorvida (E_{abs}) e velocidade limite (V_L) para o componente do sistema de blindagem analisado, no presente trabalho e em trabalhos anteriores utilizando fibras naturais (DA SILVA, 2014; DA LUZ, 2014; DE ARAÚJO, 2015; NASCIMENTO, 2017).

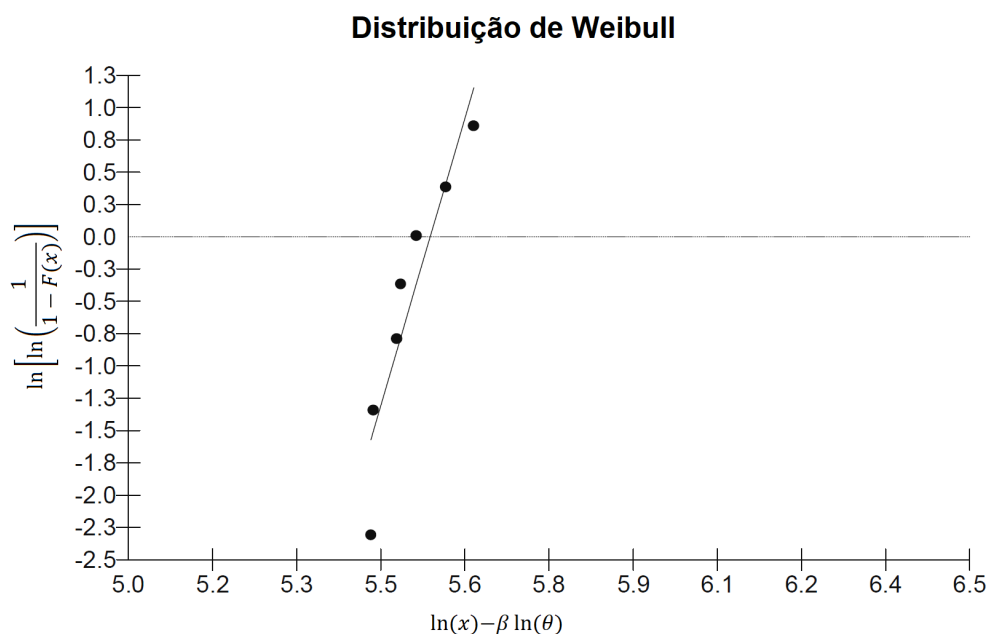


Figura 4.28 - Gráfico de Weibull da velocidade limite (VL) para o compósito com reforço de 30%v/v de escamas de pirarucu.

Tabela 4.12 - Valores das velocidades médias de impacto e residual, energia absorvida e velocidade limite para os compósitos produzidos no presente trabalho e de outros autores.

Camada intermediária	V_i (m/s)	V_r (m/s)	E_{abs} (J)	%E_{abs}	V_L (m/s)	Referências
Compósito epóxi-escamas (30%v/v)	846,95 ±7,97	810,20 ±11,53	295,1	8,5	246,17±16,81	PT*
Compósito epóxi-malva (20%v/v) - fibras	843,39 ±5,33	807,07 ±8,57	290,5	8,4	243,81±21,42	NASCIMENTO, 2017
Compósito epóxi-malva (30%v/v) - fibras	840,00 ±11,19	807,96 ±11,52	256,0	7,5	229,54±10,06	NASCIMENTO, 2017
Compósito epóxi-juta (30%v/v) - tecido	841,45 ±6,50	822,81 ±6,41	150,5	4,4	176,16	DA LUZ, 2014
Compósito epóxi-sisal (30%v/v) - tecido	844,91 ±6,04	817,46 ±4,82	221,3	6,4	213,62	DE ARAÚJO, 2015
Compósito epóxi-curauá (30%v/v) - fibras	848,30 ±6,36	835,29 ±6,17	106,2	3	147,95	DA SILVA, 2014
Tecido de aramida (16 camadas)	862±7	835±10	221,0	6,1	212±23	BRAGA, 2015
Resina epóxi pura	848,08 ±6,20	817,01 ±8,87	250,7	7,2	227,02±12,52	NASCIMENTO, 2017

*PT=Presente trabalho

Baseado na Tabela 4.12 pode-se observar que, dentre os componentes da blindagem multicamada expostos, a placa compósita com 30%v/v de escamas de pirarucu apresentou maior absorção da energia de impacto, em torno de 8,5%, e o compósito com fibras de curauá a menor absorção, 3% (DA SILVA, 2014). Os valores obtidos para o compósito com reforço de escamas encontram-se bem próximos aos

observados para o compósito com 20%v/v de fibras de malva. Embora a diferença entre essas porcentagens seja pequena, essa diferença pode ser atribuída ao volume de vazios dentro da placa compósita, sendo maior no compósito com escamas de pirarucu, bem como a adesão interfacial também pode ter exercido influência nos resultados. Além disso, os parâmetros obtidos para o ensaio de velocidade residual no compósito com 30%v/v de escamas de pirarucu, foram superiores aqueles encontrados para o tecido de aramida (212 m/s e 221 J), o que evidencia o potencial das escamas como reforço em compósitos para utilização em aplicações balísticas.

5. CONCLUSÕES

De modo geral, é possível concluir que a aplicação das escamas de pirarucu como reforço em compósitos de matriz de resina epóxi provocou um aumento da energia absorvida de impacto, do módulo de elasticidade em flexão, do módulo de armazenamento e da energia absorvida após impacto de projétil 7,62mm, em comparação a resina epóxi pura, mostrando-se, assim, um material promissor para aplicação em proteção balística.

- O difratograma das escamas como recebidas e após processo de aplanamento permitiu confirmar a presença de hidroxiapatita na forma de nanocristais ou em sua forma amorfa, evidenciada pelo alargamento dos picos presentes. O difratograma dos compósitos não indicou nenhuma alteração na estrutura das escamas após adição na matriz de resina epóxi. Os espectros de FTIR das escamas como recebidas e de seus compósitos apresentaram bandas semelhantes que estão relacionadas aos grupos amida presentes no colágeno tipo I, confirmando a presença desse tipo de colágeno nas escamas, bem como dos grupos fosfatos e carbonatos, presentes na hidroxiapatita. Além disso, a identificação das bandas isoladas relacionadas às escamas de pirarucu indica que não houve interação química entre as fases de reforço e matriz.
- Os resultados do ensaio de nanoindentação na seção transversal das escamas comprovaram a variação da dureza ao longo da espessura das escamas de pirarucu. As camadas externa, intermediária e interna apresentaram, respectivamente, durezas de 0,323, 0,278 e 0,170 GPa, corroborando a composição diferenciada nas três regiões.
- Nos ensaios de resistência à flexão, observou-se que não houve diferença significativa na resistência, enquanto o módulo de elasticidade aumentou com a adição de 30%v/v de escamas de pirarucu como reforço. Os valores máximos encontrados foram de 43,6 MPa e 4,5 GPa, respectivamente.
- Através das curvas de DMA foram calculadas as temperaturas de transição vítrea (T_g) para os compósitos reforçados 30%v/v de escamas de pirarucu, encontrando-se o valor de 101°C, aproximadamente. Os módulos de armazenamento e perda apresentaram um aumento com a adição de 30%v/v de escamas quando

comparados à resina epóxi pura. O módulo de armazenamento aproximou-se a 6500 MPa na temperatura de 25°C e o módulo de perda foi de cerca de 550 MPa no seu valor máximo. O pico de relaxação (α), representado pelo ponto máximo da curva do módulo de perda, foi de 79°C.

- A adição de 20 e 40%v/v de escamas de pirarucu promoveu um aumento sensível na energia de impacto Izod, em comparação à resina epóxi pura. O acréscimo da fração volumétrica de 20 para 40% proporcionou um aumento de 29,75 para 292,36 J/m, o que pode indicar que é interessante utilizar frações maiores de escamas.
- As eletromicrografias confirmaram a morfologia da superfície em cumes na camada mais externa das escamas, com regiões mais espaçadas e de maior rugosidade na parte exposta das escamas, enquanto há mais ordem e periodicidade na parte embutida (sobreposta por outras escamas). Foram observadas trincas nas escamas, pré e pós processo de aplanamento, que estão associadas às tensões geradas no processo de secagem das mesmas, seja ele natural ou imposto na etapa de aplanamento. Além disso, foi possível observar e comprovar o ângulo de orientação entre as fibras de colágeno tipo I presentes nas camadas internas, tanto nas imagens obtidas das escamas individuais quanto na superfície de fratura dos compósitos reforçados com as escamas. Além disso, a avaliação da superfície de fratura através de microscopia eletrônica de varredura pôde comprovar os mecanismos de deformação e fratura associados às escamas de pirarucu, que, por sua vez, são semelhantes àqueles observados em compósitos reforçados com fibras, nomeadamente: delaminação, alongamento, *pullout* e ruptura das fibras.
- O compósito reforçado com 30%v/v de escamas de pirarucu apresentou uma absorção de energia de aproximadamente 8,5%, com velocidade limite de 246m/s, o que indica um aumento de 18% e 8% em média, respectivamente, em relação aos valores obtidos para a resina epóxi pura.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência de diferentes temperaturas no processo de aplanamento nas propriedades das escamas e dos compósitos.
- Analisar a influência causada pela variação da fração volumétrica de escamas de pirarucu em 10, 20, 30 e 40% em matriz epóxi nas propriedades mecânicas do compósito.
- Estudar detalhadamente a influência da fração volumétrica de escamas de pirarucu na energia absorvida pelos compósitos isoladamente.
- Estudar as propriedades mecânicas e o comportamento balístico de um compósito híbrido utilizando um tecido de fibras naturais e escamas de pirarucu.
- Estudar o comportamento balístico de uma blindagem multicamada tendo como camada intermediária o compósito de matriz epóxi reforçada com escamas de pirarucu com diferentes frações volumétricas.
- Desenvolver um protótipo de colete utilizando o compósito epóxi-escamas.

7. REFERÊNCIAS

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D 256 – Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**. Pennsylvania: ASTM, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D 790 – Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating**. ASTM, Pennsylvania: 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D 4065 – Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures**. Pennsylvania: ASTM, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E 1640 – Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis**. Pennsylvania: ASTM, 2013.

AROLA, D.; MURCIA, S.; STOSSEL, M.; PAHUJA, R.; LINLEY, T.; DEVARAJ, A. **The limiting layer of fish scales: Structure and properties**. Acta Biomaterialia. Vol. 67: 319- 330. 2018.

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

ASSIS, F. S. **Comportamento balístico de blindagem multicamadas com compósitos de poliéster reforçados com fibras de juta**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia. 2016.

ASSIS, F. S.; PEREIRA, A. C.; MONTEIRO, S. N.; FERREIRA, C. L.; JÚNIOR, E. P. L.; WEBER, R. P. **Performance of Plain Woven Jute Fabric-Reinforced Polyester Matrix Composite in Multilayered Ballistic System**. Polymers. Vol. 10, p. 230-239. 2018.

BIGI, A.; BURGHAMMER, M.; FALCONI, R.; KOCH, M.H.J.; PANZAVOLTA, S.; RIEKEL, C. **Twisted plywood pattern of collagen fibrils in teleost scales: an X-ray diffraction investigation**. J. Struct. Biol. Vol. 136, p. 137–143. 2001.

BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. **Composites reinforced with cellulose based fibers**. Progress in Polymer Science, Vol. 24, p. 221-274. 1999.

BOULIGAND, Y. **Twisted fibrous arrangements in biological materials and cholesteric mesophases**. Tissue and Cell, Vol. 4 (2), p.189-217. 1972.

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.O.; AZEVEDO, T.O.; BRAGA, W.S.; LAVATORI, A.A.G.; LOPES, P.H.L.M.; CONCEIÇÃO, M.O.T.; MONTEIRO, S.N. **Avaliação Microestrutural de uma Liga de Alumínio 5052 H34 Utilizada em Blindagem Multicamada.** In: 72o Congresso Anual Do Congresso Anual Da Associação Brasileira De Metalurgia E Materiais – ABM, São Paulo, SP, Brasil, vol. 72, p. 1165-1176. 2017a.

BRAGA, F.O.; BOLZAN, L.T.; DA 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.** J. Materials Research and Technology. Vol. 6 (4), p. 417-422. 2017b.

BRAGA, F. D.; MILANEZI, T. L.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V.; LIMA, E. P. **Ballistic comparison between epoxy-ramie and epoxy-aramid composites in Multilayered Armor Systems.** J. Materials Research and Technology. Vol. 7 (4), p. 541-549. 2018.

BRAGA, F. O.; LOPES, P. H. L.; OLIVEIRA, M. S.; MONTEIRO, S. N.; LIMA, É. P. **Thickness assessment and statistical optimization of a 3-layered armor system with ceramic front and curaua fabric composite/aluminum alloy backing.** Composites Part B: Engineering. Vol. 166, p. 48-55. 2019.

BRITO, T. O.; ELZUBAIR, A.; ARAÚJO, L. S.; CAMARGO, S. A. D. S.; SOUZA, J. L. P.; ALMEIDA, L. H. **Characterization of the Mandible *Atta Laevigata* and the Bioinspiration for the Development of a Biomimetic Surgical Clamp.** Materials Research. Vol. 20 (6). 2017.

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

CANTWELL, W.J.; MORTON, J. **The Impact Resistance of Composites Materials – a Review** – Composites; Vol. 22 (5). 1991.

CARPENTER, A. J.; CHOCRON, S.; ANDERSON JR, C. E. **Bridging the scales: Continuum-based material constitutive modeling of mechanical and ballistic test data from composites and fabrics.** Int. J. Impact Engineering, Vol. 120, p. 31-45. 2018.

CHEN, P.; SCHIRER, J.; SIMPSON, A.; NAY, R.; LIN, Y.; YANG, W.; LOPEZ, M. I.; LI, J.; OLEVSKY, E. A.; MEYERS, M. A. **Predation versus protection: Fish teeth and scales evaluated by nanoindentation.** Journal of Materials Research, Vol. 27, n. 1, p. 100–112. 2012.

CHIARATHANAKRIT, C.; RIYAJAN, S. A.; KAEWTATIP, K. **Transforming fish scale waste into an efficient filler for starch foam**. *Carbohydrate Polymers*, v. 188, n. September 2017, p. 48–53, 2018.

CNTECH. **Nanoindenter G200**. Disponível em: <<https://www.cntech.co.uk/kla-tencor-acquires-nano-indenter-product-line-from-keysight-technologies>>. Último acesso em 13 janeiro 2020.

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

CULLITY, B.; STOCK, S. **Elements of X-ray diffraction**. 3ed. New York: Prentice-Hall. 2001.

D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. **The effect of the resin/hardener ratio on the compressive behavior of an epoxy system**. *Polymer Testing*. Vol. 15(4), p.329-339. 1996.

DA LUZ, F.S. **Avaliação do Comportamento Balístico de Blindagem Multicamada do 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.

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

DA LUZ, F.S.; MONTEIRO, S.N.; LIMA JR, E.P.; LIMA, E.S. **Ballistic Application of Coir Fiber Reinforced Epoxy Composite in Multilayered Armor**. *Materials Research-Ibero-american Journal of Materials*, Vol. 20 (2). 2017.

DA LUZ, F.S. **Avaliação das Fibras de Coco e PALF como reforços de Compósitos Epoxídicos Empregados em Sistemas de Blindagem Multicamada**. Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia. 2018.

DA LUZ, F.; MONTEIRO, S.; TOMMASINI, F. **Evaluation of Dynamic Mechanical Properties of PALF and Coir Fiber Reinforcing Epoxy Composites**. *Material Research-Ibero-american Journal of Materials*, e20171108. 2018.

DA SILVA, L.C. **Comportamento balístico do compósito epóxi-curauá em blindagem multicamada**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.

DA SILVA, M.V.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H.A.; HOTZA, D. **Blindagens Cerâmicas para Aplicações Balísticas: Uma Revisão**. *Cerâmica*, Vol. 60, p. 323-331. 2014.

DA SILVA, P. F. **Blog do Exército Brasileiro**. São Paulo: Dr. Peterson Ferreira da Silva. Mar 2019. Disponível em: <http://eblog.eb.mil.br/>. Acesso em: 13 dezembro 2019.

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

DE ASSIS, F. S.; PEREIRA, A. C.; FILHO, F. D. C. G.; LIMA, É. P.; MONTEIRO, S. N.; WEBER, R. P. **Performance of jute non-woven mat reinforced polyester matrix composite in multilayered armor**. J. Materials Research and Technology. Vol. 7 (4), p. 535-540. 2018.

DRELICH, A. J.; MONTEIRO, S. N.; BROOKINS, J.; DRELICH, J. W. **Fish Skin: A Natural Inspiration for Innovation**. Advanced Biosystems, Vol. 2(7), 1800055. 2018.

EBENSTEIN, D.; CALDERON, C.; TRONCOSO, O.P.; TORRES, F.G. **Characterization of dermal plates from armored catfish *Pterygoplichthys pardalis* reveals sandwich-like nanocomposite structure**. J. Mech. Behav. Biomed. Mat. Vol. 45, p. 175-182. 2015.

FERRY, J.D. **Viscoelastic Properties of Polymers**. 3 ed. New York: Wiley. 1980

FUNK, N.; VERA, M.; SZEWCW, L. J.; BARTHELAT, F.; STOYKOVICH, M. P.; VERNEREY, F. J. **Bioinspired Fabrication and Characterization of a Synthetic Fish Skin for the Protection of Soft Materials**. ACS Applied Materials & Interfaces. Vol. 7, p. 5972–5983. 2015.

GARRANO, A.M.C.; LA ROSA, G.; ZHANG, D.; NIU, L.N.; TAY, F.R.; MAJD, H. **On the mechanical behavior of scales from *Cyprinus carpio***. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. Vol. 7: p.17–29. 2012.

GIRAUD, M.M.; CASTANET, J.; MEUNIER, F.J.; BOULIGAND, Y. **The fibrous structure of coelacanth scales: A twisted 'Plywood'**. Tissue and Cell, Vol. 10(4). p.671-686. 1978.

GOMES, A. V.; LOURO, L. H. L., COSTA, C. R. C. **Ballistic behavior of alumina with niobia additions**. J Phys IV France, Vol. 134, p. 1009-1014. 2006.

GOMES, M.A. **Propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras de folhas de abacaxizeiro (PALF)**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2015.

GOPI, V.; ARUN, S.C.; GOPI, A.; SANKARANARAYANAN, S.; RAJ, S.S.; **Characterization of Fish Scale Reinforced Composites**. IJESC. Vol. 6. p. 5227-5230. 2016.

- HELFMAN, G. S.; COLLETTE, B. B.; FACEY, D. E.; BOWEN, B. W. **The Diversity of Fishes: Biology, Evolution, and Ecology**. Hoboken, NJ: Wiley-Blackwell. 2009.
- HOYER, B.; BERNHARDT, A.; HEINEMANN, S.; STACHEL, I.; MEYER, M. GELINSKY M. **Biomimetically Mineralized Salmon Collagen Scaffolds for Application in Bone Tissue Engineering**. *Biomacromolecules*. Vol. 13(4), p. 1059-1066. 2012.
- IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S. **Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major***. *Journal of Structural Biology*, Vol. 142, n. 3, p. 327–333. 2003.
- IMBIRIBA, E.P. **Potencial de criação de pirarucu, *Arapaima gigas*, em cativeiro**. *Acta Amazonica*. Vol. 31(2), p. 299-316. 2001.
- JOHN, M.J.; THOMAS, S. **Biofibers and Biocomposites**. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 71, p. 343-364. 2008.
- KALIA, S.; KAITH, B.S.; KAURS, I. Editors. **Cellulose Fibers: Bio and Nano-Polymer Composites**. 1st Ed., Springer, New York, EUA, 2011.
- KIRMIZI, G.; ÇINICI, H. **Experimental study on mechanical and ballistic behaviours of silicon carbide reinforced functionally graded aluminum foam composites**. *Composites Part B*, Vol. 14, p. 345-357. 2019.
- LACH, D.E. **Developments and Applications of Continuous Fiber Reinforced Thermoplastics**. New York: Van Nostrand Reinhold Co, p. 576-588. 1998.
- LIMA, A.F. **The influence of sex ratio on the reproduction of pirarucu, *Arapaima gigas*, in captivity**. *Acta Amazonica*, Vol. 48(1), p. 38-41. 2018.
- LIN, Y.S.; WEI, C.T.; OLEVSKY, E.A.; MEYERS, M.A. **Mechanical properties and the laminate structure of *Arapaima gigas* scales**. *J. Mech. Behav. Biomed. Mat.* Vol. 4(7), p. 1145-1156. 2011.
- LIU, P.; ZHU, D.; WANG, J.; BUI, T. Q. **Structure, mechanical behavior and puncture resistance of grass carp scales**. *Journal of Bionic Engineering*, Vol. 14(2), p. 356-368. 2017.
- LOURO, L. H. L.; MEYERS, M. A. **Effect of stress state and microstructural parameters on impact damage of alumina-based ceramics**. *Journal of Materials Science*, Vol. 24; p. 2516-2532, 1989.
- MEDVEDOVSKI, E. **Ballistic Performance of Armour Ceramics: Influence of Design and Structure-Part 1**. *Ceramics International*, Vol. 36, p. 2103–2115, 2010.
- MEYERS, M.A.; LIN, Y.S.; OLEVSKY, E.A.; CHEN, P.Y. **Battle in the Amazon: *Arapaima* versus Piranha**. *Advanced Engineering Materials*. Vol. 14(5), p. 279-288. 2012.

- MOHANTY, S.; VERMA, S.K.; NAYAK, S.K. **Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites**. Compos. Sci. Technol. v.66, p. 538-547, 2006.
- MONTEIRO, S. N., LOPES, F. P. D., FERREIRA, A. S., NASCIMENTO, D. C. O. **Natural fiber polymer matrix composites: heaper, tougher and environmentally friendly**. JOM. Vol. 61, p. 17-22. 2009.
- 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. Vol. 42A, p. 2963-2974. 2011.
- MONTEIRO, S. N.; LIMA JR., E. 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. Vol. 46A, p. 37-40. 2014.
- MONTEIRO, S. N.; MILANEZI, T. L.; LOURO, L. H. L.; LIMA, E. P.; BRAGA, F. O.; GOMES, A. V.; DRELICH, J. W. **Novel ballistic ramie fabric composite competing with Kevlar™ fabric in multilayered armor**. Materials & Design. Vol. 96, p. 263-269. 2016a.
- MONTEIRO, S. N.; LIMA JR, E. P.; LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V.; CHAGAS, C. F. M.; CALDEIRA, A. B. **How effective is a convex Al₂O₃-Nb₂O₅ ceramic armor?** Ceramics International. Vol. 42(6), p. 7844-7847. 2016b.
- MORYE, S. S.; HINE, P. J.; DUCKETT, R. A.; CARR, D. J.; WARD, I. M. **Modelling of the Energy Absorption by Polymer Composites Upon Ballistic Impact**. Composites Science and Technology, Vol. 60, p. 2631-2642. 2000.
- MURCIA, S.; MCCONVILLE, M.; LI, G.; OSSA, A.; AROLA, D. **Temperature effects on the fracture resistance of scales from *Cyprinus carpio***. Acta Biomaterialia. Vol. 14, p. 154-163. 2015.
- MURCIA, S.; LAVOIE, E.; LINLEY, T.; DEVARAJ, A.; OSSA, E.A.; AROLA, D. **The natural armors of fish: A comparison of the lamination pattern and structure of scales**. J. Mech. Behav. Biomed. Mat. Vol. 73, p. 17-27. 2017.
- MURCIA, S.; MIYAMOTO, Y.; VARMA, M.P.; OSSA, A.; AROLA, D. **Contributions of the layer topology and mineral content to the elastic modulus and strength of fish scales**. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Vol. 78, p. 56-64. 2018.
- NASCIMENTO, L.F.C. **Caracterização do Compósito Epóxi-Fibra de Malva para Emprego em Blindagem Balística Multicamada**. Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia. 2017.
- NIJ STANDARD 0101.04. **Ballistic Resistance of Personal Body Armor**. U.S. Department of Justice/Office of Justice Programs - National Institute of Justice, 2000.

- NIJ STANDARD 0101.06. **Ballistic Resistance of Personal Body Armor**. U.S. Department of Justice/Office of Justice Programs - National Institute of Justice, 2008.
- NELSON, J. S. **Fishes of the World**. 3ª ed. New York: Wiley and Sons, Inc p. 624. 1994.
- NEVILLE, A.C. **Biology of Fibrous Composites**. Cambridge University Press, UK. 1993.
- O'CONNOR, P. D., & KLEYNER, A. **Practical Reliability Engineering**. 5a Ed. Chinchester: John Wiley & Sons. 2012.
- OLIVEIRA, M.S. **Comportamento Balístico de Blindagem Multicamada com Compósito de Epóxi Reforçado com Tecido de Figue**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia. 2018.
- OLSON, P.; WATABE, N., **Studies on formation and resorption of fish scales**. Cell Tissue Res. Vol. 211, p. 303–316. 1980.
- PEREIRA, A. C.; DE ASSIS, F. S.; GARCIA FILHO, F. D. C.; OLIVEIRA, M. S.; LIMA, E. S.; LOPERA, H. A. C.; MONTEIRO, S. N. **Evaluation of the Projectile's loss of Energy in Polyester Composite Reinforced with Figue Fiber and Fabric**. Materials Research. Vol. 22 (1), 2019.
- RAZI, Z. M.; ISLAM, M. R.; PARIMALAM, M. **Mechanical, structural, thermal and morphological properties of a protein (fish scale)-based bisphenol-A composites**. Polymer Testing, v. 74, n. August 2018, p. 7–13, 2019.
- 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.
- SATAPATHY, A.; PATNAIK, A.; PRADHAN, M.K. **A study on processing, characterization and erosion behavior of fish (Labeo-rohita) scale filled epoxy matrix composites**. Materials and Design. Vol. 30. p. 2359–2371. 2009.
- SERJOUEI, A.; CHI, R.; ZHANG, Z.; SRIDHAR, I. **Experimental Validation of BLV Model on Bi-Layer Ceramic-Metal Armor**. International Journal of Impact Engineering, Vol. 77, p. 30-41. 2015.
- SHERMAN, V.R.; QUAN, H.; YANG, W.; RITCHIE, R.O.; MEYERS, M.A. **A comparative study of piscine defense: The scales of Arapaima gigas, Latimeriachalumnae and Atractosteus spatula**. J. Mech. Behav. Biomed. Mat. Vol. 73, p. 1–16. 2017.
- SHIM-POL. **IR Prestige-21**. Disponível em: <http://shim-pol.pl/pliki/produkty/Shimadzu/IRPrestige21_Broc_F.pdf>. Último acesso em: 17 de julho de 2019.

STPAUL, U. **Potential For Aquaculture Of South-American Fresh-Water Fishes - A Review.** Aquaculture. Vol. 54(3), p. 205-240. 1986.

TEPEDUZU, B; KARAKUZU, R. **Ballistic performance of ceramic/composite structures.** Ceramic International, Vol. 45 (2), p. 1651-1660. 2019.

TORRES, F.G.; TRONCOSO, O.P.; NAKAMATSU, J.; GRANDE, C.J.; GÓMEZ, C.M. **Characterization of the nanocomposite laminate structure occurring in fish scales from Arapaima Gigas.** Materials Science and Engineering C. Vol. 28, p. 1276–1283. 2008.

TORRES, F.G.; TRONCOSO, O.P.; AMAYA, E. **The effect of water on the thermal transitions of fish scales from Arapaima Gigas.** Materials Science and Engineering C. Vol. 32, p. 2212-2214. 2012.

TORRES, F. G.; MALÁSQUEZ, M.; TRONCOSO, O. P. **Impact and fracture analysis of fish scales from Arapaima gigas.** Materials Science and Engineering C, Vol. 51, p.153–157. 2015.

VAN DER LAAN, R.; ESCHMEYER, W. N.; FRICKE, R. **Family-group names of Recent fishes.** Zootaxa, Vol. 3882(1). 2014.

VERNEREY, F.J.; BARTHELAT, F. **On the mechanics of fishscale structures.** International Journal of Solids Structure, Vol. 47, p. 2268–75. 2010.

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

WEINER, S.; WAGNER, H.D. **The material bone: structure-mechanical function relations.** Annu. Rev. Mater. Sci. Vol. 28, p. 271–298. 1998.

WHITE, Z. W.; VERNEREY, F.J. **Armours for soft bodies: how far can bioinspiration take us?** Bioinspiration & Biomimetics. Vol. 13. 041004. 2018.

WU, C. S. **Comparative assessment of the interface between poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and fish scales in composites: Preparation, characterization, and applications.** Materials Science and Engineering C, v. 104, n. September 2017, p. 109878, 2019.

YANG, W.; CHEN, I. H.; GLUDOVATZ, B.; ZIMMERMANN, E. A.; RITCHIE, R. O.; MEYERS, M. A. **Natural Flexible Dermal Armor.** Advanced Materials. Vol. 25, p. 31–48. 2012.

YANG, W.; SHERMAN, V.R.; GLUDOVATZ, B.; MACKAY, M.; ZIMMERMANN, E.A.; MEYERS, M.A. **Protective role of Arapaima gigas fish scales: Structure and mechanical behavior.** Acta Biomaterialia. Vol. 10, p. 3599–3614. 2014.

YANG, W.; MEYERS, M. A.; RITCHIE, R. O. **Structural architectures with toughening mechanisms in Nature: A review of the materials science of Type-I collagenous materials.** Progress in Materials Science, Vol. 103, p. 425–483. 2019.

ZHU, D.; ORTEGA, C.F.; MOTAMEDI, R.; SZEWCIW, L.; VERNEREY, F.; BARTHELAT, F. **Structure and mechanical performance of a "modern" fish scale.** Adv. Eng. Mater. Vol. 14, p. B185–B194. 2012.

ZIMMERMANN, E. A.; GLUDOVATZ, B.; SCHAIBLE, E.; DAVE, N. K. N.; YANG, W.; MEYERS, M. A.; RITCHIE, R. O. **Mechanical adaptability of the Bouligand-type structure in natural dermal armour.** Nature Communications, Vol. 4, p. 1–7. 2013.

ZUKAS, J.A. **Impact Dynamics: Theory and Experiment.** Maryland: US Army Armament Research and Development Command – Ballistic Research Laboratory, 1980.

ZYLBERBERG, L.; NICOLAS, G., **Ultrastructure of scales in a teleost (*Carassius auratus* L.) after use of rapid freeze-fixation and freeze-substitution.** Cell Tissue Res. Vol. 223, p. 349–367. 1982.

ZYLBERBERG, L., **Collagen and mineralization in the elasmoid scales.** Biology Intervertebrate Lower Vertebrate Collagens, Springer, p. 457–463. 1985.

ZYLBERBERG, L.; BEREITER-HAHN, J.; SIRE, J.Y. **Cytoskeletal organization and collagen orientation in the fish scales.** Cell Tissue Res. Vol. 253, p. 597–607. 1988.

ZYLBERBERG, L.; BONAVENTURE, J.; COHEN-SOLAL, L.; HARTMANN, D.J.; BEREITER-HAHN, J. **Organization and characterization of fibrillar collagens in fish scales in situ and in vitro.** J. Cell Sci. Vol. 103, p. 273–285. 1992.