

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

**JULIANA DOS SANTOS CARNEIRO DA CUNHA**

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS  
POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CIPÓ-TÍTICA (*HETEROPSIS  
FLEXUOSA*) E GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM BLINDAGEM BALÍSTICA**

**RIO DE JANEIRO  
2022**

JULIANA DOS SANTOS CARNEIRO DA CUNHA

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DE  
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE  
CIPÓ-TITICA (*HETEROPSIS FLEXUOSA*) E GRAFENO PARA  
APLICAÇÃO EM BLINDAGEM BALÍSTICA

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

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

Rio de Janeiro

2022

©2022

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

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

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

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

Da Cunha, Juliana dos Santos Carneiro.

Caracterização e Avaliação de Propriedades de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Cipó-Títica (*Heteropsis flexuosa*) e Grafeno para Aplicação em Blindagem Balística / Juliana dos Santos Carneiro Da Cunha. – Rio de Janeiro, 2022.

224 f.

Orientador(es): Lucio Fabio Cassiano Nascimento.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2022.

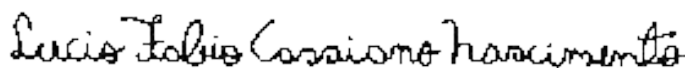
1. Fibra Natural. 2. Cipó-Títica. 3. Compósitos. 4. Blindagem Balística. i. Nascimento, Lucio Fabio Cassiano (orient.) ii. Título

**JULIANA DOS SANTOS CARNEIRO DA CUNHA**

**Caracterização e Avaliação de Propriedades de  
Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de  
Cipó-Títica (*Heteropsis flexuosa*) e Grafeno para  
Aplicação em Blindagem Balística**

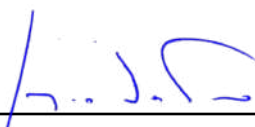
Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.  
Orientador(es): Lucio Fabio Cassiano Nascimento.

Aprovado em Rio de Janeiro, 30 de novembro de 2022, pela seguinte banca examinadora:




---

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



---

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



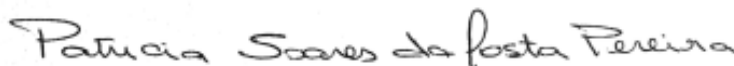
---

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



---

Prof. **Fabio de Oliveira Braga** - D.Sc. da UFF



---

Prof. **Patrícia Soares da Costa Pereira** - D.Sc. do UERJ

Rio de Janeiro  
2022

*Este trabalho é dedicado a minha família que sempre foi a base de tudo.*

# AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente ao meu orientador Prof. Lucio por todos os ensinamentos, e conhecimentos transmitidos, pelas conversas, paciência e dedicação em me ajudar sempre que foi necessário.

Ao Prof. Sergio Neves, por sempre acreditar no potencial dos seus alunos e pelas conversas motivadoras.

Ao grupo de pesquisa de compósitos do IME pela força e acolhida de todos os seus componentes.

Aos parceiros que proporcionaram de fato a realização desta pesquisa IMA – UFRJ, IPqM, LNDC - UFRJ, LAMAV – UENF e CAEx.

À FAPEAM e CAPES pelo auxílio financeiro fornecido através da bolsa de estudos.

Por fim, mas não menos importante, aos meus pais Jacques e Gercilene pelo apoio incondicional durante esta caminhada.

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,  
mas transformai-vos pela renovação da mente,  
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:  
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.  
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

## RESUMO

Com a finalidade de investigar o potencial de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais para aplicações em blindagem balística, pela primeira vez foi realizado um estudo científico revelando as propriedades da pouco conhecida fibra de cipó-titica (*Heteropsis flexuosa*) da Amazônica e de seus compósitos. Além disso, foram propostos quatro tratamentos químicos, sendo três nas fibras (incorporação de lignosulfonato de cálcio (CaLS) sob aquecimento e agitação, incorporação de lignosulfonato de cálcio com impregnação em banho ultrasonico e tratamento alcalino com carbonato de sódio (CS)) e uma modificação na matriz, a partir da incorporação de óxido de grafeno (GO). Estes tratamentos visaram melhorar as propriedades das fibras individuais e quando incorporadas à matriz epóxi. Foram produzidos compósitos de 0 – 40% v/v de fibras. Caracterizações físicas, estruturais, químicas e mecânicas foram realizadas nas fibras individuais e nos compósitos antes e após os tratamentos. A eficiência balística dos compósitos foi avaliada através de testes de velocidade residual de dois tipos: utilizando munição de .22 pol e 7,62 mm, em que foi possível medir a energia absorvida ( $E_{abs}$ ) e velocidade limite ( $V_L$ ) das amostras ensaiadas. A partir do ensaio de indentação sobre a plastilina, mediu-se o trauma causado após disparos de 7,62 mm ao simular um sistema de blindagem completo. As fibras apresentaram densidade média aparente entre 0,50 – 0,57 g/cm<sup>3</sup>. Através das medições de porosidade observou-se que estas apresentaram 69,01, 11,62 e 57,39% de porosidade total, aberta e fechada, respectivamente. A resistência à tração das fibras individuais foi medida em 26 MPa e módulo de elasticidade 1 GPa. As análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostraram eventos de decomposição dos principais constituintes das fibras e do epóxi. Além disso, a DTG apontou que o compósito com 40% obteve melhor estabilidade térmica, 296°C. No ensaio de absorção de água, foi observado que a incorporação do GO proporcionou menor capacidade absorvedora que os demais tratamentos, bem como menor coeficiente de difusão. Os compósitos com maiores frações de fibras (40%) obtiveram melhores resultados de  $E_{abs}$  de impacto Izod e Charpy, 58,65 e 75,05 J, respectivamente. Nos testes de tração dos compósitos, foi confirmada a tendência de o volume de fibras aumentar a propriedade de resistência e módulo de elasticidade, sendo o grupo de 40% apresentado 34,75 MPa e 2,39 GPa, respectivamente. No teste de flexão, o grupo com 30% mostrou-se como o de percentual ótimo, este revelou-se com resistência de 67,89 MPa e módulo de elasticidade 2,88 GPa. Ainda neste ensaio, confirmou-se através de análise estatística o efeito de melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos após os tratamentos com CS e GO frente ao grupo controle. Os ensaios balísticos de velocidade residual com munições .22 pol e 7,62 mm apresentaram comportamentos semelhantes. A  $E_{abs}$  pelo impacto dos projéteis diminuiu com o aumento do teor de fibras das placas, bem como a velocidade limite. Os compósitos com fibras tratadas com CaLS e GO apresentaram melhora nas propriedades medidas para o ensaio com .22 pol e novamente o tratamento com CaLS destacou-se para o ensaio com 7.62 mm. Os resultados de indentação na plastilina realizados nas amostras de 20 e 40% v/v de fibras mostraram que as placas de 20% obtiveram menores indentações, 25,57 mm, porém estilhaçaram-se completamente. Por outro lado, para as placas de 40% girou em torno de 32 – 35 mm. Apesar da integridade conservada, estes valores ficaram bastante acima do que se relata em literatura para materiais compósitos reforçados com fibras naturais.

**Palavras-chave:** Fibra Natural. Cipó-Titica. Compósitos. Blindagem Balística.



# ABSTRACT

In order to investigate the potential of polymeric composites reinforced with natural fibers for applications in ballistic armor, for the first time a scientific study was carried out revealing the properties of the little known fiber of titica vine (*Heteropsis flexuosa*) from the Amazon and its composites. In addition, four chemical treatments were proposed, three in the fibers (incorporation of calcium lignosulfonate (CaLS) under heating and agitation, incorporation of CaLS with impregnation in an ultrasonic (US) bath and alkaline treatment with sodium carbonate (CS)) and one modification in the matrix, from the incorporation of graphene oxide (GO). These treatments aimed to improve the properties of individual fibers and when incorporated into the epoxy matrix. Composites of 0 – 40 vol% fibers were produced. Physical, structural, chemical and mechanical characterizations were performed on individual fibers and composites before and after treatments. The ballistic efficiency of the composites was evaluated through residual velocity tests of two types: using .22 in and 7.62 mm ammunition, in which it was possible to measure the absorbed energy and limit velocity of the tested samples. From the indentation test on plastilene, the trauma caused after 7.62 mm shots was evaluated and measured when simulating a complete armoring system. The fibers showed average apparent density between 0.50 – 0.57 g/cm<sup>3</sup>. Through porosity measurements, it was observed that they presented 69.01, 11.62 and 57.39% of total porosity, open and closed, respectively. The tensile strength of individual fibers was measured at 26 MPa and elastic modulus 1 GPa. Thermogravimetric (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analyzes showed decomposition events of the main constituents of fibers and epoxy. In addition, DTG pointed out that the composite with 40% had better thermal stability, 296°C. In the water absorption test, it was observed that the incorporation of GO provided a lower absorption capacity than the other treatments, as well as a lower diffusion coefficient. The composites with higher fiber fractions (40 vol% obtained better results from Izod and Charpy impact Eabs, 58.65 and 75.05 J, respectively. In the tensile tests of the composites, the tendency of the fiber volume to increase the strength property and elastic modulus was confirmed, with the 40 vol% group presenting 34.75 MPa and 2.39 GPa, respectively. In the flexural test, the group with 30 vol% proved to be the one with the optimal percentage, with strength of 67.89 MPa and modulus of elasticity of 2.88 GPa. Also in this test, the effect of improvement in the mechanical properties of composites after treatments with CS and GO was confirmed through statistical analysis compared to the control group. Residual velocity ballistic tests with .22 in and 7.62 mm ammunition showed similar behavior.  $E_{abs}$  from projectile impact decreased with increasing fiber content of the boards, as well as limiting velocity. The composites with fibers treated with CaLS and GO showed improvement in the properties measured for the test with .22 in and again the treatment with LS stood out for the test with 7.62 mm. The results of plasticine indentation performed on samples of 20 and 40 vol% fibers showed that the 20 vol% plates had smaller indentation, 25.57 mm, but they all shattered. On the other hand, for the 40% boards it was around 32 – 35 mm. Despite the preserved integrity, these values were well above what is reported in the literature for composite materials reinforced with natural fibers.

**Keywords:** Natural Fiber. Titica Vine. Composites. Ballistic Armor.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema do sistema de blindagem multicamadas (SBM). . . . .	30
Figura 2 – Trauma do projétil medido por indentação no material de referência (plastilina). . . . .	31
Figura 3 – Esquema de classificação para as moléculas poliméricas. . . . .	33
Figura 4 – Anel Epóxido. . . . .	35
Figura 5 – Síntese de Éter Diglicídico de Bisfenol (BADGE ou DGEBA) usando reação de abertura de anel de Bisfenol e Epicloridrina . . . . .	35
Figura 6 – Reação do endurecedor TETA com o epóxi DGEBA. . . . .	36
Figura 7 – Estrutura esquemática de uma fibra natural. . . . .	38
Figura 8 – (a) Seleção do cipó, (b) haste sem casca, (c) tecendo o cipó, (d) Produtos confeccionados de cipó-titica prontos para comercialização. . . . .	41
Figura 9 – Esquema do modelo estrutural do grafeno e do GO, mostrando que o grafeno consiste apenas em átomos de carbono $sp^2$ ligados trigonalmente, enquanto que o GO consiste em uma rede de carbono $sp^2$ parcialmente quebrada com grupos fenol, hidroxila e epóxido no plano basal e grupos de ácidos carboxílicos nas bordas . . . . .	46
Figura 10 – Estrutura típica de (a) fibra lignocelulósicas não tratada e (b) alcalinizada. . . . .	47
Figura 11 – Estrutura química do Lignosulfonato de Cálcio. . . . .	48
Figura 12 – Processo de cavitação do ultrassom . . . . .	50
Figura 13 – Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação. . . . .	51
Figura 14 – Principais estágios do processamento cerâmico. . . . .	53
Figura 15 – Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos. . . . .	55
Figura 16 – Tipos de fratura em materiais compósitos poliméricos fibrosos. . . . .	59
Figura 17 – Mecanismos de falha em materiais compósitos reforçados por fibras. . . . .	60
Figura 18 – Esquema das etapas propostas. . . . .	61
Figura 19 – Processo de extração das fibras de cipó-titica; (a) umedecimento das fibras; (b) extração das fibras e secagem natural; (c) secagem em estufa. . . . .	62
Figura 20 – Etapas da funcionalização da matriz epóxi com GO. . . . .	63
Figura 21 – Barrilha leve (Carbonato de Sódio) utilizado para o tratamento das fibras. . . . .	64
Figura 22 – Fibras de cipó-titica mergulhadas em solução de barrilha. . . . .	64
Figura 23 – Lignosulfonato de Cálcio utilizado para o tratamento das fibras. . . . .	65
Figura 24 – Tratamento das fibras sob aquecimento e agitação magnética com CaLS 5%. . . . .	65
Figura 25 – (a) Balança de precisão GEHAKA, modelo BK300. (b) Moinho de bolas de Alumina, modelo MA-500 e bolas de moagem de alumina. . . . .	67
Figura 26 – (a) Estufa da marca ELKA. (b) Almofariz e pistilo. . . . .	68
Figura 27 – Agitador para areias finas. . . . .	68
Figura 28 – (a) Conjunto pistão-matriz camisa flutuante. (b) Prensa manual SKAY. . . . .	69

Figura 29 – Placas compósitas fabricadas. (a) Compósito de fibras sem tratamento; (b) compósito de fibras tratadas com barrilha leve; (c) compósito de fibras tratadas com CaLS-70°C; (d) compósitos de fibras tratadas com CaLS-US-25°C; (e) compósito com resina epóxi funcionaliza com GO. . . . .	70
Figura 30 – Sistema de Blindagem Multicamadas (SBMs) montado. . . . .	71
Figura 31 – (a) Esquema da moldura de papel utilizado no ensaio de tração das fibras; (b) Fibras sendo ensaiadas. . . . .	77
Figura 32 – (a) Esquema do corpo de prova utilizado no ensaio de pull-out; (b) Corpo de prova epóxi/cipó-títica. . . . .	78
Figura 33 – Ilustração dos SBMs montados sobre a plastilina. . . . .	82
Figura 34 – Esquemática dos aparelhos utilizados no ensaio de velocidade residual .22 (a) arma de ar comprimido; (b) projétil .22; (c) cronógrafos. . . . .	83
Figura 35 – Frequência do número de fibras de cipó-títica por intervalo de diâmetro (a) e curva de distribuição normal (b). . . . .	87
Figura 36 – Medição do diâmetro das fibras, aumento 5x. . . . .	88
Figura 37 – Microscopia óptica da seção transversal das fibras de cipó-títica, aproximação 5x. . . . .	89
Figura 38 – Correlação entre a massa específica e o diâmetro das fibras de cipó-títica. . .	90
Figura 39 – Espectro de FTIR da fibra de cipó-títica sem tratamento. . . . .	96
Figura 40 – Espectros de FTIR da fibra de cipó-títica após modificações superficiais. . .	97
Figura 41 – Curvas de TGA e DTG para a fibra de cipó-títica sem tratamento. . . . .	98
Figura 42 – (a) Curvas de TGA e (b) DTG para as fibras de cipó-títica com e sem tratamento.	100
Figura 43 – (a) Curva de DSC para a fibra de cipó-títica sem tratamento; (b) Curvas de DSC das fibras após os tratamentos em contraste a sem tratamento. . . . .	101
Figura 44 – (a) Difratoograma de fibras de cipó-títica sem tratamento; (b) Padrão de DRX das fibras de cipó-títica sem tratamento com base normalizada. . . . .	102
Figura 45 – Padrão de DRX das fibras com linha de base normalizada para (a) cipó-títica com carbonato de sódio (CT-CS); (b) cipó-títica com CaLS 70°C (CT-LS); (c) cipó-títica com CALS impregnado em banho ultrasonico (CT-US). . . . .	103
Figura 46 – Ângulo microfibrilar da fibra de cipó-títica (a) CT-ST tratamento; (b) CT-CS; (c) CT-LS; (d) CT-US. . . . .	104
Figura 47 – Tensão máxima em tração das fibras de cipó-títica em função do diâmetro médio das classes. . . . .	106
Figura 48 – Propriedades mecânicas em função do diâmetro médio das fibras de cipó-títica. (a) Módulo de elasticidade; (b) Alongamento máximo. . . . .	107
Figura 49 – Tensão de pullout vs comprimento do embutimento. . . . .	108
Figura 50 – (a) e (b) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de cipó-títica in natura, aumentos 400x e 800x. . . . .	111

Figura 51 – (a) e (b) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de cipó-titica tratada com barrilha leve por 24 horas, aumentos 400x e 800x.	112
Figura 52 – (a) e (b) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de cipó-titica tratada com lignosulfonato de cálcio a 70°C/1h e sob agitação, aumentos 400x e 800x.	113
Figura 53 – (a) e (b) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de cipó-titica tratada com lignosulfonato de cálcio em banho ultrassônico, em temperatura ambiente e durante o período de 1 hora, aumentos 400x e 800x.	114
Figura 54 – Curva de absorção de água para os compósitos de 0 - 40% de fibras sem tratamento, com tratamento e fibras com resina epóxi funcionalizada com GO.	115
Figura 55 – Coeficiente de Difusão calculado para as amostras compósitas.	116
Figura 56 – Espectro de FTIR gerado para a resina epóxi DGEBA-TETA; compósitos CT10-ST; compósitos CT20-ST; compósitos CT30-ST; compósitos CT40-ST em contraste ao da fibra isolada CT-ST.	118
Figura 57 – Banda de adsorção em 2924 cm <sup>-1</sup> para as fibras de cipó-titica e resina epóxi.	119
Figura 58 – Banda de adsorção em 1735 cm <sup>-1</sup> para as fibras de cipó-titica e resina epóxi.	120
Figura 59 – Ligeiro deslocamento da banda de adsorção de 1735 cm <sup>-1</sup> para 1743 cm <sup>-1</sup> nos espectros dos compósitos.	121
Figura 60 – Curva de TGA/DTG para a resina epóxi DGEBA/TETA	122
Figura 61 – Curvas TGA/DTG para os compósitos de 10 - 40%. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; (d) CT40-ST.	123
Figura 62 – Curvas TGA/DTG para os compósitos de 40% com fibras de cipó-titica após os tratamentos e a resina epóxi após modificação com GO. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US; (d) CT40-EGO.	124
Figura 63 – Curva de DSC para a resina epóxi DGEBA/TETA.	126
Figura 64 – Curvas de DSC para os compósitos de 0 - 40% de fibras de cipó-titica sem tratamento.	127
Figura 65 – Curvas DSC para os compósitos de 40% com fibras de cipó-titica após tratamentos e funcionalização da resina epóxi com GO.	128
Figura 66 – (a) Gráfico de DMA para o módulo de armazenamento (E'), (b) módulo de perda (E'') e (c) tan Delta (δ) para o Epóxi puro; CT10-ST; CT20-ST; CT30-ST; CT40-ST.	130
Figura 67 – (a) Módulo de armazenamento (E'), (b) Módulo de perda (E'') e (c) Tangente Delta (δ) para os compósitos com fibras após os tratamentos e resina modificada com GO.	132
Figura 68 – Energia de impacto Izod em função das frações volumétricas de fibras de cipó-titica sem tratamento implementadas nos compósitos.	135
Figura 69 – Cps rompidos após o ensaio de impacto Izod. (a) epóxi; (b) 10%; (c) 20%; (d) 30%; (e) 40% v/v sem tratamento.	136

Figura 70 – Energia de Impacto Izod absorvida em função dos tratamentos realizados na fibra e na resina Epóxi. . . . .	138
Figura 71 – Energia de impacto Charpy em função das frações volumétricas de fibras de cipó-titica sem tratamento implementadas nos compósitos. . . . .	140
Figura 72 – Cps rompidos após o ensaio de impacto Charpy. (a) epóxi; (b) CT10-ST; (c) CT200-ST; (d) CT30-ST; (e) CT40-ST. . . . .	142
Figura 73 – Energia de Impacto Charpy absorvida em função dos tratamentos realizados na fibra de cipó-titica. . . . .	143
Figura 74 – Superfície de fratura dos compósitos com fibras sem tratamento após o ensaio de impacto Izod. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; CT40-ST. . . . .	145
Figura 75 – Superfície de fratura dos compósitos com fibras sem tratamento após o ensaio de impacto Charpy. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; CT40-ST. . . . .	146
Figura 76 – Imagens de MEV das amostras compósitas com fibras tratadas e resina modificada com GO após ensaio de impacto Izod. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US; (d) CT40-EGO. . . . .	147
Figura 77 – Imagens de MEV das amostras compósitas com fibras tratadas e resina modificada com GO após ensaio de impacto Charpy. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US. . . . .	148
Figura 78 – Propriedades mecânicas em função do teor de fibras de cipó-titica presentes nos compósitos. (a) Resistência à tração (MPa); (b) Módulo de elasticidade (GPa); (c) Deformação máxima (%). . . . .	150
Figura 79 – Corpos de prova rompidos após o teste de tração. . . . .	151
Figura 80 – Propriedades mecânicas em função dos tratamentos propostos. (a) Resistência à tração (MPa); (b) Módulo de elasticidade (GPa); (c) Deformação máxima (%). . . . .	154
Figura 81 – Imagens de MEV da superfície de fratura dos compósitos de 10 - 40% v/v de fibras de cipó titica sem tratamento. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; (d) CT40-ST. . . . .	157
Figura 82 – Imagens de MEV da superfície de fratura dos compósitos de 40% v/v de fibras de cipó titica que receberam algum tratamento. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US; (d) CT40-EGO. . . . .	158
Figura 83 – Propriedades mecânicas em função do teor de fibras de cipó-titica presentes nos compósitos. (a) Resistência à Flexão (MPa); (b) Módulo de Elasticidade (GPa); (c) Deflexão máxima (%). . . . .	160
Figura 84 – Corpos de prova dos compósitos de 0 - 40% v/v de fibras de cipó-titica sem qualquer tratamento após os ensaios de flexão. . . . .	161
Figura 85 – Propriedades mecânicas em função dos tratamentos propostos. (a) Resistência à flexão (MPa); (b) Módulo de elasticidade (GPa); (c) Deflexão máxima (%). . . . .	164

Figura 86 – Imagens de MEV da superfície de fratura dos compósitos de 10 - 40% v/v de fibras de cipó titica sem tratamento, após os ensaios de flexão. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; (d) CT40-ST. . . . .	167
Figura 87 – Imagens de MEV da superfície de fratura dos compósitos de 40% v/v de fibras de cipó titica que receberam algum tratamento. (a) CT40CS; (b) CT40LS; (c) CT40-US; (d) CT40-EGO. . . . .	168
Figura 88 – Amostras após o ensaio de velocidade residual. (a) CT10-ST, (b) CT20-ST, (c) CT30-ST, (d) CT40-ST. . . . .	170
Figura 89 – Gráfico de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil obtida no ensaio de velocidade residual. (a) Epóxi; (b) CT10-ST, (c) CT20-ST, (d) CT30-ST, (e) CT40-ST. . . . .	172
Figura 90 – Amostras após o ensaio de velocidade residual. (a) CT40-CS, (b) CT40-LS, (c) CT40-US, (d) CT40-EGO. . . . .	174
Figura 91 – Gráfico de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil obtida no ensaio de velocidade residual. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS, (c) CT40-US, (d) CT40-EGO. . . . .	176
Figura 92 – Imagens de MEV da superfície de fratura após impacto do projétil .22 pol. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; (d) CT40-ST. . . . .	179
Figura 93 – Imagens de MEV da superfície de fratura após impacto do projétil .22 pol. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US; (d) CT40-EGO. . . . .	180
Figura 94 – Gráfico de pontos experimentais do ensaio de velocidade residual do compósito de 40% v/v de fibras de cipó-titica. . . . .	182
Figura 95 – Gráfico de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil obtida no ensaio de velocidade residual. (a) Epóxi; (b) CT10-ST, (c) CT20-ST, (d) CT30-ST, (e) CT40-ST. . . . .	184
Figura 96 – Amostras após o teste balístico de velocidade residual utilizando munição 7,62 mm. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; (d) CT40-ST. . . . .	185
Figura 97 – Gráfico de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil obtida no ensaio de velocidade residual. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US. . . . .	187
Figura 98 – Imagens de MEV das regiões de impacto balístico. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; (d) CT40-ST. . . . .	188
Figura 99 – Imagens de MEV das regiões de impacto balístico com 7,62 mm. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US. . . . .	190
Figura 100 – Blindagem multicamada com 20 e 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. (a) CT20-ST; (b) CT40-ST; (c) CT40-CS; (d) CT40-LS; (e) CT40-US. . . . .	191
Figura 101 – (a) Superfície de fratura do compósito ilustrando fragmentos cerâmicos sobre a fibra de cipó-titica; (b) Espectro de EDS apresentando os elementos detectados na amostra. . . . .	192

Figura 102–Gráfico de Weibull para a indentação das blindagens com 20 e 40% v/v de fibras sem tratamento e 40% v/v com fibras tratadas. (a) CT20-ST; (b) CT40-ST; (c) CT40-CS; (d) CT40-LS; (e) CT40-US. . . . .	194
Figura 103–Micrografia obtida por MEV dos compósitos após os ensaios balísticos sobre a plastilina. (a) CT20CT; (b) CT40ST; (d) CT40-CS; (e) CT40-LS; (e) CT40-US. . . . .	196

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos níveis de proteção em blindagens balísticas. . . . .	29
Tabela 2 – Propriedades das resinas epoxídicas. . . . .	36
Tabela 3 – Composição química de FNLs comuns. . . . .	39
Tabela 4 – Propriedades mecânicas e AMF de diferentes FNLs. . . . .	39
Tabela 5 – Propriedades mecânicas de alguns CPFNL <sub>s</sub> . . . . .	58
Tabela 6 – Análise química da Alumina. . . . .	66
Tabela 7 – Análise química da Nióbia. . . . .	66
Tabela 8 – Parâmetros estatísticos utilizados na análise de variância. . . . .	85
Tabela 9 – Valores de frequência e massa específica para cada intervalo de diâmetro das fibras de cipó-títica. . . . .	89
Tabela 10 – Parâmetros Weibull para cada intervalo de diâmetro investigado pelo método CLDF. . . . .	91
Tabela 11 – Massa específica da fibra de cipó-títica a partir do método de Arquimedes. . . . .	91
Tabela 12 – Porosidade total, aberta e fechada calculada para os diferentes intervalos de diâmetro. . . . .	92
Tabela 13 – Percentual de umidade da fibra de cipó-títica. . . . .	93
Tabela 14 – Teor de umidade das fibras de cipó-títica em comparação a dados existentes de demais fibras naturais evidenciados em literatura. . . . .	93
Tabela 15 – Composição química da fibra de cipó-títica em comparação a outras FNLs. . . . .	94
Tabela 16 – Bandas de adsorção de FTIR para as fibras de cipó-títica sem tratamento. . . . .	95
Tabela 17 – Resultados de ensaio de tração das fibras por intervalo de classes e seus parâmetros de Weibull. . . . .	105
Tabela 18 – ANOVA para a resistência à tração das fibras de cipó-títica. . . . .	106
Tabela 19 – Propriedades Mecânicas de fibras naturais. . . . .	107
Tabela 20 – Comparativo da resistência da ligação interfacial para diferentes FNLs. . . . .	109
Tabela 21 – Absorção de água dos compósitos com fibras sem tratamento, com tratamento e fibras com resina epóxi funcionalizada com GO. . . . .	116
Tabela 22 – Bandas de adsorção de FTIR para a resina epóxi DGEBA-TETA. . . . .	117
Tabela 23 – Parâmetros termogravimétricos observados para a fibras, resina e compósitos com fibras antes e após tratamentos e resina funcionalizada com GO. . . . .	125
Tabela 24 – Valores de energia de impacto Izod para a resina epóxi pura e os compósitos com adição de 10 - 40% v/v de fibras sem tratamento. . . . .	134
Tabela 25 – ANOVA da energia de impacto Izod dos compósitos com 0 - 40% v/v de fibras de cipó-títica sem tratamento. . . . .	137



Tabela 26 – Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de energia de impacto Izod, para os compósitos de 0 - 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	137
Tabela 27 – Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de energia de impacto Izod, para os compósitos de 0 - 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	138
Tabela 28 – ANOVA da energia de impacto Izod dos compósitos reforçados que receberam algum tipo de tratamento. . . . .	139
Tabela 29 – Valores de energia de impacto Charpy para a resina epóxi e os compósitos com adição de 10 - 40% v/v de fibras sem tratamento. . . . .	139
Tabela 30 – ANOVA da energia de impacto Charpy dos compósitos reforçados com 0 - 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	140
Tabela 31 – Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de energia de impacto Charpy, para os compósitos de 0 - 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	141
Tabela 32 – Valores médios de energia de Impacto Charpy para as amostras compósitas de 40% v/v com fibras de cipó-titica após os tratamentos. . . . .	143
Tabela 33 – ANOVA da energia de impacto Charpy dos compósitos reforçados com fibras de cipó-titica que receberam algum tipo de tratamento. . . . .	144
Tabela 34 – Propriedades mecânicas extraídas após o ensaio de tração da resina Epóxi e compósitos com fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	149
Tabela 35 – ANOVA da resistência à tração das amostras 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	152
Tabela 36 – Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de resistência à tração, para os compósitos de 0 - 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	152
Tabela 37 – Propriedades mecânicas extraídas após o ensaio de tração dos compósitos que receberam algum tipo de tratamento. . . . .	153
Tabela 38 – ANOVA da resistência à tração das amostras compósitas que receberam algum tratamento. . . . .	155
Tabela 39 – Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de resistência à tração, para os compósitos que receberam algum tipo de tratamento. . . . .	156
Tabela 40 – Propriedades mecânicas extraídas após o ensaio de flexão da resina Epóxi e compósitos com fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	159
Tabela 41 – ANOVA da resistência à flexão das amostras 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	162
Tabela 42 – Propriedades mecânicas de resistência e módulo de elasticidade em flexão dos compósitos com fibras de cipó-titica sem tratamento e epóxi em comparação a demais disponíveis em literatura. . . . .	162

Tabela 43 – Propriedades mecânicas extraídas após o ensaio de flexão dos compósitos que receberam algum tipo de tratamento. . . . .	163
Tabela 44 – ANOVA da resistência à flexão das amostras que receberam algum tipo de tratamento. . . . .	165
Tabela 45 – Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de resistência à flexão, para os compósitos que receberam algum tipo de tratamento.	165
Tabela 46 – Valores de massa do projétil ( $M_p$ ), velocidade média de impacto ( $V_i$ ), velocidade residual média ( $V_r$ ) e a energia absorvida ( $E_{abs}$ ) para as amostras de 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	169
Tabela 47 – Distribuição de Weibull para energia absorvida dos compósitos Epóxi/cipó-titica para todas as composições sem tratamento ensaiadas. . . . .	171
Tabela 48 – Valores de velocidade limite calculados para as amostras de 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	173
Tabela 49 – Valores de massa do projétil ( $M_p$ ), velocidade média de impacto ( $V_i$ ), velocidade residual média ( $V_r$ ) e a energia absorvida ( $E_{abs}$ ) para as amostras de 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	173
Tabela 50 – Distribuição de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil nos compósitos de 40% v/v de fibras que receberam algum tipo de tratamento. . . . .	175
Tabela 51 – Valores de velocidade limite calculados para as amostras de 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. . . . .	177
Tabela 52 – Valores de velocidade limite do presente trabalho e outros autores. . . . .	177
Tabela 53 – Parâmetros obtidos no ensaio de velocidade residual e velocidade limite para as amostras de 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem quaisquer tratamentos.	182
Tabela 54 – Distribuição de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil nos compósitos de 40% v/v de fibras sem tratamento. . . . .	183
Tabela 55 – Parâmetros obtidos no ensaio de velocidade residual e velocidade limite para as amostras compósitas que recebem algum tipo de tratamento. . . . .	186
Tabela 56 – Distribuição de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil nos compósitos com fibras tratadas. . . . .	186
Tabela 57 – Profundidade de indentação das blindagens com 20 e 40% v/v de fibras sem tratamento e 40% v/v com fibras tratadas. . . . .	193
Tabela 58 – Parâmetros de Weibull da indentação causada nas blindagens com 20 e 40% v/v de fibras sem tratamento e 40% v/v com fibras tratadas. . . . .	193
Tabela 59 – Profundidade de indentação de SBMs utilizando compósitos reforçados com fibras naturais como camada intermediária. . . . .	197

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CaLS	Lignosulfonato de Cálcio
CLDF	Cálculo linear pelo diâmetro das fibras
CPFNL <sub>s</sub>	Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas
DGEBA	Diglicidil éter do bisfenol A
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
FNL	Fibra natural lignocelulósicas
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
LS	Lignosulfonato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
CS	Carbonato de Sódio
NIJ	Norma Internacional de Resistência Balística Corporal
SBM	Sistema de Blindagem Multicamada
TGA	Análise termo gravimétrica
US	Ultrassom
CT-ST	Fibra de cipó-titica sem tratamento
CT-CS	Fibra de cipó-titica tratada com Carbonato de Sódio
CT-LS	Fibra de cipó-titica tratada com lignosulfonato de Cálcio sob aquecimento e agitação
CT-US	Fibra de cipó-titica tratada com lignosulfonato de Cálcio com impregnação em banho ultrassônico
CT-EGO	Fibra de cipó-titica e resina epóxi funcionaliza com óxido de grafeno
CT40-ST	Compósito com 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento

CT40-CS	Compósito com 40% v/v de fibras de cipó-titica tratadas com Carbonato de Sódio
CT40-LS	Compósito com 40% v/v de fibras de cipó-titica tratadas com lignosulfonato de Cálcio sob aquecimento e agitação
CT40-US	Compósito com 40% v/v de fibras de cipó-titica tratadas com lignosulfonato de Cálcio e impregnação em banho ultrassônico
CT40-EGO	Compósito com 40% v/v de fibras de cipó-titica e resina epóxi funcionaliza com óxido de grafeno
DMS	Diferença Mínima Significativa

# LISTA DE SÍMBOLOS

$\rho$	Massa Específica
$E$	Módulo de Elasticidade
$\sigma_{max}$	Tensão Máxima em Tração
$\sigma_f$	Tensão em Flexão
$\theta$	Unidade característica
$\beta$	Módulo de Weibull ou Parâmetro de Forma
$\Delta y$	Deflexão
$V_R$	Velocidade Residual
$V_i$	Velocidade de Impacto
$\epsilon$	Deformação
$T_g$	Temperatura de Transição Vítrea
$E'$	Módulo de Armazenamento
$E''$	Módulo de Perda
$\tan \delta$	Amortecimento

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>24</b>
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	24
1.2	JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	26
1.3	OBJETIVO DO ESTUDO	26
1.3.1	OBJETIVO GERAL	26
1.3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>28</b>
2.1	SISTEMAS DE BLINDAGEM BALÍSTICA	28
2.2	MATERIAIS POLIMÉRICOS	32
2.2.1	CONCEITOS GERAIS	32
2.2.2	RESINA EPÓXI E SUA APLICABILIDADE EM COMPÓSITOS	34
2.2.3	FIBRAS NATURAIS LIGNOCELULÓSICAS (FNLS)	37
2.2.3.1	A FIBRA DE CIPÓ TITICA ( <i>HETEROPSIS FLEXUOSA</i> )	40
2.3	TRATAMENTOS EM FNLS	43
2.3.1	TRATAMENTO COM ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	45
2.3.2	TRATAMENTO COM BARRILHA LEVE	46
2.3.3	TRATAMENTO COM LIGNOSULFONATO DE CÁLCIO (CALS)	47
2.3.4	IMPREGNAÇÃO COM ULTRASSOM	49
2.4	MATERIAIS CERÂMICOS	51
2.4.1	CONCEITOS GERAIS	51
2.4.2	ALUMINA ADITIVADA COM NIÓBIA	52
2.4.3	PROCESSAMENTO CERÂMICO	52
2.5	MATERIAIS COMPÓSITOS	54
2.5.1	CONCEITOS GERAIS	54
2.5.2	COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FNLS	57
2.6	MECANISMOS DE FRATURA EM COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS	59
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>61</b>
3.1	ASPECTOS GERAIS	61
3.2	MATERIAIS UTILIZADOS	62
3.2.1	A FIBRA DE CIPÓ-TITICA	62
3.2.2	ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	62
3.2.3	BARRILHA LEVE	63
3.2.4	LIGNOSULFONATO DE CÁLCIO	64

3.2.5	RESINA EPÓXI . . . . .	66
3.2.6	ALUMINA E NIÓBIA . . . . .	66
3.2.7	POLIETILENO GLICOL . . . . .	66
3.2.8	TECIDO DE ARAMIDA . . . . .	67
3.3	MÉTODOS PROPOSTOS . . . . .	67
3.3.1	PREPARAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS . . . . .	67
3.3.2	FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE EPÓXI/CIPÓ-TITICA . . . . .	69
3.3.3	MONTAGEM DAS BLINDAGENS MULTICAMADAS . . . . .	70
3.3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CIPÓ-TITICA . . . . .	71
3.3.4.1	CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL E DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA . . . . .	71
3.3.4.2	DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE . . . . .	72
3.3.4.3	TEOR DE UMIDADE . . . . .	73
3.3.4.4	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FIBRA . . . . .	73
3.3.4.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) . . . . .	75
3.3.4.6	ANÁLISES TÉRMICAS . . . . .	75
3.3.4.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) . . . . .	76
3.3.4.8	TRAÇÃO DAS FIBRAS . . . . .	76
3.3.4.9	ENSAIO DE ESCORREGAMENTO DE FIBRAS (PULLOUT) . . . . .	77
3.3.4.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) . . . . .	78
3.3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS . . . . .	78
3.3.5.1	ABSORÇÃO DE ÁGUA E COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D) . . . . .	78
3.3.5.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) . . . . .	80
3.3.5.3	ANÁLISES TÉRMICAS . . . . .	80
3.3.5.4	ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA) . . . . .	80
3.3.5.5	ENSAIO DE IMPACTO IZOD E CHARPY . . . . .	80
3.3.5.6	ENSAIO DE TRAÇÃO . . . . .	81
3.3.5.7	ENSAIO DE FLEXÃO . . . . .	81
3.3.5.8	ENSAIOS BALÍSTICOS . . . . .	82
3.3.5.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) . . . . .	83
3.3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA . . . . .	84
3.3.6.1	WEIBULL . . . . .	84
3.3.6.2	ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) E TESTE TUKEY . . . . .	85
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>87</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CIPÓ-TITICA . . . . .	87
4.1.1	CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL E DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA . . . . .	87

4.1.2	DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE . . . . .	92
4.1.3	TEOR DE UMIDADE . . . . .	93
4.1.4	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA FIBRA . . . . .	94
4.1.5	CARACTERIZAÇÃO POR FTIR . . . . .	95
4.1.6	ANÁLISES TÉRMICAS . . . . .	98
4.1.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X . . . . .	102
4.1.8	TRAÇÃO DAS FIBRAS . . . . .	105
4.1.9	ENSAIO DE ESCORREGAMENTO DAS FIBRAS (PULLOUT) . . . . .	108
4.1.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) . . . . .	110
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS . . . . .	114
4.2.1	ABSORÇÃO DE ÁGUA E COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D) . . . . .	114
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO POR FTIR . . . . .	117
4.2.3	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA . . . . .	122
4.2.4	ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA) . . . . .	129
4.2.5	ENSAIO DE IMPACTO IZOD E CHARPY . . . . .	134
4.2.6	ENSAIO DE TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS . . . . .	149
4.2.7	ENSAIO DE FLEXÃO DOS COMPÓSITOS . . . . .	159
4.2.8	ENSAIOS BALÍSTICOS . . . . .	169
4.2.8.1	VELOCIDADE RESIDUAL COM MUNIÇÃO .22 POL . . . . .	169
4.2.8.2	VELOCIDADE RESIDUAL COM MUNIÇÃO 7,62 MM . . . . .	181
4.2.8.3	TESTE DE INDENTAÇÃO SOBRE A PLASTILININA . . . . .	191
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>199</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>202</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>203</b>



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações Gerais

A indústria da defesa é de fundamental importância devido ao seu poder político e econômico, pois requer um ininterrupto aprimoramento, inovação e modernização em paralelo ao desenvolvimento tecnológico. Novos e crescentes níveis de ameaças às tecnologias de blindagem exigem que estes sistemas sejam cada vez mais direcionados para a solução e o aperfeiçoamento. Por este motivo, agentes civis e militares em tecnologias de defesa têm trabalhado incessantemente no desenvolvimento de novos sistemas de blindagem para alcançar alto desempenho e mobilidade, e conseqüentemente a utilização de materiais mais leves.

De acordo com Aydin e Soydemir (2021) o desempenho de um sistema de blindagem é medido considerando a energia transferida pela partícula impactante (projétil, estilhaços, etc) para a blindagem através dos mecanismos de absorção e dissipação de energia. Do ponto de vista mecânico, é esperado que um sistema de blindagem perfeito exiba propriedades de engenharia superiores, como elevado módulo de elasticidade específico, alta tensão de fluxo dinâmico, baixa densidade aparente, alto alongamento à fratura e excelente tenacidade à fratura. No entanto, nenhum sistema de blindagem detém de todos esses recursos sozinho. Ao analisar o contexto histórico acerca do desenvolvimento de sistemas de blindagens, observa-se que os materiais de proteção metálica monolíticos convencionais têm dado lugar para novos materiais, como cerâmicas, polímeros, compósitos cerâmicos e poliméricos, reforçados ou não, e estruturas de blindagens laminadas ou em camadas.

Em vista disso, é possível citar três principais fatores responsáveis pela eficiência de uma blindagem balística, são eles: mobilidade, resistência à penetração e alta absorção de impacto. Porém, um incremento em um fator anteriormente citado é capaz de influenciar de maneira negativa no outro. Como exemplo, Børvik et al. (1999) demonstraram que para apenas uma camada de aço fornecer proteção individual adequada contra munição de fuzil, esta teria que ser relativamente espessa e isto tornaria a blindagem mais pesada, além de reduzir o poder de mobilidade do indivíduo. Nesse sentido, buscando oferecer um nível de proteção adequada aliada à redução de peso, frequentemente a proteção de combatentes contra munições de alto poder de impacto (superior a  $823 \text{ m/s}^2$ ) tem evoluído e atualmente é feita por um Sistema de Blindagem Multicamada (SBM).

Normalmente os SBMs são constituídos por três camadas. A primeira é formada por um material cerâmico cuja finalidade é fragmentar a ponta do projétil e absorver a maior parte de sua energia. A segunda camada é composta por um polímero ou compósito, o qual é responsável por absorver a energia residual do projétil e de estilhaços da camada anterior e do próprio projétil.

Por fim, na última camada tem-se uma placa metálica ou tecidos sintéticos, o qual impossibilitam que qualquer partícula residual perfure o combatente (BENZAÏT; TRABZON, 2018).

Geralmente aplicados na segunda camada, o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular e as fibras sintéticas de Poliaramidas (MORYE et al., 2000) vêm sendo substituídas por compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas (CPFNLs). Diversas pesquisas aplicando CPFNLs na camada intermediária de SBMs comprovaram sua eficiência em testes balísticos, aos quais foram realizados em conformidade a Norma Internacional de Resistência Balística Corporal (NIJ 0101.04, 2000). Rohen et al. (2015) realizou um estudo sobre a eficiência balística de compósitos com fibras de curauá (30% v/v) incorporadas em matriz epóxi como camada intermediária. Neste estudo, foi verificado que a perfuração causada na plastilina para este material foi de 18 mm, dentro do padrão aceito por norma. Além disso, no ensaio de velocidade residual este compósito absorveu 106 J após o impacto do projétil de 7,62 mm. Cruz et al. (2015) utilizou como camada intermediária de um SBM fibras de bambu (30% v/v) em matriz epóxi. Os ensaios de indentação sobre a plastilina revelaram o valor de 17,58 mm de perfuração após disparos de 7,62 mm, bem mais eficiente quando se comparado as folhas de aramida que apresentaram trauma de 22,62 mm.

As fibras naturais por serem materiais de baixo custo, fácil aquisição, biodegradáveis e com boas propriedades específicas, tornaram-se excelentes apostas para a substituição parcial de componentes sintéticos de um SBM, a qual possuem inconvenientes, como: prejudiciais ao meio ambiente, elevado custo de aquisição material e de processamento, além de vida útil limitada. No entanto, como desvantagem, as fibras naturais lignocelulósicas são materiais hidrofílicos, enquanto que a maioria das matrizes poliméricas são hidrofóbicas. Este fato, contribui fortemente para as características obtidas na interface fibra/matriz, pois a compatibilidade entre os dois elementos é um fator preponderante para a melhora das propriedades do compósito projetado. Porém, uma maneira de contornar os problemas de compatibilidade entre os componentes fibra/matriz é através de tratamentos físicos e químicos.

No presente trabalho, foram utilizados compósitos de matriz epoxídica reforçada com fibra de cipó-titica (*Heteropsis flexuosa*) da Amazônia como camada intermediária do SBM, em substituição a camada do tecido de aramida, de mesma espessura, utilizada convencionalmente. A fibra investigada neste estudo trata-se de uma raiz aérea, a qual foi utilizada na forma de fibras contínuas e na direção preferencialmente alinhada. Esta fibra abundante e a qual pouco é sabido quanto suas propriedades, pela primeira vez foi investigada. Além disso, avaliou-se a influência das frações volumétricas e dos tratamentos superficiais, utilizando óxido de grafeno (GO) na matriz epóxi, barrilha leve ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e lignosulfonato de cálcio (CaLS) sob duas condições nas fibras, a saber: impregnação do CaLS sob agitação magnética a 70°C/1h e impregnação do CaLS em banho de ultrassom (US) por 1 hora. A fim de averiguar o desempenho de cada SBM, estes sistemas foram testados balisticamente utilizando o critério estabelecido pela NIJ 0101.04 (2000), a qual considera uma blindagem eficiente se a medida da profundidade da indentação

na plastilina após o impacto for igual ou inferior a 44 mm. Além disso, realizou-se testes de velocidade residual para avaliar a energia absorvida individualmente por cada componente da camada do SBM em estudo. Por se tratar de uma fibra com pouco material de literatura, foram realizados pela primeira vez ensaios de caracterização química, física e mecânica tanto para as fibras individuais, quanto para seus compósitos.

## 1.2 Justificativa do Trabalho

O presente trabalho busca apresentar a fibra de cipó titica como material de reforço em compósitos de matriz epóxi, e encorajar a substituição de fibras sintéticas convencionalmente utilizadas. Em virtude de o cipó titica ser uma FNL de fácil acesso e com vasta produção em território nacional, principalmente no norte do país, esta fibra natural pouco explorada cientificamente possui uma das menores massas específicas quando comparada às demais fibras como juta, rami, sisal, coco, bambu e outras. A estratégia de empregar materiais com características biodegradáveis, de baixo custo e mais leves associados a matrizes poliméricas, permitem a fabricação de compósitos com características apropriadas a camada intermediária de um SBM utilizado no setor da defesa. Contudo, é preciso realizar completa avaliação das propriedades destes materiais afim de constatar seu desempenho e viabilidade para aplicação em materiais de engenharia.

Nesse contexto, as FNL como agente de reforço em materiais compósitos tornam-se uma alternativa factível sobre o ponto de vista tecnológico, econômico, ambiental e científico. Segundo Güven et al. (2016), a produção de fibras naturais consome menor energia, agrega valor a um produto nacional e é ambientalmente correta, além de beneficiar comunidades locais do Brasil.

No âmbito científico, o ineditismo desta pesquisa justifica-se pela compreensão das propriedades físicas, químicas, mecânicas e dinâmicas, assim como o desempenho balístico desses materiais, o qual até o presente momento não se tem evidências na literatura. Ainda buscando inovar, as fibras pouco exploradas nesse meio, foram expostas a quatro tratamentos superficiais nunca correlacionados às mesmas, cuja finalidade é melhorar a interface fibra/matriz e assim otimizar as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos.

## 1.3 Objetivo do Estudo

### 1.3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar as propriedades individuais da fibra de cipó-titica, sem tratamento e tratadas quimicamente, além dos compósitos de matriz epóxi confeccionados com as mesmas, bem como aqueles cuja matriz foi funcionalizada com GO, para fins de aplicação balística.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são pautados em:

1- Caracterizar fisicamente e estruturalmente as fibras de cipó-titica para obtenção de conhecimento acerca de massa específica, teor de umidade, porosidade, estabilidade térmica e ângulo microfibrilar (AMF);

2- Quantificar os componentes fundamentais da fibra de cipó-titica através de técnicas de extração, além de caracterizar quimicamente, por meio da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), as fibras antes e após os tratamentos, bem como os compósitos;

3- Avaliar a cristalinidade, através da técnica de Difração de Raios-X (DRX), das fibras de cipó-titica antes e após a realização dos tratamentos químicos com Carbonato de Sódio e Lignosulfato de Cálcio;

4- Avaliar o desempenho mecânico das fibras individuais de cipó-titica por meio de testes de tração e pullout;

5- Caracterizar os compósitos de matriz epóxi modificada com GO e com fibras tratadas quanto a absorção de água, bem como calcular o Coeficiente de difusão;

6- Caracterizar termicamente os compósitos de matriz funcionalizada com óxido de grafeno, assim como os fabricados com fibras de cipó-titica tratadas e não tratadas, por meio de ensaios de Termogravimetria (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

7- Calcular a energia de impacto Charpy e Izod absorvida pelos Compósitos de matriz funcionalizadas com óxido de grafeno e reforçados com fibras de cipó-titica com e sem tratamento químico, nas frações volumétricas de 0 - 40%;

8- Avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos confeccionados com fibras sem tratamento e tratadas, além dos compósitos de matriz funcionalizada com óxido de grafeno, através de ensaios de resistência à tração e à flexão, assim como calcular o módulo de elasticidade a partir dos dados fornecidos em ensaio;

9- Avaliar o desempenho balístico dos compósitos de epóxi/cipó-titica, com e sem a utilização de tratamentos químicos;

10- Comparar o desempenho individual dos compósitos epóxi-GO/cipó-titica e epóxi/cipó-titica com fibras sem tratamento e modificadas, através da velocidade limite ( $V_L$ ) e energia absorvida ( $E_{abs}$ );

11- Avaliar as superfícies de fratura dos compósitos após os ensaios mecânicos e balísticos, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Sistemas de Blindagem balística.

Materiais tecnologicamente satisfatórios para aplicação em blindagem balística são indispensáveis não apenas para a força militar brasileira, mas de grande relevância para o progresso tecnológico do país, a qual propicia através da pesquisa, o aprimoramento de equipamentos de blindagens e armamentos mais eficazes, de forma a valorizar e aperfeiçoar as áreas de defesa e segurança.

De acordo com o texto da NIJ 0101.04 (2000), uma blindagem balística pode ser descrita como um “item ou equipamento que promove proteção contra ameaças balísticas específicas dentro da sua área coberta”. Essa definição também corrobora à norma brasileira NBR 15000 (2005), a qual a descreve como “anteparo projetado para oferecer resistência à penetração de projéteis provenientes de armas de fogo”.

As blindagens balísticas podem ser classificadas em diferentes categorias, conforme a aplicação pretendida, dividindo-se em blindagem corporal ou pessoal, blindagem leve (veículos e aeronaves) e blindagem pesada (carros de combate) (MEYERS, 1994). A utilização de blindagens leves contra ameaças balísticas é muito importante para economizar energia e aumentar a mobilidade (CHIN, 1999).

Os aços foram amplamente utilizados em aplicações de proteção, pois possuem uma vasta base de dados tecnológicos, além disso, podem ser produzidos a custos não tão elevados. No entanto, os aços não são apropriados para serem usados como blindagem leve, devido à sua alta densidade (SORRENTINO et al., 2014). Este fato, impulsionou pesquisadores a estudar diferentes materiais a fim de obter blindagens mais leves que alcançassem o mesmo nível de proteção nos sistemas de defesa. Portanto, para adquirir mobilidade e velocidade tanto do veículo como do combatente, as quais são fundamentais para a sobrevivência diante de situações de confronto, investiu-se na substituição dos materiais convencionais por fibras como aramida e polietileno de ultra alto peso molecular, e mais recentemente em materiais compósitos reforçados com fibras naturais.

Quando se deseja projetar um sistema de blindagem deve-se atentar a dois pontos indispensáveis, são eles: o conhecimento individual de cada componente da blindagem e o efeito combinado de todo o conjunto. A avaliação desses dois conjuntos torna-se necessária para extrair o melhor das propriedades de cada material. A partir da análise do conjunto, constata-se que o resultado final implica em um maior efeito em relação a aquele pertencente a soma individual das partes, em termos de eficiência contra ameaças (MILANEZI, 2015).

A blindagem balística é classificada em distintos níveis conforme o tipo de calibre, massa e velocidade mínima do projétil definidos pelos padrões internacionais da NIJ 0101.04 (2000), a qual é seguida pelo Exército Brasileiro e forças auxiliares. A Tabela 1 apresenta estes níveis e as características de proteção definidas pela norma.

Tabela 1 – Classificação dos níveis de proteção em blindagens balísticas.

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

Fonte: Adaptado de NIJ 0101.04 (2000).

Os coletes de proteção contra projéteis de alta velocidade (acima de 800 m/s) possuem uma camada frontal inicial, a qual frequentemente é constituída por uma cerâmica avançada (óxido de alumínio, carbetto de silício, carbetto de boro e outros). Em consequência de sua relação custo-benefício, a alumina costuma a ser o material mais utilizado, além do fato de que seu processo de produção ser bastante consolidado (MEDVEDOVSKI, 2010). Esta primeira camada cerâmica tem como principal finalidade desgastar a ponta do projétil e absorver a maior parte da energia de impacto através de mecanismos de dissipação de energia como nucleação e coalescimento de trincas, podendo alcançar até 55,3% de absorção (MONTEIRO et al., 2015). A camada subsequente é frequentemente formada por um material cuja finalidade é absorver a energia de impacto residual do projétil e dos estilhaços oriundos do projétil e da própria cerâmica (LUZ, 2014; MONTEIRO et al., 2015; BRAGA, 2015). Por fim, tem-se na terceira camada um material constituído geralmente por um metal dúctil, que tem por função absorver cerca de 7,3% da energia residual por deformação plástica (MONTEIRO et al., 2015). Atualmente, esta terceira camada é formada por Kevlar, onde apenas com esta é possível alcançar o nível de proteção III-A. Adicionando-se as duas primeiras camadas (cerâmico e compósito), transforma-se numa blindagem nível III. A Figura 1 exemplifica um sistema de blindagem multicamada (SBM) utilizado para proteção balística.

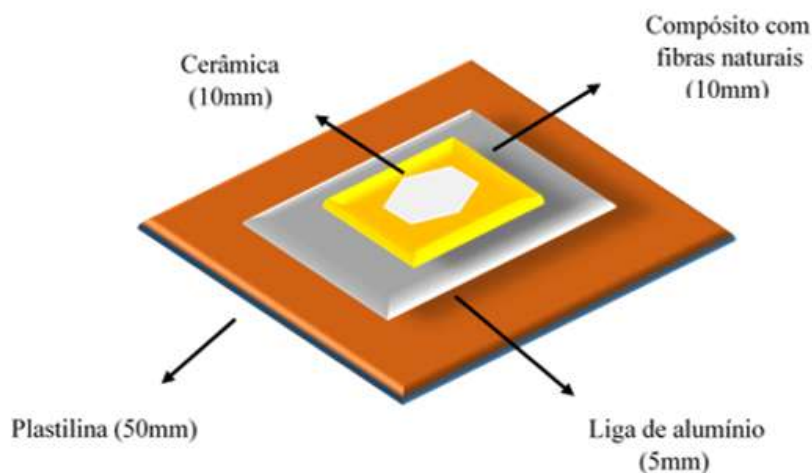


Figura 1 – Esquema do sistema de blindagem multicamadas (SBM).

Fonte: Próprio Autor.

Na segunda camada de um SBM é comum a utilização do polietileno de ultra alto peso molecular, conhecido comercialmente como Dyneema ou Spectra (LEE; SONG; WARD, 1994; MORYE et al., 2000). Além disso, outras opções são os tecidos de fibras sintéticas de poliaramida, as quais são comercialmente conhecidas como Kevlar e Twaron (JACOBS; DINGENEN, 2001; LEE; WETZEL; WAGNER, 2003). No entanto, recentes pesquisas compreendendo a utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas constataram possíveis aplicações em SBMs (MONTEIRO et al., 2019; MONTEIRO et al., 2018).

Em coletes de proteção balística de nível III-A a terceira camada pode ser constituída também por tecidos de poliaramida, que exercem a mesma finalidade das placas metálicas. Desta maneira, atualmente tem-se concentrado muitos estudos em torno da substituição das placas de alumínio por laminados de poliaramidas, simulando condições reais do uso dessas blindagens.

Alguns métodos previstos pela NIJ 0101.04 (2000) visam averiguar a eficiência de um sistema de blindagem balístico. Na Figura 2 é apresentado o sistema para a avaliação da blindagem através da verificação do trauma (indentação) provocado na plastilina após a execução de ensaios com munição 7,62 mm. A saber, a plastilina é um material análogo a massa de modelar, a qual seu objetivo é simular a consistência do corpo humano. De acordo com a norma, a deformação não pode ser superior a 44 mm, de outro modo o dano pode ser considerado letal ao indivíduo em caso de ocorrência real.

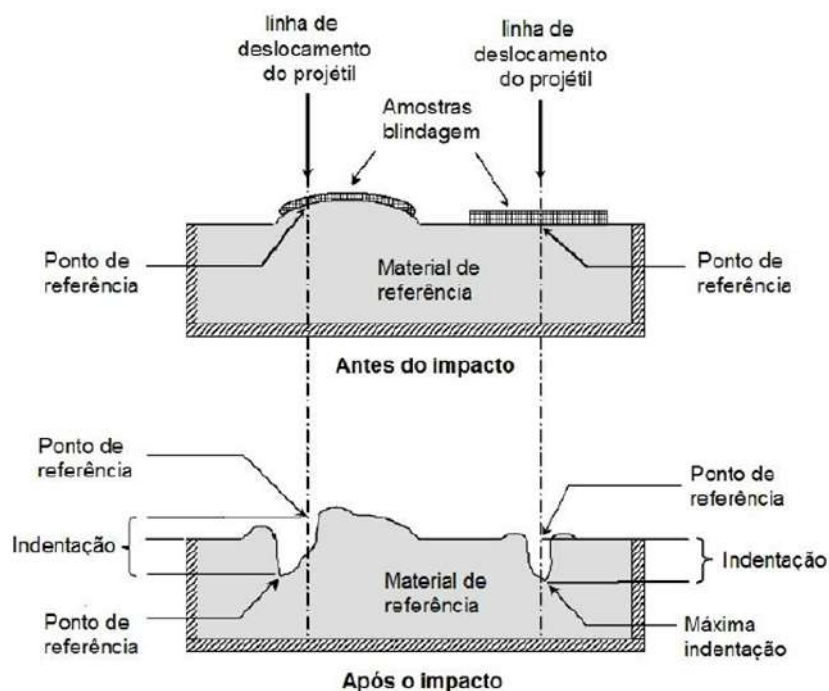


Figura 2 – Trauma do projétil medido por indentação no material de referência (plastilina).

Fonte: Adaptado de NIJ 0101.04 (2000).

Uma outra maneira de se avaliar os sistemas de blindagem balísticos é através de um método probabilístico/estatístico. Este método baseia-se no cálculo da velocidade limite ( $V_L$ ), estabelecida como a velocidade a partir da qual o projétil é capaz de perfurar a blindagem e abaixo da qual o projétil é barrado. O critério adotado é o limite balístico  $V_{50}$ , que determina a velocidade na qual a probabilidade de perfuração seria de 50% (SILVA, 2014; WANG et al., 2014). Porém, não é possível calcular a  $V_{50}$  para de projéteis de alta velocidade (>800 ms), pois não é possível realizar disparos a baixas velocidades e, portanto, não se pode garantir a não perfuração do alvo, visto que, a redução na quantidade de propelente alcança um limite tal de forma que o projétil não abandona o dispositivo de disparo. Para esse caso, segundo Morye et al. (2000), a velocidade limite ( $V_L$ ) é entendida como a velocidade máxima em que o alvo consegue absorver toda energia cinética do projétil.

Por meio do ensaio de velocidade residual ( $V_R$ ) é possível estimar a velocidade limite, pois o ensaio de  $V_R$  permite obter a energia absorvida pelo alvo após a passagem do projétil. Na Eq. 2.1 é mostrado como a energia absorvida ( $E_{abs}$ ) pode ser calculada através da diferença de energia cinética.

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

Sendo:

M – Massa do projétil;



$V_0$  – Velocidade do projétil imediatamente antes ao impacto;

$V_R$  – Velocidade residual do projétil após perfurar o alvo.

Quando a velocidade residual ( $V_R$ ) for zero tem-se uma estimativa do valor da velocidade limite ( $V_L$ ), e, portanto, manipulando a Eq. 2.2 obtém-se:

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

## 2.2 Materiais Poliméricos

### 2.2.1 Conceitos Gerais

A palavra polímero é originária do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Deste modo, um polímero pode ser conceituado como uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades repetitivas a qual são denominadas meros e estão ligadas covalentemente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, ou seja, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (JR, 2002).

Uma cadeia polimérica é uma macromolécula cuja formação ocorre a partir de unidade de repetição (meros) unidas por fortes ligações primárias. Estas são chamadas de intramoleculares, pois são ligações dentro de uma mesma molécula, normalmente do tipo covalente. De outro modo, as distintas cadeias poliméricas, ou segmentos de uma mesma cadeia, se atraem por forças secundárias fracas, chamadas intermoleculares (JR, 2002).

Os materiais poliméricos podem ser de ocorrência natural, como por exemplo, os derivados de animais e plantas (lã, couro, seda, borracha, algodão e madeira) ou produzidos através de rotas sintéticas, geralmente para fins industriais (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Desde o fim da segunda guerra mundial o campo de materiais foi revolucionado com o advento dos polímeros sintéticos. Os polímeros sintéticos podem ser obtidos a baixo custo, e suas propriedades manipuladas até um grau em que muitas tornam-se superiores aos seus equivalentes naturais (CALLISTER; RETHWISCH, 2018); estes são produzidos através de reação química entre monômeros, conhecida por polimerização, a qual é responsável por promover a formação de macromoléculas e extensão da cadeia (JR, 2002).

As macromoléculas poliméricas, regularmente de origem orgânica, podem ser classificadas de acordo com diversas metodologias, como por exemplo em termos de tamanho, forma e estrutura. O tamanho molecular é especificado em termos de peso molecular (ou grau de polimerização). A forma molecular está relacionada ao grau de torção e emaranhamento. A estrutura molecular depende da maneira como as unidades estruturais são unidas. Estruturas lineares, ramificadas, reticuladas e de rede são todas possíveis, além de várias configurações isoméricas (isotática, sindiotática, atática, *cis* e *trans*) (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Essas características moleculares são apresentadas na Figura 3.

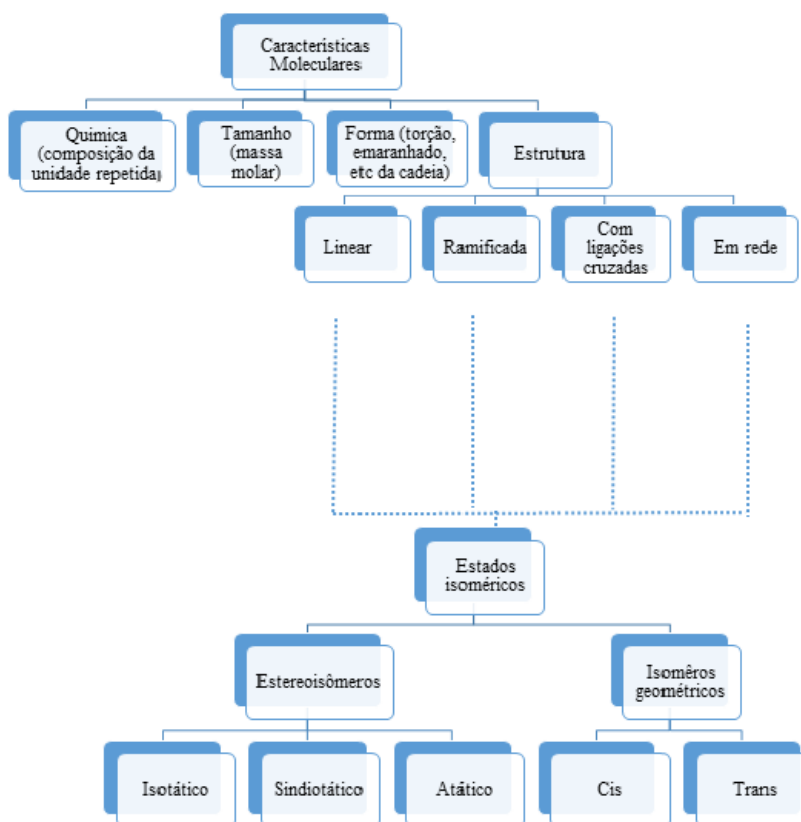


Figura 3 – Esquema de classificação para as moléculas poliméricas.

Fonte: Callister e Rethwisch (2018).

Deve-se observar de acordo com a Figura 3 que alguns dos elementos estruturais não são mutuamente exclusivos e que, portanto, pode ser necessário especificar a estrutura molecular em termos de mais de um, ou seja, um polímero se enquadrar em mais de uma classificação. Por exemplo, um polímero linear também pode ser isotático (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Através das características de fusibilidade e/ou solubilidade, que impõem à escolha de processamento tecnológico adequado, os polímeros podem ser agrupados em termoplásticos e termorrígidos ou termofixos. Os termoplásticos fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento, em um processo reversível. Os polímeros lineares ou ramificados são pertencentes a esse grupo. Esses polímeros também podem ser dissolvidos em solventes adequados. Os polímeros termorrígidos, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se infusíveis (MANO; MENDES, 1999). Além disso, os termorrígidos são, em geral mais duros e resistentes que os termoplásticos e possuem melhor estabilidade dimensional. Compõem a maior parte dos polímeros com ligações cruzadas e em rede, são incluídas as borrachas vulcanizadas, epóxis, resinas fenólicas e algumas resinas poliésteres, são termorrígidas (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Conforme a estrutura reticulada seja em detrimento das ligações covalentes fortes, ou simples ligações hidrogênicas, mais fracas, o polímero termorrígido pode ser denominado termorrígido químico ou termorrígido físico, respectivamente. No primeiro caso, é totalmente insolúvel em quaisquer solventes; no segundo caso, pode ser solúvel em solventes adequados, muito polares, capazes de impedir a formação daquelas ligações hidrogênicas entre as cadeias. O grau de interação/interligação dessas cadeias tem influência na processabilidade, que tem grande importância tecnológica (MANO; MENDES, 1999).

De acordo com o processamento mecânico dos polímeros, os materiais macromoleculares podem ser divididos em três grandes grupos: borrachas, plásticos e fibras (MANO; MENDES, 1999; CALLISTER; RETHWISCH, 2018). As faixas que demarcam, embora muito fluidamente, os limites do módulo elástico, diferenciando borrachas, plásticos e fibras, são:  $10^1$  a  $10^2$ ,  $10^3$  a  $10^4$ , e  $10^5$  a  $10^6$  psi ( $1 \text{ psi} = 0,07 \text{ kg/cm}^2 = 7 \times 10^3 \text{ Pa}$ ) respectivamente (MANO; MENDES, 1999).

Além dessa delimitação pelo módulo elástico, outras características são representativas de cada um desses materiais. Assim, borracha, ou elastômeros, é um material macromolecular que exibe elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente. Plástico (do Grego, “adequado à moldagem”) é um material macromolecular que, embora sólido no seu estado inicial, em algum estágio do seu processamento pode tornar-se fluido e moldável, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Fibra é um termo geral que designa um corpo flexível, cilíndrico, com pequena seção transversal, com elevada razão entre comprimento e o diâmetro (superior a 100). No caso de polímeros, engloba macromoléculas lineares, orientáveis longitudinalmente, com estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversível (como os plásticos), resistindo a variações de temperatura de  $-50$  a  $150^\circ\text{C}$ , sem alteração substancial das propriedades mecânicas; em alguns casos, são infusíveis (MANO; MENDES, 1999).

### 2.2.2 Resina Epóxi e sua Aplicabilidade em Compósitos

O termo “epóxi” representa qualquer produto final básico ou curado de resina epóxi. Esses elementos são reconhecidos pela presença de anéis de três elementos constituídos de um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. A estrutura do grupo epóxi é mostrada na Figura 4. Essa estrutura química também pode ser chamada de oxirano ou grupo glicidila (MAY, 2018; HAMERTON, 2012).

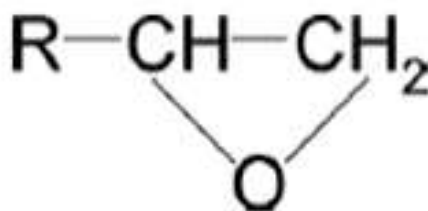


Figura 4 – Anel Epóxico.

Fonte: May (2018), Hamerton (2012).

A resina epóxi mais comum é originada pela reação de Epicloridrina e Bisfenol A, na presença de um catalisador básico (NaOH). Esta resina é conhecida por Diglicil Éter de Bisfenol A (DGEBA) (Figura 5). Como produto desta polimerização obtém-se um líquido orgânico de baixo peso molecular que quando curado origina um polímero termorrígido (CHAWLA, 2012).

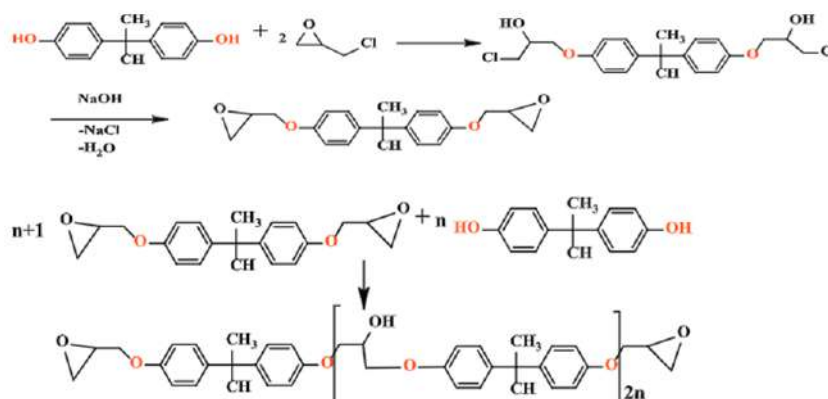


Figura 5 – Síntese de Éter Diglicidílico de Bisfenol (BADGE ou DGEBA) usando reação de abertura de anel de Bisfenol e Epicloridrina .

Fonte: Verma et al. (2020).

Frequentemente, são usados vários aditivos para modificar as características dos epóxis. Por exemplo, diluentes são usados para reduzir a viscosidade. Agentes flexibilizantes são usados para tornar o epóxi flexível. Outros agentes são usados para proteção contra radiação ultravioleta. O grupo oxirano de um monômero epóxi reage com diferentes agentes de cura, tais como aminas alifáticas, aminas aromáticas, fenóis, tióis, poliamidas, amidoaminas, anidridos, ácidos e outros compostos de abertura de anel adequados, formando produtos termorrígidos. A introdução destes agentes de cura (endurecedores) que reagem com os grupos epóxi e hidroxil entre as cadeias adjacentes são responsáveis por contribuir para a obtenção da reticulação da resina epóxi. Um agente de cura comum para o epóxi DGEBA é a dietilenotriamina (DETA) (PALUVAI; MOHANTY; NAYAK, 2014; CHAWLA, 2012). Porém, no presente estudo foi utilizado como

agente de cura o trietilenotetramina (TETA), o qual reagirá com os grupamentos epóxi terminais da resina e agirá de modo a conduzir a formação de grupos hidroxilas na estrutura, conforme apresentado na Figura 6.

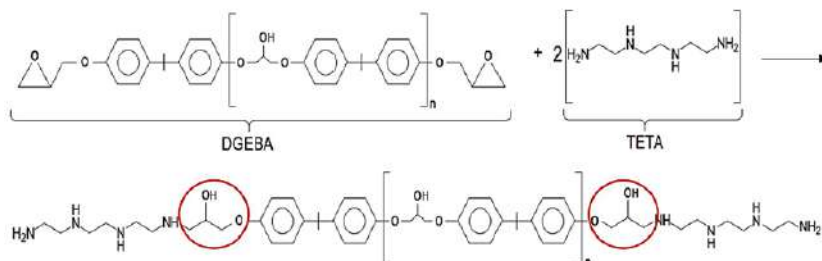


Figura 6 – Reação do endurecedor TETA com o epóxi DGEBA.

Fonte: Luz (2018).

A extensão da reticulação é uma função da quantidade de agente de cura adicionado. Geralmente, 10-15% em peso de aminas ou anidridos de ácido são adicionados e eles se tornam parte da estrutura do epóxi. Um acelerador, se adicionado, pode acelerar o processo de cura. Em geral, características como rigidez, resistência e temperatura de transição vítrea aumentam com o aumento da reticulação, mas a deformação até a fratura e a tenacidade à fratura são reduzidas (CHAWLA, 2012).

As resinas epóxi podem ser líquidas, sólidas e semissólidas. À medida que o valor de “n” (número de meros) aumenta, a resina fica com viscosidade mais alta. O valor do grau de polimerização é determinado pela razão dos reagentes. Se “n” estiver entre 0 e 1 a resina epóxi é líquida e se for maior que 2 a resina é sólida (BAUER, 1989).

Quanto seu aspecto de aplicabilidade, as resinas epóxis têm sido amplamente utilizadas para revestimentos, materiais eletrônicos, adesivos e matrizes para compósitos reforçados com fibra devido suas excelentes propriedades mecânicas, alta força de adesão, boa resistência ao calor e alta resistência elétrica (JIN; LI; PARK, 2015).

Esta última aplicação, em matrizes para compósitos reforçados com fibras naturais, foi a que motivou a utilização do epóxi na presente pesquisa. A Tabela 2 mostra os valores fornecidos por Callister e Rethwisch (2018) para algumas propriedades das resinas epoxídicas.

Tabela 2 – Propriedades das resinas epoxídicas.

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

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2018).

A matriz polimérica desempenha fundamental importância na fabricação de compósitos utilizados para proteção balística. Dentre suas funções pode-se citar: envolver e proteger as fibras

contra danos superficiais (abrasão mecânica ou reações químicas), ligar e transmitir carga para o reforço, além de funcionar como um agente de barreira na propagação de trincas e falhas. A interface fibra/matriz é, ainda, de grande relevância para as propriedades dos compósitos, inclusive é uma região crítica para a definição da habilidade que o mesmo tem de absorver energia, assim como necessária para avaliar os mecanismos de fratura dominantes quando estes são solicitados mecanicamente.

### 2.2.3 Fibras naturais Lignocelulósicas (FNLs)

Nos últimos anos, a quantidade de pesquisas sobre fibras naturais e produtos à base destes materiais aumentou substancialmente. A razão para este aumento deve-se a uma maior consciência acerca dos aspectos ambientais e à tendência cada vez mais esgotante das reservas de petróleo. As fibras naturais, em geral, têm um grande papel a desempenhar para um futuro sustentável e ecologicamente correto. A indústria automotiva, por exemplo, está dando grandes passos em direção a uma cadeia de produtos mais ecológicos ao implementar fibras naturais como base para a fabricação de vários componentes, como encostos, painéis das portas, pneus sobressalentes e forros de bagagens (DUNNE et al., 2016).

A cada ano, mais fibras sintéticas e produtos de alto consumo de energia estão sendo substituídos por produtos à base de fibras naturais. A razão para esta tendência não se deve apenas a uma maior consciência ambiental, mas também porque as fibras naturais têm excelentes propriedades, como leveza e custos relativamente baixos (DUNNE et al., 2016).

As fibras, como um todo, podem ser divididas em duas classes bastantes conhecidas: naturais e sintéticas. Além disso, com base em sua origem, as fibras são comumente divididas em categorias, são elas: vegetal (lignocelulósicas), animal e mineral. É possível distinguir as fibras lignocelulósicas (FNLs) de acordo com sua localização no interior das plantas, podendo ser originárias do caule, das folhas, do fruto, de raízes, da semente ou da cana.

A parede celular das FNLs consiste principalmente de polímeros à base de açúcar (celulose, hemicelulose) que são combinados com lignina e pequenas quantidades de pectinas, sais inorgânicos e demais frações solúveis (FARUK et al., 2012). Essas fibras consistem basicamente em fibrilas de celulose semicristalinas que circundam em uma matriz de lignina e hemicelulose (JOHN; THOMAS, 2008). A Figura 7 ilustra o esquema de uma fibra.

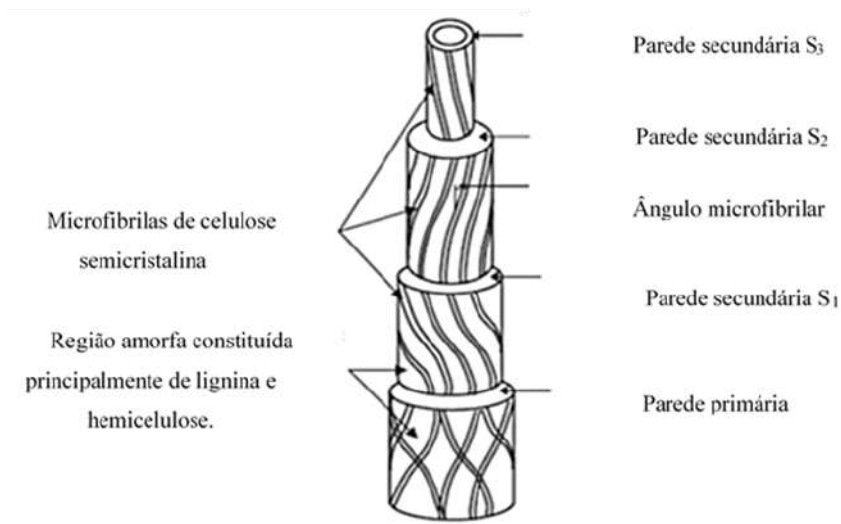


Figura 7 – Estrutura esquemática de uma fibra natural.

Fonte: Adaptado de Kabir et al. (2012).

A celulose é o componente estrutural básico de todas as FNL<sub>s</sub>. É um polímero natural. As moléculas de celulose consistem em unidades de glicose unidas em longas cadeias. É um polissacarídeo semicristalino com ligações D-glucosídicas e que possuem quantidades consideráveis de hidroxilas as quais são responsáveis por conferir propriedades hidrofílicas às FNLs. A cristalinidade da celulose é determinada pelas ligações de hidrogênio entre as cadeias, que regula as propriedades físicas das fibras naturais. Este é o principal componente que fornece resistência, rigidez e estabilidade (KOMURIAH; KUMAR; PRASAD, 2014).

As hemiceluloses são polissacarídeos ligados entre si em cadeias ramificadas relativamente curtas. Elas estão intimamente associadas às microfibrilas de celulose a qual incorpora a em uma matriz. As hemiceluloses são de natureza hidrofílica, sendo consideradas como as principais responsáveis pela absorção de umidade das FNL<sub>s</sub> (KOMURIAH; KUMAR; PRASAD, 2014). A remoção de hemicelulose e lignina deixa a fibra menos densa e permite que a região interfibrilar entre as fibrilas se rearranje através do eixo principal da fibra, onde esse rearranjo das fibrilas é responsável pelo aumento da cristalinidade das fibras (MIRANDA et al., 2015).

A lignina é um polímero de hidrocarboneto aromático complexo que confere rigidez às plantas. Sem lignina, as plantas não poderiam atingir alturas. É um polímero tridimensional com estrutura amorfa e alto peso molecular, sendo menos polar que a celulose. Ela serve como um adesivo químico dentro e entre as fibras (KOMURIAH; KUMAR; PRASAD, 2014). Fibras com alto teor de lignina são de excelente qualidade, confere rigidez e impermeabilidade à fibra (D'ALMEIDA, 1988).

Vale ressaltar que fatores como solo, clima e idade da planta tendem a promover a variação do teor dos componentes químicos das fibras. Portanto, é possível dizer que à medida que a planta amadurece, sua cristalinidade tende a diminuir (MONTEIRO et al., 2011). A Tabela

3 apresenta os percentuais de composição química de algumas das principais fibras naturais lignocelulósicas.

Tabela 3 – Composição química de FNLs comuns.

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Pectina (%)	Solúveis em água (%)	Ceras (%)
Linho	71 – 78	18,6 – 20,6	2,2	2,3	3,9 – 10,5	1,7
Cânhamo	70,2 – 74,4	17,9 – 22,4	3,7 – 5,7	0,9	2,1	0,8
Juta	61 – 71,5	13,6 – 20,4	12 – 13	0,2	1,2	0,5
Rami	68,6 – 76,2	13,1 – 16,7	0,6 – 0,7	1,9	6,1	0,3
Sisal	67 – 78	10 – 14	8 – 11	10	1,3	2
Coco	36 – 43	0,15 – 0,25	41 – 45	3,0 – 4,0	5,2 – 16	—

Fonte: Adaptado de Azwa et al. (2013), Gurunathan, Mohanty e Nayak (2015).

O ângulo microfibrilar (AMF) é definido como o ângulo formado pelas microfibrilas em relação ao eixo da fibra e pode variar de uma fibra para outra. O AMF é o principal parâmetro que afeta as propriedades inerentes de resistência da fibra. Quanto menor o ângulo, maior a resistência e a rigidez, ao passo que ângulo elevado leva a uma ductilidade alta (PETROUDY, 2017; AZWA et al., 2013). A Tabela 4 apresenta a relação existente entre o AMF e propriedades mecânicas.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas e AMF de diferentes FNLs.

Fibra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ângulo Microfibrilar (°)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Rami	1,44	7,5	400 – 938	61,4 – 128
Juta	1,23	8	183 – 773	20 – 55
Linho	1,38	5,0 – 10,0	343 – 1035	50 – 70
Sisal	1,2	10,0 – 22,0	507 – 855	9,0 – 22
Coco	1,2	30,0 – 49,0	175	6

Fonte: Adaptado de Azwa et al. (2013), Gurunathan, Mohanty e Nayak (2015).

Em comparação com as fibras sintéticas, as FNLs não são uniformes em propriedades, são dimensionalmente limitadas e possuem microestrutura heterogênea (MONTEIRO et al., 2011). Além disso, segundo Saheb e Jog (1999), as FNL<sub>s</sub> são hidrofílicas e absorvem umidade. Em uma condição normal de ambiente tendem a absorver de 5 a 10% de umidade. E, portanto, caso a fibra seja utilizada como reforço em compósitos de matriz polimérica que possui geralmente natureza hidrofóbica, pode levar a variações dimensionais e afetar as propriedades mecânicas (MONTEIRO et al., 2011).

A adesão interfacial fibra/matriz é vital para o comportamento mecânico dos compósitos. A ligação deficiente no limite de fase leva a um compósito com propriedades mecânicas fracas. A principal preocupação da utilização de FNLs em compósitos é a relativa alta absorção de umidade destes materiais, o que resulta em uma fraca compatibilidade entre as fibras e a matriz (FARUK et al., 2012). Embora a absorção de umidade afete principalmente as fibras naturais, existem algumas resinas que absorvem uma grande quantidade de umidade. Portanto, tanto as superfícies da fibra quanto da matriz precisam ser modificadas para aumentar a adesão das



fibras naturais à matriz e assim melhorar a resistência e a rigidez do compósito de fibra natural (GHOLAMPOUR; OZBAKKALOGLU, 2020).

De acordo com Monteiro et al. (2011), realizar um pré tratamento pode elevar a rugosidade da superfície da fibra, fato que contribui para uma melhor adesão na matriz polimérica. No entanto, algumas FNL<sub>s</sub> já apresentam rugosidade elevada sem tratamento e, à vista disso, o pré tratamento pode degradar a fibra e prejudicar o reforço da matriz. Entre as inúmeras técnicas de pré-tratamento e modificação da superfície de FNLs, o tratamento alcalino é um dos métodos mais conhecidos, simples, econômicos e eficazes que permitem melhorar as propriedades de adesão das fibras naturais à matriz (RAY et al., 2001). Este tratamento promove a redução de grupos OH hidrofílicos, aumenta a resistência da fibra à umidade e retira certa quantidade de hemicelulose, lignina, pectina, ceras e óleos. As superfícies das fibras são aumentadas, tornam-se limpas e uniforme devido a eliminação de microvazios, o que melhora a capacidade de transferência de tensão da matriz para a fibra (CAMPILHO, 2015).

Apesar de possuírem alguns inconvenientes, as FNLs são exemplos relevantes de materiais renováveis capazes de substituir as fibras sintéticas, dentre eles destacam-se sua biodegradabilidade, menor custo e baixa densidade, bem como suas elevadas propriedades específicas. Além de estarem presentes na indústria automotiva, de embalagens, construção civil, aeronáutica e outras, recentemente suas aplicações na proteção balística têm sido potencialmente exploradas. Utilizadas como reforço em compósitos de matriz polimérica, fibras de piaçava, fique, coco e juta são alguns exemplos de matérias primas que vieram como substitutas de materiais sintéticos como o kevlar, a fibra de vidro e o polietileno de ultra-alto peso molecular. De acordo com os estudos documentados da área, o emprego das FNLs tornou os SBMs eficientes ao que se propuseram (LUZ et al., 2017a; ASSIS et al., 2018; PEREIRA et al., 2019; FILHO et al., 2020c).

### 2.2.3.1 A FIBRA DE CIPÓ TITICA (*Heteropsis flexuosa*)

A principal espécie do gênero *Heteropsis* explorada comercialmente na produção de fibra é conhecida popularmente como cipó-titica, sendo esta pertencente à família Araceae (SOARES; MAYO; GRIBEL, 2013). No Brasil, o cipó-titica é uma planta tipicamente da Floresta Amazônica que ocorre em áreas de terra firme, áreas não sujeitas a inundação. A *Heteropsis Flexuosa* ocorre amplamente na região amazônica, sendo conhecida na Venezuela, Guiana Inglesa, Suriname, Guiana Francesa e Brasil. No Brasil ocorre na região amazônica, nos estados do Amazonas, Amapá, Acre, Pará, Roraima e Rondônia. Na região nordeste, ocorre no Maranhão, Bahia e Pernambuco (SOARES; MAYO; GRIBEL, 2013).

Trata-se de uma trepadeira que, apesar de iniciar sua vida como plântula terrestre, projeta-se na busca de luz, utilizando, como apoio os troncos e as copas das árvores. É uma planta que se alimenta por meio das raízes aéreas que são emitidas em direção ao solo, também conhecidas por raízes alimentares adventícias, e quando atingem o solo são grossas, lenhosas, resistentes e duráveis (SCIPIONI et al., 2012).

Em relação a outras plantas, as raízes de cipó-titica são atrativas para fins econômicos pelo fato de serem fortes e também porque sua epiderme e córtex escuros são facilmente removidos, permitindo a confecção de peças resistentes (PLOWDEN; UHL; OLIVEIRA, 2003).

Os povos da floresta tropical da América do Sul e Central utilizam os cipós-titica para a construção de móveis, artesanatos, confecção de cestarias, armadilhas para peixes e mamíferos, vassouras e material de amarração para quadros de casa, muros, cercas e telhados de colmo (VARGAS; ANDEL, 2005). Mas, a finalidade principal está na exportação da fibra como matéria-prima para demais regiões, para a confecção de móveis sofisticados (SCIPIONI et al., 2012). Na Figura 8 mostram-se a árvore do cipó-titica, alguns feixes da fibra e as aplicações típicas deste material.



Figura 8 – (a) Seleção do cipó, (b) haste sem casca, (c) tecendo o cipó, (d) Produtos confeccionados de cipó-titica prontos para comercialização.

Fonte: Ferreira (2008).

No Brasil, os maiores produtores de cipó-titica são os estados do Amapá, Pará, Amazonas e Rondônia. Não existem dados atualizados quanto aos números relacionados a produção desta

fibra, no entanto, até 2007 o Amapá era o maior produtor de cipó-titica, com uma produção estimada entre 40 a 50 toneladas de fibras (raiz) por ano (BENTES-GAMA et al., 2007).

A intensa exploração comercial do cipó-titica tem proporcionado a diminuição acentuada desse recurso na Amazônia oriental do Brasil, assim como nas demais regiões da floresta amazônica em outros países (VARGAS; ANDEL, 2005), estando associado ao inadequado manejo exploratório. A necessidade de proporcionar alternativas de geração de renda aos povos da floresta, e a conservação e manutenção desse produto não madeireiro resultou em normas e resoluções, quanto ao uso e manejo dos cipós de valor econômico explorados nos estados do Amazonas e amapá, sendo esses os únicos com instruções legais (RUIZ; BOBOT, 2008; AMAPÁ, 2009).

Segundo Santos et al. (2018b), o mercado de cipó-titica em Santarém, no estado do Pará, é bastante aquecido. As empresas do município que confeccionam os produtos compram a matéria prima (raízes de cipó-titica sem casca) a um valor de R\$ 7,00 kg a R\$ 8,00 kg. Os comerciantes que adquirem os produtos finais investem um valor mais alto, quando comparado ao valor de aquisição do cipó in natura, sendo esse custo variável de acordo com a complexidade da peça. Apesar de os mercados locais serem os maiores absorvedores da produção dessas fibras, muitos móveis de luxo são fabricados com este material. No mercado local no estado do Amapá, onde os móveis feitos com cipó custam em torno de R\$ 350,00, os mesmos móveis no estado de São Paulo, feito pela indústria, são altamente valorizados, alcançando valores de até R\$ 4.500,00 (SHANLEY et al., 2005). Fato esse, que representa um produto de grande valor agregado com valorização superior a 1000% (SCIPIONI et al., 2012).

São relatadas diferenças físicas entre as espécies, como por exemplo, comunidades indígenas na Colômbia afirmaram que a *Heteropsis Flexuosa* apresenta uma qualidade superior às demais espécies de *Heteropsis*, além de caracteristicamente ser de melhor trabalhabilidade e durabilidade, quando expostas em condições de umidade e ao ar livre (VARGAS; ANDEL, 2005). Morais (2008) estudou as espécies de *Heteropsis flexuosa*, *H. Spruceana*, *H. Tenuispadix* e *H. Steyermarkii* no Amazonas, e observou que a densidade média obtida das raízes foi de  $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$ , sendo comparável a espécies madeireiras amazônicas utilizadas na indústria de móveis, civil e naval, o que permite maior confiabilidade na designação do uso e confecção de artesanatos e móveis, com relação a resistência.

Inicialmente, coleta é feita com um corte do fio rente ao chão (BALUARTE-VÁSQUEZ; CASTILLO-TORRES, 2001). As coletas são realizadas por torção do fio, para evitar queda e danos na planta, com a remoção de uma raiz (cipó) por vez (RUIZ; BOBOT, 2008; AMAPÁ, 2009). No entanto, recomenda-se extrair as raízes subindo o coletor nas árvores hospedeiras e, com auxílio de tesouras ou podões telescópicos, deve-se realizar o corte próximo da união da raiz com o caule da planta (SCIPIONI et al., 2012).

O beneficiamento do cipó-titica consiste na retirada do nó da raiz com um facão, torção do fio para o desprendimento da casca e retirada desta com as mãos. Os fios beneficiados são

organizados em feixes atados com o próprio cipó ou embira que, em alguns locais, são chamados de piraibas, que possuem peso e comprimentos mínimos, respectivamente, em torno de 20kg e 1m. o beneficiamento das raízes coletadas é uma atividade familiar (casal e filhos maiores) e é realizado no dia seguinte à coleta (SCIPIONI et al., 2012).

Embora muito utilizada para a confecção de cestarias, tapetes e artesanatos em geral, a fibra de cipó-titica ainda não possui grande utilização como material de reforço em produtos industrializados. Diferente de fibras mais conhecidas como sisal, bambu, curauá, coco, juta e outras, não existem muitos relatos de suas propriedades como fibra e nem como agente de reforço.

Demachki, Monteiro e Kuwahara (2018) utilizaram fibras de cipó-titica como material de reforço em matriz de poliéster e observaram que, com a mesma fração mássica de fibras (3,90%), o cipó obteve melhores resultados de resistência à tração que os compósitos reforçados com fibras de bambu, respectivamente,  $25,05 \pm 2,21$  e  $24,05 \pm 1,86$  MPa. Monteiro, Demachki e Kuwahara (2018) aumentaram a fração mássica de fibras para 4,87% e, ainda utilizando matriz poliéster, demonstraram que os compósitos de cipó-titica obtiveram desempenho de resistência à tração superior aos compósitos com fibras de bambu na mesma proporção de reforço. Comparando este estudo com de Melo et al. (2012) que utilizou 10% de fibras de carnaúba, é possível destacar ainda, que mesmo com uma fração menor de fibras, o compósito de cipó-titica obteve melhores resultados para a mesma propriedade mecânica de resistência à tração.

Em virtude de a fibra de cipó-titica ser uma FNLs a qual pouco é explorada cientificamente, porém tem grande potencial de reforço em matrizes poliméricas, este trabalho se propôs a executar um estudo mais completo quanto às suas propriedades físicas e mecânicas, enquanto fibra e como material reforço em compósitos de matriz epóxi, dando ênfase no seu desempenho para aplicações balísticas.

## 2.3 Tratamentos em FNLs

A interface fibra/matriz é uma zona de difusão na qual duas fases são combinadas química e/ou mecanicamente. A adesão interfacial desempenha um papel predominante na caracterização das propriedades mecânicas dos compósitos. A fraca adesão através do limite de fase proporciona um material com baixas propriedades mecânicas. Para compósitos poliméricos reforçados com FNLs, vários problemas ocorrem devido à presença de grupos hidroxilas hidrofílicos. Essa natureza hidrofílica dificulta a reação efetiva com a matriz. Além disso, a pectina e substâncias cerosas recobrem os grupos funcionais reativos da fibra e atuam como barreira para interligar a matriz (KABIR et al., 2012). Para aumentar a eficácia da ligação interfacial, a superfície da fibra precisa ser modificada. Existem dois principais métodos de modificação superficial de FNLs, são eles: tratamentos físicos e químicos.

De acordo com Bledzki e Gassan (1999), os tratamentos físicos atuam apenas na superfí-

cie das fibras, resultando em mudanças de cunho estrutural, que influenciam na ligação mecânica com os polímeros. Podem ser citados como exemplo os tratamentos com descarga elétrica corona e plasma, assim como tratamentos térmicos. Por outro lado, os tratamentos químicos não se restringem apenas à superfície das fibras, estes são capazes de alcançar camadas mais internas das mesmas. Os métodos de tratamento químico incluem alcalino, silano, acetilação, esterificação, peróxido, permanganato e outros.

Singh et al. (2017) realizou um estudo com fibras de juta, banana e sisal como reforço em matriz epóxi. Com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos, foi realizado tratamento alcalino com NaOH 5% onde evidenciou-se que para todas as fibras houve um aumento significativo nas propriedades de resistência a tração e a flexão para os compósitos com fibras tratadas em relação aos compósitos com fibras in natura. No entanto, a resistência ao impacto para todos os compósitos foi drasticamente decrescida.

Nayak et al. (2021) pesquisou fibras de linho tratadas com permanganato de potássio e com ácido esteárico utilizando matriz epóxi. Foi observado que os tratamentos tiveram influência positiva na resistência à tração dos compósitos e na força de adesão interfacial das fibras. Além disso, foi relatado a diminuição do diâmetro e um aumento considerável da densidade das fibras, devido a remoção de constituintes como hemicelulose e pectina. Vale ressaltar ainda que, o tratamento com ácido esteárico apresentou resultados superiores de propriedades mecânicas em comparação ao permanganato de potássio. Os valores de resistência a tração para os compósitos reforçados de fibras tratadas com ácido esteárico foram 54% mais elevados em relação aos compósitos de fibras tratadas com permanganato de potássio.

Sari et al. (2017) em seu estudo envolvendo fibras da palha de milho verificou a eficiência do tratamento alcalino com NaOH 5% por duas horas. Os resultados indicaram que houve remoção de hemicelulose e lignina, assim como diminuição do teor de umidade das fibras. Como consequência, foi alcançado maiores valores de celulose, em relação a fibra in natura, respectivamente 54,37 e 46,15%, assim como a melhora significativa da propriedade de resistência à tração da fibra e aumento do módulo de elasticidade, indicando maior rigidez.

Sanchez, Patino e Cardenas (2020) avaliaram os efeitos dos tratamentos de mercerização, plasma e ozônio nas propriedades físicas e mecânicas de biocompósitos reforçados com fibras de bambu. Os resultados obtidos apontaram para um aumento significativo de resistência e rigidez do material confeccionado com fibras tratadas. O ensaio de flexão estática mostrou que o módulo de ruptura e de elasticidade dos compósitos aumentaram significativamente, sendo mais perceptível para painéis confeccionados com fibras submetidas ao tratamento por plasma. Para a avaliação das propriedades compressivas, painéis reforçados com fibras submetidas ao tratamento com ozônio apresentaram aumento de aproximadamente 50% no valor de tensão máxima. Por outro lado, todos os compósitos com fibras tratadas apresentaram maiores valores de absorção de água em relação aos compósitos com fibras sem tratamento.

Heckadka et al. (2020) averiguou o efeito dos tratamentos químicos com bicarbonato

de sódio, permanganato de potássio e sulfato de cromo nas propriedades físicas e mecânicas de fibras da palmeira de areca, banana e linho. Neste trabalho foi observado que o tratamento com bicarbonato de sódio diminuiu a densidade de todas as fibras, de acordo com a duração do tempo de modificação, enquanto que com o permanganato de potássio houve uma queda da mesma propriedade. O tratamento com sulfato de cromo obteve melhores resultados para os ensaios de resistência a tração de todas as fibras, sobressaindo-se as fibras de linho, no entanto o permanganato de potássio se mostrou ineficiente, pois o tratamento reduziu a resistência à tração de todas as fibras investigadas.

### 2.3.1 Tratamento com Óxido de Grafeno (GO)

O grafeno é uma monocamada plana de átomos de carbono em uma rede de favo de mel bidimensional (2D), formada por fortes ligações de carbono  $sp^2$ . Esta é a unidade básica para materiais grafiticos de demais dimensões, como fulerenos (0D), nanotubos (1D) e grafite (3D) (GEIM; NOVOSELOV, 2007; BIANCO et al., 2013; KUMAR; PATTAMMATTEL, 2017). Na literatura, é comum encontrar a expressão “grafeno” referindo-se aos seus derivados ou materiais à base de grafeno (GBMs), fato que muitas vezes pode causar mal-entendidos ao leitor (LUZ et al., 2020). Estes derivados sofrem modificações químicas, as quais resultam em novos materiais, com propriedades físicas e químicas diferentes, mas também significativas para aplicações como nas áreas de energias, filmes finos, meio ambiente, compósitos, sensores e outros (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013; DREYER et al., 2010; PEI; CHENG, 2012).

Uma nova abordagem para aumentar a compatibilidade entre FNL<sub>s</sub> e materiais poliméricos consiste na funcionalização da matriz ou do reforço com um destes novos materiais e derivado do grafeno, o óxido de grafeno (GO). Além do aumento da adesão interfacial, estudos realizados anteriormente demonstraram que propriedades mecânicas, térmicas e balísticas podem ser favorecidas através da funcionalização com GO (SARKER et al., 2019; FILHO et al., 2020c; COSTA et al., 2019).

O GO é um material bidimensional com abundantes grupos funcionais de oxigênio, contidos em hidroxilas, epóxis, carboxis e carbonilas (CHEN; FENG; LI, 2012), conforme mostra a Figura 9. Além disso, é capaz de promover uma característica hidrofílica ao material, ou seja, é solúvel em água e em outros solventes orgânicos, diferente do grafite, que possui característica apolar, não se solubilizando em água (DREYER et al., 2010; PEI; CHENG, 2012). Essa hidrofílicidades do GO auxilia na funcionalização química e dispersão em matrizes poliméricas para produzir compósitos (ZHU et al., 2010; CHEN; FENG; LI, 2012).

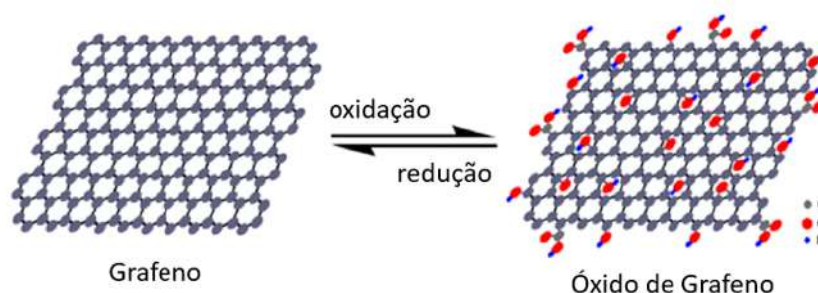


Figura 9 – Esquema do modelo estrutural do grafeno e do GO, mostrando que o grafeno consiste apenas em átomos de carbono  $sp^2$  ligados trigonalmente, enquanto que o GO consiste em uma rede de carbono  $sp^2$  parcialmente quebrada com grupos fenol, hidroxila e epóxido no plano basal e grupos de ácidos carboxílicos nas bordas .

Fonte: Chen, Feng e Li (2012).

O método de produção mais rentável do GO é a esfoliação em fase líquida, produzindo dispersões de grafeno (NOVOSELOV et al., 2012; ROURKE et al., 2011). Esta técnica foi desenvolvida anteriormente por Hummers e Offeman em 1958 (JR; OFFEMAN, 1958). O GO utilizado neste trabalho foi produzido por este método, com concentração calculada em  $13,60 \pm 0,98$  mg/ml.

### 2.3.2 Tratamento com Barrilha Leve

Com base na revisão de literatura, o tratamento alcalino com NaOH, é um método de modificação superficial entre os mais difundidos, o qual vem demonstrando bons resultados em diversos estudos, pois tem cumprido sua finalidade de melhorar a adesão entre a fibra e a matriz. Porém, alguns fatores como concentração e tempo de exposição podem ter influência negativa se não dosados de maneira adequada.

O carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ), conhecido no mercado como barrilha leve, é um produto de fácil aquisição, baixo custo e bem menos perigoso em relação ao NaOH, a qual muito é utilizado no tratamento de FNL<sub>s</sub>. Além disso, uma das principais vantagens do carbonato de sódio é que ele apresenta menor comportamento de degradação em direção as fibras (SANTOS et al., 2018a).

Segundo Mirmohamadsadeghi, Chen e Wan (2016), a eficácia deste sal é compatível a de reagentes regulares, e ainda pode superar problemas operacionais com pré tratamentos alcalinos convencionais, como corrosão e riscos ambientais, bem como servir de pré tratamento eficaz com tempos de exposição reduzidos em comparação ao bicarbonato de sódio.

O tratamento com carbonato de sódio visa conquistar o mesmo efeito de um tratamento alcalino tradicional, reduzir os grupos hidroxilas hidrofílicos, aumentar a propriedade de resis-

tência à umidade das fibras, remover certas quantidades de hemicelulose, lignina, pectina, ceras e óleos, tornar a superfície mais limpa e rugosa, assim como, melhorar a aderência mecânica (KABIR et al., 2012). A Figura 10 apresenta esquematicamente a estrutura de uma FNL<sub>s</sub> após o tratamento alcalino.

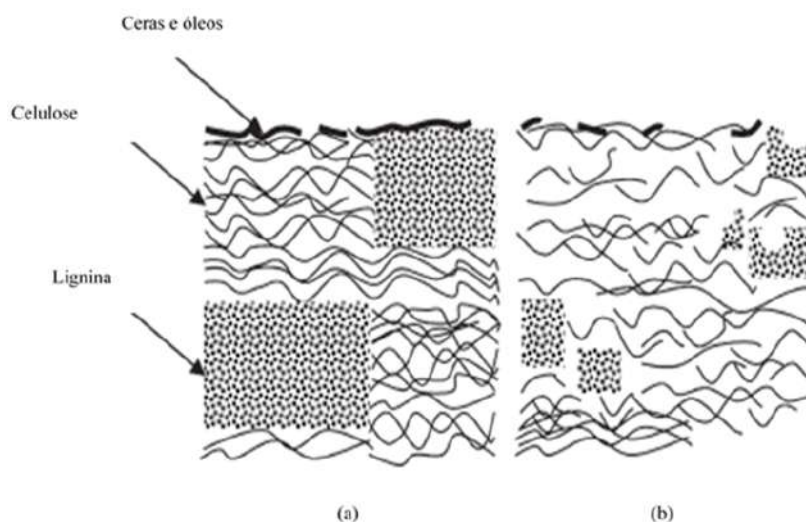


Figura 10 – Estrutura típica de (a) fibra lignocelulósicas não tratada e (b) alcalinizada.

Fonte: Kabir et al. (2012).

Como o efeito do tratamento, os diâmetros das fibras são reduzidos e, portanto, elevando a razão de aspecto, aumentando ainda a área superficial da fibra, a qual é eficaz para uma boa adesão com a matriz (KABIR et al., 2012).

### 2.3.3 Tratamento com Lignosulfonato de Cálcio (CaLS)

Em busca de uma maior compatibilidade entre a fibra e a matriz polimérica, muitos tratamentos têm sido descritos na literatura com a finalidade de modificar a superfície das fibras. É interessante buscar tratamentos que envolvam reagentes provenientes de fonte renovável, a fim de manter coerência com o objetivo de usar fibras naturais como substitutas de materiais provenientes de fontes não renováveis (OLIVEIRA et al., 2017). No presente estudo, além do tratamento com carbonato de sódio, as fibras de cipó-titica foram submetidas a modificação de superfície utilizando lignosulfonato como agente, em conjunto com tratamentos físicos de aquecimento e impregnação em banho de ultrassom.

A indústria de refino da madeira tem sido um recurso importante na obtenção dos principais componentes dos materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) permitindo o uso separado desses materiais para desenvolver produtos químicos alternativos baseados em fontes renováveis (ROMANÍ et al., 2011).



Os Lignosulfonatos (LS) são obtidos como subprodutos da produção do papel e celulose, através do processo de polpação sulfito da madeira. Neste processo, a madeira é digerida a 140-170°C, com uma solução aquosa de um sulfito ou bissulfito de sal de sódio, amônio, magnésio ou cálcio, em que durante o processo vários eventos químicos ocorrem. Como resultado, é obtido um licor negro que consiste em um líquido escuro e rico em lignina, mas não só, tendo também certa parcela de carboidratos e extrativos de madeira que no decorrer da polpação permaneceram em solução. Em seguida, o produto é diluído em água e filtrado para retirar os polímeros e frações de baixo peso molecular para extrair o LS que é um subproduto deste processo de polpação (ARESKOGH, 2011). A Figura 11 apresenta parte da estrutura do lignosulfonato de cálcio.

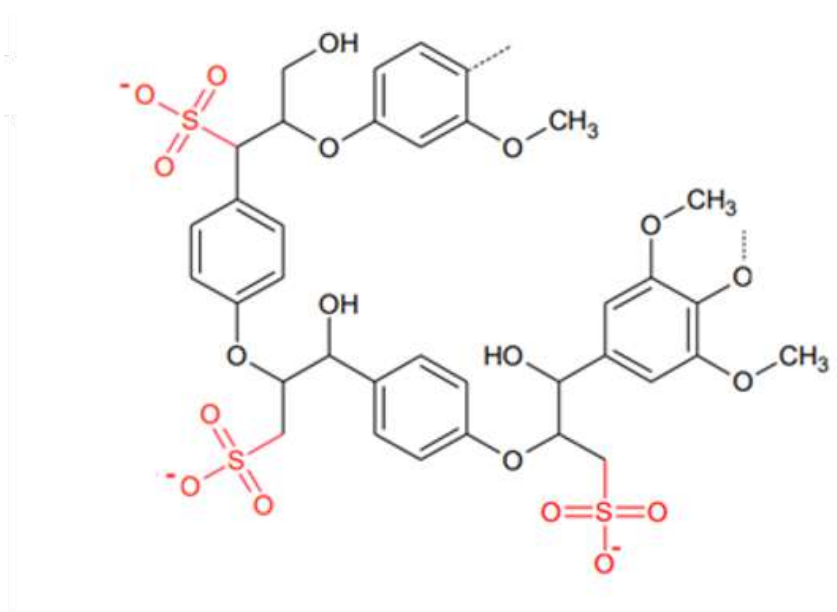


Figura 11 – Estrutura química do Lignosulfonato de Cálcio.

Fonte: Xu e Ferdosian (2017).

Os LS são utilizados em diversos campos industriais como aglutinantes e dispersantes. Na construção civil é largamente utilizado, pois confere plasticidade e fluidez às misturas (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

Como para todos os materiais compósitos as interações físicas ou químicas entre os vários componentes são parâmetros-chave. Essas interações devem proporcionar uma boa transferência de tensões entre os componentes quando o compósito é submetido a carregamento mecânico, resultando em uma maior resistência. Isso significa que as ligações físicas ou químicas são extremamente necessárias para se ter uma interfase forte (PRIVAS; NAVARD, 2013). A razão por trás da utilização da lignina como aglutinante em fibras naturais está no fato de que a lignina já está presente nesses materiais lignocelulósicos, e portanto, em virtude da presença de grupos polares (hidroxilas) e não polares (hidrocarbonetos e anéis aromáticos) nos principais constituintes das FNL<sub>s</sub>, comum à matriz epóxi e ao lignosulfonato, é esperado que ao se apresentar

na superfície da fibra, o LS possa agir como um compatibilizante entre o reforço e a matriz, promovendo melhor adesão interfacial.

Oliveira et al. (2017) em seu estudo avaliou a influência do tratamento de LS de sódio (NaLS) em fibras de sisal nas propriedades de compósitos de matriz fenólica. As Fibras tratadas com NaLS por 14hrs e irradiadas por ultrassom/1h tiveram consideráveis aumentos na sua cristalinidade em relação a fibras não tratadas, além disso, os compósitos fenólicos de fibras tratadas com NaLS por 1h e irradiadas por ultrassom/1h e 2h, obtiveram melhores valores de resistência ao impacto e a flexão, respectivamente, que os demais analisados. Esta pesquisa comprovou a eficiência do tratamento tanto químico (NaLS), quanto físico (ultrassom) na melhora da compatibilidade fibra/resina.

### 2.3.4 Impregnação com Ultrassom

Segundo Young e Fredman (2008), o som pode ser definido como uma onda mecânica que se propaga longitudinalmente em meios materiais, sendo que a velocidade do som varia de acordo com a densidade do meio em que este se propaga. Ainda, de acordo com os autores, as ondas sonoras classificam-se em três tipos: infrassom, sons audíveis e ultrassom.

Tipicamente, no ultrassom tem-se ondas mecânicas com frequências superiores a 20 kHz e não audíveis pelo ouvido humano. Em geral, propaga-se em meios líquidos, sólidos e tecidos. A propagação em água é de aproximadamente  $1500 \text{ m.s}^{-1}$  (BISCEGLI, 2003).

Os ultrassons podem ser gerados com o uso de métodos mecânicos (aero e hidrodinâmicos), térmicos (descarga elétrica), ópticos (impulso de um laser de alta potência) ou com o uso de métodos elétricos e magnéticos reversíveis (piezoelétrico, eletroestricção, magnetostrição) (MUSIELAK; MIERZWA; KROEHNKE, 2016). No entanto, a divisão mais conhecida de ultrassons, é em baixa e alta intensidade (baixa e alta potência ou energia), e está diretamente relacionado a sua aplicabilidade. A diferença fundamental entre esses dois grupos consiste nos resultados da ação das ondas (VERRUCK; PRUDENCIO, 2018).

Para ultrassons de baixa intensidade, a matéria, após a passagem das ondas, retorna ao estado de equilíbrio original, enquanto que mudanças permanentes ocorrem para ondas de alta intensidade e a matéria atinge um novo estado de equilíbrio. A principal finalidade das aplicações de baixa intensidade é transmitir energia através de um meio sem causar a mudança de estado (VERRUCK; PRUDENCIO, 2018). Aplicações de baixa intensidade usam frequências superiores a 100 kHz em intensidades abaixo de  $10 \text{ kW/m}^2$  (ENSMINGER; BOND, 2011). Enquanto isso, a finalidade da aplicação de ultrassons de alta intensidade é alterar o meio pelo qual as ondas se propagam. As ondas têm frequências entre 20 e 100 kHz em intensidades maiores a  $10 \text{ kW/m}^2$  (DAVID; CHEEKE, 2017).

De acordo com Flannigan, Hopkins e Suslick (2005), sons de alta intensidade e ultrassom são geralmente produzidos através de energia elétrica, a qual causa expansão e compressão de

uma superfície sólida, assim como ocorre em bobinas de alto-falantes ou materiais piezoelétricos, por exemplo. Na produção do ultrassom, uma corrente elétrica alternada de alta frequência é aplicada a um material piezoelétrico unido à parede de um recipiente metálico.

À medida que o ultrassom se propaga através de um líquido, ocorre a formação e colapso de microbolhas. Evento denominado de cavitação. Quando uma onda sonora intensa passa através de um líquido, cria regiões de compressão (pressão positiva) e de rarefação (pressão negativa). Se a pressão negativa é elevada o suficiente, uma bolha ou cavidade pode ser formada no líquido a partir de núcleos de gases presentes no interior do fluido. As bolhas, são distribuídas por todo o líquido, crescem até um tamanho crítico, na qual se tornam instáveis e colapsam (MASON et al., 2005). Em determinadas condições, essas bolhas sofrem violentos colapsos levando à geração de elevadas temperaturas e alta pressão (FLANNIGAN; HOPKINS; SUSLICK, 2005). A Figura 12 apresenta o processo de cavitação ocorrido no ultrassom.

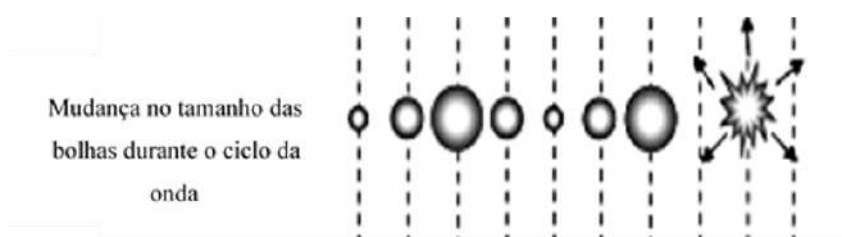


Figura 12 – Processo de cavitação do ultrassom .

Fonte: Adaptado de Soria e Villamiel (2010).

Em líquidos puros, a bolha mantém-se esférica durante o colapso, pois o meio à volta é homogêneo. Quando a cavitação acontece próxima de uma superfície sólida, o colapso é assimétrico e favorece à formação de jatos líquidos com alta velocidade em direção à superfície do sólido, atingindo-a com considerável força. Esses jatos e ondas de choque associadas são capazes de causar modificações superficiais consideráveis. As colisões resultantes têm capacidade de ocasionar mudanças na superfície, composição, morfologia e até aumentar a reatividade na superfície do sólido (HAGENSON; DORAISWAMY, 1998).

Gadhe, Gupta e Elder (2006) pesquisaram os efeitos do ultrassom em FNLs. As fibras, após o tratamento com ultrassom, foram analisadas por cromatografia gasosa inversa, a qual foi constatado um aumento da energia livre de superfície, fato que sugeriu uma superfície mais ativa, o que conduziu a um aumento de molhabilidade do material.

## 2.4 Materiais Cerâmicos

### 2.4.1 Conceitos Gerais

Os materiais cerâmicos comumente são compostos constituídos por elementos metálicos e não metálicos, para os quais as ligações interatômicas podem ser predominantemente iônicas ou covalente. O termo cerâmica tem origem da palavra grega *keramikos*, que significa “material queimado”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são obtidas normalmente através de um processo de tratamento térmico coordenado em elevadas temperaturas denominado queima (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Grande parte dos materiais cerâmicos se enquadram em um esquema de classificação a qual está ligada a aplicabilidade dos mesmos. Essa classificação inclui os seguintes grupos: vidros, argilas estruturais, louças, refratários, cimentos, abrasivos, biomateriais cerâmicos, carbonos e cerâmicas avançadas. A Figura 13 apresenta a classificação mencionada.

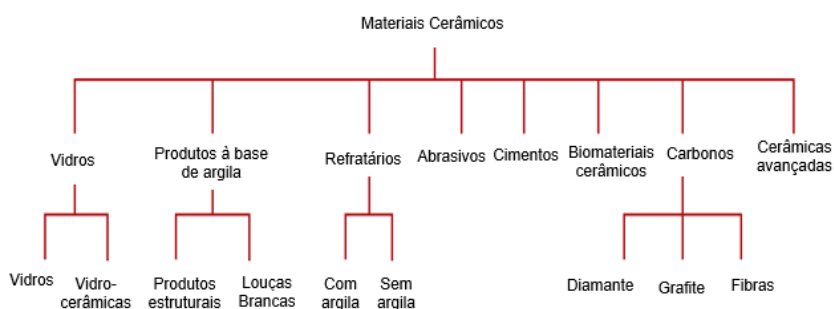


Figura 13 – Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação.

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2018).

Os materiais cerâmicos são de grande relevância para blindagem balística, pois possuem propriedades de elevado interesse como alta resistência mecânica, dureza, rigidez e resistência à compressão. O SBM convencional tem, ao lado do tecido de aramida, uma camada frontal de cerâmica, que absorve a maior parte da energia de impacto, erodindo a ponta do projétil. Esse mecanismo fragmenta e dissipa a energia do projétil junto com a fragmentação frágil da cerâmica (FIGUEIREDO et al., 2018). De acordo com Nascimento (2017), dentre os principais materiais cerâmicos utilizados em blindagens balísticas é possível citar carbetos de boro, carbetos de silício, nitreto de silício e o mais utilizado atualmente, em razão de seu ótimo custo-benefício, o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou alumina, normalmente aditivada com nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Gomes (2004), Trindade (2012), Chagas (2014) conduziram estudos acerca do desenvolvimento de blindagens balísticas utilizando estes materiais com ou sem aditivo e sob diferentes formas.

## 2.4.2 Alumina Aditivada com Nióbia

A alumina é o material de blindagem que apresenta as melhores relações custo-benefício dentre as cerâmicas avançadas. Algumas das suas principais propriedades são: módulo de elasticidade elevado, refratariedade, elevada dureza e viabilidade comercial (SILVA, 2014). Numerosos estudos foram propostos visando melhorar as propriedades mecânicas da alumina e reduzir seu custo, fazendo o uso de aditivos, com finalidade voltada para aplicações militares (GOMES, 2004). A nióbia é um aditivo que vem sendo investigado com sucesso em diversos trabalhos, possibilitando a melhora da densificação da alumina e reduzindo sua temperatura de sinterização de 1600°C para algo próximo a 1400°C (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012; CHAGAS, 2014), além disso, proporcionando importante redução do custo e tempo de fabricação.

O óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) conhecido como nióbia, é identificada na natureza no estado sólido, é estável, insolúvel em água, inerte e apresenta característica anforética (CHAGAS, 2014). Sendo utilizada como aditivo de sinterização, a conservasse nos contornos de grãos de alumina, possibilitando seu crescimento e estimulando a eliminação de poros ao longo dessas fronteiras, fato esse que favorece a massa específica das amostras pós-sinterização (NASCIMENTO, 2017). Além disso, Louro, Gomes e Costa (2001) em sua pesquisa observaram que a presença de nióbia acarreta na geração de precipitados de segunda fase nos contornos de grãos da alumina, ocasionando aumento da área superficial a ser percorrida pelas trincas geradas pelo impacto balístico, e como resultado, aumenta a absorção de energia durante o impacto, promovendo um modo de fragmentação intergranular.

## 2.4.3 Processamento Cerâmico

O processamento cerâmico acontece por intermédio de uma sequência de estágios, para se obter um produto cerâmico com as propriedades almejadas. A Figura 14 sintetiza as operações que frequentemente são realizadas para cada etapa do processamento.

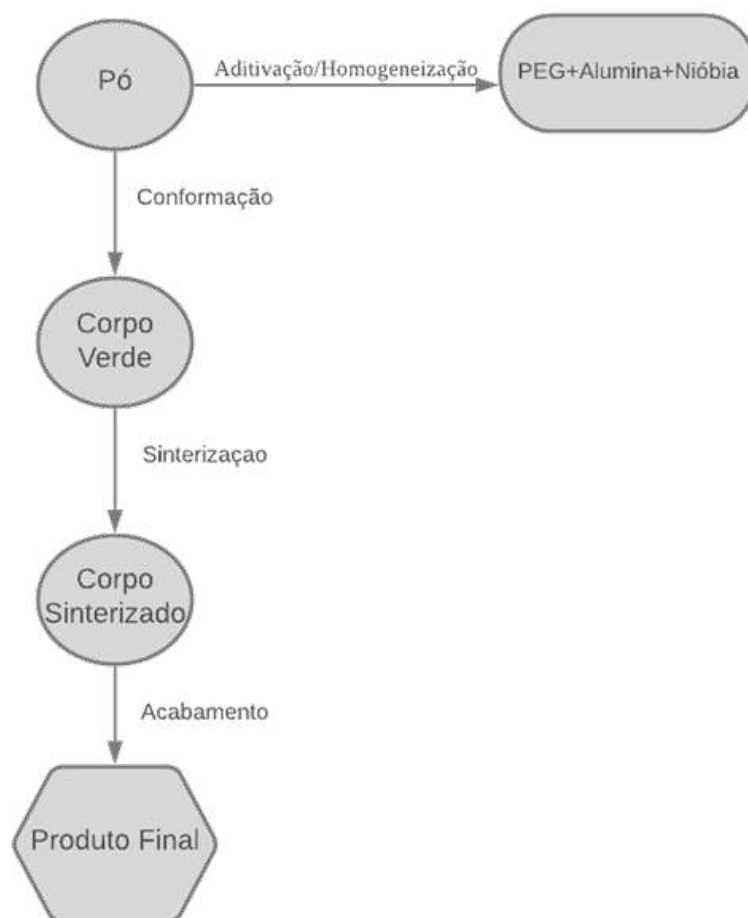


Figura 14 – Principais estágios do processamento cerâmico.

Fonte: Próprio Autor

A etapa de obtenção do pó tem início com a aditivação e homogeneização, que ocorre na presença da nióbia e de outros aditivos, aos quais o propósito é intensificar as propriedades mecânicas do cerâmico. Nesta etapa, ocorre a moagem para homogeneizar a mistura e a redução do tamanho médio das partículas, que por sua vez, vão ganhando um formato mais esférico. Frequentemente, utiliza-se também o PEG (Polietileno glicol) como um ligante molecular para proporcionar a união das partículas cerâmicas. O PEG é um óxido de etileno polimérico que possui estrutura  $\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{H}$ . Este ligante é encontrado comercialmente com faixas de peso molecular que variam de 200 a 8000 g/mol (REED, 1995).

Após a etapa de obtenção do pó ocorre a produção do “corpo verde”, também chamada de conformação, onde neste estágio o produto desejado vai ganhar uma pré-forma. Prensagem uniaxial, prensagem a quente, prensagem isostática e a colagem de barbotina são alguns exemplos de possíveis processos de conformação. O corpo verde é um material cerâmico que, apesar de já possuir formato e dimensões prévias, possui propriedades mecânicas bem menores dos

valores desejados, em vista disso, parte-se para a etapa principal do processamento cerâmico, a sinterização.

A sinterização é o processo no qual os pós, uma vez compactados, são transformados em um corpo cerâmico denso e resistente por meio de aquecimento, em outras palavras podem ser definido também como a consolidação de um produto durante a queima. Este processo pode ser dividido em 3 estágios cujas principais características são: Estágio inicial (I) - adoçamento dos cantos vivos das partículas (“smoothing”), início do empescoamento; densificação incipiente (da ordem de 65%); Estágio intermediário (II) - formação dos canais contínuos de poros, densificação máxima de 90%, formação de contornos de grãos, as partículas se juntarão mais e formarão um agregado, obtenção de maior resistência mecânica; Estágio final (III) - densificação pode chegar a 100% ou pode haver o coalescimento de grãos e/ou poros, crescimento de grãos e posterior resfriamento até alcançar temperatura ambiente (REED, 1995). A permanência neste estágio deve ser monitorada de forma a controlar o crescimento de grãos.

É importante salientar que, o PEG é um importante ligante para a produção do corpo verde e na sinterização, pois ele é responsável pelas propriedades exibidas pelos cerâmicos enquanto corpo verde como resistência ao manuseio, flexibilidade, tenacidade e durabilidade. Além disso, proporciona porosidade ideal após a sinterização, de maneira a conferir ao corpo cerâmico final excelentes propriedades para aplicações em proteção balística.

## 2.5 Materiais Compósitos

### 2.5.1 Conceitos Gerais

O surgimento dos compósitos como uma classificação distinta de materiais iniciou em meados do século 20 com a fabricação de compósitos multifásicos deliberadamente projetados, como os polímeros reforçados com fibras de vidro. Embora os materiais multifásicos, como madeira, tijolos feitos de argila reforçada com palha, conchas e até ligas como o aço sejam conhecidos há milênios, o reconhecimento desse novo conceito de combinação de materiais diferentes, durante a fabricação, levou à identificação dos compósitos como uma nova classe separada dos metais, cerâmicas e polímeros (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Este conceito de compósitos multifásicos oferece oportunidades interessantes para projetar uma variedade excessivamente grande de materiais com combinações de propriedades de que não podem ser atendidas por nenhuma das ligas metálicas convencionais monolíticas, cerâmicas e materiais poliméricos. Materiais que possuem propriedades específicas e incomuns são necessários para uma série de aplicações de alta tecnologia, como aquelas encontradas nas indústrias aeroespacial, subaquática, bioengenharia e transportes. Por exemplo, os engenheiros de aeronaves estão cada vez mais em busca de materiais estruturais com baixas densidades, rígidos, resistentes à abrasão e ao impacto, e que não são corroídos facilmente. Esta é uma combinação

magnificente de características. Entre os materiais monolíticos, aqueles com características de boas resistências são relativamente densos; aumentar a resistência ou rigidez resulta em uma diminuição da tenacidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

As combinações e faixas de propriedades de materiais foram, e ainda estão sendo ampliadas pelo desenvolvimento de materiais compósitos. De um modo geral, Callister e Rethwisch (2018) definem compósito como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, de modo que uma melhor combinação de propriedades seja realizada.

Boa parte dos materiais compósitos são constituídos de duas fases, uma delas é denominada matriz, a qual é contínua, podendo ser cerâmica, metálica ou polimérica, a exemplo a matriz epóxi utilizada no corrente estudo. A matriz desempenha importantes funções como a ligação entre as fibras e a proteção das mesmas contra danos superficiais, além disso, atua como barreira a propagação de trincas. A outra fase é frequentemente chamada de dispersa, cuja função é elevar a resistência e rigidez do material compósito, assim como, diminuir as frações de material sintético.

As propriedades dos compósitos advêm da combinação das propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. A geometria da fase dispersa, neste contexto, significa a forma e o tamanho, distribuição e orientação das partículas (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Os materiais compósitos podem ser agrupados em quatro grandes grupos: reforçados com partículas, reforçados com fibras, estruturais e nanocompósitos. A Figura 15 esquematiza esta subdivisão.

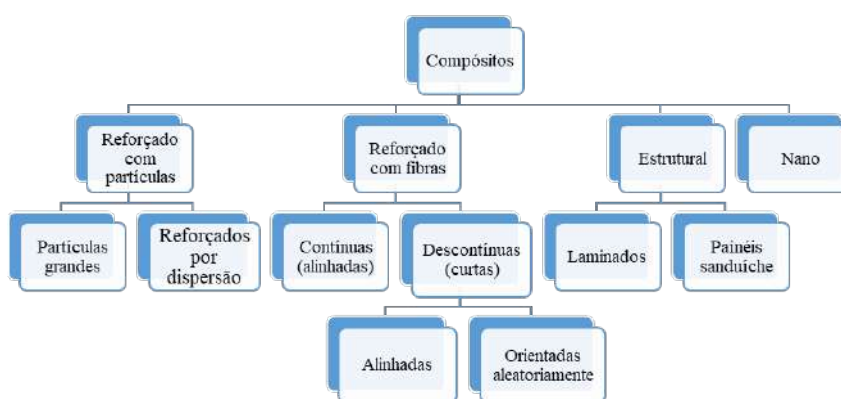


Figura 15 – Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2018).

Do ponto de vista tecnológico, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa se apresenta em forma de fibra, pois com estes é possível projetar materiais com boas propriedades como alto módulo de elasticidade e resistência específica, os quais podem ser



aplicados em diversos setores da indústria. A partir de uma análise simplificada é possível prever o módulo de Young de um compósito formado por fibras contínuas unidirecionais. Ao aplicar uma carga no sentido longitudinal do compósito, pode-se considerar que as deformações tanto na matriz quanto no reforço serão iguais. Isto posto, a carga aplicada será a soma das cargas na matriz e nas fibras ( $P_c = P_f + P_m$ ) (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). A partir desta análise, a Eq. 2.3 representa a regra das misturas para o módulo de elasticidade longitudinal para um compósito reforçado por fibras.

$$E_{comp.} = E_m * V_m + E_f * V_f \quad (2.3)$$

Sendo:

$E_{comp}$  - Módulo de elasticidade do compósito;

$E_m$  - módulo de elasticidade da matriz;

$V_m$  - Fração volumétrica da matriz;

$E_f$  - Módulo de elasticidade da fibra;

$V_f$  - Fração volumétrica da fibra.

Ao se aplicar uma carga no sentido transversal do compósito, pode-se considerar que as cargas na matriz e nas fibras serão iguais. Assim sendo, a deformação aplicada no compósito consistirá na soma das deformações na matriz e nas fibras. Desse modo, é possível chegar a Eq. 2.4.

$$\frac{1}{E_{ct}} = \frac{V_f}{E_f} = \frac{V_m}{E_m} \quad (2.4)$$

Sendo:

$E_{ct}$  - Módulo de elasticidade transversal do compósito

Vale destacar que, as Eq. 2.3 e 2.4 são aplicações de regra das misturas e, portanto, são aproximações as quais nem sempre são válidas para compósitos, visto que, não leva em consideração aspectos como a presença de vazios, bolhas e demais defeitos que possam ocorrer, pois considera uma interface fibra/matriz perfeita. Por esse motivo, para que o reforço seja eficiente é necessário que a fibra tenha boa compatibilidade à matriz e certo comprimento crítico ( $l_c$ ), o qual depende do diâmetro, do limite de resistência à tração da fibra e da tensão de escoamento ao cisalhamento da matriz. A Eq. 2.5 apresenta a relação entre os parâmetros que definem o comprimento crítico da fibra.

$$l_c = \frac{d\sigma_f}{2\tau_c} \quad (2.5)$$

Sendo:

$l_c$  – Comprimento crítico da fibra;

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

$d$  - Diâmetro da fibra;

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

As fibras são consideradas contínuas quando seu comprimento é 15 vezes maior que o comprimento crítico, de outro modo, são chamadas de descontínuas ou curtas. Em consequência da anisotropia das FNLs, algumas condições podem influenciar diretamente no comportamento do compósito, como por exemplo, se as fibras estão orientadas aleatoriamente ou alinhadas, fração volumétrica e a direção de aplicação da carga (longitudinal ou transversal à direção do alinhamento). Além disso, é possível dividir as fibras em três classes de acordo com a natureza e diâmetro das mesmas: A primeira classe é denominada de whiskers, estes são monocristais cujos diâmetros variam entre  $0,1 \mu\text{m}$  e  $10 \mu\text{m}$ . Já as fibras, são policristalinas ou amorfas, possuem diâmetros entre  $10 \mu\text{m}$  e  $100 \mu\text{m}$  e são pertencentes a segunda classe. Os arames são os materiais pertencentes a terceira classe, aos quais possuem diâmetros entre  $100 \mu\text{m}$  e  $1000 \mu\text{m}$  (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

## 2.5.2 Compósitos Reforçados com FNLs

Na última década, o crescimento de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais (CPFNL<sub>s</sub>) teve um efeito considerável na pesquisa e inovação de materiais compósitos. Este rápido crescimento garantiu que suas propriedades se sobressaíssem sobre os compósitos reforçados com fibras sintéticas, as quais possuem custos mais elevados e contribuem para o aumento de impactos ambientais (VIGNESHWARAN et al., 2020).

A evolução dos compósitos reforçados com fibras teve início quando os cientistas descobriram os materiais poliméricos. Durante o período de 1900, as resinas sintéticas como vinil, poliestireno, fenólica e poliéster foram descobertas. No entanto, esses materiais não atendiam a certas aplicações, como peças de transferência de carga de automóveis, aeronaves, equipamentos esportivos, pás de turbinas eólicas e muitos outros; devido à sua baixa resistência, portanto, para melhorar suas propriedades foram introduzidos reforços (VIGNESHWARAN et al., 2020).

O primeiro compósito reforçado com fibra foi desenvolvido em 1935, mas a principal evolução desses materiais foi durante a segunda guerra mundial devido à necessidade de materiais leves. Durante a década de 1970, várias resinas e fibras sintéticas foram descobertas, o que mudou completamente o uso do material convencional (VIGNESHWARAN et al., 2020).

Fibras sintéticas como vidro, carbono e aramida são os materiais de reforço mais comuns em compósitos poliméricos devido ao seu comportamento mecânico exclusivo em várias aplicações (BUCKLEY; EDIE, 1993). Apesar das suas características atrativas em termos de

propriedades mecânicas, não são biodegradáveis e geram problemas ambientais (HARISH et al., 2009). Deste modo, em busca de alternativas para as fibras sintéticas e devido à disponibilidade, renovabilidade, custo-benefício e altas propriedades específicas, as fibras naturais se mostraram um substituto promissor para as fibras sintéticas na preparação de CPFNL<sub>s</sub>.

A seleção do método de fabricação de compósitos reforçados por fibras depende de certos fatores como: tipo de material da matriz, tamanho e forma do material compósito e uso final ou aplicação. Existem diversas técnicas de produção de compósitos, a saber: moldagem manual, moldagem manual por projeção (Spray-Up), moldagem por compressão a quente, moldagem por transferência de resina (RTM), pultrusão, prepreg e outros, sendo um dos mais utilizados para a confecção de placas compósitas para estudos científicos a técnica de moldagem por compressão.

No processo de moldagem por compressão, a quantidade desejada de material é colocada entre os moldes superior e inferior, e o material então é moldado na forma final. Frequentemente, a moldagem por compressão também é chamada de moldagem por matriz combinada, uma vez que o equipamento é uma prensa a qual é equipada com matrizes macho e fêmea. A força desenvolvida pela prensa pode alcançar várias toneladas dependendo do tamanho da peça, o que é útil para obter uma boa uniformidade e colapsar vazios que possam ser gerados durante o processo (ADVANI; HSIAO, 2012). Esta técnica será utilizada no presente estudo.

Inúmeros estudos têm sido desenvolvidos com a finalidade de investigar as propriedades dos compósitos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas. A Tabela 5 apresenta algumas das principais propriedades mecânicas obtidas por diversos CPFNL<sub>s</sub>.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas de alguns CPFNL<sub>s</sub>.

Fibra	Tratamento	Resina	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à flexão (MPa)	Referência
Juta (18%)	NaOH (5%)	Epóxi	12,46	1,064	39,08	Gopinath, Kumar e Elayaperumal (2014)
Bambu (57%)	sem tratamento	Epóxi	392 ± 8,51	291,25	11,89 ± 3,87	Biswas et al. (2015)
Cânhamo (20%)	sem tratamento	Poliéster	28,87 ± 3,72	1,73 ± 0,08	60,06 ± 8,08	Neves et al. (2020)
Kenaf (30%)	NaOH (5%)	HDPE	12,16	0,031	119,55	Verma e Shukla (2018)
Coco (25%)	NaOH (5%)	Epóxi	33,43	3,54	65,07	Walte, Bhole e Gholave (2020)

Fonte: Próprio Autor.

Se por um lado as FNLs são materiais de baixo custo, por outro, as matrizes poliméricas podem representar uma desvantagem quanto aos mesmos aspectos. Os coletes balísticos, por exemplo, fabricados basicamente de polímeros de elevado desempenho como poliaramida (Kevlar) e polietileno de ultra alta massa molar (Dyneema), são extremamente caros e com baixa vida útil. Em síntese, os coletes de proteção individual são trocados a cada cinco anos (ALSALLAL; TUNNICLIFFE; AVCI, 2018). De acordo com a legislação brasileira coletes que excedem a validade de cinco anos devem ser destruídos, conforme Art. 36º da portaria de nº 18, de 19 de dezembro de 2006. Tendo em vista que não há um descarte ecológico destes materiais de uso bélico, as fibras naturais lignocelulósicas mostram-se como uma alternativa de potenciais substitutas de materiais convencionais.

## 2.6 Mecanismos de Fratura em Compósitos Reforçados com Fibras

Em aplicações de responsabilidade, como é o caso da blindagem balística, a análise de falhas em compósitos é importante tanto para relacionar a lasticidade com os mecanismos de fratura, quanto para adquirir a habilidade de descrever cada um dos aspectos característicos sem equívocos, de maneira a determinar de forma precisa o modo de fratura, a direção de propagação da trinca e a origem.

Em razão da construção anisotrópica dos compósitos, os danos podem ocorrer de diversas maneiras. Os tipos e modos desses danos estão diretamente relacionados com a orientação das fibras e a direção de aplicação do carregamento (REZENDE, 2007). Os modos de fratura podem ser dos tipos interlaminar, intralaminar e translaminar, as quais são ilustradas na Figura 16.

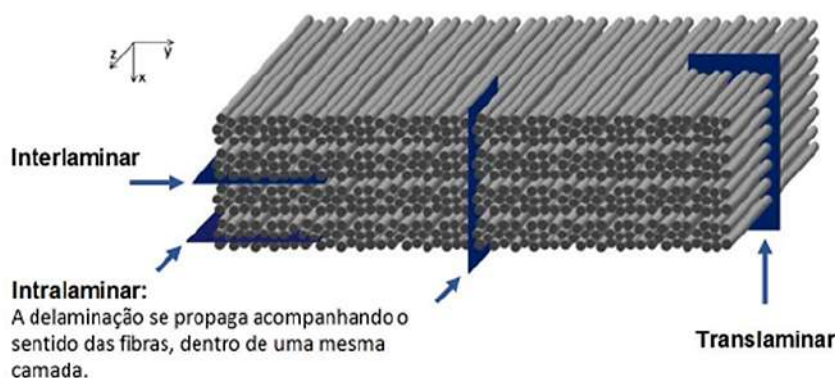


Figura 16 – Tipos de fratura em materiais compósitos poliméricos fibrosos.

Fonte: Adaptado de Frossard et al. (2018).

A fratura interlaminar é frequentemente encontrada na forma de delaminação e ocorre entre duas camadas de fibras justapostas, acompanhando o sentido das mesmas (JOSE et al., 2001). A fratura intralaminar a propagação ocorre de forma igual acompanhando o sentido das fibras, no entanto, acontecendo entre as fibras de uma mesma camada, ou entre várias camadas. Por fim, a fratura translaminar ocorre perpendicularmente às camadas e, também, às fibras (LAFFAN et al., 2012).

No caso da fratura intralaminar, ocorre ruptura nas camadas do compósito que pode ser ao nível da matriz, ruptura das fibras e descoesão interfacial fibra/matriz, atrito fibra/matriz após descoesão, arrancamento de fibra (“pull-out”) e ponte de fibras (“fibre bridging”). A fratura interlaminar normalmente ocorre entre camadas com diferentes orientações, este tipo de fratura é muito comum nos materiais de fibras contínuas, sendo o mecanismo de fratura mais comum nas fibras de elevado desempenho (MORAIS; MAGALHÃES; MOURA, 2009; SILVA, 2003). A Figura 17 ilustra alguns dos vários mecanismos de falhas que podem ocorrer em compósitos

reforçados por fibras.

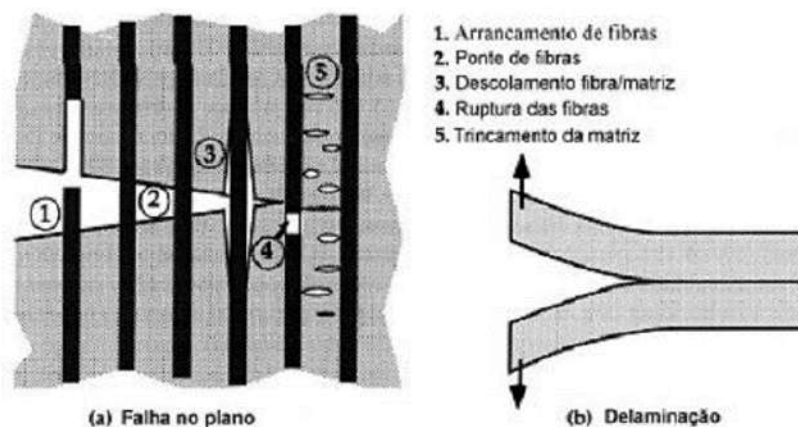


Figura 17 – Mecanismos de falha em materiais compósitos reforçados por fibras.

Fonte: Anderson (2017).

Vale destacar que, os mecanismos de falha podem ocorrer simultaneamente durante o processo de fratura. Além disso, quando as fibras se encontram orientadas paralelamente à direção da propagação da carga, a ruptura ocorre por descolamento das fibras, no caso de as fibras estarem orientadas perpendicularmente à orientação da carga, é verificado a ruptura por deslizamento e ruptura das fibras (MORAIS; MAGALHÃES; MOURA, 2009).

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Aspectos Gerais

As etapas a serem executadas no presente trabalho estão apresentadas no fluxograma abaixo (Figura 18) e consistem basicamente em 6 etapas principais: Preparação da fibra; caracterização das fibras; produção e caracterização dos compósitos; testes balísticos e análise estatística.

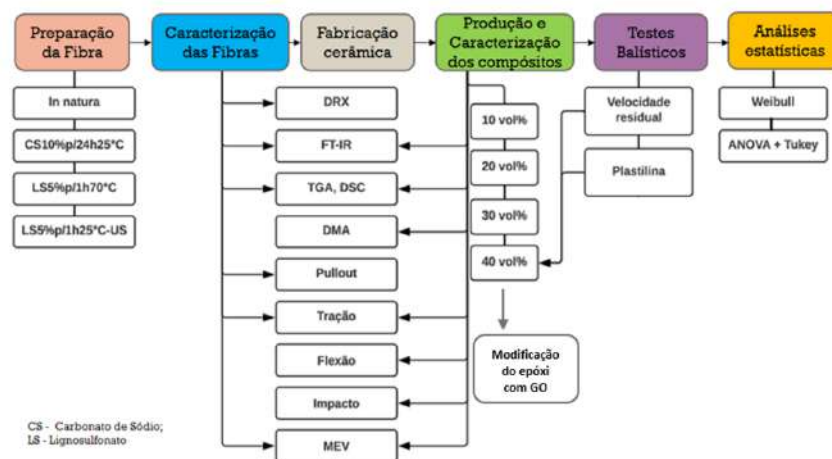


Figura 18 – Esquema das etapas propostas.

Fonte: Próprio Autor.

A primeira etapa consiste na preparação das fibras de cipó titica, as quais foram adquiridas na forma de raízes grossas e, portanto, passaram por um processo de desfiamento manual para a extração das fibras. A segunda etapa consiste na caracterização química, térmica e mecânica das fibras. A terceira etapa é a confecção dos corpos cerâmicos. A quarta teve como finalidade a preparação das placas compósitas nos percentuais de 0 - 40% v/v de fibras, bem como a funcionalização da resina epóxi com GO. As placas que produziram os diversos CPs foram confeccionadas através do processo de prensagem uniaxial em matriz metálica adequada, com resina epóxi e fibras de cipó titica (fibras soltas alinhadas) nas dimensões de 150x120 mm. A quinta etapa foi direcionada para a realização dos ensaios balísticos das placas. E por fim, realizou-se análises estatísticas como método de avaliação quanto ao desempenho mecânico e balístico dos compósitos como camada intermediária de um SBM.

## 3.2 Materiais Utilizados

### 3.2.1 A Fibra de Cipó-Titica

As fibras de cipó-titica in natura foram obtidas na feira do produtor da cidade de Boa Vista, no estado de Roraima. Estas foram adquiridas, como anteriormente comentado, em formato de raízes, sendo, portanto, necessário serem submetidas a um processo de extração das fibras. Este processo consiste de três etapas: umedecimento, extração manual e secagem. A Figura 19 apresenta as etapas deste processo.



Figura 19 – Processo de extração das fibras de cipó-titica; (a) umedecimento das fibras; (b) extração das fibras e secagem natural; (c) secagem em estufa.

Fonte: Próprio Autor.

O processo de umedecimento consiste em mergulhar as fibras em água e mantê-las em repouso por 24 horas. Passado o período de imersão em água, os filamentos das raízes ganham flexibilidade e resistência necessária para que possa ser realizada, com maior facilidade, a extração das fibras. A segunda etapa é iniciada através da extração dos filamentos de fibras através de um estilete de porte pequeno. Por fim, as fibras extraídas são deixadas a secar naturalmente e logo em seguida direcionadas a uma estufa Quimis, modelo Q317M-22, onde lá permanece por 48 horas a 60°C.

A parcela de fibras submetidas aos tratamentos com barrilha leve e Lignosulfonato de Cálcio passaram por duas etapas de lavagens que antecedem a realização dos tratamentos previstos, são eles: 1- Lavagem a 70°C com água e secagem em temperatura ambiente; 2- Lavagem com álcool etílico 99,3% e acetona P.A (95:5 v/v) em aquecimento por 1 hora a 70°C, secagem natural seguida de secagem em estufa a 60°C por 24 horas. Estes procedimentos objetivam a retirada de sujidades, gorduras e açúcares residuais que possam estar presentes nas fibras.

### 3.2.2 Óxido de Grafeno (GO)

A funcionalização da matriz epóxi com GO ocorreu conforme esquema apresentado na Figura 20.

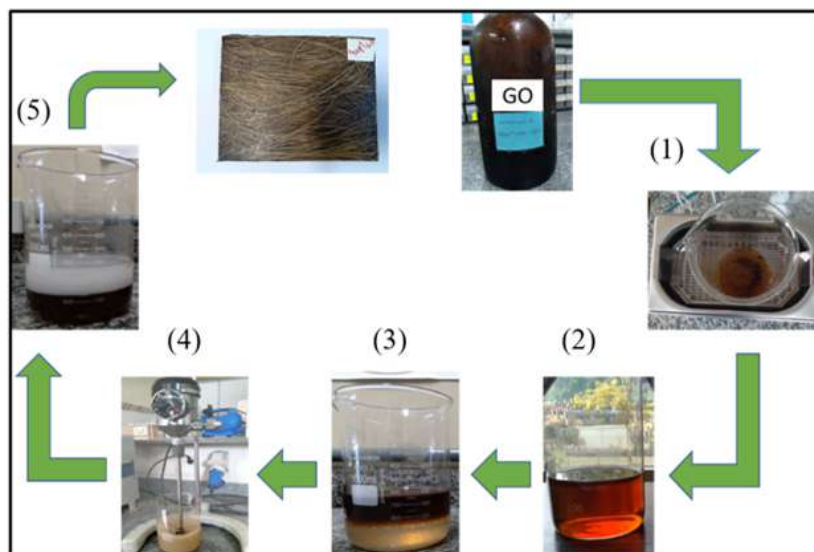


Figura 20 – Etapas da funcionalização da matriz epóxi com GO.

Fonte: Próprio Autor.

15 ml de GO de concentração  $13,60 \pm 0,98$  mg/ml (0,1%p da resina) foi disperso em aproximadamente 400 ml de álcool isopropílico e levado para sonicação por cerca de 45 minutos até que o mesmo fosse desaglomerado por completo e a solução tornado-se homogênea. A solução de GO + álcool isopropílico foi colocada em estufa para que a evaporação do álcool ajudasse no arraste da água ainda contida na solução. A solução permaneceu em estufa por cerca de dois dias a  $60^{\circ}\text{C}$  até que pelo menos metade do álcool (200 ml) fosse evaporado. Passado este período, foi adicionada 210 g de resina epóxi e levado a uma misturador mecânico por 1 minuto. Por fim, novamente a solução GO + álcool isopropílico + epóxi foi levado a estufa para a secagem do álcool remanente por completo. Após a secagem total do álcool, a solução GO + epóxi estava pronta para receber o endurecedor e assim proceder com a moldagem das placas.

### 3.2.3 Barrilha Leve

A barrilha leve utilizada foi fabricada pela empresa Quimidrol, localizada na cidade de Joinville-SC e fornecida pela Quimisul. A Figura 21 ilustra o produto utilizado.



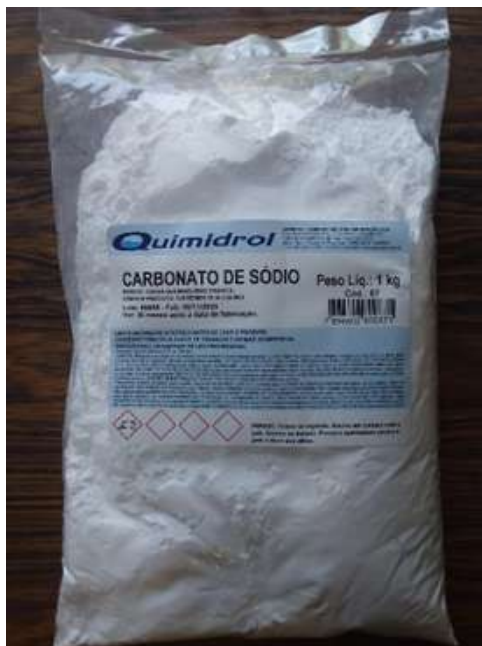


Figura 21 – Barrilha leve (Carbonato de Sódio) utilizado para o tratamento das fibras.

Fonte: Próprio Autor.

Preparou-se uma solução de 10% de Carbonato de Sódio (50 g em 1/2 L de água destilada), a qual o pH alcançado foi medido em 12. Cerca de 100 g de fibras de comprimento 15 cm foram imersas na solução e deixadas a repousar por um período de 24 horas (Figura 22). Passado este tempo, as fibras foram retiradas e imersas em água destilada por 30 minutos. Em seguida foram lavadas em água corrente repetidas vezes até alcançarem pH neutro.



Figura 22 – Fibras de cipó-titica mergulhadas em solução de barrilha.

Fonte: Próprio Autor.

### 3.2.4 Lignosulfonato de Cálcio

O lignosulfonato de cálcio (CaLS) utilizado para o tratamento das fibras foi fornecido pela empresa Auro's Química, localizada na cidade de São Paulo-SP. A Figura 23 ilustra o

produto utilizado.



Figura 23 – Lignosulfonato de Cálcio utilizado para o tratamento das fibras.

Fonte: Próprio Autor.

Para cada 1 litro de água destilada, dissolveu-se 50g de CaLS, obtendo assim uma solução de 5% de CaLS, a qual 100 g de fibras foram imersas, aquecidas (70°C) e agitadas magneticamente por um período de 1 hora (Figura 24).



Figura 24 – Tratamento das fibras sob aquecimento e agitação magnética com CaLS 5%.

Fonte: Próprio Autor.

Um segundo grupo de fibras foi tratado com CaLS 5%. Este tratamento ocorreu em temperatura ambiente, com impregnação em banho ultrassônico, uso de frequência de 40 KHz, durante um período de 1 hora. O equipamento utilizado foi uma lavadora ultrassônica Soniclean da SANDERS, a qual encontra-se disponível no laboratório de metalografia do IME.

### 3.2.5 Resina Epóxi

A resina utilizada como matriz para os compósitos poliméricos reforçados com fibras de cipó-títica foi do tipo éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA), endurecida com trietileno tetramina (TETA), utilizando estequiometria de 13 partes de endurecedor para 100 partes em peso de resina. A empresa fabricante do produto é a Dow Chemical do Brasil, sendo fornecida pela distribuidora Epoxyfiber Ltda.

### 3.2.6 Alumina e Nióbia

Para a camada cerâmica utilizada no presente estudo foram produzidas pastilhas hexagonais de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopada com nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). As Tabelas 6 e 7, apresentam as composições químicas destes dois elementos utilizados, de acordo com as informações obtidas pelos fornecedores. A alumina foi fornecida pela empresa Treibacher Schleifmittel Brasil Ltda. A nióbia como aditivo na alumina foi fornecida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Tabela 6 – Análise química da Alumina.

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

Fonte: Adaptado de Trindade (2012).

Tabela 7 – Análise química da Nióbia.

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

Fonte: Adaptado de Trindade (2012).

### 3.2.7 Polietileno Glicol

Para tornar possível o manuseio dos “corpos verdes” durante o processamento cerâmico, antes da etapa de sinterização, foi utilizado o ligante orgânico polietileno glicol (PEG) fornecido pela Vetec Química Fina Ltda.

### 3.2.8 Tecido de Aramida

O tecido de aramida utilizado como terceira camada no presente trabalho, foi o Twaron de trama 750 e de gramatura 460 g/m<sup>2</sup>, o qual é fornecido pela empresa Teijin Aramid, sob a forma de bobina do tipo 3360 dtex – 2000/1000. Esse é um tecido liso e vastamente empregado em aplicações Balísticas. Em cada SBM foi usado 12 folhas de Twaron com dimensões 15 x 12 x 0,01 cm. Um adesivo de Poliuretano foi responsável por unir tanto as folhas de aramida, quanto as demais camadas do SBM.

## 3.3 Métodos Propostos

### 3.3.1 Preparação dos Corpos Cerâmicos

A primeira fase do processamento cerâmico consistiu na mistura dos pós cerâmicos em proporções anteriormente investigadas, a qual resultou em melhores respostas balísticas (GOMES, 2004; TRINDADE, 2012). Os pós foram pesados em balança de precisão GEHAKA, modelo BK300, com precisão de 0,001 g. Adicionou-se os pós de alumina (700 g - 94,5%p), nióbia (29,15 g - 3,94%p) e o ligante líquido PEG (11,3 g - 1,53%p). Na etapa que segue, o PEG foi previamente aquecido a 70°C, a fim de facilitar a mistura com os demais elementos (GOMES, 2004). Um moinho com bolas de alumina, modelo MA 500, foi utilizado por um período de 8 horas para que os elementos da mistura fossem submetidos a um processo de moagem e homogeneização. A Figura 25 apresenta a balança e o moinho utilizados no processamento descrito, pertencentes ao Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME.



Figura 25 – (a) Balança de precisão GEHAKA, modelo BK300. (b) Moinho de bolas de Alumina, modelo MA-500 e bolas de moagem de alumina.

Fonte: Próprio Autor.

Após o processo de moagem e homogeneização, a mistura foi levada a estufa, da marca ELKA, a 70°C, por um período de 48 horas, para fins de secagem. Após isto, a massa cerâmica adquirida foi macerada com o auxílio de um pistilo e almofariz. Após a maceração, a mistura seguiu para o peneiramento com a utilização de um agitador de peneiras empilhadas até a

peneira com abertura de 0,355 mm (42 Mesh). As Figuras 26 e 27 apresentam os equipamentos e acessórios necessários para que o processamento cerâmico ocorresse.



Figura 26 – (a) Estufa da marca ELKA. (b) Almofariz e pistilo.

Fonte: Próprio Autor.



Figura 27 – Agitador para areias finas.

Fonte: Próprio Autor.

Após a etapa de peneiramento, a mistura cerâmica foi submetida ao processo de prensagem para a obtenção do “corpo verde”. Para isso, foi utilizado um conjunto constituído por dois punções e uma matriz de camisa flutuante. Para cada corpo, 100 g da massa cerâmica foi pesada em balança. Na realização do procedimento de prensagem, utilizou-se uma prensa manual SKAY, com aplicação de 12 ton de carga, o equivalente a uma pressão de 30 MPa. Na Figura 28 são apresentados estes equipamentos.



Figura 28 – (a) Conjunto pistão-matriz camisa flutuante. (b) Prensa manual SKAY.

Fonte: Próprio Autor.

O último estágio do processamento cerâmico é a condução do processo de sinterização, em que o “corpo verde” torna-se um corpo cerâmico sinterizado e com as propriedades mecânicas desejadas para a aplicação balística. A trajetória do processo de sinterização a ser empregado é a mesma aplicada por Trindade, Gomes e Louro (2013), os quais também tinham como finalidade a fabricação de materiais para proteção Balística. O processo de sinterização cerâmico foi conduzido em um forno JUNG, modelo LF0914, nas seguintes condições:

- I. Aquecimento de 25°C até 158°C, utilizando uma taxa de 1°C/min;
- II. Patamar de aquecimento de 158°C por 1 hora;
- III. Aquecimento de 158°C até 375°C a uma taxa de 1°C/min;
- IV. Aquecimento de 375°C até 1000°C a uma taxa de 8°C/min;
- V. Aquecimento de 1000°C até 1400°C a uma taxa de 5°C/min;
- VI. Patamar de sinterização a 1400°C por 3 horas;
- VII. Resfriamento de 1400°C até 1000°C a uma taxa de 5°C/min;
- VIII. Resfriamento de 1000°C até 700°C a uma taxa de 3°C/min;
- IX. Resfriamento de 700°C até 25°C através da inércia do forno após o seu desligamento.

As três etapas iniciais seguiram de maneira mais lenta, sendo destinadas a evaporação do ligante orgânico, quando então, a composição do material de resultado passou a ser de 96% de alumina e 4% de nióbia.

### 3.3.2 Fabricação dos Compósitos de Epóxi/Cipó-titica

Para a fabricação dos compósitos, foi utilizada uma matriz metálica com volume interno de 214,2 cm<sup>3</sup> (dimensões 15 x 12 x 1,19 cm). As placas foram produzidas em uma prensa manual SKAY de 15 toneladas. Para a produção das placas compósitas usou-se uma carga de 5 toneladas

durante 24 horas (LUZ, 2014; MILANEZI, 2015; BRAGA, 2015), obtendo por fim compósitos nas condições citadas, Figura 29. Além disso, como referência inicial de massa específica da fibra de cipó-titica, realizou-se diversos ensaio de densidade (Cálculo linear pelo diâmetro da fibra – CLDF, Arquimedes e Picnometria gasosa), sendo adotado o valor de  $0,50 \text{ g/cm}^3$  para os cálculos necessários. Para a resina epóxi foi usado o valor de  $1,11 \text{ g/cm}^3$  para massa específica (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

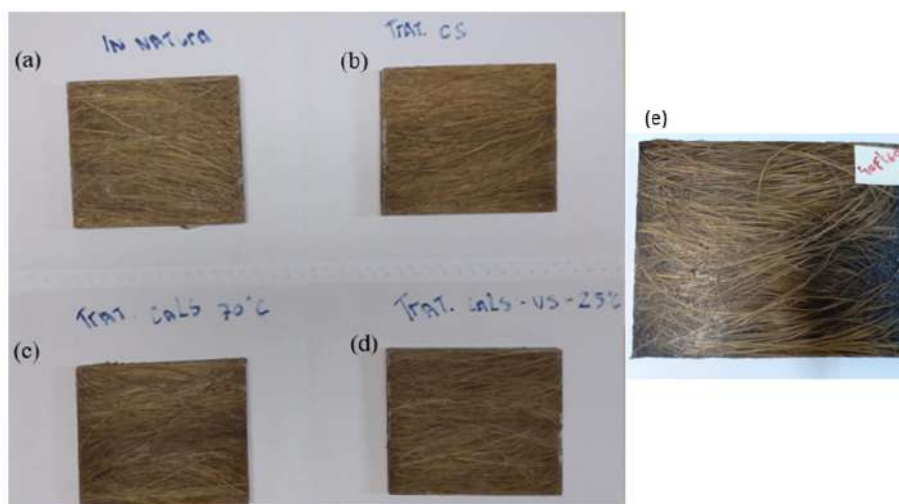


Figura 29 – Placas compósitas fabricadas. (a) Compósito de fibras sem tratamento; (b) compósito de fibras tratadas com barrilha leve; (c) compósito de fibras tratadas com CaLS-70°C; (d) compósitos de fibras tratadas com CaLS-US-25°C; (e) compósito com resina epóxi funcionaliza com GO.

Fonte: Próprio Autor.

Durante a fabricação dos compósitos, a resina líquida (DGEBA) foi adicionada juntamente com as fibras e o endurecedor (TETA) na proporção de 13% em peso de massa da matriz do compósito. Foram produzidas placas (0 - 40%) compostas por fibras de cipó-titica sem tratamento, tratadas com barrilha leve e CaLS (sob as duas condições) e com resina epóxi funcionalizada com GO e fibras sem tratamento (40%).

### 3.3.3 Montagem das Blindagens Multicamadas

A seguinte sequência foi seguida para a montagem das blindagens multicamadas: 1 - corpo cerâmico como camada frontal; 2 - compósito de fibra epóxi/cipó-titica; 3 - doze folhas de tecido de aramida. A Figura 30 exemplifica um SBM montado com os componentes anteriormente citados.



Figura 30 – Sistema de Blindagem Multicamadas (SBMs) montado.

Fonte: Próprio Autor.

Para a junção dos componentes, como anteriormente mencionado, foi usada uma fina camada de cola à base de poliuretano, da marca SIKAFLEX. Estudos anteriores relataram que a cola utilizada não influenciou nos resultados dos ensaios balísticos.

### 3.3.4 Caracterização das Fibras de Cipó-Titica

#### 3.3.4.1 Caracterização Dimensional e Determinação da Massa Específica

A massa específica das fibras de cipó-titica foi avaliada por três métodos distintos: Cálculo linear pelo diâmetro das fibras (CLDF), princípio de Arquimedes e picnometria de gás hélio (TRUONG et al., 2009; ASTM, 2010; ASTM, 2019).

O CLDF, também chamado método geométrico, iniciou-se com a seleção aleatória de 100 fibras, as quais foi medido comprimento, diâmetro e massa. Inicialmente, mensurou-se o diâmetro de cada fibra em 5 pontos diferentes em dois ângulos:  $0^\circ$  e  $90^\circ$ . O equipamento utilizado foi um microscópio óptico OLYMPUS, modelo BX53M, com câmera digital embutida, pertencente ao laboratório de metalografia do IME. Em seguida, as fibras foram levadas a estufa ( $60^\circ\text{C}$ ) durante 48 horas e pesadas em uma balança eletrônica GEHAKA, modelo BK300, com quatro casas decimais de precisão. Por fim, os comprimentos das fibras foram mensurados através de uma régua metálica de precisão.

Os dados deste método foram tratados em uma planilha eletrônica para calcular a massa específica das fibras ( $\rho_{CLDF}$ ), pela Eq. 3.1, a qual considera  $m$  a massa,  $l$  o comprimento da fibra,  $\phi_1$  o diâmetro médio a  $0^\circ$ ,  $\phi_2$  o diâmetro médio a  $90^\circ$ .

$$\rho_{CLDF} = \frac{4m}{\pi\phi_1\phi_2l} \quad (3.1)$$



De modo semelhante, a avaliação da massa específica pelo princípio de Arquimedes foi realizada em outras 6 amostras contendo raízes de cipó-titica. As raízes foram organizadas de maneira a ocupar o menor espaço possível e levadas a estufa por 48 horas a 60°C até o momento do ensaio. O procedimento realizado seguiu conforme a norma ASTM D3800-99 (ASTM, 2010). Para a realização do ensaio, a princípio, foi utilizada a água como líquido, no entanto as amostras não imergiram, portanto, usou-se gasolina, com massa específica em torno de 0,77 g/cm<sup>3</sup> a 20°C. A Eq. 3.2 demonstra a relação matemática entre as massas e a massa específica do líquido.

$$\rho_{ARQ} = \frac{(M_3 - M_1)\rho_l}{(M_3 - M_1) - (M_4 - M_2)} \quad (3.2)$$

Sendo:

$\rho_{ARQ}$  - massa específica da fibra;

$\rho_l$  - massa específica do líquido;

$M_1$  - peso do fio suspenso no ar;

$M_2$  - peso da imersão em suspensão do fio;

$M_3$  - peso do fio em suspensão mais a fibra;

$M_4$  - peso do fio em suspensão mais a imersão de fibra em líquido.

Por fim, o terceiro método utilizado para determinar a massa específica da fibra, foi através da picnometria gasosa, a qual utiliza-se um picnômetro de gás que possibilita determinar o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido (WEBB et al., 1997). Geralmente, utiliza-se hélio, pois é um inerte e que penetra com facilidade nos poros da amostra, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com maior precisão. Para esta análise, as fibras na forma de pó foram secas a 60°C por cerca de 48 horas e posteriormente levadas a análise, a qual foi realizada em parceria com o Instituto de Pesquisa da Marinha (IpqM), em um equipamento Micromeritics, modelo AccuPyc 1330. O ensaio seguiu conforme a norma ASTM D4892. O resultado da massa específica obtida por picnometria foi calculado através da razão entre a massa fornecida “m” e o volume estimado pelo picnômetro “v”, como demonstrado na Eq. 3.3.

$$\rho_{pic} = \frac{m}{v} \quad (3.3)$$

### 3.3.4.2 Determinação da Porosidade

A porosidade total ( $P_T$ ), aberta ( $P_a$ ) e fechada ( $P_F$ ) das fibras de cipó-titica foram calculadaa usando a densidade geométrica ( $\rho_g$ ), densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) e densidade absoluta ( $\rho_{abs}$ ), conforme descrito anteriormente por Luz et al. (2017a). Os cálculos seguiram conforme as Eqs. 3.4 a 3.6.

$$P_T = \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_{abs}}\right) \quad (3.4)$$

$$P_T = \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_{ap}}\right) \quad (3.5)$$

$$P_F = P_T - P_A \quad (3.6)$$

A densidade absoluta foi considerada obtida por picnometria gasosa e a densidade aparente obtida pelo princípio de Arquimedes (MWAIKAMBO; ANSELL, 2001).

### 3.3.4.3 Teor de Umidade

O teor de umidade das fibras foi determinado seguindo a norma ASTM D1348 (ASTM, 2008). Este método baseia-se na perda de umidade a partir de uma estufa na temperatura de 105°C. Preparou-se 6 amostras de fibras em pó com 1g cada, as quais foram pesadas em balança analítica e levadas a estufa por 2 horas. Passado este tempo, as amostras foram pesadas novamente e as etapas foram repetidas em períodos de 30 min até que a perda de massa em ponderações sucessivas fosse menor que 0,005 gramas. Desta forma, foi possível determinar o teor de umidade utilizando-se da Eq. 3.7.

$$\%TU = \frac{MFI - MFS}{MFS} * 100 \quad (3.7)$$

Sendo:

MFI - Massa da fibra inicial;

MFS - Massa da fibra seca.

### 3.3.4.4 Composição Química da Fibra

Tendo em vista que a fibra de cipó-titica possui poucas informações científicas de caracterização na literatura, será realizada a caracterização química com a finalidade de avaliar os teores de extrativos, lignina, holocelulose e alfacelulose. Para todas estas análises as amostras de fibra deverão estar na forma de pó. A metodologia a ser utilizada seguiu conforme descrito por Moraes (2008) para as análises de extrativos, holocelulose e alfacelulose. Para determinação do teor de lignina foi seguida a ASTM D1106. (ASTM, 2013).

Para a avaliação do teor de extrativos, uma amostra de 4g foi colocada na aparelhagem para extração em Soxhlet. Na sequência, adicionou-se em um Erlenmeyer de 500 ml, 100 ml de uma mistura de tolueno/etanol (1:1 v/v). A amostra foi submetida a aquecimento por 5 horas e a mistura de solventes refluxada por pelo menos 24 vezes. O extrato foi transferido para um a placa de petri, pesada e seca previamente. Levou-se a placa para a estufa a 105°C por 1 hora e

então a mesma foi pesada. O processo repetiu-se até a obtenção de uma massa constante. Estas fibras foram utilizadas para a etapa de determinação de teor de lignina e holocelulose. O cálculo para avaliar a porcentagem de extrativos prosseguiu-se conforme a Eq. 3.8.

$$\%TE = \frac{MRE - MRRS}{MA} * 100 \quad (3.8)$$

Sendo:

MRE - Massa da placa + extrativos;

MRRS - Massa da placa + resíduo do solvente.

O teor de lignina insolúvel foi determinado seguindo a norma ASTM D1106 (ASTM, 2013). Utilizou-se 1g de amostra moída, livre de umidade e extrativos. Esse material foi deixado por 24 horas em 17 ml de ácido sulfúrico 72% m/m, em um béquer de 300 ml. Passado este período de digestão, adicionou-se 306 ml de água destilada, a qual teve finalidade de diluir o ácido a 4% para que este pudesse ser levado a refluxo por um período de 4 horas.

Após a filtração, com auxílio de um funil e uma bomba a vácuo, a determinação do cálculo do teor de lignina insolúvel (%TLI) foi realizado a partir da Eq. 3.9.

$$\%TLI = \frac{MFL - MF}{MA} * 100 - \%TC \quad (3.9)$$

Sendo:

MF - Massa do funil + massa de lignina;

MA - Massa da amostra;

MFL - Massa do funil limpo e seco

Os teores de holocelulose (celulose + hemicelulose) nas fibras de cipó-titica foram determinados de acordo com o método em que consiste na degradação seletiva do polímero lignina. Este método consiste em colocar a amostra (3 gramas) em banho maria (70°C), com agitação magnética, e então adicionar 2,5 gramas de clorito de sódio e 1 ml de ácido acético glacial. O material deve ser aquecido e agitado por 1 hora. Após a primeira hora, acrescenta-se mais 2,5 gramas de clorito de sódio e 1 ml de ácido acético glacial, sendo a solução novamente mantida a temperatura de 70°C e agitação magnética por uma hora. Uma terceira etapa foi realizada nas mesmas condições das duas etapas anteriores. Após o término da terceira fase, o sistema com a solução foi resfriado até 5°C. A solução foi filtrada e o sólido retido, que é a holocelulose, foi filtrado e exaustivamente lavado com água destilada até pH neutro, posteriormente será colocado em estufa por cerca de 18 horas a 105°C. A partir da EQ. 3.10 é possível calcular o teor de holocelulose (TH).

$$\%TH = \frac{MFH - MF}{MA} * 100 \quad (3.10)$$

MF - Massa do funil limpo e seco;

MA - Massa da amostra;

MFH - Massa do funil + massa de holocelulose após a secagem em estufa.

A determinação do teor de alfacelulose foi gerada a partir das amostras resultantes da determinação do teor de holocelulose. Colocou-se 1g de holocelulose em um almofariz e adicionou-se 15 ml de solução de NaOH 17,5%, seguido de maceração por 8 minutos, filtragem até pH neutro e secagem em estufa por 18 horas a 105°C. O cálculo para a determinação do teor de alfacelulose (TA) foi realizado a partir da Eq. 3.11.

$$\%TA = \frac{MFA - MF}{MAH} * 100 \quad (3.11)$$

Sendo:

MF - Massa do funil limpo e seco;

MFA - Massa do funil + da alfacelulose após a secagem em estufa;

MAH - Massa da amostra de holocelulose.

#### 3.3.4.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas nas fibras de cipó-titica antes e após tratamentos. Esta técnica foi utilizada para que se pudesse identificar e determinar os grupos funcionais das estruturas pertencentes às fibras. Para esta análise utilizou-se amostras em pó, as quais foram levadas a um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo IRPrestige-21, pertencente ao Departamento de Química do IME. A varredura foi efetuada numa faixa espectral de 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 scans.

#### 3.3.4.6 Análises Térmicas

Para a análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) utilizou-se um equipamento da TA Instruments Systems, modelo DSC 2010, pertencente ao Instituto de Pesquisas da Marinha (IpqM). Este ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em um intervalo de temperatura de 20 a 400°C. Esta técnica foi utilizada com a finalidade de obter conhecimento acerca dos eventos térmicos dos materiais ensaiados, como temperatura de transição vítrea, perda de umidade e decomposição.

Assim como na análise por DSC, as fibras foram levadas para a análise de TGA. O equipamento utilizado foi um Shimadzu, modelo DTG-60H, pertencente ao IpqM, operando em uma atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10°C/min em um intervalo de temperatura de 30 a 700°C. Esta análise propicia a identificação de temperaturas associadas as várias etapas que antecedem a degradação dos materiais em estudo, como perda de umidade e decomposição dos componentes estruturais das fibras naturais.

### 3.3.4.7 Difração de raios-X (DRX)

O intuito da utilização da técnica de difração de raios X é calcular o índice de cristalinidade (IC) das fibras antes e após os tratamentos, além disso através dos dados fornecidos por esta análise é possível calcular o AMF das fibras.

Para o cálculo do IC foi utilizado o método descrito por Segal et al. (1959). Com este intuito, foram coletadas as intensidades máximas dos picos associados as fases amorfas ( $I_{am}$ ) e cristalinas (002). A Eq. 3.12 apresenta a formula utilizada para o cálculo do IC (SEGAL et al., 1959; MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; PARIKH; THIBODEAUX; CONDON, 2007).

$$IC = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} * 100 \quad (3.12)$$

Para o cálculo do AMF, os dados obtidos pelo DRX foram analisados de acordo com a metodologia de Reis et al. (2020). O valor do AMF é adquirido por meio da relação entre as curvas fornecidas a partir do pico (002), são elas a curva de Gauss, a derivada de primeira ordem e a derivada de segunda ordem da curva de Gauss. Utilizando o programa Origin, retirou-se a linha de base do difratograma e isolou-se o pico (002) dos demais. Na sequência, foi ajustada uma curva gaussiana do pico (002) e partindo dela foi gerada outras duas curvas associadas a sua primeira e segunda derivada. Através deste procedimento, é possível obter o parâmetro “T”, o qual é a metade da distância entre as interseções das tangentes nos pontos de inflexão da curva do perfil (002) com a linha de base. A Eq. 3.13 relaciona o parâmetro T para a obtenção do AMF das fibras.

$$AMF = -12,19T^3 + 113,67T^2 - 348,40T + 358,09 \quad (3.13)$$

O equipamento utilizado para a análise de DRX foi um PANalytics, modelo X’Pert PRO, com radiação de Cobalto (1,789 Å), com intervalo de varredura de 10 a 75°, pertencente ao Laboratório de Cristalografia do IME.

### 3.3.4.8 Tração das Fibras

As fibras de cipó-titica foram submetidas ao ensaio de tração, pois a tensão máxima em uma fibra é uma propriedade de grande importância e que influencia de modo direto na efetividade do reforço das fibras à matriz. O teste ocorreu de acordo com a norma ASTM (1995), em uma máquina universal Instron, modelo 3365, com velocidade de ensaio de 0,4 mm/min, pertencente ao Laboratório de Ensaios não Destrutivos, Corrosão e Soldagem da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LNDC/UFRJ), conforme ilustrado na Figura 31.

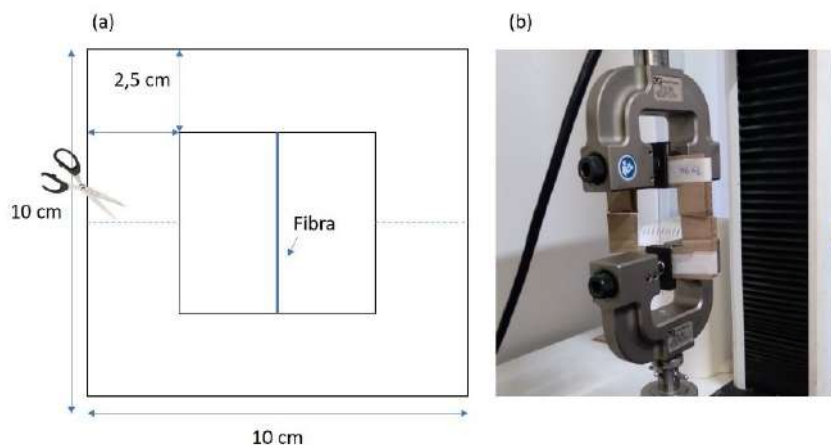


Figura 31 – (a) Esquema da moldura de papel utilizado no ensaio de tração das fibras; (b) Fibras sendo ensaiadas.

Fonte: Próprio Autor.

A partir do ensaio foi possível obter parâmetros como tensão máxima ( $\sigma_{max}$ ), módulo de elasticidade longitudinal ( $E$ ) e deformação máxima percentual ( $\epsilon$ ). As Eqs. 3.14 e 3.15 relacionam as variáveis em análise.

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A_0} \quad (3.14)$$

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3.15)$$

Sendo:

$\sigma_{max}$  - Tensão máxima de engenharia;

$F_{max}$  - Carga máxima;

$A_0$  - Área inicial da seção reta do corpo de prova;

$E$  - Módulo de elasticidade;

$\sigma, \epsilon$  - Tensão e deformação associada na região elástica.

### 3.3.4.9 Ensaio de Escorregamento de Fibras (PULLOUT)

Para este ensaio, as fibras utilizadas estavam na condição de como recebidas, ou seja, sem qualquer tratamento superficial. Antes do ensaio, as fibras foram ser limpas e secas a 45°C por 24 horas. A tensão de arrancamento será realizada conforme o método KELLY e TYSON (1959). Este ensaio foi realizado em uma máquina universal Instron, modelo 3365, com célula de carga de 25 kN, operando com velocidade de 1 mm/min, do laboratório de ensaios não destrutivos,

corrosão e soldagem (LNDC) da COPPE/UFRJ. As fibras de cipó-titica serão embutidas em uma matriz polimérica de epóxi de acordo com a Figura 32.

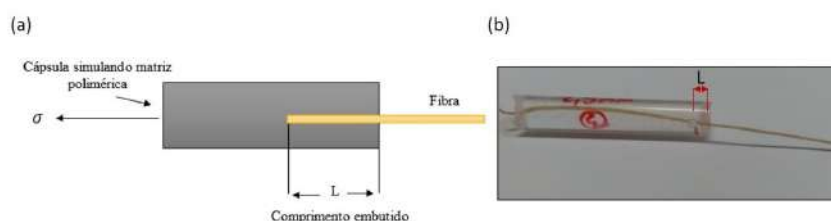


Figura 32 – (a) Esquema do corpo de prova utilizado no ensaio de pull-out; (b) Corpo de prova epóxi/cipó-titica.

Fonte: Próprio Autor.

O comprimento crítico,  $l_c$ , analisado na curva de pullout, possibilitará calcular a tensão cisalhante interfacial,  $\tau_c$ , que mede a tensão cisalhante na interface fibra/matriz, conforme a Eq. 3.16.

$$\tau_c = \frac{d\sigma_f}{2l_c} \quad (3.16)$$

Sendo:

$d$  - Diâmetro da fibra;

$l_c$  - Comprimento crítico da fibra;

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

#### 3.3.4.10 Microscopia Eletronica de Varredura (MEV)

As fibras de cipó-titica antes e após os tratamentos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, a qual teve como finalidade visualizar os efeitos diversos dos tratamentos na superfície da mesma.

O equipamento utilizado foi um MEV, modelo Quanta FEG250 da FEI. Para a realização desta análise, foi necessária uma deposição metálica na superfície das amostras utilizando o equipamento LEICA, modelo EM ACE600.

### 3.3.5 Caracterização dos Compósitos

#### 3.3.5.1 Absorção de Água e Coeficiente de Difusão (D)

Os ensaios de absorção de água foram realizados de acordo com a norma ASTM D570 (ASTM, 2018b). A massa de cada corpo de prova foi determinada utilizando uma balança de precisão. Foram ensaiados os grupos de 0 – 40% de compósitos com fibras sem tratamento e

os grupos de 40% com fibras tratadas e matriz funcionalizada com GO, sendo utilizada duas amostras para cada grupo. As amostras foram imersas em água destilada dentro de recipientes separados, fechados e mantidos em temperatura ambiente. A porcentagem do aumento da massa foi determinada de acordo com a Eq. 3.17.

$$\%WA = \frac{W_f - w_i}{W_i} * 100 \quad (3.17)$$

Sendo:

WA (%) - Percentual de absorção de água;

$W_i$  - Massa do corpo de prova antes da imersão;

$W_f$  - Massa do corpo de prova após a imersão.

Os intervalos de tempo entre as pesagens ocorreram da seguinte forma: 1º dia: em intervalos iniciais de 1h; 2º dia: intervalos de 3h; demais medidas a cada 24hrs por dia; e uma vez por semana até massa constante.

Devido a natureza hidrofílica das fibras naturais utilizadas como reforço em matrizes poliméricas, a capacidade de absorção de água do material consequentemente é elevada quando comparada com o polímero apenas. Estudos realizados com compósitos reforçados com fibras vegetais mostraram que o modelo de difusão Fickiano é válido para o estudo de difusão de água dos compósitos (POTHAN; THOMAS, 2004).

O coeficiente de difusão foi determinado de acordo com estudos anteriores (ESPERT; VILAPLANA; KARLSSON, 2004; JR et al., 2007; OSMAN et al., 2012) e teve por finalidade comprovar matematicamente os dados observados experimentalmente. Para determiná-lo foi utilizada a equação 3.18, apresentada a seguir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} * \frac{D^{0,5}}{\pi} * t^{0,5} \quad (3.18)$$

Sendo:

$M_t$  - Quantidade de fluido absorvida no tempo t, em %;

$M_\infty$  - Quantidade de fluido absorvida no equilíbrio, em %;

L - Espessura da amostra, mm;

D - Coeficiente de difusão, em  $mm^2.h^{-1}$ ;

t - Tempo de imersão em água, em horas.

Através dessa equação é determinado o coeficiente de difusão (D) referente ao início do processo de difusão, no qual a cinética de absorção ainda apresente comportamento Fickiano, ou seja, linear em função do tempo.



### 3.3.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas nos compósitos de 0 - 40% sem tratamento e em todos os grupos de 40% com fibras tratadas, além disso, ocorreu de maneira similar às das fibras, em igual equipamento e instituição.

### 3.3.5.3 Análises Térmicas

As análises térmicas de DSC e TGA/DTG foram realizadas nas amostras compósitas de 0 - 40% com fibras sem tratamento e os grupos de 40% com fibras tratadas e matriz funcionalizada com GO. Os equipamentos e parâmetros utilizados foram os mesmos anteriormente mencionados para a caracterização das fibras.

### 3.3.5.4 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A análise dinâmico mecânica foi realizada com a finalidade de identificar os parâmetros de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e a tangente delta ( $\tan \delta$ ) relacionados com o comportamento viscoelástico do material, assim como a temperatura de transição vítrea dos compósitos. Foram ensaiadas amostras de 0 - 40% com fibras sem tratamento e os grupos de 40% com fibras tratadas e matriz funcionalizada com GO. O procedimento seguiu conforme previsto em norma ASTM D4065 (ASTM, 2020) e o modo de ensaio foi de flexão em três pontos para amostras fixadas por uma das extremidades ("single cantilever"). As dimensões das amostras foram de 35 x 13 x 3 mm. O equipamento utilizado no ensaio é da TA Instruments, modelo DMA 2980, pertencente UENF.

Os parâmetros do ensaio utilizados seguem abaixo:

- a) Amplitude = 10  $\mu\text{m}$  ;
- b) Frequência = 1Hz;
- c) Força estática / dinâmica = 2N;
- d) Faixa de aquecimento de 20 a 200°C;
- e) Taxa de aquecimento = 3°C/min;
- f) Atmosfera = Nitrogênio.

### 3.3.5.5 Ensaio de Impacto Izod e Charpy

Os ensaios de impacto Izod e Charpy foram realizados, respectivamente, de acordo com as normas ASTM D256 (ASTM, 2018a) e ASTM D6110 (ASTM, 2018c). A finalidade de ambos é a obtenção da energia de fratura em joules por metro (J/m).

As placas compósitas foram cortadas nas dimensões dos CPs, a qual por norma considera 63,5 x 12,7 x 10 para as amostras Izod e 127 x 12,7 x 10  $\text{mm}^3$  para Charpy. Os ensaios foram

realizados em um pêndulo da Pantec, modelo XC-50, pertencente ao LAMAV/UENF. O entalhe foi feito utilizando-se uma brochadeira manual Pantec, disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do IME. Os testes ocorreram nos grupos de compósitos com fibras sem tratamento de 0 – 40% e nos grupos de 40% de fibras tratadas e matriz funcionalizada com GO (este último apenas para Izod). Utilizou-se 12 amostras Izod e 8 amostras para Charpy para cada grupo proposto.

### 3.3.5.6 Ensaio de Tração

O ensaio de tração nos compósitos foi realizado conforme a norma ASTM D3039 (adaptada) (ASTM, 2017a). O teste ocorreu em uma máquina Instron, modelo 3365, célula de carga 12kN e velocidade de ensaio de 2 mm/min. O equipamento encontra-se disponível no LNDC/UFRJ. Após os compósitos curados, os CPs foram serrados em 150 mm de comprimento, 15 mm de largura e 2 mm de espessura, medidas adaptadas da norma.

Foram ensaiados os grupos de compósitos com fibras sem tratamento de 0 – 40% e os grupos de 40% de fibras tratadas e matriz funcionalizada com GO, produzindo-se um total de 7 amostras para cada fração volumétrica. Assim como nas fibras, este ensaio objetivou-se obter parâmetros como tensão máxima ( $\sigma_{max}$ ), módulo de elasticidade longitudinal (E) e deformação máxima percentual ( $\epsilon$ ) a partir das Eqs 3.14 e 3.15.

### 3.3.5.7 Ensaio de Flexão

O ensaio de flexão a três pontos foi realizado em uma máquina de ensaios mecânicos Instron, modelo 3365, pertencente LNDC/UFRJ. Os parâmetros utilizados seguiram os previstos em norma ASTM D790 (ASTM, 2017b). Os CPs foram confeccionados a partir das placas compósitas nas dimensões 127 mm de comprimento, 13 mm de largura e 3 mm de espessura. A velocidade de deformação foi 2 mm/min e a distância entre os suportes de 96 mm.

Ensaiou-se os grupos de compósitos com fibras sem tratamento de 0 – 40% e os grupos de 40% de fibras tratadas e matriz funcionalizada com GO, produzindo-se um total de 6 amostras para cada fração volumétrica.

A tensão máxima ( $\sigma_{max}$ ) e o módulo de elasticidade em flexão (E) foram calculados utilizando-se as Eqs. 3.19 e 3.20.

$$\sigma_{max} = \frac{3LQ_m}{2bd^2} \quad (3.19)$$

$$E = \frac{Q_m L^2}{4bd^3 \Delta y} \quad (3.20)$$

Sendo:

$Q_m$  - carga máxima;

L - a distância entre os suportes;

b, d - largura e espessura respectivamente;

$\Delta y$  - deflexão.

### 3.3.5.8 Ensaios Balísticos

Os ensaios balísticos tiveram como finalidade tornar possível averiguar a capacidade de absorção de energia cinética de um projétil em movimento por um SBM ou por materiais isolados aplicados em proteção balística. No presente estudo, dois tipos de ensaios foram realizados. No primeiro tipo, os diversos sistemas de blindagem (Figura 33) foram apoiados em uma massa de plastilina com espessura de 50 mm, a qual possui massa específica aproximada de  $1,7 \text{ g/cm}^3$ . O ensaio objetiva medir a indentação causada na plastilina após o impacto do projétil de munição de calibre 7,62 nos SBMs. Conforme a NIJ 0101.04 (NIJ 0101.04, 2000), a blindagem balística será eficiente se a indentação causada for igual ou inferior a 44 mm. As medições foram ser realizadas com um sensor à laser digital, modelo Q4x banner.

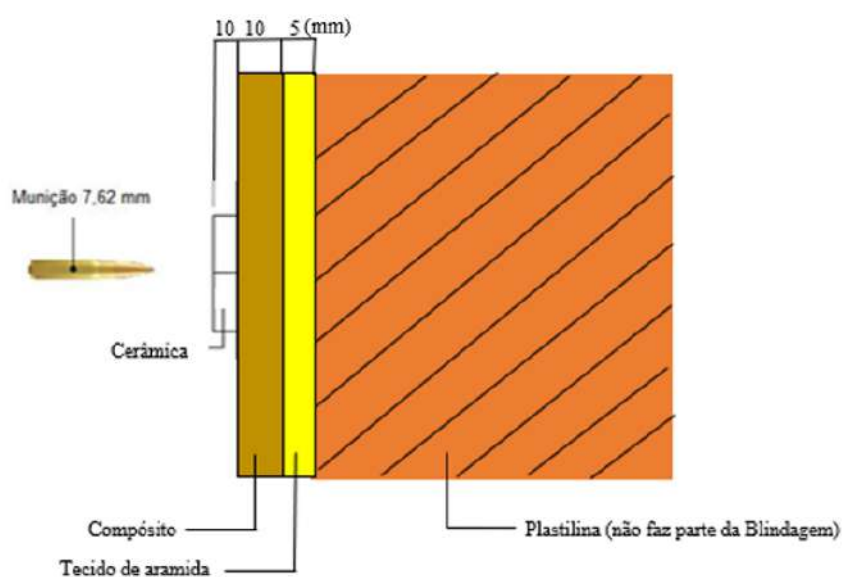


Figura 33 – Ilustração dos SBMs montados sobre a plastilina.

Fonte: Próprio Autor.

Foram testados os compósitos dos grupos de 20 e 40% com fibras sem tratamento, além dos grupos de 40% com fibras tratadas. Cada condição contabilizava 5 amostras cada. Os ensaios balísticos sobre a plastilina foram realizados nos grupos com maiores percentuais de fibras (40% v/v), tendo em vista que estes apresentaram melhores resultados em termos de propriedades mecânicas.

O segundo tipo de ensaio balístico teve como finalidade medir a energia absorvida pela camada intermediária da blindagem, através da medição da velocidade residual após o impacto de

projéteis .22 pol e 7,62 mm. No teste utilizando munição .22, foi usado um cronógrafo balístico Air Chrony, modelo M3, com precisão de 0,15 m/s, pertencentes ao IME, para determinar a energia de absorção, e para medir a velocidade de impacto, um cronógrafo balístico ProChrono, modelo Pal, com precisão de 0,31 m/s, para medição da velocidade residual. A Figura 34 apresenta o modelo esquemático do sistema balístico utilizado no ensaio de velocidade residual com munição .22 pol.

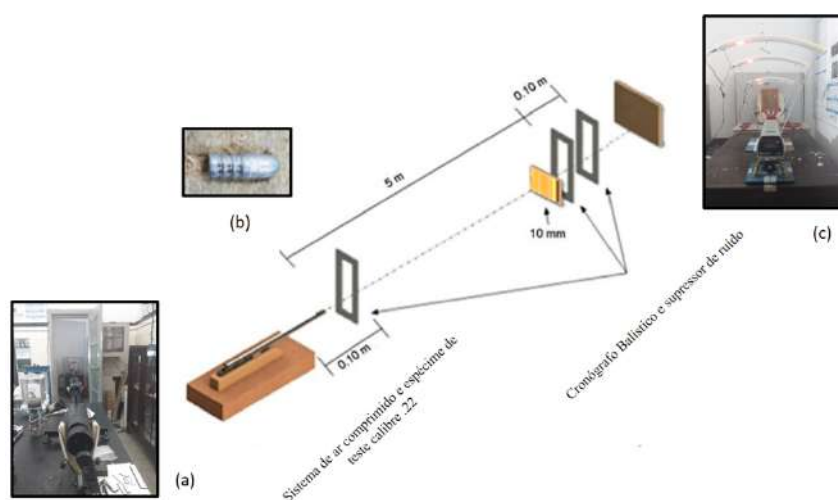


Figura 34 – Esquemática dos aparelhos utilizados no ensaio de velocidade residual .22 (a) arma de ar comprimido; (b) projétil .22; (c) cronógrafos.

Fonte: Adaptado de Oliveira et al. (2020).

Para o ensaio de velocidade residual utilizando munição 7,62 mm, foi usado um radar Doppler WEIBEL SL-520P pertencente ao centro de avaliações do exército (CAEx), em que de posse dos dados fornecidos pelo radar Doppler tornou-se possível calcular a velocidade limite definida pelas Eqs. 2.1 e 2.2.

Para o teste com munição .22 foram ensaiados os grupos de compósitos com 0 – 40% de fibras sem tratamento, além dos grupos com 40% v/v de fibras tratadas e com matriz funcionalizada com GO. Neste ensaio foi utilizada uma placa compósita para cada condição, a qual recebeu 5 tiros cada, além de 5 placas reduzidas de resina pura. No teste com munição 7,62 mm ensaiou-se os mesmos grupos, à exceção de com matriz funcionalizada com GO. Neste último teste, foram usadas 7 placas reduzidas para cada condição, a qual cada uma recebeu um tiro.

### 3.3.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os diversos grupos de compósitos utilizados nos SBMs, assim como os CPs utilizados nos ensaios mecânicos já descritos, foram avaliados quanto as suas superfícies de fratura por microscopia eletrônica de varredura, a qual teve como finalidade associar o comportamento mecânico e balístico à microestrutura dos materiais. Relacionou-se ainda, a influência dos

diferentes percentuais de reforço de fibras de cipó-títica, bem como os mecanismos de fratura atuantes, após os ensaios.

Para tornar possível a visualização das superfícies mencionadas anteriormente, utilizou-se os mesmos equipamentos de recobrimento e MEV descritos na subseção 3.3.4.10.

### 3.3.6 Análise Estatística

Com o intuito de investigar o nível de confiabilidade, significância e igualdade de cada resultado a ser obtido, serão utilizadas as metodologias de análise de Weibull, análise de variância (ANOVA) e teste Tukey.

A comparação das propriedades mecânicas dos compósitos, a fim de verificar a influência do teor de fibras e a eficiência dos tratamentos, foi realizada por meio da análise de variância (ANOVA), aplicando o teste Tukey entre as médias. Para o desempenho balístico, a comparação foi realizada utilizando a análise de Weibull, pois através desta há a possibilidade identificar o comportamento e alterações que venham a ocorrer nos mecanismos de falha presentes no material.

#### 3.3.6.1 Weibull

De acordo com O'Connor e Kleyner (2012), a distribuição de Weibull é um método estatístico de confiabilidade, o qual é bastante utilizado em cálculos de engenharia, tendo como vantagem a possibilidade de adequação a diferentes casos reais através do ajuste de poucos parâmetros. A função de distribuição cumulativa de Weibull é dada pela Eq. 3.21.

$$F(x) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{x}{\theta} \right)^\beta \right] \quad (3.21)$$

Sendo:

$\theta$  - Unidade característica. Este parâmetro refere-se a 63,3% de probabilidade de o material em análise apresentar determinada propriedade (CARVALHO, 2007; VIEIRA, 2010);

$\beta$  - Módulo de Weibull ou parâmetro de forma. Este valor controla a variação dos resultados e concede uma avaliação da homogeneidade do material. Para corpos de alta dispersão, como as fibras naturais lignocelulósicas, o valor de  $\beta$  deve estar compreendido entre 0,5 e 15.

A Eq. 3.21 pode ser linearizada de maneira a obter a Eq. 3.22 através de um rearranjo.

$$\text{Ln} \left[ \frac{1}{1 - F(x)} \right] = \beta \ln(x) - [\beta \ln(\theta)] \quad (3.22)$$

### 3.3.6.2 Análise de Variância (ANOVA) e Teste Tukey

Utilizou-se a análise de variância (ANOVA), através do teste F, para examinar se houve diferenças significativas entre as médias dos resultados obtidos para determinadas propriedades medidas nos ensaios mecânicos, variando-se a fração volumétrica de fibras e o uso agentes modificadores (tratamentos). O nível de significância utilizados para todos os testes foi de 5%. A Tabela 8 mostra, de maneira resumida, os parâmetros estatísticos que foram utilizados na análise de variância. Uma vez que o valor de  $F_{calculado}$  for superior ao  $F_{tabelado}$  ou crítico, é possível concluir que a hipótese nula ( $H_0$ ), de que eram iguais as médias dos resultados obtidos para cada fração volumétrica ou tipo de agente modificador, não era válida.

As Eqs. 3.23 e 3.24 mostram como foram obtidos os valores da soma dos quadrados do tratamento (SQT) e da soma dos quadrados total (SQTO) para um experimento inteiramente ao acaso com amostras do mesmo tamanho. Os parâmetros estatísticos restantes são dados iniciais da análise de variância ou decorrente das equações matemáticas supracitadas.

Tabela 8 – Parâmetros estatísticos utilizados na análise de variância.

Causas de variação	GL	Soma de quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Tratamentos	k-1	SQT	QMT	QMT/QMR	Tabela F (5% de significância)
Resíduo	k(r-1)	SQR	QMR		
Total	kr-1	SQTO			

Fonte: Próprio Autor.

Sendo:

GL - n° de graus de liberdade;

k - n° de tratamentos (tipo de agente modificador ou percentuais de volume de fibra);

r - n° de repetições do tratamento;

n - (n° de tratamentos) x (n° de repetições do tratamento);

k(r-1) - n° de graus de liberdade do resíduo;

(kr-1) - n° total de graus de liberdade;

SQT - Soma dos quadrados dos tratamentos;

$$SQT = \frac{\sum(\text{valor obtido para cada tratamento})^2}{r} - \frac{\sum(\text{valor obtido na propriedade})^2}{n} \quad (3.23)$$

SQR - Soma dos quadrados do resíduo (SQR=SQTO-SQT);

SQTO - Soma dos quadrados total;

$$SQTO = \sum(\text{valor obtido na propriedade})^2 - \frac{(\sum(\text{valor obtido na propriedade}))^2}{n} \quad (3.24)$$

Após averiguar a existência significativa entre as médias dos resultados obtidos, para as frações volumétricas e diferentes agentes modificadores, foi utilizado o Teste Tukey, também conhecido como teste da diferença honestamente significativa (HSD). Esta metodologia, trata-se de um teste de hipóteses, em que, diante dos resultados obtidos rejeita-se ou não a hipótese de igualdade com base na diferença mínima significativa (d.m.s), dada pela Eq. 3.25.

$$d.m.s = q \frac{\sqrt{QMR}}{r} \quad (3.25)$$

Sendo:

q - a amplitude total estudentizada (valor tabelado), a qual é a função do grau de liberdade (GL) do resíduo e do número de tratamentos;

QMR - quadrado médio do resíduo;

r - é o n° de repetições de cada tratamento.

Com isso, torna-se possível investigar comparativamente a influência dos percentuais de fibras e dos agentes de modificação utilizados como tratamento superficial nas diversas amostras de compósitos submetidos aos ensaios mecânicos, e desta forma concluir qualitativamente e quantitativamente, os grupos com resultados mais expressivos das propriedades a seres medidas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização das Fibras de Cipó-titica

Nesta seção serão exibidos os resultados referentes à caracterização das fibras de cipó-titica utilizadas na fabricação dos diferentes compósitos usados para a realização dos demais testes.

#### 4.1.1 Caracterização Dimensional e Determinação da Massa Específica

A análise estatística da distribuição do número de fibras (frequência) de cipó-titica por intervalo de diâmetro foi realizada a partir da medição de 100 fibras aleatórias e individuais. A Figura 35 (a, b) aponta o padrão de distribuição diametral de cada classe de fibras e sua curva de distribuição normal apresentados nesse conjunto de fibras, respectivamente.

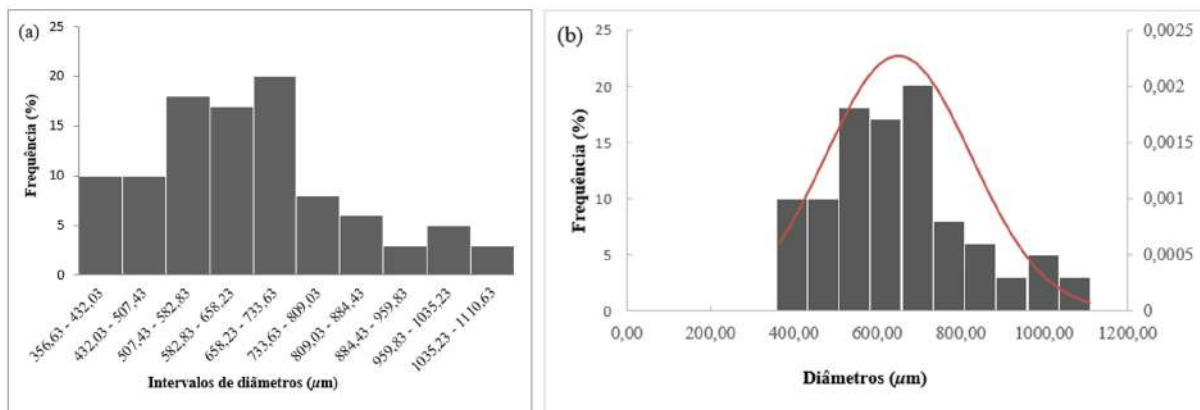


Figura 35 – Frequência do número de fibras de cipó-titica por intervalo de diâmetro (a) e curva de distribuição normal (b).

Fonte: Próprio Autor.

Conforme mostrado na Figura 35(a), as fibras foram divididas em dez faixas de diâmetros, a qual é possível observar uma curva que apresenta comportamento semelhante à de uma distribuição normal dentro do intervalo de diâmetro de 356,63 a 1110,63  $\mu\text{m}$  (Figura 35b).

O intervalo cinco apresentou maior número de fibras, localizadas entre 658,23  $\mu\text{m}$  a 733,63  $\mu\text{m}$ , com uma frequência de 20 fibras. Os intervalos 6, 7, 8, 9 e 10, as quais estão localizadas as fibras com maiores diâmetros, foram os que obtiveram menores frequências (8, 6, 3, 5 e 3, respectivamente). A baixa porcentagem de fibras mais grossas nestes intervalos



estão relacionadas ao fato de que fibras com maiores diâmetros possuem maiores quantidades de defeitos, as quais acabam por se romper com maior facilidade durante o processo de desfió. Além disso, de acordo com Monteiro et al. (2011), as FNLs têm a propensão de elevar suas propriedades mecânicas a medida que seu diâmetro diminui, tal fato pode ser explicado devido a redução na quantidade de defeitos internos em fibras mais finas, favorecendo assim o aumento de sua resistência, portanto, fibras com diâmetros maiores não são tão interessantes para a avaliação das propriedades mecânicas deste material.

Por outro lado, os intervalos 1 e 2 que compreendem a faixa de 356,63  $\mu\text{m}$  a 432,03  $\mu\text{m}$  e 432,03  $\mu\text{m}$  a 507,43  $\mu\text{m}$ , respectivamente, encontram-se as fibras com menores diâmetros, contendo 10 fibras em cada intervalo. A relativa baixa frequência nestes intervalos está associada a maior dificuldade de se conseguir fibras mais finas, visto que o trabalho de desfibração de cada fibra de cipó-títica foi manual, sendo assim havendo a provável influência do aperador na retirada das fibras, pois quanto menor o diâmetro, maior a dificuldade para o desfió manual sem que ocorra o rompimento da mesma.

O diâmetro médio das fibras de cipó-títica foi determinado utilizando um microscópio óptico, onde foi coletado 30 pontos ao longo de seu comprimento. A Figura 36 ilustra como foi obtida a coleta destes dados em um dos pontos.

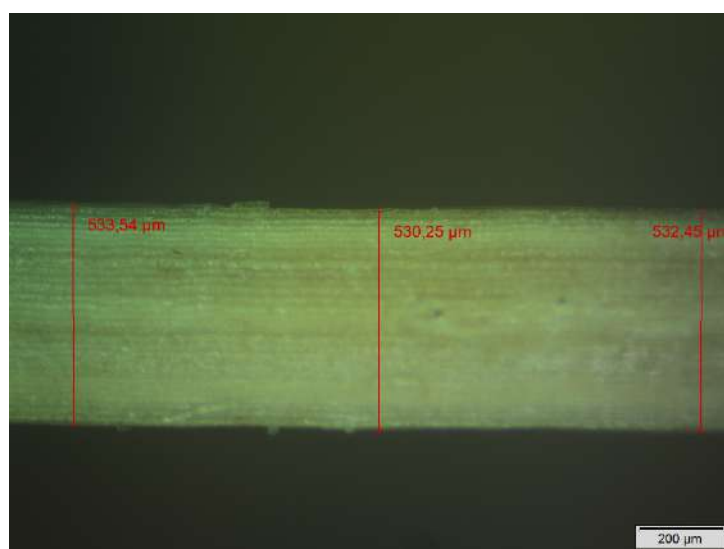


Figura 36 – Medição do diâmetro das fibras, aumento 5x.

Fonte: Próprio Autor.

A partir da coleta de dados das 100 amostras foi possível estimar um diâmetro médio de 650,10  $\mu\text{m} \pm 175,7 \mu\text{m}$  para as fibras de cipó-títica utilizadas no presente trabalho. Ainda por meio das análises e medições realizadas no microscópio óptico, observou-se o favorecimento de uma seção transversal próxima a de uma elipse (Figura 37), característica essa já evidenciada em outras FNLs (MONTEIRO et al., 2011).

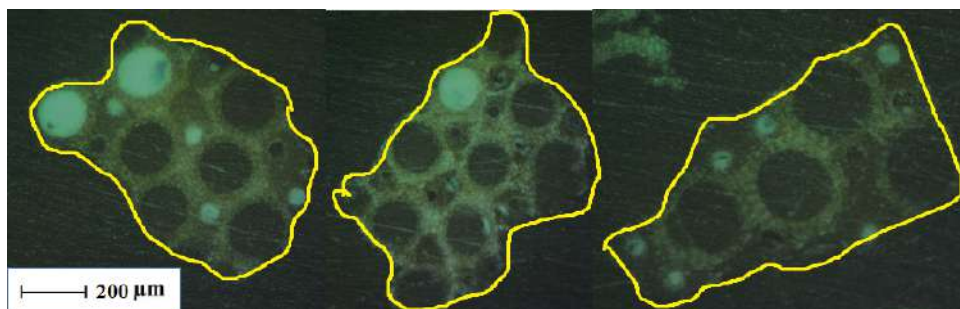


Figura 37 – Microscopia óptica da seção transversal das fibras de cipó-titica, aproximação 5x.

Fonte: Próprio Autor.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores médios de massa específica e a frequência para cada intervalo de diâmetro da fibra de cipó-titica, obtidos através do método CLDF.

Tabela 9 – Valores de frequência e massa específica para cada intervalo de diâmetro das fibras de cipó-titica.

Intervalo de Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Frequência	Massa Específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Desvio Padrão	
1	356,63 – 432,03	10	0,590	0,136
2	432,03 – 507,43	10	0,531	0,081
3	507,43 – 582,83	18	0,510	0,088
4	582,83 – 658,23	17	0,498	0,076
5	658,23 – 733,63	20	0,483	0,084
6	733,63 – 809,03	8	0,541	0,065
7	809,03 – 884,43	6	0,494	0,046
8	884,43 – 959,83	3	0,490	0,018
9	959,83 – 1035,23	5	0,445	0,067
10	1035,23 – 1110,63	3	0,439	0,055
Média			0,502	0,071

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com a Tabela 9, observa-se uma tendência de redução da massa específica para maiores diâmetros, essa relação inversa também foi constatada entre resistência a tração e o diâmetro de outras espécies de FNLs (PORTELA et al., 2010; NASCIMENTO; FERREIRA; MONTEIRO, 2018). A provável explicação para este comportamento é a maior possibilidade de que as fibras de menor diâmetro consigam ser mais compactadas, e portanto, possuem menos espaços vazios em sua microestrutura em relação as fibras de diâmetro maior, ou seja, as fibras mais grossas são mais susceptíveis a ocorrência de defeitos internos, bem como poros. A massa específica média obtida pelo método CLDF foi de  $0,502 \text{ g}/\text{cm}^3$  e desvio padrão de  $\pm 0,071$ . Este valor de massa específica obtido para a Heteropsis Flexuosa encontra-se em consonância ao encontrado por Moraes (2008), em torno de  $0,52 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

Por meio dos dados utilizados na Tabela 9 foi possível plotar uma curva da massa específica para cada intervalo de diâmetro das 10 classes em estudado, a Figura 38 ilustra o padrão evidenciado.

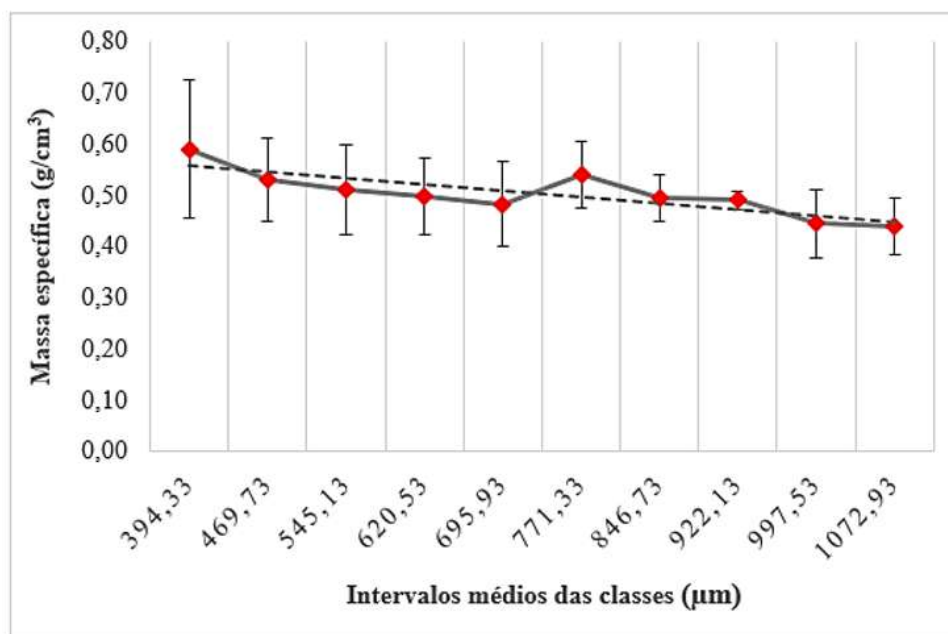


Figura 38 – Correlação entre a massa específica e o diâmetro das fibras de cipó-titica.

Fonte: Próprio Autor.

Atraves da análise do gráfico apresentado na Figura 38 é possível compreender de modo mais claro o comportamento da massa específica do cipó-titica em relação ao aumento de seu diâmetro, com exceção do intervalo 6 em que é o único que destoa brevemente dos demais, sendo a tendência geral ser um declínio da reta. Essa mesma predisposição evidenciada, já foi anteriormente descrito por Monteiro et al. (2011) e em outros estudos aos quais correlacionam a variação de diversas propriedades apresentadas pelas FNLs por meio da determinação da massa específica (REIS et al., 2019; SATYANARAYANA et al., 2011).

A análise estatística de Weibull foi utilizada para a interpretação dos resultados de massa específica obtidos pelo método CLDF. A Tabela 10 ilustra os parâmetros de Weibull fornecidos pelo software, a qual associa o módulo de Weibull,  $\beta$ ; parâmetro de normalização,  $\theta$ ; e ajuste de precisão,  $R^2$ .

Tabela 10 – Parâmetros Weibull para cada intervalo de diâmetro investigado pelo método CLDF.

Intervalo de diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Massa Específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\beta$	$\theta$	$R^2$	
1	356,63 – 432,03	0,590	4,695	0,645	0,854
2	432,03 – 507,43	0,531	7,176	0,566	0,979
3	507,43 – 582,83	0,510	6,442	0,547	0,862
4	582,83 – 658,23	0,498	7,238	0,531	0,922
5	658,23 – 733,63	0,483	6,093	0,520	0,962
6	733,63 – 809,03	0,541	8,970	0,569	0,975
7	809,03 – 884,43	0,494	10,982	0,515	0,918
8	884,43 – 959,83	0,490	26,764	0,498	0,997
9	959,83 – 1035,23	0,445	7,413	0,472	0,950
10	1035,23 – 1110,63	0,439	10,563	0,457	0,938

Fonte: Próprio Autor.

Observando a Tabela 10, nota-se que os valores seguiram a mesma tendência de massa específica média da fibra de cipó-titica, a qual as menores massas específicas são localizadas nas maiores seções transversais. Além disso, é percebido que o valor de  $R^2$  permaneceu entre 85 a 99%, apresentando-se em uma faixa de confiabilidade estatisticamente aceitável. Como as FNLs são materiais heterogêneos em sua morfologia de superfície e possuidores de defeitos e imperfeições, tais parâmetros já eram esperados (SANJAY et al., 2018; PICKERING; EFENDY; LE, 2016).

Além do método CLDF, a massa específica das fibras de cipó-titica foi medida também através do método por Arquimedes. A Tabela 11 apresenta os resultados encontrados a partir desta metodologia.

Tabela 11 – Massa específica da fibra de cipó-titica a partir do método de Arquimedes.

Amostras	Peso da amostra seca (g)	Peso da amostra imersa (g)	Peso da amostra úmida (g)	Massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
1	1,801	0,311	2,658	0,588
2	2,202	0,400	3,258	0,590
3	2,178	0,276	3,231	0,565
4	0,716	0,134	1,158	0,536
5	0,828	0,169	1,222	0,603
6	0,679	0,132	1,12	0,527
			Média	0,568
			DP	0,031

Fonte: Próprio Autor.

Para o cálculo da massa específico pelo método de Arquimedes, considerou-se a densidade do líquido utilizado (gasolina) igual a  $0,7664 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Neste ensaio foi obtido um valor de massa específica para a fibra de cipó-titica de 0,568 e desvio padrão de  $\pm 0,031$ , a qual muito se aproxima ao resultado encontrado pelo método CLDF e pela literatura.

Em contrapartida, a massa específica avaliada pelo método de picnometria gasosa não retornou resultados semelhantes aos demais métodos de avaliação utilizados. O picnômetro registrou o valor médio de  $1,62 \text{ g/cm}^3$  e desvio padrão de  $\pm 0,065$ . Essa alta no valor de massa específica pode estar relacionado a sensibilidade da técnica e/ou as condições de climatologia durante o ensaio, o qual provavelmente favoreceu a absorção de água entre as regiões de imperfeições da fibra. Além disso, uma parcela da diferença entre a massa específica absoluta (picnometria gasosa) e aparente (CLDF e Arquimedes) está relacionada a presença de porosidade aberta encontrada nas FNLs, visto que o gás hélio utilizado na picnometria é capaz de preencher o volume de poros abertos, ou seja, é calculado apenas a massa específica da porção lenhosa do material (NASCIMENTO, 2017). Como o método CLDF apresentou um valor mais próximo ao da literatura e por considerar o ensaio de maior confiabilidade, adotou-se como massa específica da fibra para o presente trabalho sendo como  $0,50 \text{ g/cm}^3 \pm 0,071$ .

#### 4.1.2 Determinação da Porosidade

A média da porosidade total, aberta e fechada para cada intervalo de diâmetro foi estimada, conforme mostrado na Tabela 12.

Tabela 12 – Porosidade total, aberta e fechada calculada para os diferentes intervalos de diâmetro.

Faixa de Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Porosidade Total (%)	Porosidade Aberta (%)	Porosidade Fechada (%)
356,63 – 432,03	-	-	-
43,03 – 507,43	67,222	6,514	60,708
507,43 – 582,83	68,519	10,211	58,307
582,83 – 658,23	69,259	12,324	56,935
658,23 – 733,63	70,185	14,965	55,220
733,63 – 809,03	66,605	4,754	61,851
809,03 – 884,43	69,506	13,028	56,478
884,43 – 959,83	69,753	13,732	56,021
959,83 – 1035,23	72,531	21,655	50,876
1035,23 – 1110,63	72,901	22,711	50,190

Fonte: Próprio Autor.

Apenas para o intervalo 1 estes cálculos não foram possíveis, pois a densidade aparente medida por Arquimedes foi menor que a obtida geometricamente. De maneira geral, observa-se uma tendência de que quanto maior o diâmetro, maior é a porosidade total e aberta da fibra. Isso pode estar associado a maior quantidade de defeitos que as fibras mais espessas possuem (MONTEIRO et al., 2010; FAN, 2010). Além disso, as fibras de cipó-títica apresentaram maiores porções de porosidade fechada em relação a aberta, ou seja, há maior quantidade de cavidades de ar e espaços vazios na superfície interna da fibra, onde existe a grande presença dos lumens (CUNHA et al., 2022).

A média das porosidades total, aberta e fechada para todo o conjunto das 100 fibras verificadas foi de 69,01%, 11,62% e 57,39%, respectivamente. De acordo com este resultado,

as fibras de cipó-títica, de fato, são altamente porosas quando comparada a outras FNLs como juta (40,08%) (SUTHENTHIRAVEERAPPA; GOPALAN, 2017), aloe (47,86%) (SUTHENTHIRAVEERAPPA; GOPALAN, 2017), coco (45%) (LUZ et al., 2017) e próxima a de tucum (OLIVEIRA et al., 2020). A quantidade significativa de porosidade presente na fibra de cipó-títica é refletida na menor densidade aparente (0,50 - 0,57 g/cm<sup>3</sup>), esta característica a torna um interessante reforço em materiais compósitos cuja as aplicações necessitem de leveza, como é o caso das blindagens balísticas.

### 4.1.3 Teor de Umidade

O teor de umidade das fibras naturais é uma característica que depende da fração de partes não cristalinas e da concentração de vazios presentes na fibra. De modo geral, como as FNLs possuem carácter hidrofílico e a resina epóxi hidrofóbico, determinar o teor de umidade da fibra é de fundamental importância. A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos de acordo com a norma ASTM-D1348 (ASTM, 2008).

Tabela 13 – Percentual de umidade da fibra de cipó-títica.

Amostras	Massa úmida (g)	2 h	2 h 30 min	3 h	3 h 30 min	4 h	Teor de umidade (%)
1	1,019	0,988	0,943	0,928	0,915	0,912	11,73
2	1,117	1,077	1,054	1,022	1,005	1,005	11,14
3	1,112	1,089	1,052	1,027	1,012	1,009	10,21
4	1,005	0,941	0,918	0,898	0,892	0,893	12,54
5	1,184	1,149	1,11	1,084	1,067	1,066	11,07
6	1,137	1,078	1,053	1,032	1,023	1,019	11,58
						Média	11,38
						DP	0,78

Fonte: Próprio Autor.

Com os resultados adquiridos, pode-se afirmar que o teor de umidade médio da fibra de cipó-títica é de 11,38% com um desvio padrão de  $\pm 0,78$ . De acordo com a Tabela 14, é possível comparar o valor obtido com demais FNLs já investigadas em literatura.

Tabela 14 – Teor de umidade das fibras de cipó-títica em comparação a dados existentes de demais fibras naturais evidenciados em literatura.

Fibra	Teor de umidade (%)	Referência
Cipó-títica	11,38	PT*
Linho	12	Mahir et al. (2019)
Rami	15	Mahir et al. (2019)
Juta	13,7	(DIP et al., 2018)
Coco	13	Mahir et al. (2019)
Sisal	11	Faruk et al. (2012)

PT\* - Presente trabalho

Fonte: Próprio Autor.

A partir da Tabela 14 observa-se que este valor é considerado regular entre as fibras naturais já investigadas na literatura, sendo até em alguns casos menor comparado a fibras tradicionais como linho, rami, juta e coco. Vale ressaltar que a variabilidade do teor de umidade é fortemente influenciado por fatores como idade da planta, solo, armazenamento e outros (MONTEIRO et al., 2011). Tendo em vista o percentual relativamente baixo de absorção de umidade, a fibra de cipó-títica apresenta-se favorável para sua utilização como material de reforço em matriz polimérica, pois quanto menos hidrofílica a fibra, menor é o percentual de água no interior da matriz, e portanto, melhor a interação interfacial fibra/matriz (SAHEB; JOG, 1999).

#### 4.1.4 Caracterização Química da Fibra

Quantificar a composição dos principais elementos das FNLs é de grande importância para entender o comportamento físico e mecânico destes materiais individualmente ou quando aplicados em materiais compósitos reforçados. A Tabela 15 apresenta pela primeira vez os resultados de teores de extrativos, lignina, hemicelulose e celulose para as fibras de cipó-títica em contraste a demais FNLs.

Tabela 15 – Composição química da fibra de cipó-títica em comparação a outras FNLs.

Fibra	Extrativos	Lignina	Hemicelulose	Celulose	Referência
Cipó-títica	4,4 ± 0,9	54,0 ± 1,8	6,9 ± 0,5	55,1 ± 3,7	PT*
Coco	-	59,40	7,95	32,65	Jústiz-Smith, Virgo e Buchanan (2008)
Kenaf	0,8	21,5	8,0 - 13,0	26,0 - 43,0	Chokshi et al. (2022)
Piçava	-	45,0	25,8	28,6	Chokshi et al. (2022)
Tucum	-	9,0 ± 0,2	13,2 ± 1,3	68,2 ± 0,02	Cunha et al. (2021a)
Malva	-	11,0 ± 0,2	28,0 ± 0,6	58,8 ± 2,9	Cunha et al. (2021a)
Juta	0,5	8,0 - 10,0	13,6 - 20,4	50,0 - 57,0	Mahesh, Joladarashi e Kulkarni (2019)
Curauá	-	7,5	21,1	70,7	Pereira et al. (2015)
Banana	-	5,0 - 10,0	6,8	60,0 - 65,0	Pereira et al. (2015)

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com a Tabela 15 nota-se que o teor de celulose da fibra de cipó-títica girou em torno de 55%, estando bastante próximo a fibra de juta, malva e banana, apresentando-se acima de fibras frequentemente estudadas como piçava e kenaf. Sabe-se que fibras com elevado teor de celulose possuem desejáveis propriedades para a extração e produção de nanofibras e nanocristais (CUNHA et al., 2021a). Além do mais, a alta concentração de celulose é capaz de conferir às FNLs o aumento de propriedades mecânicas, como resistência à tração e flexão, fato que é excelente para reforço em materiais compósitos, conforme demonstrado em literatura (ABIDIN et al., 2018; SILVA et al., 2017; FANGUEIRO; RANA, 2016).

Um ponto que pode chamar atenção é a elevada quantidade de lignina, 54%, evidenciada para a fibra de cipó-títica. Apesar da celulose ser a considerada a principal responsável por conferir as boas propriedades mecânicas do material, é importante salientar que a lignina também é um componente de influência neste mesmo quesito, inclusive nas propriedades de absorção de

umidade e módulo de elasticidade. Por ser um polímero mais hidrofóbico que a celulose (HUBBE; LUCIA, 2007), compósitos ricos deste componente tem maior resistência a absorção de água. Além disso, como constatado em estudos anteriores, a lignina é responsável por proporcionar resistência e rigidez de fibras naturais de coco (HASAN et al., 2021; JÚSTIZ-SMITH; VIRGO; BUCHANAN, 2008) e piaçava (BORGES et al., 2017). Por outro lado, há autores que divergem sobre o mesmo assunto. Porras, Maranon e Ashcroft (2015) em seus estudos com tecido de ubuçu para reforço em compósitos poliméricos, sugerem que fibras de alto teor de lignina podem afetar a compatibilidade fibra/matriz e com isso redução das propriedades físicas e mecânicas de compósitos.

Por fim, em menores percentuais é possível ver as hemiceluloses e extrativos (ceras). Reduzir os teores destes constituintes é fundamental para promover fortes ligações fibra/matriz, e conseqüentemente aprimorar as propriedades mecânicas do compósito. Tratamentos químicos alcalinos podem ser saídas para a remoção de materiais cerosos e hemiceluloses. As modificações superficiais nas fibras são capazes de não só aumentar a rugosidade e promover efetivamente o intertravamento mecânico, mas também de aumentar a exposição da celulose na superfície da fibra e conseqüentemente o número de sítio reativos (VALADEZ-GONZALEZ et al., 1999).

#### 4.1.5 Caracterização por FTIR

A análise de FTIR foi realizada para caracterizar os componentes químicos fundamentais encontrados nas fibras naturais. A Tabela 16 apresenta as principais bandas de adsorção obtidas por esta técnica, as quais correspondem às fibras de cipó-titica sem tratamento avaliadas.

Tabela 16 – Bandas de adsorção de FTIR para as fibras de cipó-titica sem tratamento.

Posição $\text{cm}^{-1}$	Atribuição da banda	Referência
3450 – 3400	Ligação O-H (Celulose, Hemicelulose e Lignina)	Monteiro et al. (2014), Albinante et al. (2012)
2960 – 2830	Estiramento de grupos C-H (Celulose, Hemicelulose e Lignina)	Li et al. (2020), Parre et al. (2020)
2368	Estiramento C-H (Celulose e Hemicelulose)	Araujo (2012), Li et al. (2020)
1740 – 1710	Ligação C=O (Lignina e Hemicelulose)	Bufalino et al. (2015), Monteiro et al. (2014)
1655 – 1455	Deformação assimétrica CH <sub>3</sub> ; estiramento C=C (anel aromático) (Lignina)	Castro et al. (2014)
1273 – 1265	Estiramento C-O (Hemicelulose e Lignina)	Miranda et al. (2015), Gontijo (2008)
1041	Estiramento C-H/C-O e C-C (Celulose, Hemicelulose, Polissacarídeos)	Ibrahim et al. (2010), Tomczak (2010), Li et al. (2020)
700 – 400	Deformação de C-C (aromático) (Celulose, Hemicelulose e Lignina)	Yang et al. (2007), Colom et al. (2003)

Fonte: Próprio Autor.

É sabido que os componentes básicos presentes nas fibras naturais são celulose, hemicelulose e lignina e que estes apresentam em sua constituição alcanos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois, onde frequentemente é possível observar nestas moléculas a presença de oxigênio (ABRAHAM et al., 2011). A partir dos dados obtidos pela análise da fibra de cipó-titica foi plotado um espectro representado pela Figura 39.



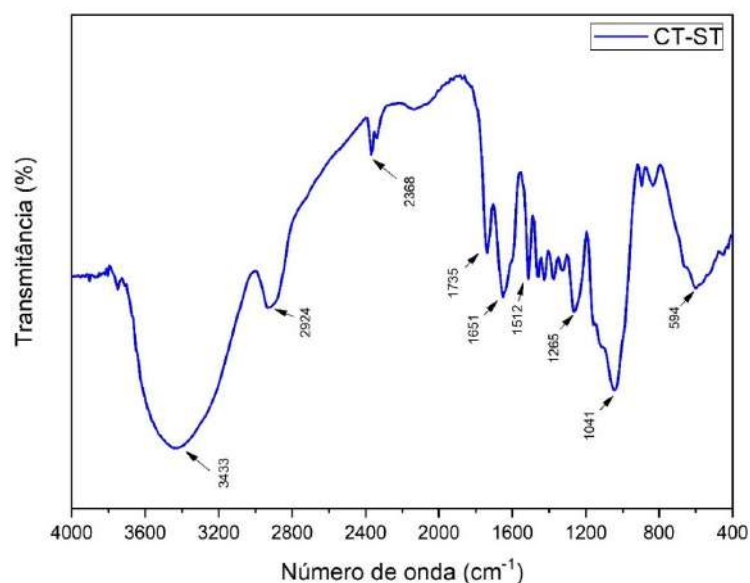


Figura 39 – Espectro de FTIR da fibra de cipó-titica sem tratamento.

Fonte: Próprio Autor.

Visto que o espectro de FTIR tem a capacidade de retornar informações de grande valor a respeito da estrutura química das FNLs, a Figura 39 evidencia algumas das principais bandas características dos constituintes das fibras. A banda larga, a qual pode ser observada em  $3433\text{ cm}^{-1}$  nas fibras de cipó-titica do presente trabalho é comum a todos os materiais lignocelulósicos e pode ser atribuída a deformação axial do grupo O-H (MONTEIRO et al., 2014). A banda em  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $2368\text{ cm}^{-1}$  é característica do estiramento C-H, comumente observada nas moléculas de celulose e hemicelulose (PARRE et al., 2020; LI et al., 2020; ARAUJO, 2012). Em  $1735\text{ cm}^{-1}$  é possível observar uma banda referente a deformação axial de C=O correspondente às ligações éster do grupo carboxílico da lignina e também dos grupos éster urônicos e acetil das hemiceluloses (BUFALINO et al., 2015).

A banda em  $1651\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a deformação assimétrica  $\text{CH}_3$  dos grupos metoxila O- $\text{CH}_3$ , assim como ao estiramento C=C (anel aromático) presentes na lignina (CASTRO et al., 2014). O sinal presente em  $1265\text{ cm}^{-1}$  corresponde possivelmente ao movimento de vibração de ligações C-O de grupos acetil que estão presentes na hemicelulose e lignina (MIRANDA et al., 2015). O sinal em evidência na banda  $1041\text{ cm}^{-1}$  também é frequente a outras FNLs (IBRAHIM et al., 2010; TOMCZAK, 2010) e pode estar associada com os grupos C-H e deformações C-O e C-C presentes na hemicelulose e celulose (LI et al., 2020).

A figura 40 apresenta os espectros de FTIR para as fibras de cipó-titica tratadas com carbonato de sódio (CT-CS), lignosulfonato de Cálcio a  $70^\circ\text{C}$  sob agitação (CT-LS) e lignosulfonato de Cálcio com impregnação em banho ultrassônico (CT-US) em contraste a fibra sem tratamento

CT-ST).

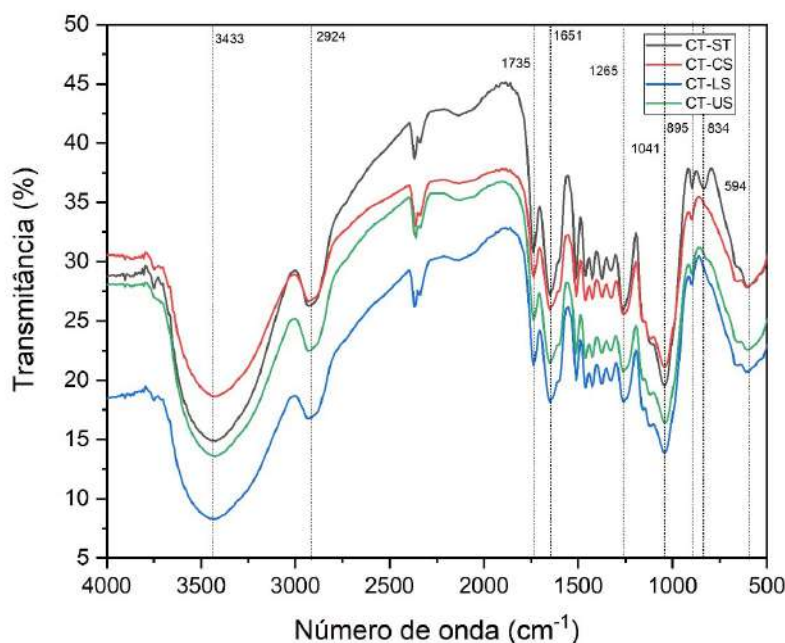


Figura 40 – Espectros de FTIR da fibra de cipó-titica após modificações superficiais.

Fonte: Próprio Autor.

De maneira geral os espectros são bastantes semelhantes, no entanto é possível observar bandas de adsorção que se tornaram menos expressivas nos espectros das fibras após os tratamentos. É o caso do que ocorre em torno  $3433\text{ cm}^{-1}$  em que nitidamente percebe-se que de todas as amostras, o tratamento com carbonato de sódio proporcionou a diminuição de grupos hidroxilas livres. Essas hidroxilas referem-se provavelmente a celulose amorfa, hemicelulose e lignina. A menor quantidade destes grupos nas fibras tratadas mostra que esta tornou-se mais hidrofóbica e capaz de interagir com a matriz. Este mesmo efeito foi relatado por Cuebas et al. (2021) em seu estudo após tratar fibras de bananeira com NaOH. Além disso, é possível avaliar na região em  $2924\text{ cm}^{-1}$  uma ligeira redução da banda, podendo ser atribuída a eliminação de grupos CH presentes na hemicelulose e celulose.

Em  $1735\text{ cm}^{-1}$  e  $1265\text{ cm}^{-1}$  a menor intensidade das bandas vistas nas fibras após os tratamentos está possivelmente relacionada a remoção de grupos C=O de celuloses e hemiceluloses e C-O, de hemiceluloses e lignina (VINOD et al., 2019; ALANE et al., 2022), respectivamente, inferindo que houve redução de tais constituintes, bem como de impurezas. Ao comparar os espectros observa-se, ainda, menor intensidade em  $895\text{ cm}^{-1}$  para todas as amostras quando comparadas a fibra sem tratamento. Esta região está relacionada a ligações de celulose amorfa  $\beta$ -glicosídica (NASCIMENTO et al., 2021). Em  $834\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda para a fibra sem tratamento que desaparece ou torna-se quase imperceptível nas demais amostras. Esta

banda é atribuída a vibrações fora do plano de grupos CH de unidades guaiacilas em ligninas (NASCIMENTO et al., 2021; ARRUDA et al., 2021).

Tendo em vista que a quantidade de CaLS depositada sobre a superfície da fibra foi considerada baixa frente à composição da fibra, os sinais da lignina original da fibra de cipó-titica podem coincidir com os sinais do lignosulfonato utilizado no tratamento e, portanto, não foram observados grandes efeitos nos espectros após as modificações.

#### 4.1.6 Análises Térmicas

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a perda de massa de uma amostra, em porcentagem, é medida em função da temperatura, enquanto que as curvas DTG correspondem à derivada primeira das curvas de TGA e apresentam a variação de massa em relação ao tempo, registradas em função da temperatura (PEREIRA et al., 2013).

Conhecer o comportamento térmico das fibras naturais é de grande importância para que uma aplicação tecnológica seja eficaz, visto que em diversos processos industriais utiliza-se variação de temperatura para a fabricação de produtos à base de matéria prima vegetal (FONSECA, 2012).

Amostras de fibras de cipó-titica sem tratamento foram levadas para a realização da análise Termogravimétrica (TGA/DTG). A Figura 41 Apresenta o comportamento exercido durante o ensaio.

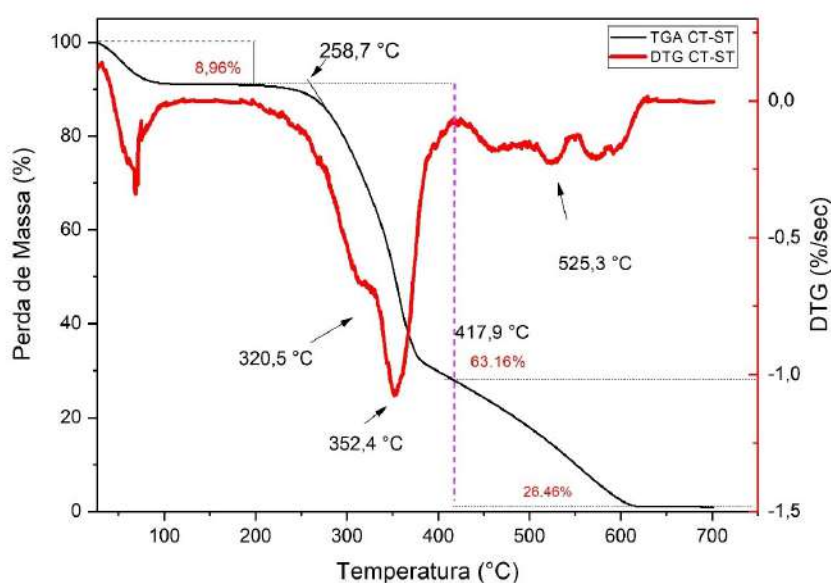


Figura 41 – Curvas de TGA e DTG para a fibra de cipó-titica sem tratamento.

Fonte: Próprio Autor.

O termograma das fibras de cipó-titica sem tratamento reúne informações a respeito dos eventos térmicos que ocorrem no decorrer do ensaio, onde é revelado que em aproximadamente 69°C verifica-se a primeira redução de massa significativa, em torno de 8,96% até 181°C, a qual é referente à liberação de água relacionada a umidade absorvida na superfície de uma estrutura lignocelulósicas hidrofílica e evaporação de extrativos (WEBB et al., 1997).

A curva da DTG aponta para mais 3 principais estágios de perda de massa relacionados aos principais constituintes das FNLs. Na faixa de temperatura de 107°C a 181°C observa-se uma certa estabilidade térmica das fibras, no entanto, um segundo evento térmico e de maior perda de massa, 63,16%, se destaca entre 258°C e 417°C. A curva de DTG mostra que este evento ocorreu de maneira rápida, comparado ao primeiro evento de perda de água e extrativos, sendo que é neste estágio da escala evolutiva que se registra a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina (SEKI et al., 2013). Ainda no intervalo de 258°C a 417°C, identifica-se dois picos principais na curva do DTG. O primeiro tem ocorrência na forma de um “ombro” em 320°C na curva do DTG. Nesta temperatura há a provável decomposição da hemicelulose e quebra das ligações glicosídicas da celulose (NERY; JOSÉ, 2018). Após 320°C uma nova perda de massa ocorre, a qual é evidenciada com um segundo pico a 352°C, este está relacionado a temperatura de máxima decomposição da celulose I e da  $\alpha$ -celulose (KATHIRSELVAM et al., 2019).

Entre os três componentes principais, a lignina é o constituinte mais difícil de degradar devido sua estrutura complexa, em função disso, a sua decomposição térmica mais acentuada tem início apenas em temperaturas mais elevadas, acima de 417°C para o caso das fibras de cipó-titica sem tratamento, atingindo a máxima perda em 525°C. A partir desses eventos, a perda de massa apenas se manteve constante acima de 620°C, onde a mesma foi quase total, aproximadamente 98,58%.

Segundo Yang et al. (2007), a hemicelulose inicia sua decomposição facilmente, com a perda de massa principalmente, na faixa entre 200 - 315°C. Já a pirólise da celulose é focada em uma faixa de temperatura mais elevada (315 – 400°C). Neste estudo, os autores ainda afirmam que dentre os três componentes, a lignina é o mais difícil de se decompor. Sua decomposição ocorre de maneira lenta sob a faixa de temperatura entre 100 – 900°C, no entanto a uma taxa muito baixa de perda de massa. Portanto, este estudo confirma as relações existentes entre as faixas de temperaturas registradas no termograma para o cipó-titica in natura e os eventos de máxima decomposição dos principais constituintes das FNLs.

As fibras de cipó-titica após tratamentos com carbonato de sódio e lignosulfonado de Cálcio a 70°C e impregnadas em banho ultrasonico também foram avaliadas. A figura 42 apresenta os termogramas de TGA e DTG das fibras antes e após as modificações superficiais.

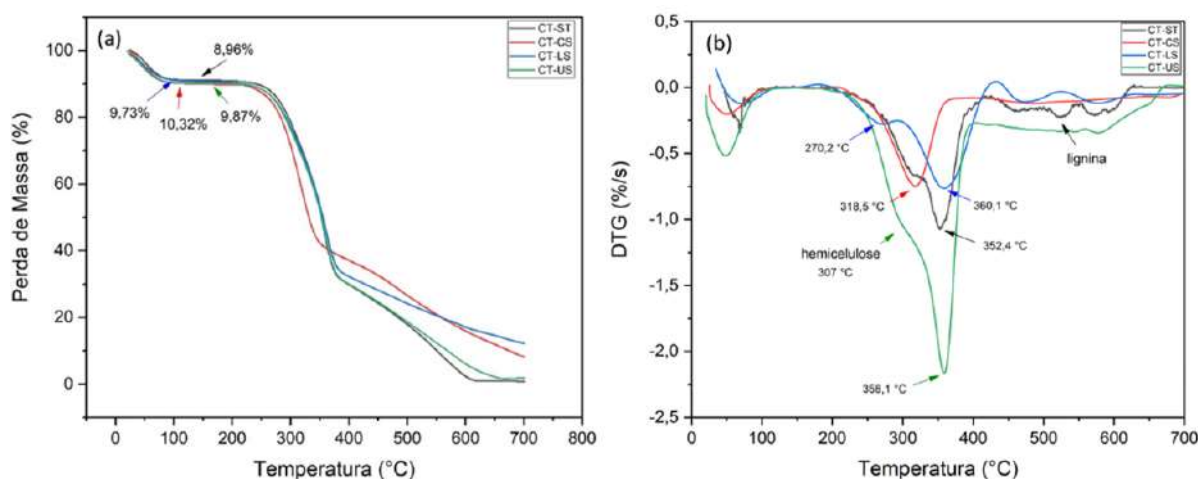


Figura 42 – (a) Curvas de TGA e (b) DTG para as fibras de cipó-titica com e sem tratamento.

Fonte: Próprio Autor.

A TGA das amostras apontou que a fibra tratada com carbonato de sódio apresentou maior afinidade para absorção de umidade que demais amostras, fato demonstrado por sua maior perda de massa (10,32%) na primeira etapa. Essa mesma característica foi relatada por Santos et al. (2018a) e Fiore et al. (2016) ao estudar fibras naturais tratadas com carbonato de sódio e bicarbonato de sódio.

Ao analisar o termograma da DTG (Figura 42b), observa-se que o ombro que se pronuncia próximo a 320°C, 270°C e 307°C referente as amostras CT-ST, CT-LS e CT-US respectivamente, estão possivelmente relacionados à decomposição de hemicelulose. Este mesmo evento não foi observado nas fibras tratadas com carbonato de sódio, demonstrando que o tratamento foi eficiente na remoção de quantidades deste constituinte.

A DTG das amostras tratadas com CaLS sob as duas condições distintas mostra um deslocamento dos picos de máxima decomposição da celulose, passando de 352°C (fibras sem tratamento) para 358 e 360°C, indicando uma maior estabilidade térmica deste constituinte. Por outro lado, o tratamento alcalino, por ter removido boa parte da hemicelulose, tornou a celulose mais instável e, portanto, decompondo-se com maior taxa em temperaturas mais baixas (318°C). Entre 400 e 580°C, para ambas amostras tratadas com CaLS, é possível notar picos referentes a decomposição tanto da lignina, quanto do lignosulfonato (OLIVEIRA et al., 2017). Estes picos são ausentes nas fibras tratadas com carbonato de sódio, inferindo de ocorreu uma possível remoção de quantidades de lignina.

As fibras de cipó-titica foram submetidas a uma segunda técnica de análise térmica, a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Esta técnica possibilita a obtenção de informações a respeito do fluxo de calor ao qual está associado à uma taxa de evento térmico, podendo ser medido em função da temperatura e do tempo (LUZ et al., 2008). A finalidade deste ensaio

consistiu em extrair informações de eventos térmicos característicos das fibras, como perda de umidade, temperaturas de estabilidade térmica e decomposição de seus constituintes, e desta forma correlacionar tais informações com as já obtidas por TGA. A Figura 43 apresenta as curvas de DSC obtidas para o cipó-titica sem tratamento e após as modificações superficiais.

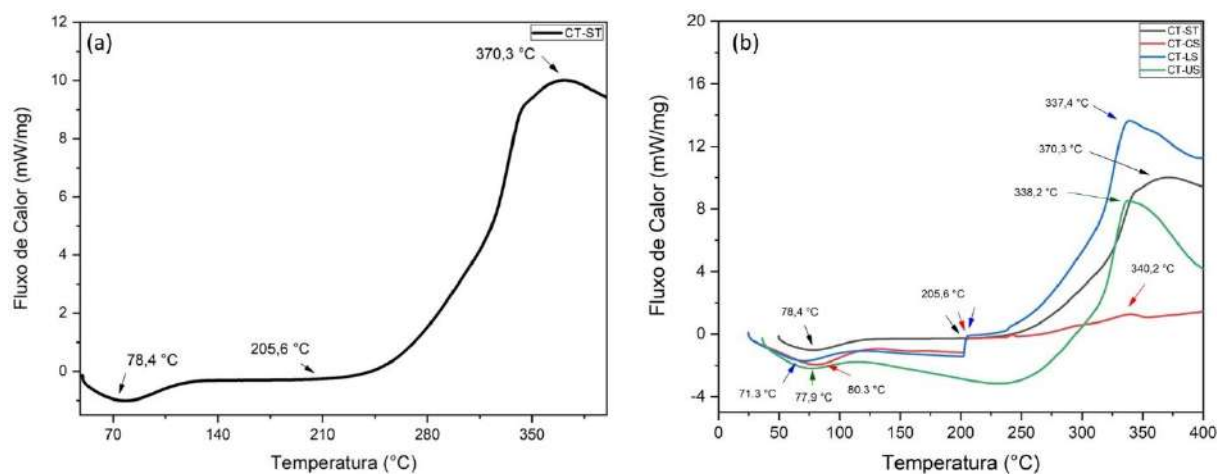


Figura 43 – (a) Curva de DSC para a fibra de cipó-titica sem tratamento; (b) Curvas de DSC das fibras após os tratamentos em contraste a sem tratamento.

Fonte: Próprio Autor.

Através dos gráficos de DSC (Figura 43) para as fibras de cipó-titica antes e após tratamentos, observa-se que inicialmente apresentam eventos endotérmicos entre 70-80 °C que se referem à perda de umidade e temperatura de transição vítrea (Tg). A Tg encontrada para as fibras de cipó-titica neste trabalho muito assemelham-se a de fibras naturais anteriormente estudadas, como carnaúba (107°C) (JUNIO et al., 2020), caranan (64°C) (SOUZA et al., 2020), PALF (75°C) (SIREGAR et al., 2011), e juta (61°C) (RAMACHANDRAN; BANSAL; RAICHURKAR, 2016). Embora esses eventos sejam ligeiramente diferentes daqueles abordados pela TGA, estes se enquadram na mesma faixa de temperatura. Os seguintes eventos de degradação térmica, que iniciam para todas as amostras de fibras em torno de 205,6°C e se estendem até 370°C para a fibra sem tratamento, provavelmente estão relacionados ao começo da decomposição de hemiceluloses, celulose e lignina, que levam maior tempo para iniciar sua degradação.

Observa-se que a perda da celulose acaba se sobrepondo a dos demais constituintes nesta análise, sendo, portanto, o evento melhor observado. Por fim, como já registrado na análise termogravimétrica, em temperaturas acima de 400°C deve ocorrer a decomposição mais relevante da lignina, no entanto como a análise foi realizada até 400°C demais eventos não puderam ser evidenciados.

### 4.1.7 Difração de raios-X

Através da técnica de difração de raios-X, é possível obter informações de grande importância para o estudo de materiais lignocelulósicos, como o percentual de cristalinidade da fibra natural e seu ângulo microfibrilar. As análises de DRX das fibras de cipó-titica sem tratamento e após tratamentos objetivaram avaliar a influência das modificações químicas as quais as fibras foram submetidas no seu índice de cristalinidade, que apresenta relação direta com as propriedades mecânicas das fibras. A Figura 44 apresenta o padrão de difração obtido para o cipó-titica sem tratamento.

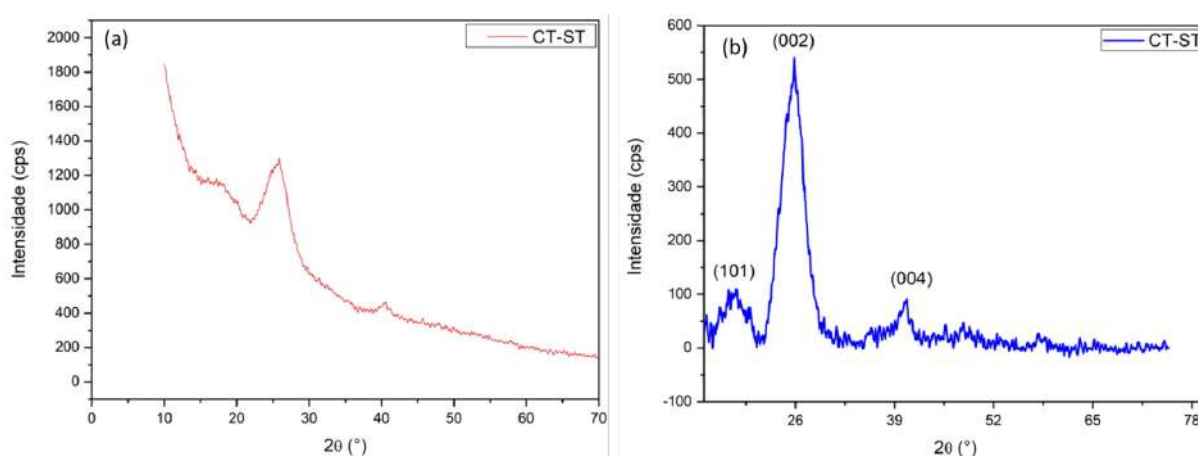


Figura 44 – (a) Difratoograma de fibras de cipó-titica sem tratamento; (b) Padrão de DRX das fibras de cipó-titica sem tratamento com base normalizada.

Fonte: Próprio Autor.

A FIG. 44a apresenta o difratograma das fibras de cipó-titica in natura e submetidas à análise sem qualquer tipo de tratamento superficial. A partir dos dados iniciais fornecidos pela técnica, para a determinação das propriedades cristalinas, estes passaram por uma série de tratamentos através do software Origin. A Figura 44b apresenta o difratograma após a linha de base normalizada para melhor observação dos picos de interesse.

Observa-se que as fibras de cipó-titica sem tratamento apresentam comportamento semicristalino, com destaque aos planos (101), (002) e (004) listados através da ficha catalográfica da celulose I  $\beta$  (REIS et al., 2020). O índice de cristalinidade foi obtido utilizando a Eq. 3.12, a qual relaciona a intensidade de interferência no plano cristalino (002) correspondente ao pico em  $2\theta = 25,84$  e o espalhamento da região amorfa no plano (101) correspondente ao pico  $2\theta = 18,22$ .

Através do método proposto por Segal et al. (1959), as fibras de cipó-titica sem tratamento apresentaram percentual de cristalinidade de  $IC = 78,3\%$ , a qual mostrou-se dentro dos valores relatados para muitas FNLs (SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009). A figura 45 apresenta os padrões de difração com as linhas de base já normalizadas para as fibras de

cipó-titica após os tratamentos superficiais propostos.

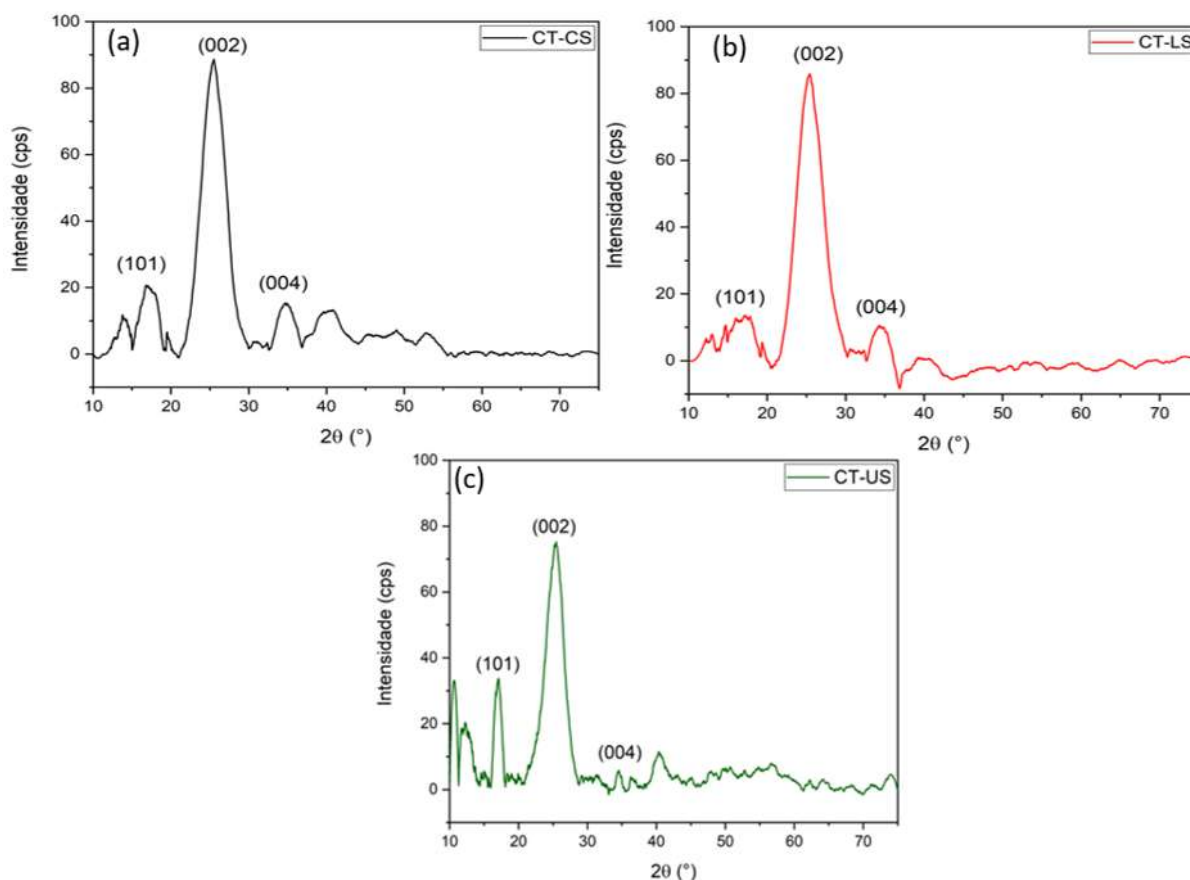


Figura 45 – Padrão de DRX das fibras com linha de base normalizada para (a) cipó-titica com carbonato de sódio (CT-CS); (b) cipó-titica com CaLS 70°C (CT-LS); (c) cipó-titica com CALS impregnado em banho ultrasonico (CT-US).

Fonte: Próprio Autor.

Utilizando os padrões de difrações obtidos para as amostras tratadas foram calculados os seguintes valores de cristalinidade:  $IC_{CT-CS} = 76,76\%$ ,  $IC_{CT-LS} = 84,13\%$  e  $IC_{CT-US} = 55,16\%$ . Ao analisar estes percentuais percebe-se que o tratamento com carbonato de sódio não apresentou mudanças significativas no IC e este configurou valor muito próximo da fibra sem qualquer tratamento. Por outro lado, o tratamento com CaLS em conjunto ao tratamento térmico proporcionou um ligeiro acréscimo de aproximadamente 6% nesta propriedade, enquanto que a impregnação em banho ultrasonico promoveu uma relevante queda em torno de 23,4%. Logo, é possível inferir que o CaLS por si só pouco contribuiu para grandes mudanças no IC, mas sim possivelmente a impregnação em banho ultrassônico.

Sendo a celulose responsável pela cristalinidade da fibra, este resultado pode indicar que a irradiação ultrasonica utilizada na presença do CaLS, permite a desagregação de feixes de fibras e a penetração das espécies presentes no meio ( $Ca^+ / H_2O$ ) até os domínios cristalinos,



como ocorre na mercerização (MWAIKAMBO; ANSELL, 2002) reduzindo a cristalinidade da fibra. Este mesmo comportamento foi evidenciado por Oliveira et al. (2017) pesquisando fibras de sisal tratadas com lignosulfonato de sódio sob distintas condições, inclusive, irradiadas por ultrassom.

A orientação do ângulo microfibrilar (AMF) é outra característica de grande importância, a qual é referida como uma das responsáveis pelo aprimoramento da propriedade de resistência mecânica das FNLs (MONTEIRO et al., 2011; PETROUDY, 2017; AZWA et al., 2013). Por meio das informações obtidas através do padrão de difração da fibra, o pico atribuído a fase cristalina no plano (002) foi isolado, e fundamentado por métodos matemáticos determinou-se o AMF das fibras de cipó-títica antes e depois dos tratamentos. A Figura 46 apresenta os gráficos que relacionam os picos (002), ajustado por uma curva gaussiana e suas derivadas de primeira e segunda ordem.

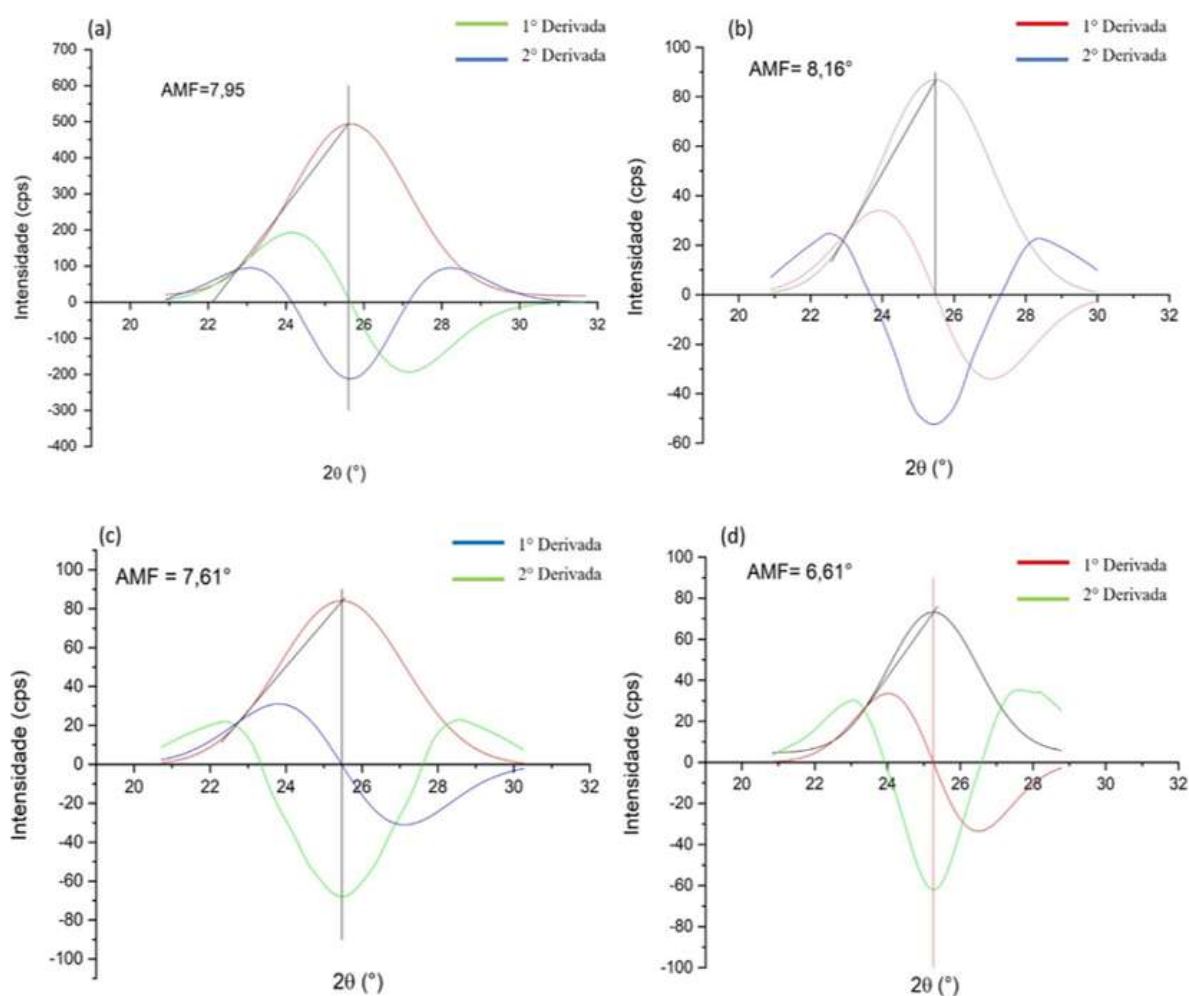


Figura 46 – Ângulo microfibrilar da fibra de cipó-títica (a) CT-ST tratamento; (b) CT-CS; (c) CT-LS; (d) CT-US.

Pela primeira vez na literatura obteve-se o AMF do cipó-titica, a qual foi observado um  $AMF = 7,95^\circ$  para as fibras sem qualquer tratamento (Figura 46a) e ângulos que variaram de  $8,16$  a  $6,61^\circ$  para as amostras após os tratamentos (Figura 46b, c, d). É importante observar que mais uma vez a amostra CT-US fica em evidencia ao apontar o menor ângulo dentre as demais. A possível causa disso pode ser novamente atribuída ao banho ultrasonico em que as fibras foram submetidas e que provavelmente induziu a mudanças estruturais e conseqüentemente na superfície morfológica e de composição do material através da presença do CaLS.

Os valores encontrados de AMF para as diferentes amostras de cipó-titica podem ser considerados baixos em comparação a muitas outras FNLs como é o caso, da juta, linho, coco e sisal, mostradas na Tab. 4. Desta forma, este resultado aponta para um indicativo favorável, juntamente com o elevado índice de cristalinidade, para uma fibra com boas propriedades mecânicas.

#### 4.1.8 Tração das Fibras

A tabela 17 apresenta os valores de tensão máxima obtida no ensaio de tração das fibras de cipó-titica sem tratamento, o qual relaciona os 10 intervalos de diâmetros propostos, além disso, estão presentes os parâmetros de  $\beta$ ,  $R^2$  e tensão máxima característica ( $\theta$ ).

Tabela 17 – Resultados de ensaio de tração das fibras por intervalo de classes e seus parâmetros de Weibull.

Intervalo de Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{max}$ (MPa)	Desvio Padrão	( $\beta$ )	( $\theta$ ) (MPa)	$R^2$
356,63-432,03	32,6650	6,0777	5,4590	34,6100	0,9396
432,03-507,43	26,1751	4,7082	5,4260	28,2700	0,9589
507,43-582,83	24,2062	3,3023	7,2990	25,7000	0,9133
582,83-658,23	22,6746	7,9815	2,4930	26,1100	0,8471
658,23-733,63	22,3691	6,8325	2,9930	25,2800	0,9229
733,63-809,03	22,2259	6,8325	2,9830	25,3000	0,7035
809,03-884,43	21,6699	6,7615	1,7850	25,4200	0,9619
884,43-959,83	26,3411	10,3936	4,0820	29,0100	0,8976
959,83-1035,23	31,2426	10,8671	2,9860	35,1600	0,9448
1035,23-1110,63	29,7502	3,1674	9,2110	31,2400	0,8526

Fonte: Próprio Autor.

Com base nos valores verificados de  $R^2$ , observa-se que os dados seguem uma distribuição estatística de Weibull com boa precisão ( $< 0,85$ ). Além disso, constata-se que a propriedade característica avaliada pela estatística de Weibull muito se aproximou da obtida em ensaio.

Para melhor entender os resultados obtidos no ensaio de tração para as fibras de cipó-titica, plotou-se um gráfico de tensão máxima pelo diâmetro médio de cada intervalo, conforme figura 47.

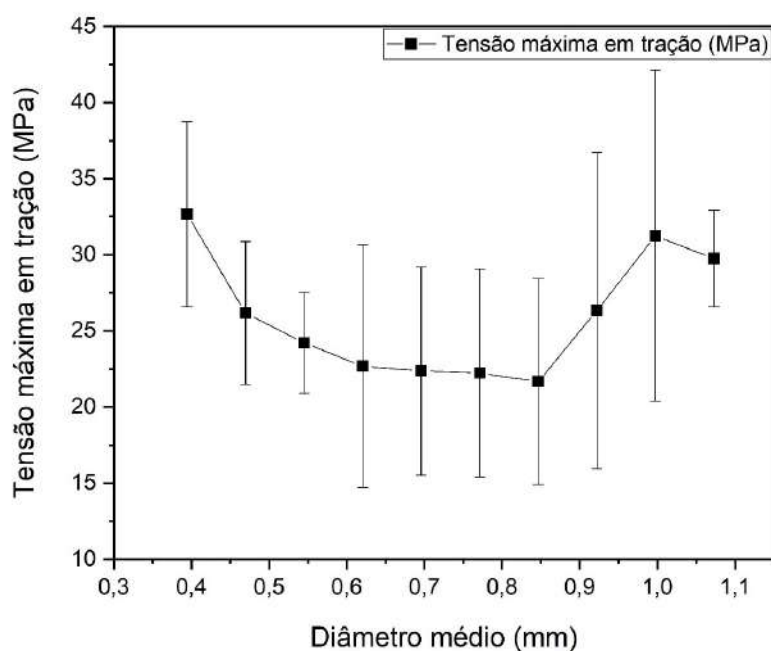


Figura 47 – Tensão máxima em tração das fibras de cipó-títica em função do diâmetro médio das classes.

Fonte: Próprio Autor.

A tensão em tração máxima média para as fibras de cipó-títica foi calculada em 25,92 MPa. Como pode ser visto no gráfico da figura 47, houve uma tendência para que à medida que o diâmetro da fibra aumenta, menor a tensão máxima. No entanto, os últimos três intervalos destoaram desta avaliação. Isso pode ser justificado pela alta variabilidade constatada das características desta fibra natural. Alguns intervalos de diâmetros apresentaram resistência a tração bastante próximos, bem como os valores de desvio padrão podem comprometer o grau de certeza sobre se houve influência do diâmetro na melhora ou piora da propriedade, portanto realizou-se uma análise de variância (ANOVA) nos resultados, Tabela 18.

Tabela 18 – ANOVA para a resistência à tração das fibras de cipó-títica.

Causas da Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	$F_{calc}$	$F_{trab}$
Tratamentos	9	732,62	81,40	1,61	2,12
Resíduos	40	2022,32	50,56		
Total	49	2754,94			

Fonte: Próprio Autor.

Como o  $F_{trab}$  é maior que o  $F_{calc}$  pode-se afirmar que as médias de tensão máxima das fibras para os intervalos ensaiados são estatisticamente iguais a um nível de 95% de confiança.

Através do ensaio de tração das fibras, além da propriedade de resistência à tração, foi possível obter seu módulo de elasticidade e alongamento. Os valores dessas últimas duas propriedades mecânicas podem ser avaliadas conforme mostra a Figura 48.

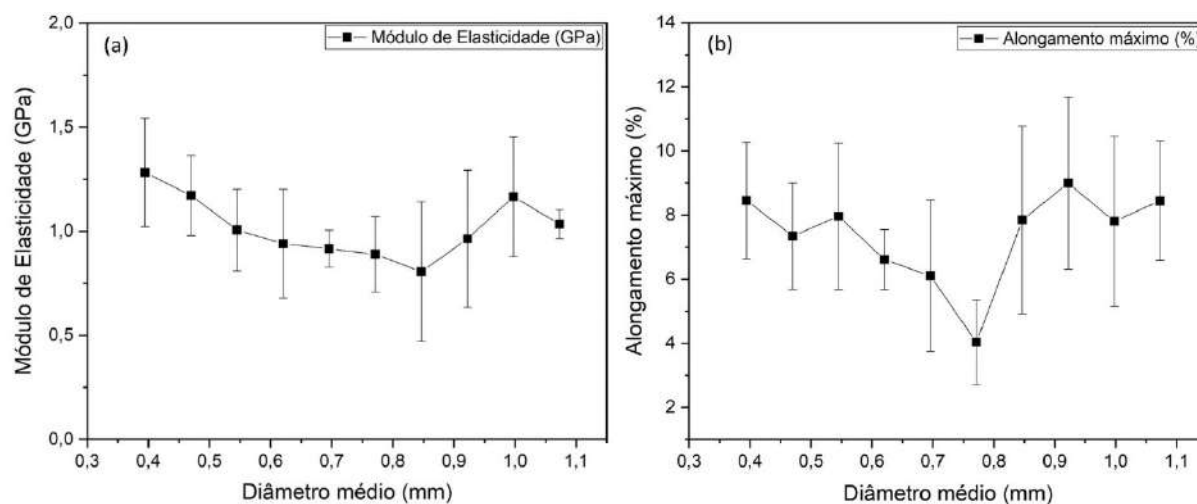


Figura 48 – Propriedades mecânicas em função do diâmetro médio das fibras de cipó-títica. (a) Módulo de elasticidade; (b) Alongamento máximo.

Fonte: Próprio Autor.

Semelhantemente ao que ocorreu na resistência a tração da fibra, o módulo de elasticidade (Figura 48a), de maneira geral, tendeu a cair com o aumento de seu diâmetro. A exceção desse comportamento, mais uma vez, prevaleceu nos três últimos grupos. Segundo Satyanarayana et al. (2011), esse comportamento pode ser explicado pelo aumento de defeitos internos ser proporcional ao crescimento do diâmetro da fibra. O alongamento máximo percentual (Figura 48b) apresentado pelas fibras de cipó-títica variou de 4 - 8,9%, não apresentando nenhum padrão específico e com apenas o intervalo seis mais distante dos demais. A Tabela 19 reúne os valores médios das principais propriedades mecânicas obtidas das fibras de cipó-títica através do ensaio de tração em comparativo a demais fibras naturais anteriormente estudadas.

Tabela 19 – Propriedades Mecânicas de fibras naturais.

Fibra	Tensão máxima (MPa)	Módulo de Elástico (GPa)	Alongamento (%)	Referência
Heteropsis flexuosa	25,92 ± 6,69	1,02 ± 0,22	7,36 ± 2,05	PT*
Catharanthus roseus	27,02 ± 1,1	1,23 ± 0,04	2,15 ± 0,10	Vinod et al. (2019)
Acácia tortilis	71,63	4,21	1,33	Dawit, Regassa e Lemu (2020)
Cana de açúcar	169,51 ± 18,65	5,18 ± 0,63	6,25 ± 0,01	Hossain et al. (2014)
Tridax procumbens	25,75 ± 2,45	0,94 ± 0,09	2,77 ± 0,64	Vijay et al. (2019)
Kenaf	280 ± 90	22 ± 6	1,29 ± 0,20	Yusoff, Takagi e Nakagaito (2016)
Coco	44 ± 8	2 ± 0,30	4,5 ± 0,80	Yusoff, Takagi e Nakagaito (2016)
Agave Tequilana Weber Azul	68,2 ± 30	2,39 ± 0,71	7,40 ± 4,5	Langhorst et al. (2021)

Fonte: Próprio Autor.

Sabe-se que o maior teor de celulose aumentaria a resistência a tração como observado em fibras naturais semelhantes, como Kenaf, Cana de açúcar e outras (Tabela 19). Porém, o teor

de lignina presente nas fibras de cipó-titica provavelmente afetou negativamente a resistência da fibra (DAWIT; REGASSA; LEMU, 2020). Conforme a tabela 19, percebe-se que o cipó-titica apresentou valor relativamente baixo de tensão máxima em tração e módulo de elasticidade, no entanto próximo a algumas novas fibras naturais recentemente pesquisadas para utilização em materiais compósitos. Isso mostra que as fibras de cipó-titica podem ser usadas, por exemplo, para aplicações que requerem baixo peso e média resistência.

#### 4.1.9 Ensaio de Escorregamento das Fibras (PULLOUT)

Os ensaios de pullout foram realizados com a finalidade de avaliar as características relativas à interação interfacial entre fibra e matriz. Os resultados obtidos pelo teste permitiram a construção do gráfico apresentado na Figura 49, sendo observado um comportamento semelhante ao modelo proposto por KELLY e TYSON (1959), foi possível determinar a tensão máxima em pullout, comprimento crítico e força interfacial.

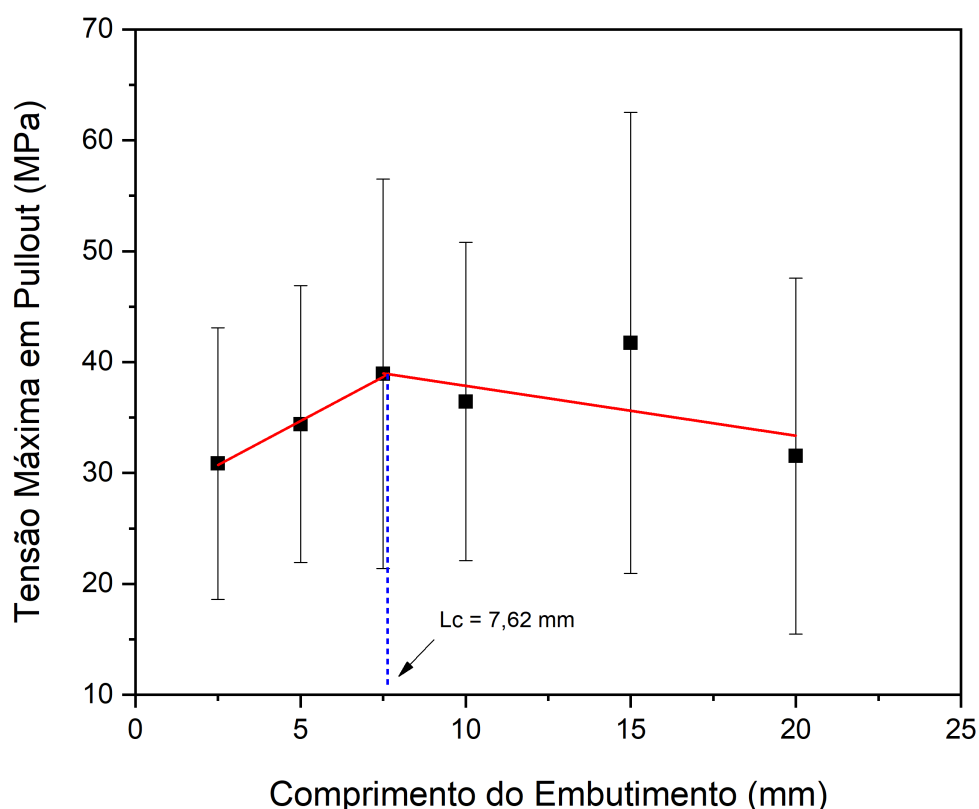


Figura 49 – Tensão de pullout vs comprimento do embutimento.

Fonte: Próprio Autor.

O resultado obtido no teste é constituído de duas retas que se interceptam no limite

crítico de escorregamento ( $l_c$ ) da fibra de cipó-títica em relação a matriz epóxi. O primeiro estágio é marcado pelo aumento da resistência a tração de forma linear com o comprimento do embutimento da fibra na matriz. Essa reta de menor inclinação, é representada pelo ajuste linear entre os valores de tensão máxima em pullout observados no intervalo de embutimento de 2,5 a 7,5 mm, se encontrando em torno de 39 MPa. Quando a resistência a tração atinge a tensão limite da fibra, ocorre a ruptura (LUZ et al., 2018). O comprimento embutido para o qual a fibra falha é conhecida como comprimento crítico ( $l_c$ ), ou seja, para comprimentos abaixo de  $l_c$  há a ocorrência de descolamento interfacial completo, enquanto que em  $L$  mais elevado a falha da fibra ocorre sem descolamento da interface fibra/matriz (LUZ et al., 2018). As Eqs. 4.1 (curva de maior inclinação) e 4.2 (curva de menor inclinação) correspondem aos ajustes lineares aplicados para as tensões de pullout das fibras de cipó-títica.

$$\theta = 1,59L + 26,75 \quad (4.1)$$

$$\theta = -0,45L + 42,36 \quad (4.2)$$

A interseção das Eqs 4.1 e 4.2 definiram um  $l_c = 7,62$  mm. A partir desse valor de  $l_c$  é possível obter o valor da resistência interfacial da fibra/matriz ( $\tau_c$ ), o qual influencia diretamente no comportamento mecânico do compósito. Para sua determinação, foram utilizados o valor do diâmetro médio das fibras, 0,6501 mm, a qual estão inseridas no grupo 4 (intervalo 582,83 - 658,23  $\mu\text{m}$ ). Além disso, a tensão média deste grupo, 22,6746 MPa, serviu como base dos cálculos (Eq. 4.3).

$$\tau_c = \frac{0,6501 \text{ mm} * 22,6746 \text{ MPa}}{2 * 7,62 \text{ mm}} = 0,9672 \text{ MPa} \quad (4.3)$$

A Tabela 20 apresenta um estudo comparativo deste valor de resistência interfacial da fibra de cipó-títica com relação a demais fibras naturais utilizando matriz epóxi.

Tabela 20 – Comparativo da resistência da ligação interfacial para diferentes FNLs.

Fibra	Matriz	$\tau_c$ (MPa)	Referências
Cipó-títica	Epóxi	0,9672	PT*
Noz de bétele	Epóxi	0,88	Nirmal et al. (2011)
Fique	Epóxi	0,27	Oliveira et al. (2019)
Coco	Epóxi	1,42	Luz et al. (2018)
Palf	Epóxi	4,93	Luz et al. (2018)

Fonte: Próprio Autor.

O valor obtido de resistência da ligação interfacial para a fibra de cipó-títica mostrou-se relativamente baixo, podendo estar associado à natureza hidrofílica das fibras, ou ainda, esta

possuir camadas cerosas (ácidos graxos) em sua superfície, a qual torna prejudicial a adesão à matriz, pois é incompatível com a matriz polar. Além disso, outro ponto relevante é que as fibras foram ensaiadas como recebidas, podendo ter havido interferências de dois tipos: por impurezas, que tornaram a superfície mais lisa, dificultando a ancoragem da fibra na matriz, e pela presença de partículas de potássio, apontado previamente em análise preliminar de fluorescência de raios-X por dispersão de energia. Estes foram alguns dos principais pontos que provavelmente contribuíram para a baixa adesão cipó-títica/epóxi, conforme observado por Luz et al. (2018) e Prasad, Pavithran e Rohatgi (1983) em seus estudos com fibras de coco em matriz epóxi e poliéster, respectivamente.

Por outro lado, o valor calculado apresentou-se superior que de algumas fibras anteriormente estudadas como a noz de bétele e fique (Tabela 20). Diante desses resultados, acredita-se que apesar da relativa baixa resistência interfacial cipó-títica/epóxi, há meios de contornar tais problemas de adesão, como por exemplo a realização de tratamentos superficiais como a alcalinização, a fim de promover uma limpeza na superfície da fibra, modificando seu padrão composicional e tornando-a mais rugosa, possibilitando a promoção de uma maior afinidade da fibra com a matriz epóxi.

#### 4.1.10 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As fibras de cipó-títica foram submetidas também a análise morfológica da superfície afim de investigar os efeitos dos tratamentos com barrilha leve e do lignosulfonato de cálcio a 70°C/1h, sob agitação e do lignosulfonato em banho ultrassônico. A Figura 50 representa as micrografias representativas das fibras in natura sem qualquer tipo de tratamento.

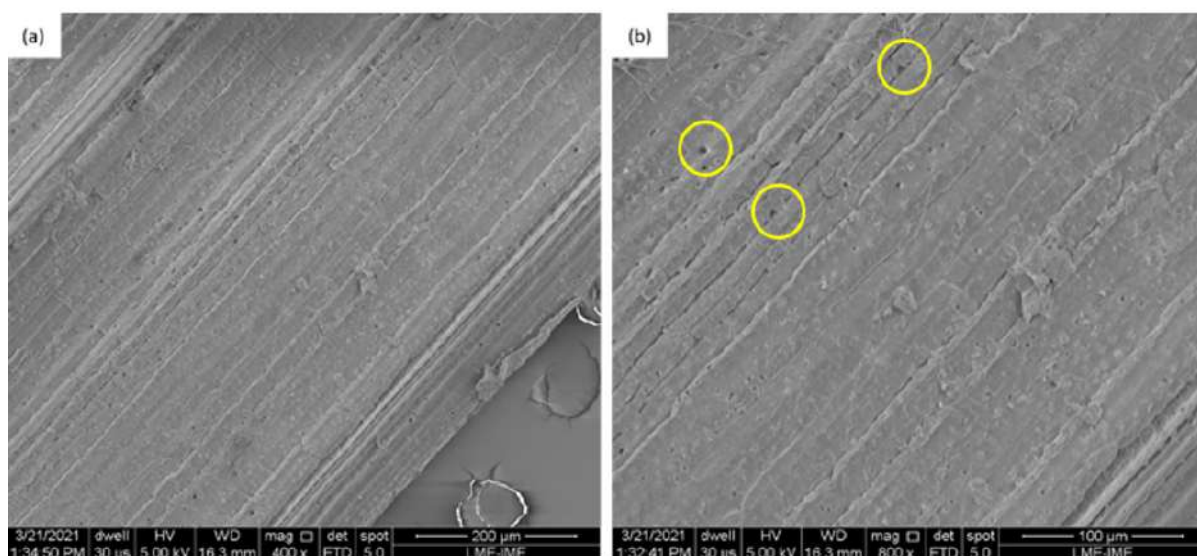


Figura 50 – (a) e (b) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de cipó-titica in natura, aumentos 400x e 800x.

Fonte: Próprio Autor.

A partir das imagens observadas na Figura 50, percebe-se que as fibras de cipó-titica in natura e sem tratamento possuem uma superfície lisa e com pouca rugosidade, este fato está relacionado possivelmente com a presença de impurezas, ceras, extrativos e resíduos provenientes dos processos de beneficiamento e manuseio (IOZZI et al., 2010). Além disso, apesar da camada de impurezas, é possível evidenciar a presença de poros e vazios (círculos em amarelo) em determinadas áreas da fibra.

Muitas pesquisas vêm relatando que a presença de resíduos na superfície das fibras naturais são alguns dos principais responsáveis por diminuir a adesão, quando estas fibras são utilizadas como reforço em materiais compósitos, e por este motivo, diversos estudos têm sido realizados com o intuito de melhorar as propriedades superficiais das FNLs. A Figura 51 apresenta as micrografias referentes as fibras de cipó-titica após o tratamento com barrilha leve por 24 horas.



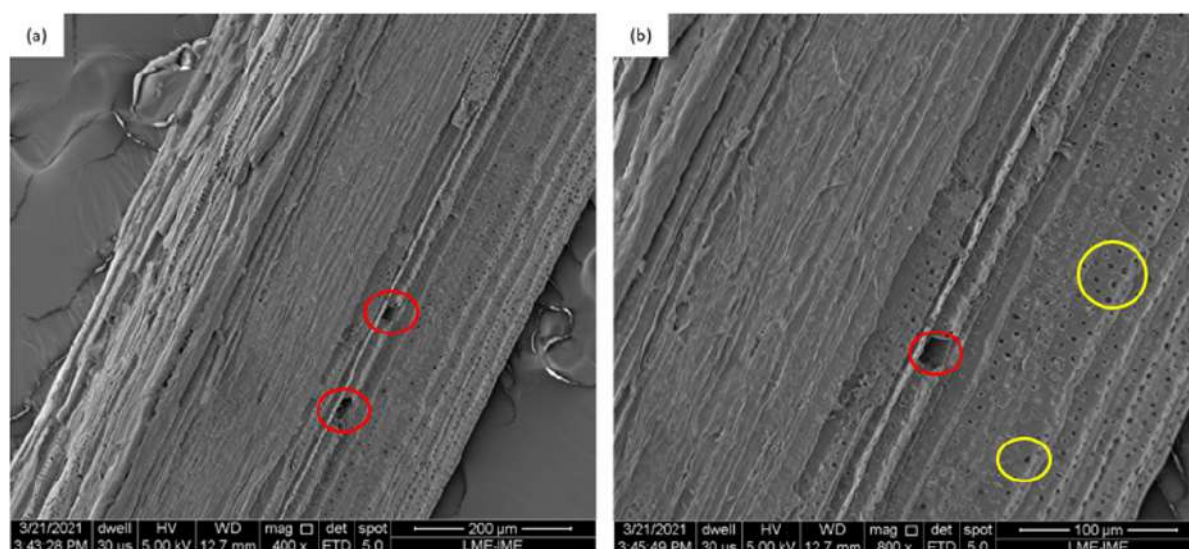


Figura 51 – (a) e (b) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de cipó-titica tratada com barrilha leve por 24 horas, aumentos 400x e 800x.

Fonte: Próprio Autor.

A partir das imagens obtidas pelo MEV para as fibras de cipó-titica tratadas com barrilha leve por 24 horas (Figura 51), observa-se uma superfície morfológica bem diferente da apresentada pela fibra in natura. O primeiro ponto a destacar é que a fibra adquiriu uma superfície mais rugosa em relação a apresentada na Figura 51, isto está relacionado ao fato de que o tratamento alcalino com carbonato de sódio favoreceu a remoção de impurezas como ceras e substâncias gordurosas adsorvidas na superfície da fibra (YAN; SU; CHOUW, 2015; KARTHIKEYAN; KALPANA, 2012). Outro ponto que merece destaque é que a presença de defeitos como poros e vazios (círculos em amarelo e vermelho) se tornou mais evidente em consequência da remoção dessa camada de impurezas que os encobriam. Além disso, é possível observar que o tratamento colaborou ligeiramente para o processo de desagregação das fibras em microfibrilas, a qual está relacionado a possível retirada parcial de constituintes como lignina e hemicelulose, onde exercem a função de matriz unindo as fibrilas de celulose (MANOEL et al., 2017).

As imagens apresentadas nas Figura 51 apresentam um indicativo de que o tratamento com barrilha leve foi eficiente e que a superfície de tais fibras, conseqüentemente, deverá possuir melhora interação com a matriz, tendo em vista a melhor reatividade na superfície. Além do tratamento com barrilha leve, as fibras foram tratadas através de dois métodos distintos com lignosulfonato de cálcio.

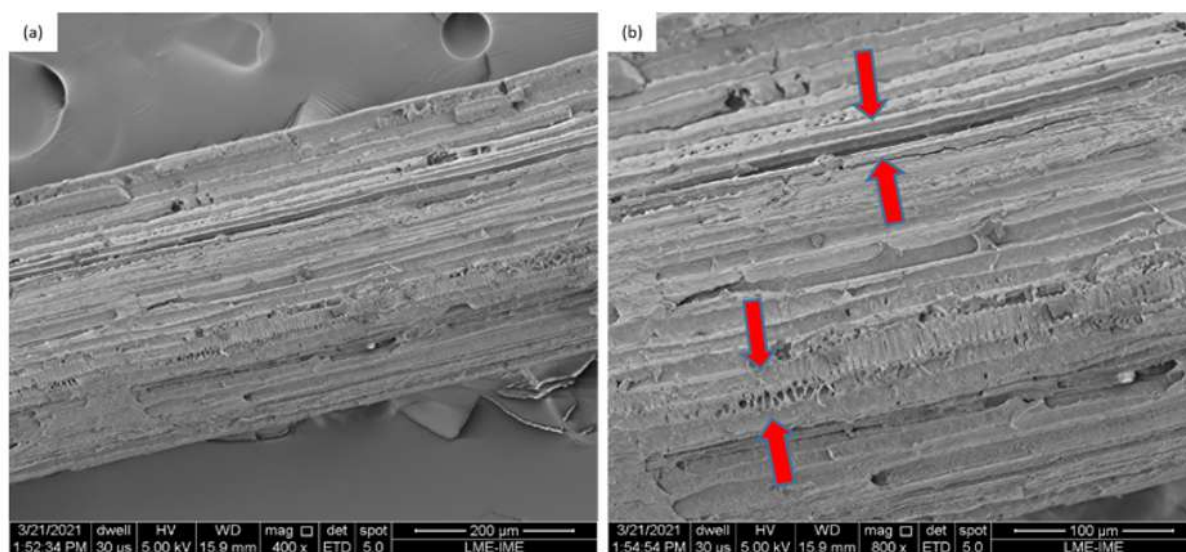


Figura 52 – (a) e (b) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de cipó-titica tratada com lignosulfonato de cálcio a 70°C/1h e sob agitação, aumentos 400x e 800x.

Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 52 das fibras tratadas com lignosulfonato de cálcio 70°C-1h, é possível observar através das imagens uma superfície mais homogênea e com o processo de desagregação das fibras em microfibrilas bem mais intensificado. Esta homogeneidade sugere que houve adsorção das macromoléculas do lignosulfonato sobre a superfície da fibra e como consequência formou-se uma fina camada deste material sobre a mesma (OLIVEIRA et al., 2017). Além disso, nota-se também um grau de rugosidade superior ao apresentado nas Figuras 50 e 51, no entanto são observadas microfissuras e pequenas fendas (setas em vermelho), as quais possivelmente formaram-se devido ao tratamento térmico sob agitação aplicado. Oliveira et al. (2017) notaram características parecidas ao tratar fibras de sisal com lignosulfonato de sódio em banho ultrassônico por 1 e 2 horas. Por fim, a Figura 53 apresenta as micrografias obtidas para as fibras de cipó-titica após o tratamento com lignosulfonato de cálcio em banho ultrassônico durante 1 hora.

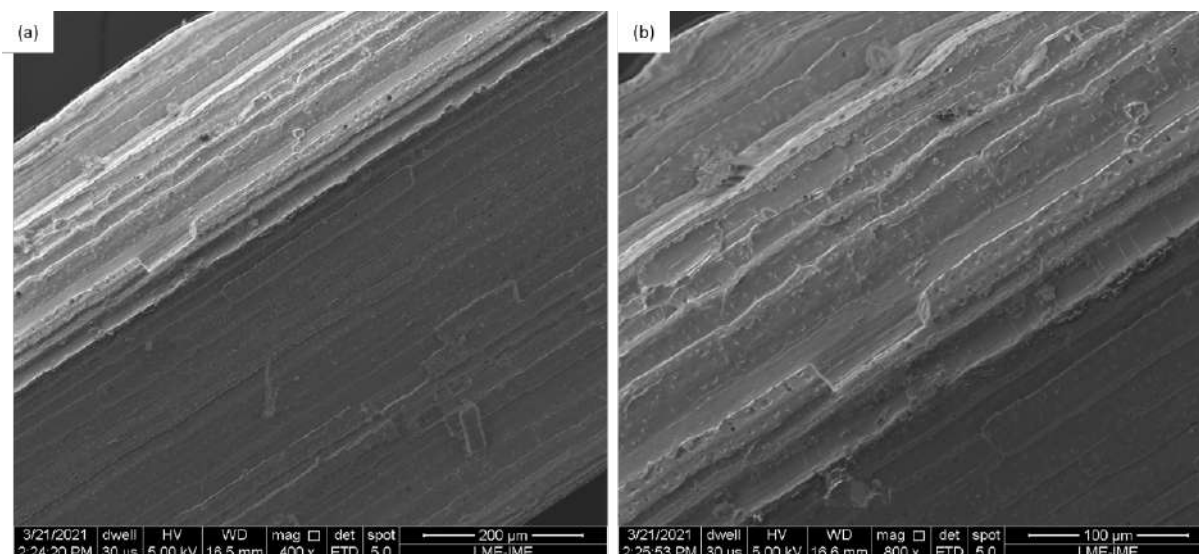


Figura 53 – (a) e (b) Micrografia obtida por MEV da superfície longitudinal de uma fibra de cipó-títica tratada com lignosulfonato de cálcio em banho ultrassônico, em temperatura ambiente e durante o período de 1 hora, aumentos 400x e 800x.

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 53 apresenta a micrografia da fibra de cipó-títica tratada com lignosulfonato de cálcio em temperatura ambiente, impregnação em banho ultrassônico, por um período de 1 hora, a qual é possível observar, assim como nas Figuras 51 e 52, o aumento das áreas com superfície mais rugosa em relação as fibras sem tratamento (SILVA; OLIVEIRA; FROLLINI, 2019). Além disso, foram obtidas imagens as quais evidenciaram as fibras na sua forma mais homogênea possível e sem presença de microfissuras e fendas expostas em sua estrutura. Pode-se inferir, portanto, que este foi um dos tratamentos que mais colaborou para a eliminação de resíduos e impurezas, bem como para o aumento da área efetiva de contato entre a fibra e a matriz.

## 4.2 Caracterização dos Compósitos

### 4.2.1 Absorção de Água e Coeficiente de Difusão (D)

A absorção de água dos compósitos de 0 - 40% com fibras sem tratamentos, 40% tratada com lignosulfonato sob aquecimento e agitação (CT40-LS), 40% tratada com carbonato de sódio (CS), 40% tratada com lignosulfonato impregnado em banho ultrassônico (CT40-US) e com resina epóxi funcionalizada com GO (CT40-EGO) podem ser vistos conforme Figura 54.

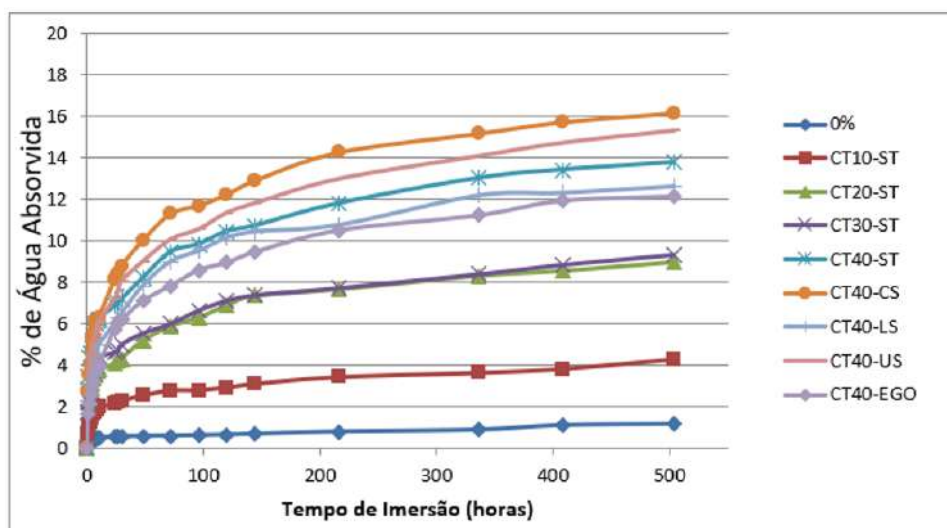


Figura 54 – Curva de absorção de água para os compósitos de 0 - 40% de fibras sem tratamento, com tratamento e fibras com resina epóxi funcionalizada com GO.

Fonte: Próprio Autor.

Pode-se observar de acordo com a Figura 54 que a absorção de água pelos compósitos aumenta com o tempo de imersão e o teor de fibras. Essa característica já era esperada, pois as fibras são materiais hidrofílicos (JUNIOR et al., 2020).

Os tratamentos realizados nas amostras compósitas de 40% apresentaram dois comportamentos distintos. Os compósitos de fibras tratadas com carbonato de sódio (CT40-CS) absorveram mais água que todas as demais condições, inclusive com relação ao grupo controle CT40-ST, obtendo-se 16,15% e 13,77%, respectivamente. Isso provavelmente se deve ao fato de que o tratamento alcalino promoveu uma limpeza na superfície da fibra tornando-a mais exposta à retenção de água. Além disso, a porosidade e os microvazios presentes nas amostras provenientes do processamento também podem ter contribuído para a maior absorção. Por outro lado, a modificação da resina epóxi com GO reduziu a absorção de água deste grupo para 12,15%. Isto pode indicar uma ligeira melhora na ligação interfacial fibra/matriz, bem com a eficiência do tratamento na estabilidade e durabilidade dos compósitos (CUNHA et al., 2021b; JUNIOR et al., 2020; SIDER; NASSAR, 2021). Ganapathy et al. (2021) pesquisaram o efeito de nanoplaquetas de grafeno na propriedade de absorção de água de compósitos reforçados com fibras de Banyan e evidenciaram características similares às encontradas no presente estudo, onde o aumento da porcentagem de grafeno promoveu a menor absorção água pelos compósitos.

A partir dos dados obtidos no teste de absorção de água, foi aplicado a lei de Fick para a difusão a fim de avaliar o processo de difusividade da água nos compósitos. A Figura 55 expõe os valores dos coeficientes de difusão (D) calculados e a Tabela 21 os valores do parâmetro k de afinidade entre a amostra e as moléculas de água.

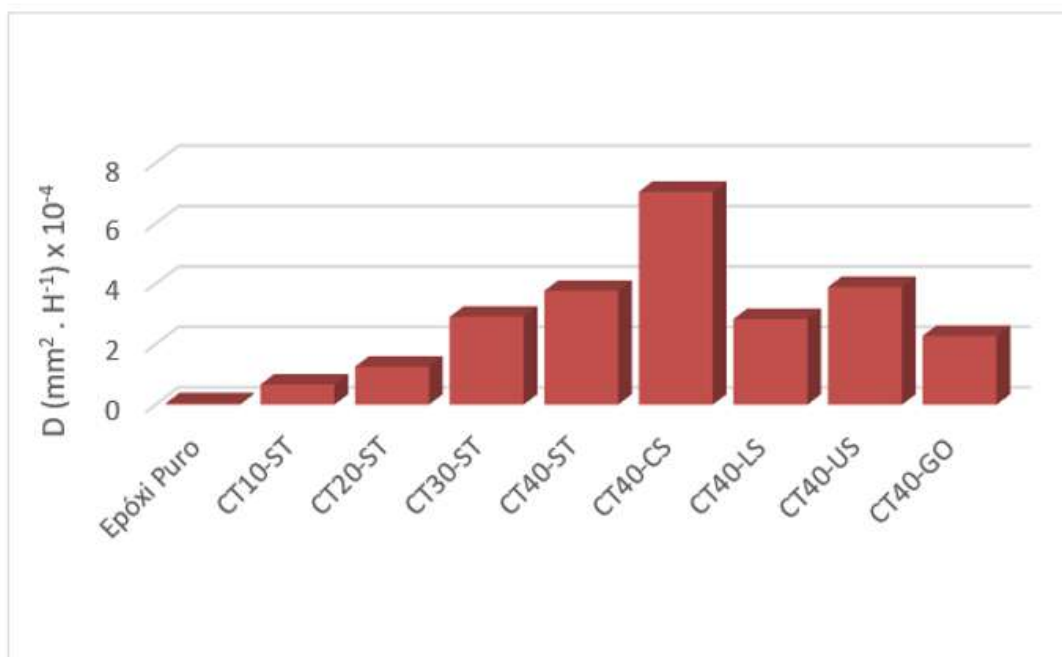


Figura 55 – Coeficiente de Difusão calculado para as amostras compósitas.

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 21 – Absorção de água dos compósitos com fibras sem tratamento, com tratamento e fibras com resina epóxi funcionalizada com GO.

Amostras	D (mm <sup>2</sup> *h <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-4</sup>	k
Epóxi Puro	0,054	0,996
CT10-ST	0,670	0,989
CT20-ST	1,260	0,984
CT30-ST	2,910	0,973
CT40-ST	3,770	0,975
CT40-CS	7,050	0,966
CT40-LS	2,840	0,974
CT40-US	3,900	0,997
CT40-GO	2,280	0,977

Fonte: Próprio Autor

A Figura 55 e a Tabela 21 indicam que os valores de D crescem à medida que as fibras são adicionadas à matriz, mostrando que os compósitos com maiores teores de fibras têm uma maior habilidade de penetração das moléculas de água através da interface fibra/matriz e, portanto, uma menor resistência à umidade (CUNHA et al., 2021b). Além disso, o elevado valor de D para os compósitos de fibras tratadas com carbonato de sódio o indicou para o mais susceptível a penetração das moléculas de água. Por outro lado, o GO diminuiu o valor D, mostrando que as moléculas de água têm menor habilidade de se movimentarem no interior do material.

Os menores valores do parâmetro  $k$  obtidos com o aumento da proporção de fibras está associado a afinidade cada vez mais fraca entre a água e o compósito. Isso demonstra que houve uma boa proteção das fibras pela matriz, e que a impregnação da fibra pela resina epóxi não foi prejudicial pelo aumento do teor de fibra.

#### 4.2.2 Caracterização por FTIR

Os compósitos com fibras de cipó-titica sem tratamento em matriz epóxi e a resina Epóxi DGEBA-TETA foram submetidos a análise por FTIR. A Tabela 22 apresenta as principais bandas adsorção presentes na resina epóxi e suas atribuições.

Tabela 22 – Bandas de adsorção de FTIR para a resina epóxi DGEBA-TETA.

Posição $\text{cm}^{-1}$	Atribuição
3433	Estiramento O-H
3055	Estiramento C-H do anel Oxirano
2965-2873	Estiramento C-H de $\text{CH}_2$ e CH aromático e alifático
1604	Estiramento C=C de anéis aromáticos
1512	Estiramento C-C de aromáticos
1242	Vibração do esqueleto do grupo Oxirano
1034	Estiramento C-O-C de éteres
826	Estiramento C-O-C do grupo Oxirano

Fonte: Jiang et al. (2015), González, Cabanelas e Baselga (2012).

A partir da Tabela 22 e da Figura 56, observa-se de maneira geral que a resina epóxi e os compósitos apresentaram bandas de adsorção bastante semelhantes. As bandas mais largas presentes nestes espectros, na faixa de  $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ , são atribuídas ao alongamento O-H de grupos hidroxilas, revelando a presença de dímeros ou espécies de alto peso molecular (GONZÁLEZ; CABANELAS; BASELGA, 2012).

A banda localizada no número de onda  $3055\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-H do anel oxirano. Na faixa de  $2965\text{-}2873\text{ cm}^{-1}$  há possivelmente o alongamento C-H de grupos  $\text{CH}_2$  e C-H das cadeias aromáticas e alifáticas (GONZÁLEZ; CABANELAS; BASELGA, 2012). Picos subsequentes em  $1604\text{ cm}^{-1}$  e em  $1512\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao estiramento C=C e C-C de aromáticos, respectivamente (JIANG et al., 2015; GONZÁLEZ; CABANELAS; BASELGA, 2012).). Em  $1246\text{ cm}^{-1}$  pode-se observar a vibração do esqueleto do grupo epóxi (JIANG et al., 2015). Na faixa de  $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , como é o caso da banda presente em  $1034\text{ cm}^{-1}$ , é correspondente a ligação éter. Outra banda de interesse e comum ao epóxi e aos compósitos situa-se na região próxima a  $826\text{ cm}^{-1}$ , a qual pode ser relacionada ao estiramento C-O-C do grupo oxirano (GONZÁLEZ; CABANELAS; BASELGA, 2012).

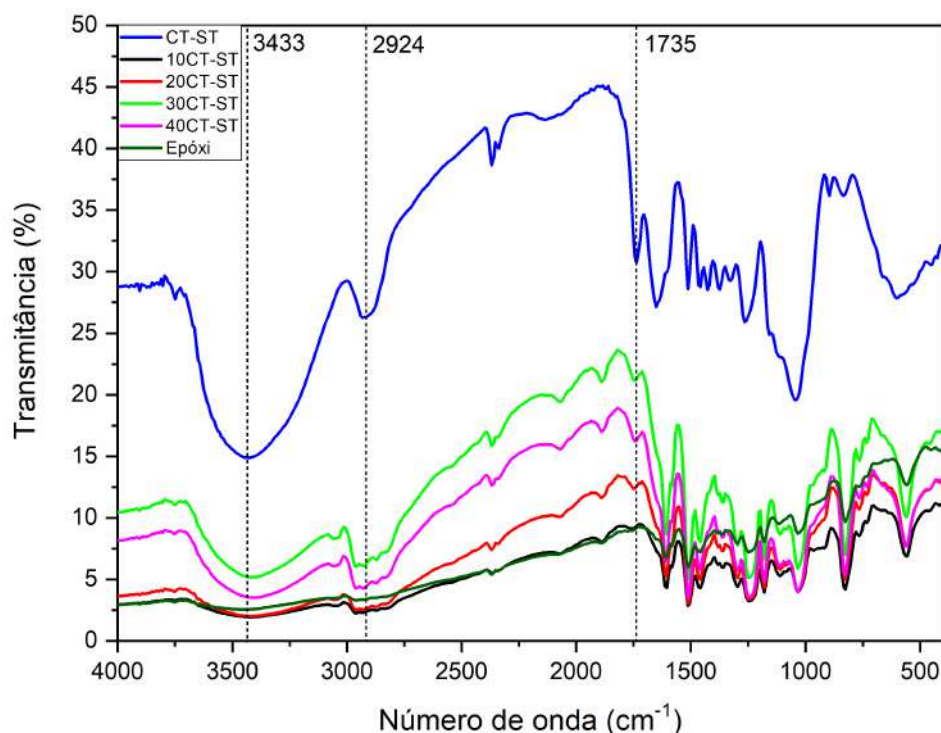


Figura 56 – Espectro de FTIR gerado para a resina epóxi DGEBA-TETA; compósitos CT10-ST; compósitos CT20-ST; compósitos CT30-ST; compósitos CT40-ST em contraste ao da fibra isolada CT-ST.

Fonte: Próprio Autor.

Foi possível realizar um estudo comparativo dos espectros da resina epóxi e das fibras de cipó-títica, mediante as bandas de adsorção relativas aos constituintes lignocelulósicos das fibras naturais. Observando a Figura 56, nota-se que a banda próxima a  $2924\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento de grupos C-H, é evidente na fibra natural, porém esta não se encontra com a mesma expressão na resina. Tal fato contribui para a justificativa de que esta banda está diretamente relacionada a constituintes específicos da fibra natural, neste caso, associada a celulose, hemicelulose e lignina (PARRE et al., 2020; LI et al., 2020; ARAUJO, 2012).

Para melhor visualização deste ocorrido, plotou-se a Figura 57, a qual destaca esta banda na fibra de cipó-títica e na resina.

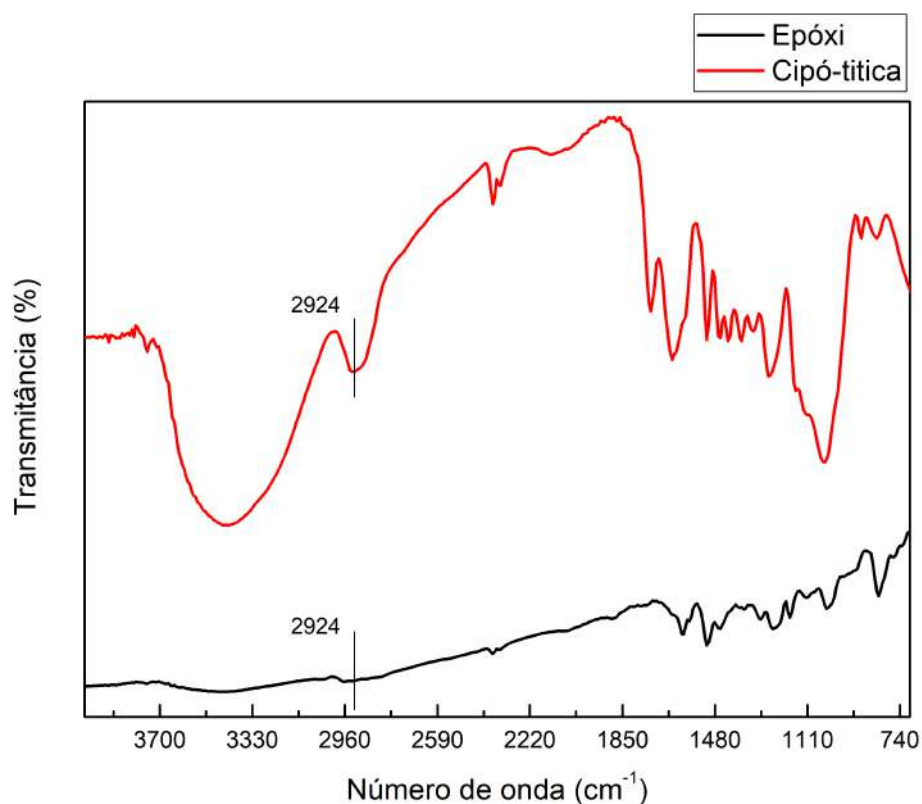


Figura 57 – Banda de adsorção em  $2924\text{ cm}^{-1}$  para as fibras de cipó-títica e resina epóxi.

Fonte: Próprio Autor.

Outro caso semelhante ocorreu na região próxima a  $1735\text{ cm}^{-1}$  nos espectros tanto da fibra quanto da resina. O pico nessa região não é visível na resina, fazendo-se presente apenas na fibra e nos compósitos, com um ligeiro deslocamento de sua posição inicial. A Figura 58 destaca a banda citada.



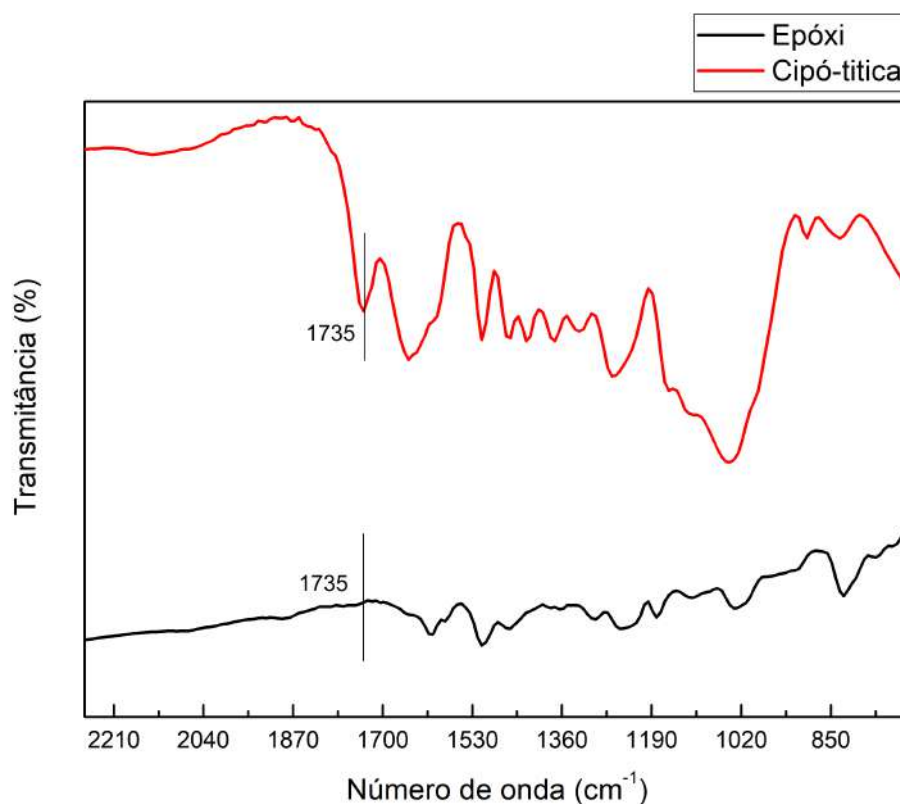


Figura 58 – Banda de adsorção em  $1735\text{ cm}^{-1}$  para as fibras de cipó-títica e resina epóxi.

Fonte: Próprio Autor.

Conforme mostrado na Figura 57, a banda em  $1735\text{ cm}^{-1}$  é atribuída as ligações de estiramento de carbonilas ( $\text{C}=\text{O}$ ), composto por ácidos carboxílicos e ésteres presentes nas estruturas da lignina e hemicelulose característico das fibras naturais (MIRANDA et al., 2015; PARRE et al., 2020). Além disso, esta banda aparece também em todas as porcentagens dos compósitos reforçados com fibras de cipó-títica, no entanto, com um leve deslocamento para a posição  $1743\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 59 indica a posição desta banda nos espectros para os compósitos.

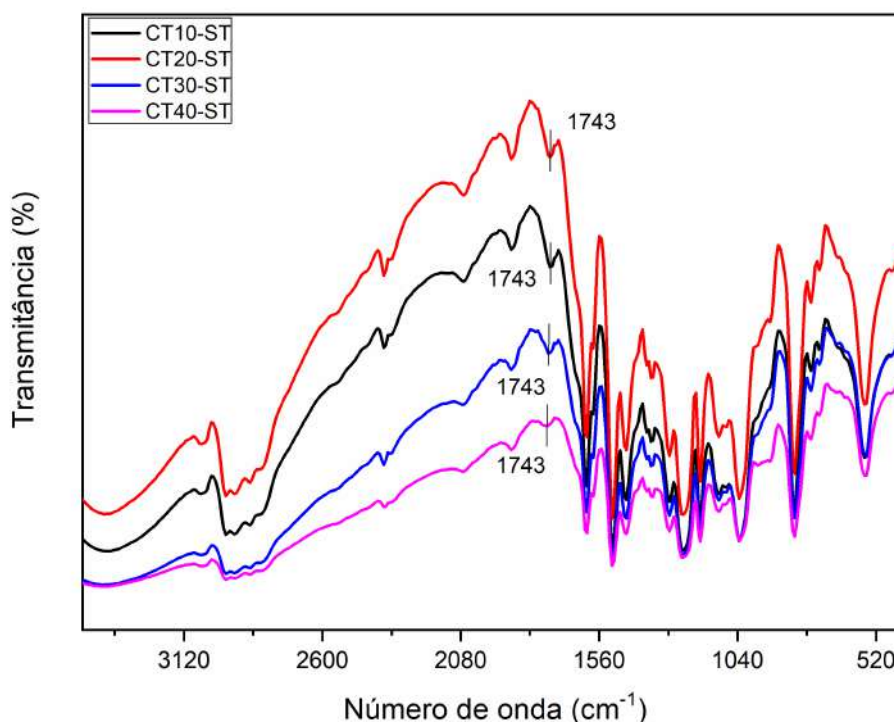


Figura 59 – Ligeiro deslocamento da banda de adsorção de  $1735\text{ cm}^{-1}$  para  $1743\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos compósitos.

Fonte: Próprio Autor.

Outro fato que marca os espectros tanto da fibra, quanto da resina e dos compósitos (Figura 56), é a banda próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$  em que esta apresenta-se de maneira distinta entre os espectros. Como anteriormente mencionado, esta banda mais larga é comumente associada as ligações O-H presentes na lignina, celulose, hemicelulose e na água (MONTEIRO et al., 2014; BELTRAMI; SCIENZA; ZATTERA, 2014; ALBINANTE et al., 2012). Tendo em vista que a resina epóxi não contém tais constituintes lignocelulósicos e é um material hidrofóbico (polar), é possível notar que esta banda não é tão acentuada quanto na fibra. Além disso, esta característica foi repassada também aos espectros dos compósitos. À medida que se eleva o percentual de fibras nos compósitos, a banda de  $3400\text{ cm}^{-1}$  tende a ficar mais clara com o aumento da sua área, seguindo assim um comportamento característicos do espectro da fibra para esta região.

Apesar dos espectros da resina epóxi e da fibra de cipó-titica apresentarem certas bandas de adsorção distintas, de modo geral, os compósitos apresentaram um comportamento de espectro que tendeu para o da resina, com bandas do epóxi sendo sobrepostas em sua maioria às da fibra de cipó-titica. Este comportamento foi semelhante ao relatado por (CANDIDO, 2014) ao estudar compósitos de matriz epóxi reforçada com fibras de bagaço de cana de açúcar.

### 4.2.3 Caracterização Térmica

A resina epóxi e os compósitos reforçados com fibras de cipó-titica sem tratamento foram submetidos aos ensaios térmicos de TGA e DSC, cuja finalidade era de obter informações inerentes ao comportamento térmico destes materiais. As curvas de TGA e DTG para a resina e os compósitos estão representadas nas Figuras 60 e 61, respectivamente.

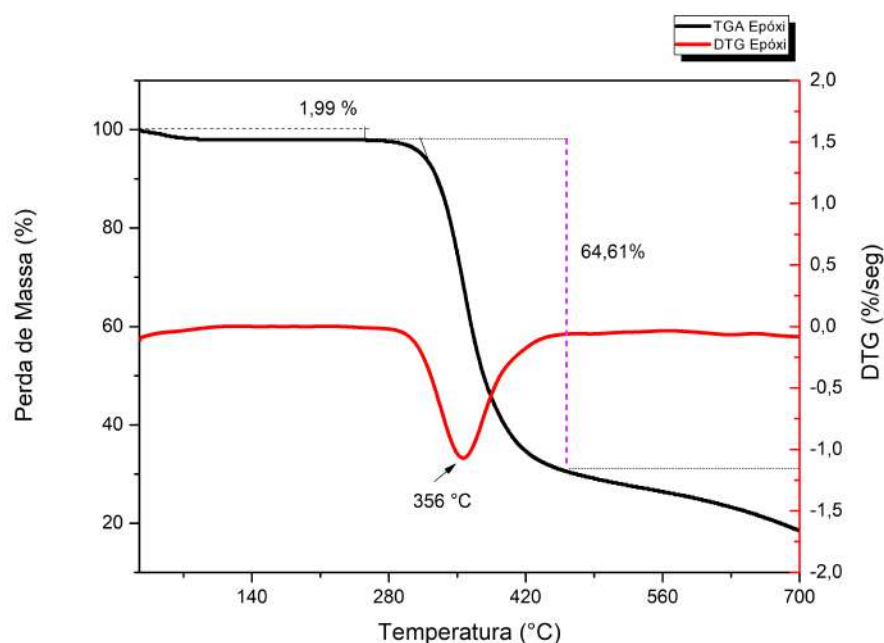


Figura 60 – Curva de TGA/DTG para a resina epóxi DGEBA/TETA

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 60 apresenta as curvas de TGA/DTG para uma amostra de resina epóxi DGEBA/TETA pura, correspondente a um compósito com 0% em fibra de cipó-titica. As curvas apresentadas são bem similares às apresentadas por Ganan et al. (2005) para o epóxi DGEBA/TETA. É possível observar três estágios de perda de massa. O primeiro, até cerca de 256°C o material é praticamente estável, com apenas 1,99% de perda. Um segundo estágio, avaliado pelo método das tangentes, tem início por volta de 312°C. Esta temperatura de início (onset) é frequentemente utilizada para caracterizar o limite de estabilidade térmica do polímero. Este segundo estágio estende-se até cerca de 461°C, com máxima taxa de perda de massa no pico da curva DTG, a 356°C. Ao fim desta etapa o material apresentou o maior evento de perda de massa, aproximadamente 64,61% e total de 66,60%, a qual está relacionada a ruptura e degradação das cadeias poliméricas que constituem a resina (NASCIMENTO et al., 2019; CANDIDO, 2014). Após alcançar este patamar, o material segue para o terceiro estágio com perda de 11,93% até 700°C, atribuída a resíduos inorgânicos ou do tipo alcatrão/piche decorrente da degradação final da resina (INÁCIO et al., 2012).

Junio et al. (2020) realizou um estudo com compósitos de matriz epóxi, em que através de suas análises térmicas para esta resina, encontrou eventos de perda de massa bastante semelhantes. Em sua pesquisa atribuiu estabilidade da resina até aproximadamente 280°C, com perda de 1,05%, além disso evidenciou um segundo estágio de máxima taxa de perda na temperatura de 380°C, com 80,1% da massa da amostra, e por fim, a tendência a uma quase constância até 600°C. Este estudo corrobora com os eventos relatos no presente trabalho.

A Figura 61 apresenta os termogramas para os compósitos reforçados nas frações de 10 - 40% em volume de FNLs.

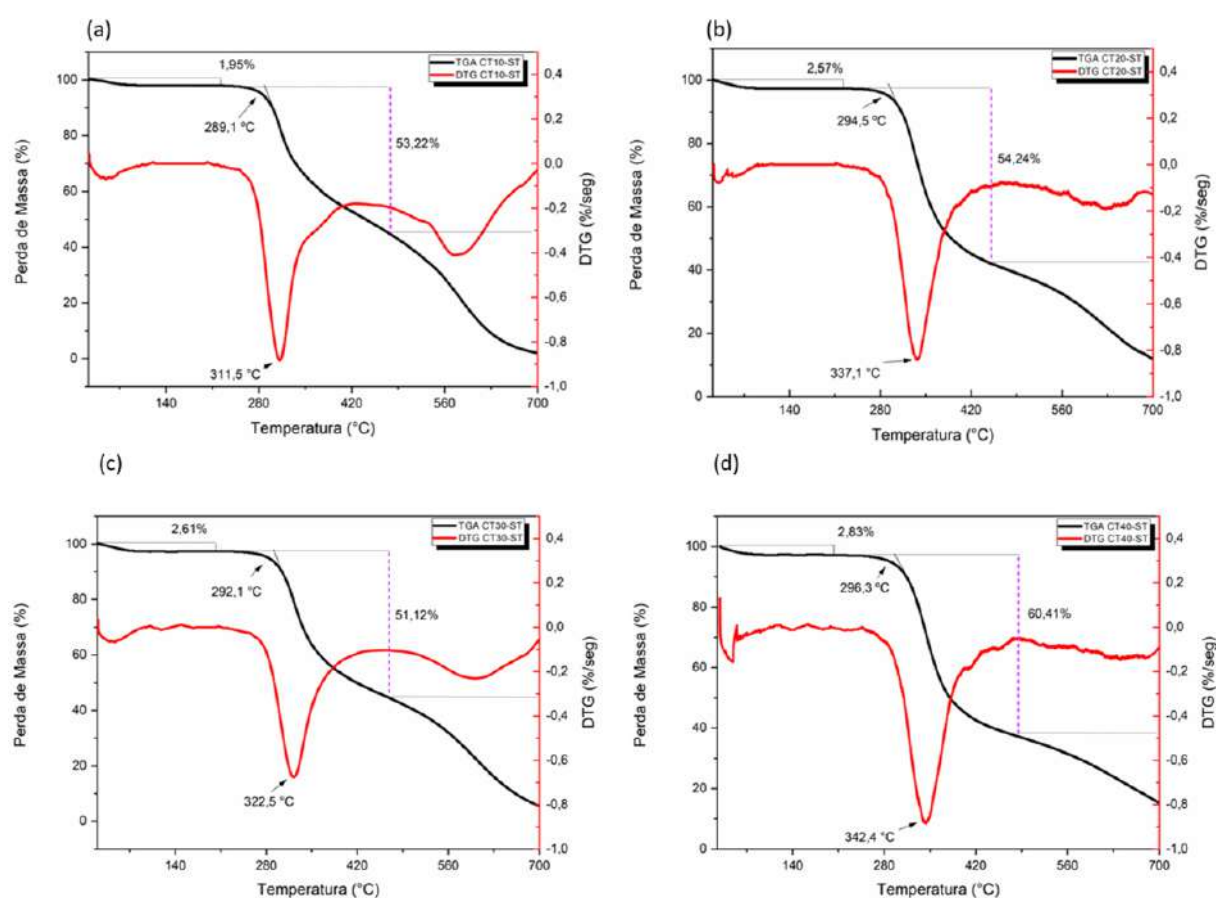


Figura 61 – Curvas TGA/DTG para os compósitos de 10 - 40%. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; (d) CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com os termogramas da resina (Figura 60), dos compósitos com fibras não tratadas (Figura 61) e da fibra sem tratamento (Figura 61), observa-se que após o epóxi puro, os compósitos apresentaram melhor estabilidade que a fibra como componente individual, sendo apresentado o início de decomposição destes, apenas em temperaturas mais elevadas, acima de 289°C. Além disso, nota-se o deslocamento do pico de máxima decomposição da celulose, passando de 311°C (CT10-ST) para 342°C (CT40-ST), indicando a maior estabilidade térmica

deste componente a medida que as fibras foram adicionadas. De acordo com a literatura, a temperatura de início de decomposição dos compósitos gira em torno de 200°C (MONTEIRO et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2019; DEMOSTHENES et al., 2020), este valor corrobora aos valores encontrados, sendo ligeiramente superiores para os compósitos reforçados com fibras de cipó-titica sem tratamento do presente trabalho. Este fato, é de grande importância para aplicações que requerem temperaturas de trabalho mais elevadas.

A Figura 62 apresenta as curvas de TGA e DTG para os compósitos com 40% de fibras tratadas e resina funcionalizada com GO.

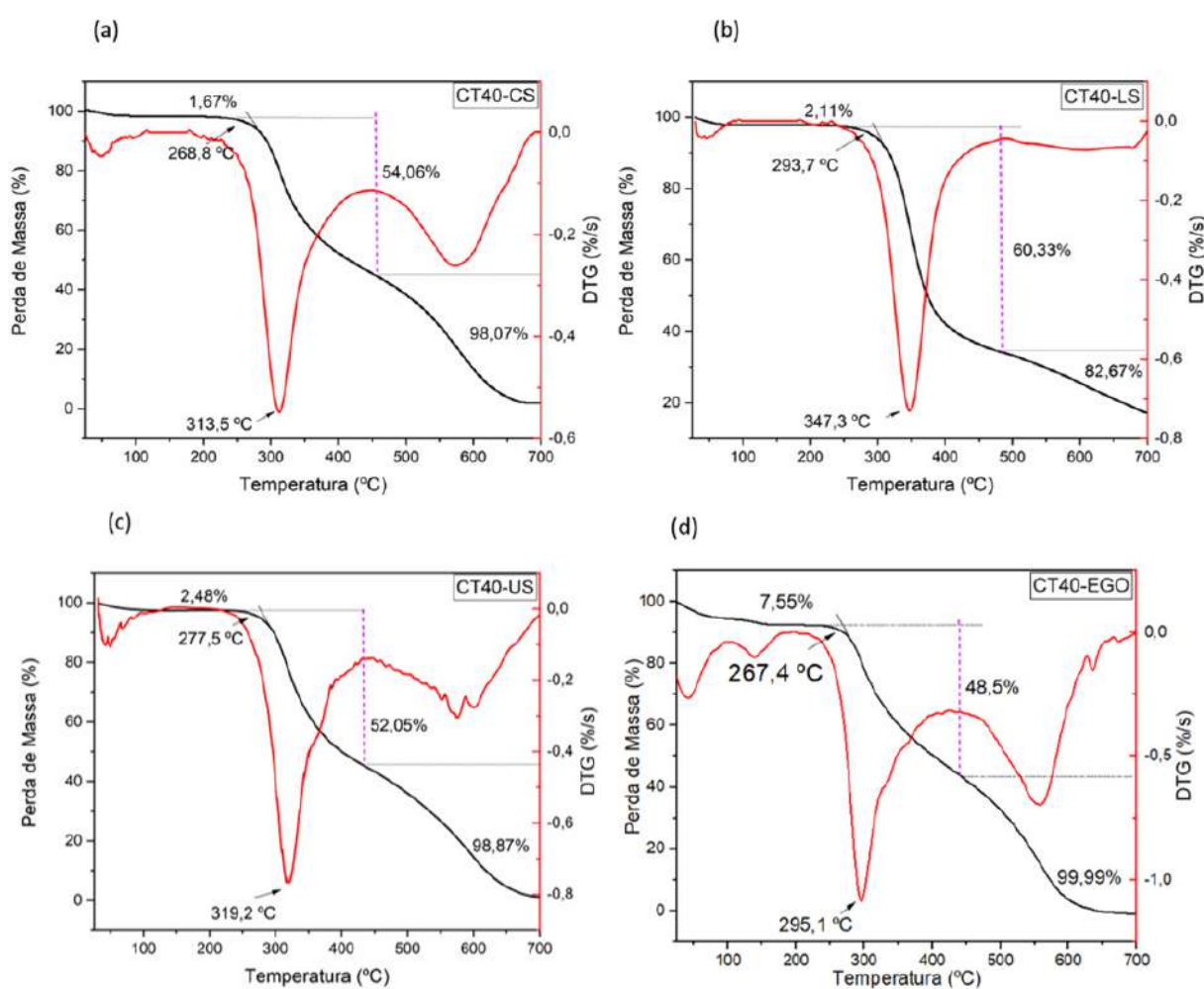


Figura 62 – Curvas TGA/DTG para os compósitos de 40% com fibras de cipó-titica após os tratamentos e a resina epóxi após modificação com GO. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US; (d) CT40-EGO.

Fonte: Próprio Autor.

Através dos resultados apresentados na Figura 62, observa-se que os compósitos com resina epóxi funcionalizada com GO e de fibras tratadas com carbonato de sódio exibiram menor estabilidade que os demais, iniciando seu processo de decomposição em 267,4°C e 268,8°C,

respectivamente. Allahbakhsh (2020) em seu estudo com compósitos de PVC modificados com GO e palha de arroz, verificou o mesmo comportamento. Foi observado que após a incorporação do GO, houve um decréscimo na temperatura de início de degradação dos compósitos, a qual atribuiu este fenômeno a condutividade térmica das nanofolhas de GO, que aumentam a transferência de calor pelo sistema. Além disso, no estudo atual, acredita-se esta piora na estabilidade térmica dos compósitos pode ser atribuída a fraca interação entre o epóxi e o GO, a qual não conseguiu restringir eficientemente a mobilidade dos segmentos poliméricos na interface dos componentes.

Para o caso ocorrido nos compósitos de fibras tratadas com carbonato de sódio (Figura 62a), esta baixa estabilidade evidenciada foi recorrente, pois anteriormente as fibras individuais tratadas apresentaram o mesmo comportamento em relação aos demais tratamentos realizados. Provavelmente isto está associado a não transformação da celulose I em celulose II. Esta transição depende de fatores como concentração alcalina e temperatura de tratamento (LIU; HU, 2008). Além disso, este fenômeno desempenha um papel fundamental nas propriedades térmicas, uma vez que a celulose II possui mais ligações intermoleculares de hidrogênio do que a celulose I, favorecendo o aumento da estabilidade térmica (OUDIANI et al., 2011). Estudos anteriores relataram efeitos semelhantes em fibras de sisal (FIORE et al., 2016) e de coco (SILVA et al., 2000) tratadas em temperatura ambiente com bicarbonato de sódio e hidróxido de sódio, respectivamente.

Os eventos térmicos em destaque pela Figura 62 podem ser melhor avaliados através da Tabela 23, a qual relaciona os dados dos termogramas das fibras, compósitos e resina.

Tabela 23 – Parâmetros termogravimétricos observados para as fibras, resina e compósitos com fibras antes e após tratamentos e resina funcionalizada com GO.

Amostras	Perda de massa até 200°C (%)	T. início de decomposição (°C)	T. máxima taxa de decomposição (°C)	Perda de massa após 2º estágio (%)	Perda de massa até 700°C (%)
Epóxi	1,99	311,5	356,4	67,38	81,41
CF-ST	8,96	258,7	352,4	63,16	98,58
CF-CS	10,32	249,8	318,5	54,11	91,79
CF-LS	9,73	257,0	360,1	56,24	87,78
CF-US	9,87	261,4	358,1	59,13	98,15
CT10-ST	1,95	289,1	311,7	53,22	97,86
CT20-ST	2,57	294,5	337,1	54,24	87,97
CT30-ST	2,61	292,1	322,5	51,12	94,19
CT40-ST	2,83	296,3	342,4	60,41	84,65
CT40-CS	1,67	268,8	313,5	54,06	98,07
CT40-LS	2,11	293,7	347,3	60,33	82,67
CT40-US	2,48	277,5	319,2	52,05	98,87
CT40-EGO	7,55	267,4	295,1	48,5	99,99

Fonte: Próprio Autor

Os resultados da Tabela 23 indicam que os compósitos apresentaram melhor estabilidade térmica em relação as fibras isoladas. A incorporação das fibras de cipó-titica na resina epóxi levou o aumento da temperatura de trabalho dos compósitos, retardando a principalmente a perda de massa do compósito, conforme mostrado nas Figuras 61 e 62. Entretanto, vale observar que essas temperaturas para todas as amostras são ligeiramente inferiores quando comparadas ao epóxi puro. Os valores apresentados corroboram com estudos anteriores em que fibras naturais foram utilizadas como reforço de matriz epóxi (NEUBA et al., 2020; SOUZA et al., 2020). Com

base nos resultados obtidos, um limite de estabilidade térmica de 296,4 °C pode ser estabelecido para compósitos CT40-ST e 267,4 °C para CT40-EGO.

A Figura 63 apresenta o comportamento térmico por meio da curva de DSC gerada para resina DGEBA/TETA.

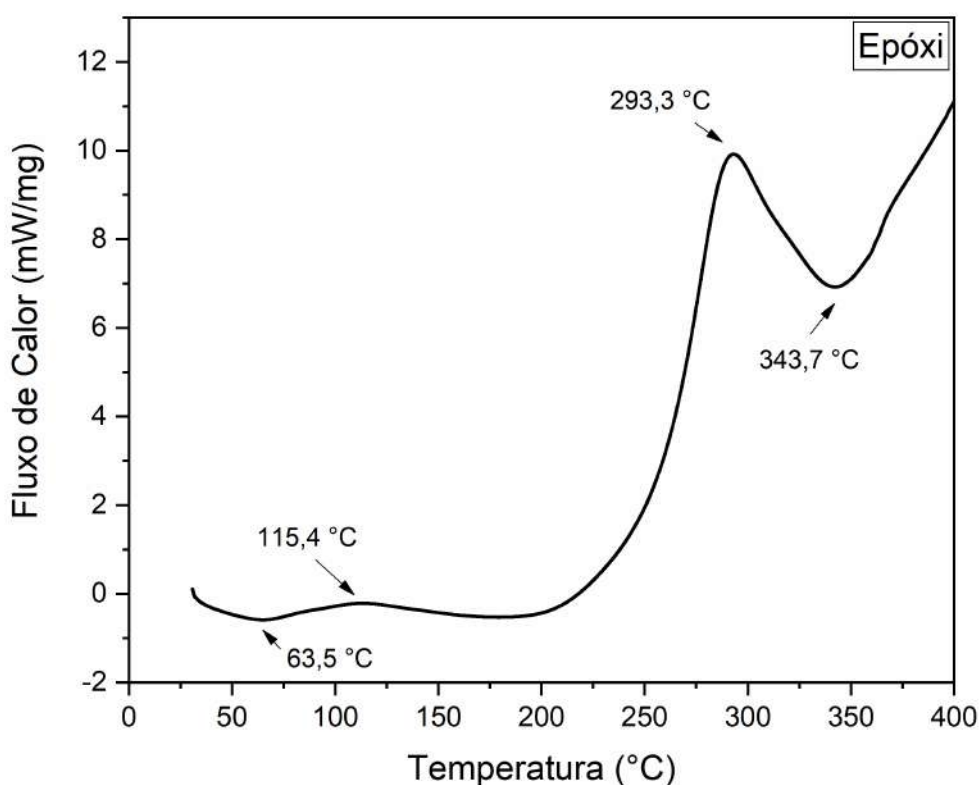


Figura 63 – Curva de DSC para a resina epóxi DGEBA/TETA.

Fonte: Próprio Autor.

Ao avaliar a Figura 63, observa-se um evento de carácter endotérmico em aproximadamente 63°C, a qual este provavelmente está associado a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da resina. De acordo com Jr (2002), a temperatura de transição vítrea é uma reação de segunda ordem e está relacionada à mudança do polímero do estado vítreo para o estado em que as cadeias poliméricas apresentam maior mobilidade. Além disso, a curva mostra em 115°C um pequeno pico exotérmico, esse mesmo comportamento foi evidenciado por outros autores ao estudar a cinética de cura de compósitos de epóxi/malva (NASCIMENTO et al., 2019) e epóxi/carnaúba (JUNIO et al., 2020), este evento exotérmico está provavelmente relacionado a reação do processo principal de cura da resina. Um segundo evento exotérmico ocorre em aproximadamente 293°C, este é atribuído as reações cruzadas, como homopolimerização e esterificação de grupos

epóxis (JUNIO et al., 2020). Por fim, é evidenciado um pico endotérmico em torno de 343°C, provavelmente associado ao comportamento representado pela resina epóxi, a qual ocorre a degradação das cadeias poliméricas da resina (NASCIMENTO et al., 2019).

Os compósitos reforçados com 10 - 40% v/v de fibras também foram submetidos a análise de DSC. Os dados obtidos estão representados na Figura 64.

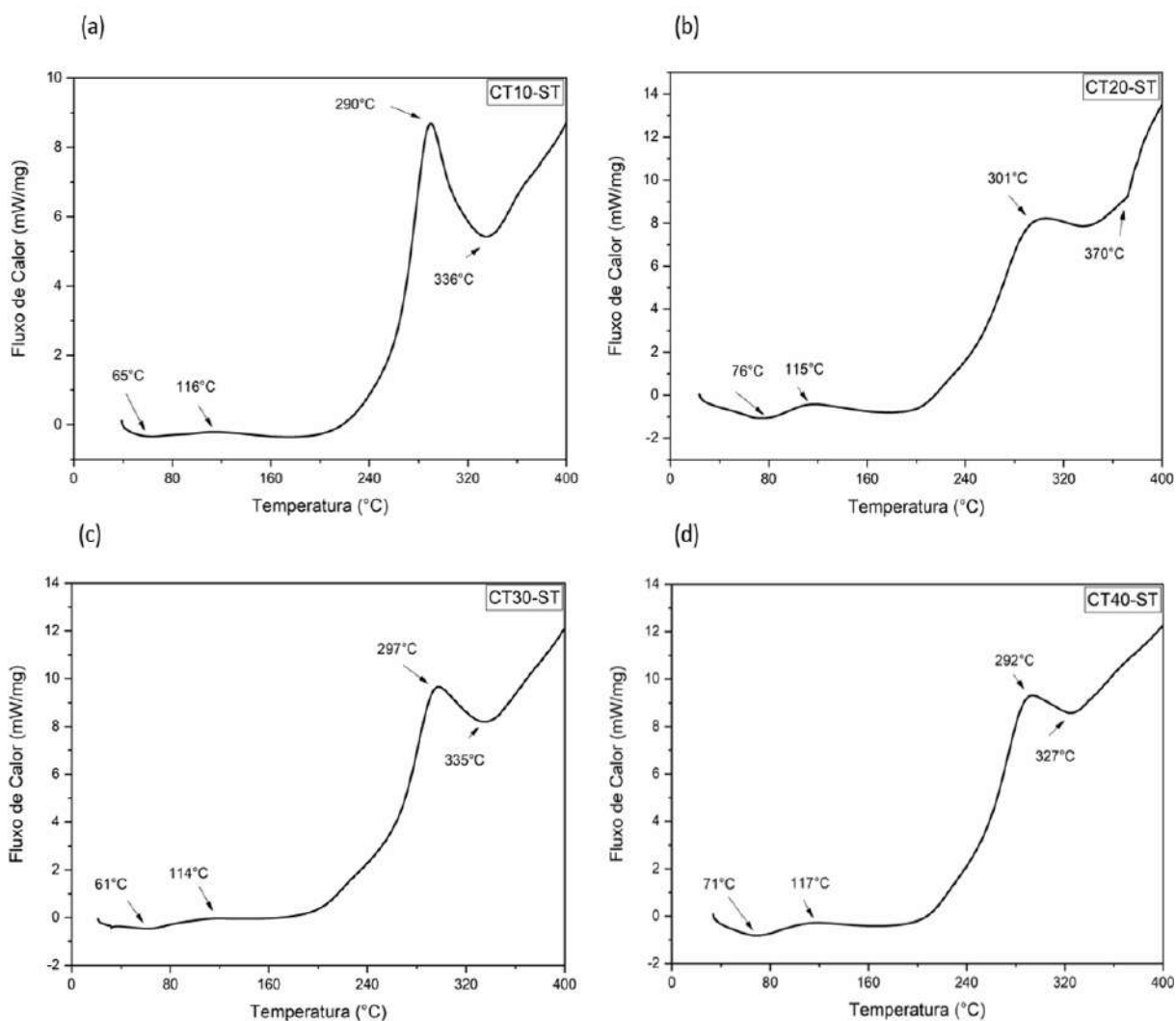


Figura 64 – Curvas de DSC para os compósitos de 0 - 40% de fibras de cipó-titica sem tratamento.

Fonte: Próprio Autor.

De maneira geral, as curvas de DSC para os compósitos mostraram-se com o comportamento bastante semelhante ao longo de uma mesma faixa de variação da temperatura. Em aproximadamente 61-76°C ocorre um evento endotérmico que pode estar associado à Tg dos compósitos. Em aproximadamente 115°C evidencia-se o possível início do processo de cura da resina (CUNHA et al., 2021b). Em temperaturas em torno de 150-160°C observa-se um novo evento endotérmico que pode estar relacionado à perda de água adsorvida (PAIVA; FROLLINI,



1999), assim como o início do processo de decomposição dos constituintes da fibra, como é o caso da hemicelulose que se decompõe em temperaturas mais baixas, em torno de 159 - 200°C (YANG et al., 2007; MONTEIRO et al., 2012). O pico exotérmico presente tanto na resina como nos compósitos por volta de 290°C é atribuído a homopolimerização dos grupos epóxis e máxima temperatura de decomposição das hemiceluloses. Por fim, é possível observar um último evento em temperaturas acima de 327°C, a qual está associado a volatilização gerados da decomposição da celulose e degradação das cadeias poliméricas da matriz epóxi, como também evidenciado na DTG dos compósitos e que corrobora aos dados do DSC.

Em temperaturas acima de 400°C a DTG apontou para eventos relacionados tanto para a decomposição de constituintes da fibra, como por exemplo a lignina, quanto da matriz, onde estes estão associados a decomposição de aromáticos, no entanto como a análise de DSC foi até 400°C, estes eventos não se mostraram evidentes como na DTG.

Após o tratamento das fibras e modificação da resina com GO, os compósitos foram avaliados termicamente pela técnica de DSC, a qual foram obtidas as seguintes curvas, conforme Figura 65.

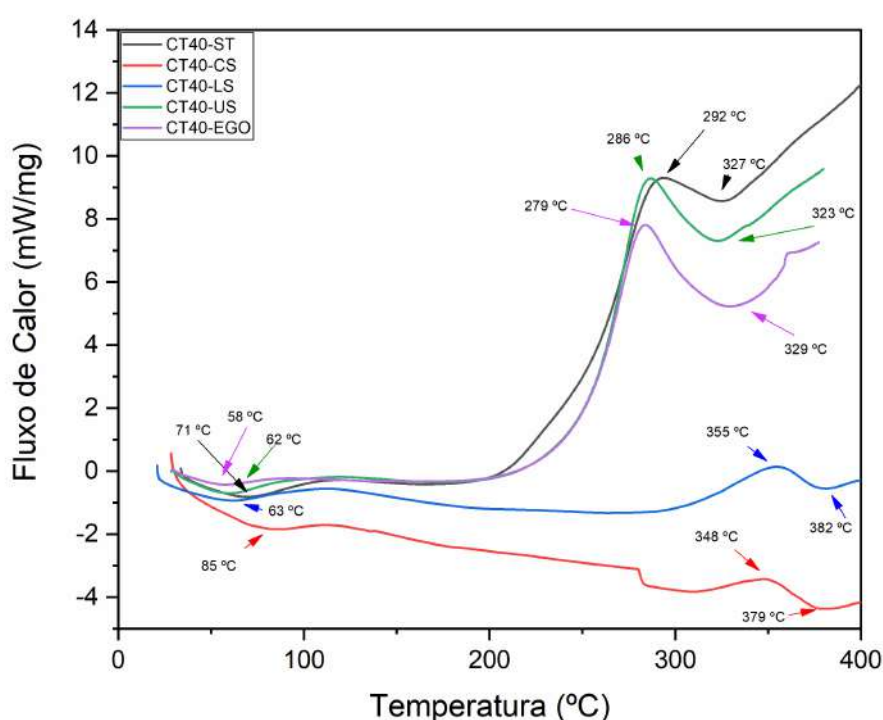


Figura 65 – Curvas DSC para os compósitos de 40% com fibras de cipó-titica após tratamentos e funcionalização da resina epóxi com GO.

Fonte: Próprio Autor.

Eventos similares podem ser notados nos compósitos com fibras tratadas e resina modificada. Após a introdução do GO no epóxi, em 58°C ocorre o primeiro evento endotérmico associado a Tg do compósito e a perda de umidade da amostra. Observa-se que houve uma queda de 13°C quando comparada ao compósito CT40-ST. Esta diminuição da Tg pode indicar uma fraca interação do epóxi com o GO, assim como das ligações de hidrogênio, a qual não conseguiram reduzir o movimento segmentar das cadeias poliméricas (BORA et al., 2013)). Além disso, o inverso ocorreu com o compósito CT40-CS, em que houve um aumento de 14°C em sua Tg. Isto é um indicativo de que apesar da provável não transformação da celulose I para a II, o carbonato de sódio foi benéfico para o aumento da Tg deste grupo. Pode-se inferir que isto deveu-se a remoção de boa parte da lignina, causando um novo rearranjo composicional e estrutural da FNL. Estes eventos ocorreram na faixa de temperatura entre 58°C – 85°C para as amostras com algum tipo de tratamento.

Entre 90°C – 110°C observa-se um evento suave possivelmente associado ao processo de cura da matriz polimérica. Picos exotérmicos e endotérmicos entre 279°C – 355°C e 323°C – 382°C, respectivamente, podem ser provenientes tanto das ligações cruzadas oriundas da resina epóxi, quanto da decomposição dos principais constituintes das fibras, além da degradação das cadeias poliméricas. Este último em temperaturas mais elevadas. Mais uma vez, os principais eventos térmicos evidenciados pelo DSC também puderam ser vistos na TGA/DTG (até 400°C) destas amostras, com pequenos deslocamentos de temperatura, porém dentro de uma faixa semelhante. Ressalta-se que a técnica de TGA refere-se a perda de massa, enquanto o DSC representa o fluxo de calor.

#### 4.2.4 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Foram realizadas análises dinâmico-mecânicas nos compósitos com 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica. Para cada uma das composições analisou-se as curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$ . A Figura 66 mostra os resultados obtidos para os grupos com fibras sem tratamento.

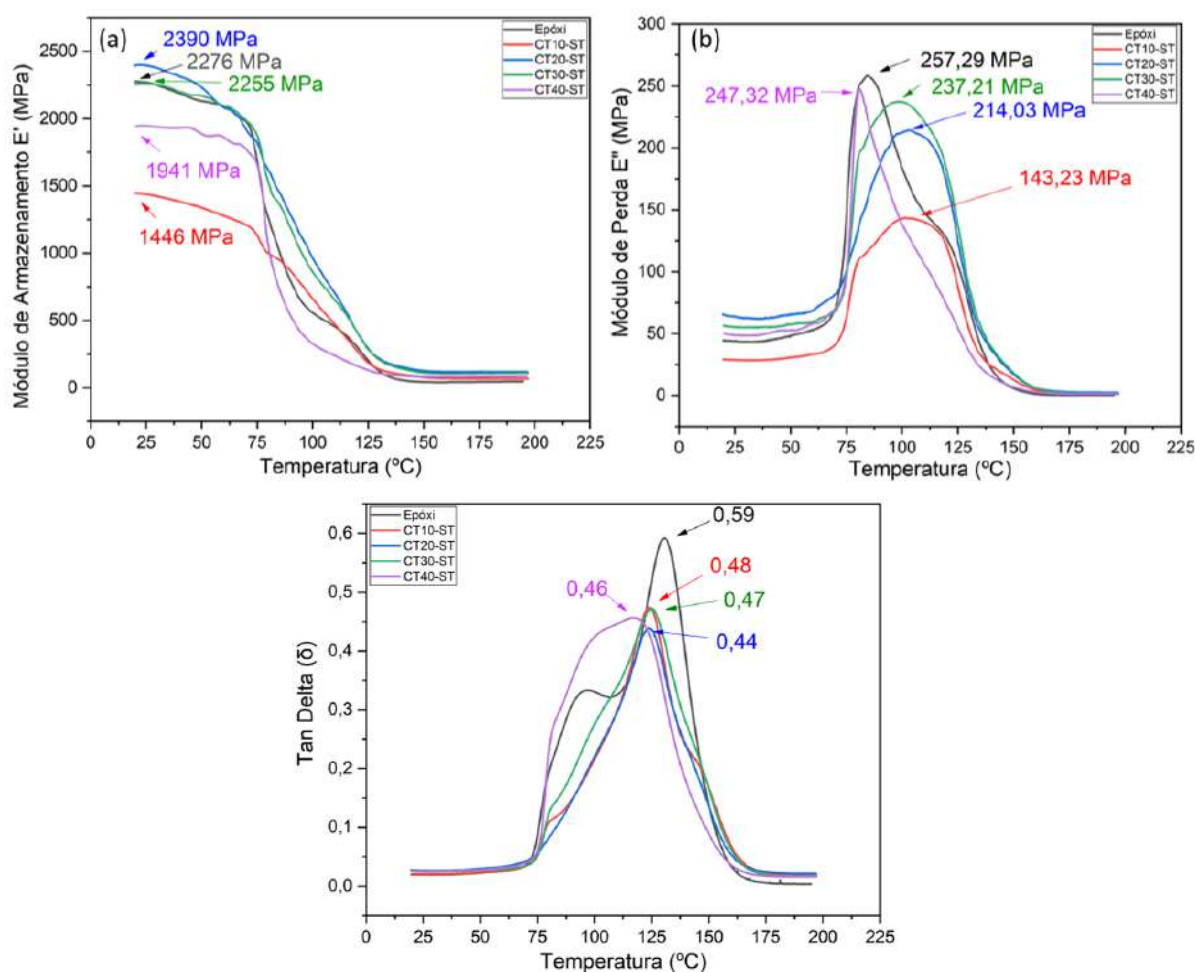


Figura 66 – (a) Gráfico de DMA para o módulo de armazenamento ( $E'$ ), (b) módulo de perda ( $E''$ ) e (c) tan Delta ( $\delta$ ) para o Epóxi puro; CT10-ST; CT20-ST; CT30-ST; CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com Jr (2002) e Wetton (1986), o módulo de armazenamento consiste na medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar na forma de energia potencial elástica. Este é capaz de fornecer informações sobre as propriedades dinâmico-mecânicas de um material, como rigidez, capacidade de carga, densidade de reticulação e resistencial interfacial fibra/matriz (CHEE et al., 2019). Observa-se para todas as curvas do gráfico (Figura 66) que o  $E'$  diminui à medida que a temperatura aumenta, com uma mudança acentuada na região em torno de 75°C – 125°C. Esta condição é atribuída ao aumento da mobilidade molecular da cadeia principal do polímero. Este patamar pode ser caracterizado como região de transição vítrea ( $T_g$ ). Abaixo da região de transição vítrea, ocorre a restrição dos movimentos da cadeia polimérica devido a baixa mobilidade do arranjo de moléculas congeladas e compactadas (SILVA et al., 2022; CHEE et al., 2019). Com a elevação da temperatura, o arranjo de moléculas compactadas colapsa, ocasionando alta mobilidade, resultando em uma queda acentuada de  $E'$  e seu deslocamento até a região borrachosa do material (SILVA et al., 2022; CHEE et al., 2019). Estudos recentes envolvendo compósitos de matriz epóxi reforçados com fibras naturais (SILVA et al., 2022;

FILHO et al., 2020c; JUNIO et al., 2020) demonstraram características semelhantes da curva para o  $E'$ .

Um resultado relevante quanto ao  $E'$  das amostras de 0 – 40% v/v de fibras é que em 20°C a amostra CT10-ST teve um decréscimo de  $\approx 1000$  MPa em relação ao Epóxi puro. Isto pode estar relacionado a um lote diferente de resina utilizado para a confecção do compósito ou pela incorporação de fibras com ainda algum teor de umidade, a qual inviabilizou uma forte interação fibra/matriz e, portanto, reduziu a capacidade do material suportar cargas mecânicas com deformação recuperável (MONTEIRO et al., 2013; MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2006) devido ao enfraquecimento das ligações, conferindo ao mesmo pouca rigidez. Além disso, durante o processamento, as placas compósitas com 10% de fibras foram as mais difíceis de se conseguir uma superfície mais homogênea e livre de defeitos, principalmente vazios. Este fato provavelmente contribuiu para o baixo  $E'$  encontrado para esta amostra. Em geral, para as demais amostras foi possível observar valores abaixo, porém próximos a da resina pura, não sendo destacado nenhum aumento expressivo. Um fato que pode explicar tal comportamento é o relativo baixo módulo de elasticidade da fibra (1,02 GPa) frente à do epóxi (2,4 GPa), além das falhas de processamento.

A partir das curvas de  $E'$  obtidas neste trabalho, conforme descrito pela norma ASTM D7028 determinou-se a  $T_g$  do epóxi puro e demais compósitos poliméricos. Os resultados obtidos seguem: Epóxi puro = 69,74°C, CT10-ST = 73,14°C, CT20-ST = 67,10°C, CT30-ST = 73,42°C e CT40-ST = 73,38°C. Em termos gerais, é possível dizer a variação no volume de fibras não foi capaz de modificar o ponto que caracteriza a principal transição viscoelástica do material.

O módulo de perda ( $E''$ ) descreve a resposta viscosa de um material onde a energia dissipada durante um ciclo de tensão foi medida (CHEE et al., 2019). Observa-se, de acordo com as curvas de  $E''$ , que novamente o compósito CT10-ST destaca-se, desta vez apresentando menor capacidade de dissipação de energia (143,23 MPa), inclusive em relação ao epóxi puro (257,29 MPa), seguindo mais uma vez o padrão apresentado na curva de  $E'$ . Era de se esperar ao menos que este estivesse ao nível do epóxi puro, tendo em vista a maior proporção de resina. No entanto, pelos prováveis fatores anteriormente explicados, não foi o evidenciado. De acordo com Silva et al. (2022), este comportamento induz a baixas propriedades de amortecimento para reduzir as forças danosas causadas pela energia mecânica. Na verdade, quanto mais resistente for a interface, menor deverá ser a dissipação de energia (YU et al., 2010; MONTEIRO et al., 2013). Porém neste caso específico, esta amostra já apresentou um  $E'$  menor que o previsto e como as propriedades de amortecimento é dependente dos dois módulos, a afirmação de Silva et al. (2022) torna-se válida.

Os demais compósitos obtiveram os seguintes valores de  $E''$ : CT20-ST = 214,03 MPa; CT30ST = 237,21 MPa e CT40-ST = 247,32 MPa. Apesar do Epóxi puro ter ligeiramente se sobressaído, é possível observar uma tendência deste parâmetro aumentar com o teor de fibras.

De fato,  $E''$ , frequentemente descrito como atrito interno, deve ser maior quanto maior a fração volumétrica de fibras (FILHO et al., 2020c).

Através do pico mais elevado apresentado na curva de  $E''$  é possível ainda obter a  $T_g$  dos compósitos, a qual é considerado o mais realista que pelo método da  $\tan \delta$  (JAWAID et al., 2013). As amostras apresentaram: Epóxi puro = 84,50°C, CT10-ST = 101,33°C, CT20-ST = 103,15°C, CT30-ST = 98°C e CT40-ST = 80,89°C.

Muitos estudos utilizam a abordagem da norma ASTM E1640 (ASTM, 2018d), onde é possível extrair a  $T_g$  dos materiais a partir da máxima altura do pico apresentado por sua curva. Nesta pesquisa foram obtidos os seguintes resultados de  $T_g$  a partir da  $\tan \delta$ : Epóxi puro = 130,69°C, CT10-ST = 123,92°C, CT20-ST = 123,72°C, CT30-ST = 124,62°C e CT40-ST = 117,66°C.

A Figura 67 apresenta os parâmetros de  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  para os compósitos com fibras após os tratamentos e a resina após modificação com GO.

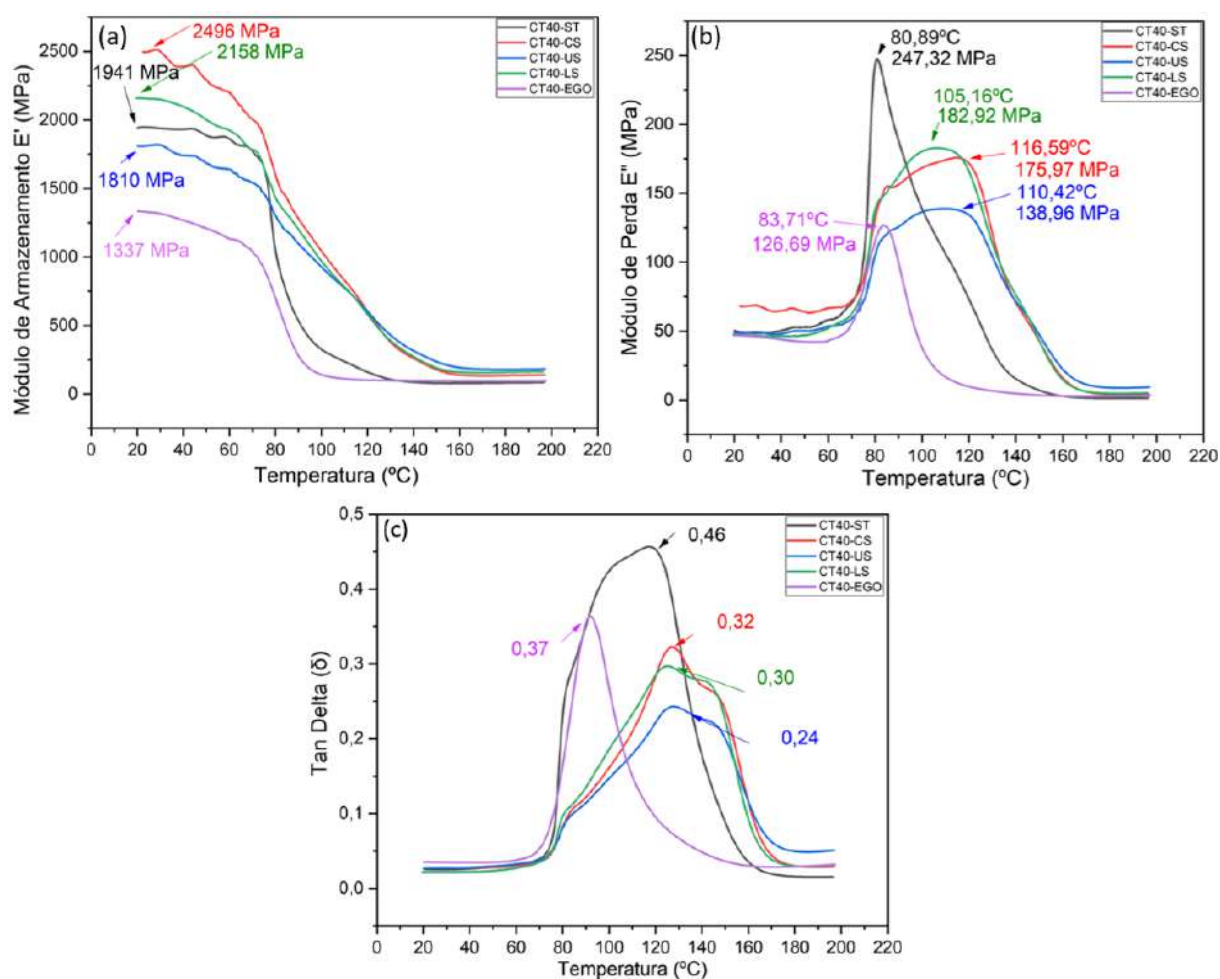


Figura 67 – (a) Módulo de armazenamento ( $E'$ ), (b) Módulo de perda ( $E''$ ) e (c) Tangente Delta ( $\delta$ ) para os compósitos com fibras após os tratamentos e resina modificada com GO.

Após os tratamentos nas fibras observa-se que em torno de 20°C os compósitos CT40-CS e CT40-LS apresentaram maior  $E'$ , 2496 MPa e 2158 MPa, respectivamente. Estes valores ultrapassam o compósito com fibras sem tratamento (1941 MPa), neste caso, o grupo controle. Este comportamento sugere que os tratamentos com CS e LS a 70°C afetaram a rigidez do material.

Por outro lado, o compósito com resina funcionalizada com GO apresentou-se com o menor  $E'$ , em torno de 1337 MPa. Filho et al. (2020c) em sua pesquisa com fibras de piaçava funcionalizadas com GO (0,1%p) observou  $E'$  cair abaixo da metade para os percentuais de 10 e 20% v/v de fibras. Apenas para o grupo de 50% houve aumento. Costa et al. (2021) tratou fibras de curaua com GO (0,1%p) e avaliou que o compósito com 20% v/v de fibras apresentou valores semelhantes a de fibras sem tratamento, enquanto que o de 50% v/v de fibras mostrou-se superior. Yuan et al. (2014) funcionalizou o polipropileno e verificou decréscimos apenas na concentração de 1%p. Para concentrações de 0,1, 0,3 e 0,5% observou-se aumento contínuo do  $E'$ . Acredita-se que o baixo valor obtido para o compósito CT40-EGO da presente pesquisa deveu-se a possibilidade de ter gerado pequenos aglomerados de GO durante o processo de dispersão na resina epóxi, fato que contribuiu para o enfraquecimento das ligações e conseqüentemente reduziu as interações na região de interface.

Foram ainda determinadas as Tgs das amostras a partir das curvas de  $E'$ , a saber: CT40-ST = 73,38°C; CT40-CS = 70,07°C; CT40-LS = 69,62°C; CT40-US = 74,78°C; CT40-EGO = 71,77°C. Não foi possível verificar deslocamentos muito distantes da Tg em relação ao grupo controle.

Todas as amostras apresentaram  $E''$  menor que da amostra com fibras sem tratamento. A mesma tendência apresentada de  $E'$  repetiu-se para  $E''$ . Os compósitos CT40-EGO e CT40-US obtiveram os menores valores, 126,69 MPa e 138,96 MPa, e, portanto, menor capacidade de dissipar energia na forma de calor. Entretanto, o alargamento da curva, devido ao aumento do número de segmentos da cadeia (ISMAIL et al., 2021), bem como o deslocamento do pico da Tg para temperaturas mais elevadas, é um indicativo de que os tratamentos causaram redução na flexibilidade molecular dos compósitos poliméricos. As Tgs obtidas a partir de  $E''$  foram: CT40-ST = 80,89°C; CT40-CS = 116,59°C; CT40-LS = 105,16°C; CT40-US = 110,42°C; CT40-EGO = 83,71°C.

A  $\tan \delta$ , responsável pelas propriedades de amortecimento de um material proporciona o equilíbrio entre a fase elástica e a viscosa (YU et al., 2010). As curvas de  $\tan \delta$  apresentadas na Figura 67 revelam que o pico de amortecimento para todas as amostras que receberam algum tratamento, na matriz ou fibra, diminuiu em comparação a amostra sem qualquer tratamento, a saber: CT40-ST = 0,46; CT40-CS = 0,32; CT40-LS = 0,30; CT40-US = 0,24; CT40-EGO = 0,37. Isto indica que com os tratamentos realizados foi possível obter certa compatibilidade entre as fibras tratadas e a matriz epóxi, bem como, a resina epóxi modificada com GO e as fibras incorporadas.

A Tg dos compósitos a partir da  $\tan \delta$ , em geral, foi deslocada para temperaturas ligeiramente maiores: CT40-ST = 117,66°C; CT40-CS = 127,24°C; CT40-LS = 125,28°C; CT40-US = 127,39°C; CT40-EGO = 91,25°C. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da densidade de ligações cruzadas e à restrição da mobilidade nos segmentos poliméricos causada pelos mecanismos de intertravamento entre as fibras e a matriz polimérica que limita o movimento da cadeia (HAZARIKA; MANDAL; MAJI, 2014; CHEE et al., 2019). Estas são evidências de que a incorporação das fibras, após os tratamentos, ajudou no aumento das ligações interfaciais, responsável pelo menor amortecimento e boa adesão fibra/matriz, a qual foi constatada em diversos ensaios físicos e mecânicos aqui relatados.

#### 4.2.5 Ensaio de Impacto Izod e Charpy

A resina epóxi DGEBA/TETA juntamente com os compósitos de cipó-titica sem tratamento foram ensaiados por impacto Izod, os valores de energia média de impacto em relação à fração de fibras presentes nos compósitos estão representados na Tabela 24.

Tabela 24 – Valores de energia de impacto Izod para a resina epóxi pura e os compósitos com adição de 10 - 40% v/v de fibras sem tratamento.

Amostras	Energia Média Absorvida (J/m)
Epóxi	42,24 ± 15,91
CT10-ST	24,20 ± 6,10
CT20-ST	25,43 ± 6,58
CT30-ST	41,01 ± 4,37
CT40-ST	58,65 ± 9,26

Fonte: Próprio Autor.

Para melhor compreensão dos dados em tabela supracitada, foi plotado um gráfico de barras correspondente ao comportamento de energia Izod média absorvida pelo aumento da fração de fibras presentes nos compósitos (Figura 68).

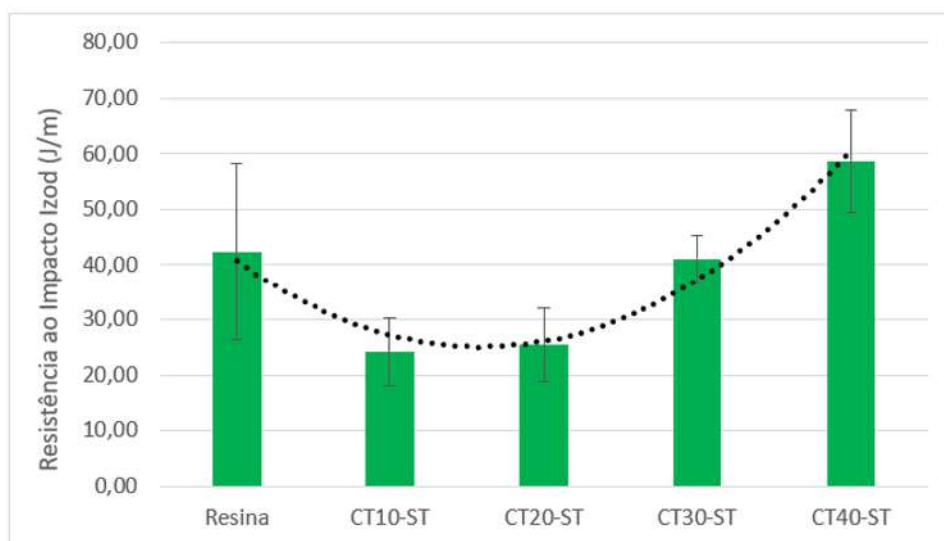


Figura 68 – Energia de impacto Izod em função das frações volumétricas de fibras de cipó-titica sem tratamento implementadas nos compósitos.

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 24 e Figura 68, foi possível observar que a incorporação de fibras de cipó-titica na matriz de epóxi aumentou a resistência ao impacto Izod de 42,24 (resina pura) para 58,65 (CT40-ST), um aumento de 39% na absorção de energia. Consta-se também que o desvio padrão, para as amostras de compósitos, tendeu a aumentar, com exceção do grupo com 30%. Este fato pode estar fortemente relacionado a variabilidade e heterogeneidade em suas propriedades, as quais as fibras naturais apresentam. Portanto, o aumento de sua concentração nos compósitos acarreta também em um acréscimo da dispersão dos resultados (BLEDZKI; GASSAN, 1999).

Outro ponto a se destacar é que, apesar de sua heterogeneidade constatada, as fibras apresentaram menor dispersão em comparação à resina epóxi, mesmo com o aumento de sua fração volumétrica. Isto aponta para o entendimento de que os compósitos apresentaram um conjunto de dados mais uniforme e que estes estão mais próximos da média e/ou do valor esperado. Vale ressaltar que, para a mesma resina e proporções de endurecedor do presente trabalho, Oliveira et al. (2020) estudando compósitos de matriz epóxi, evidenciou resistência ao impacto Izod para o epóxi puro de  $84 \pm 8,1$  J/m. Junio et al. (2020) e TELES et al. (2017), reportaram valores de  $21,5 \pm 4,19$  e  $23,8 \pm 1,2$ , respectivamente. Sendo, portanto, próximos os resultados obtidos no presente trabalho, ao considerar o desvio padrão e ao que consta em literatura.

Através do ensaio de impacto Izod, Ribeiro et al. (2021) e Costa et al. (2020a) analisaram a influência de tecido de cânhamo e malva, respectivamente, em compósitos de matriz epóxi e evidenciaram que com o aumento da fração volumétrica, a tenacidade dos compósitos aumentaram, mostrando a eficiência do reforço mediante o grupo controle (epóxi).



A Figura 69 apresenta os CPs dos compósitos com fibras de cipó-títica sem tratamento em estudo totalmente fraturados após o ensaio de impacto Izod, validando os resultados obtidos segundo a norma.

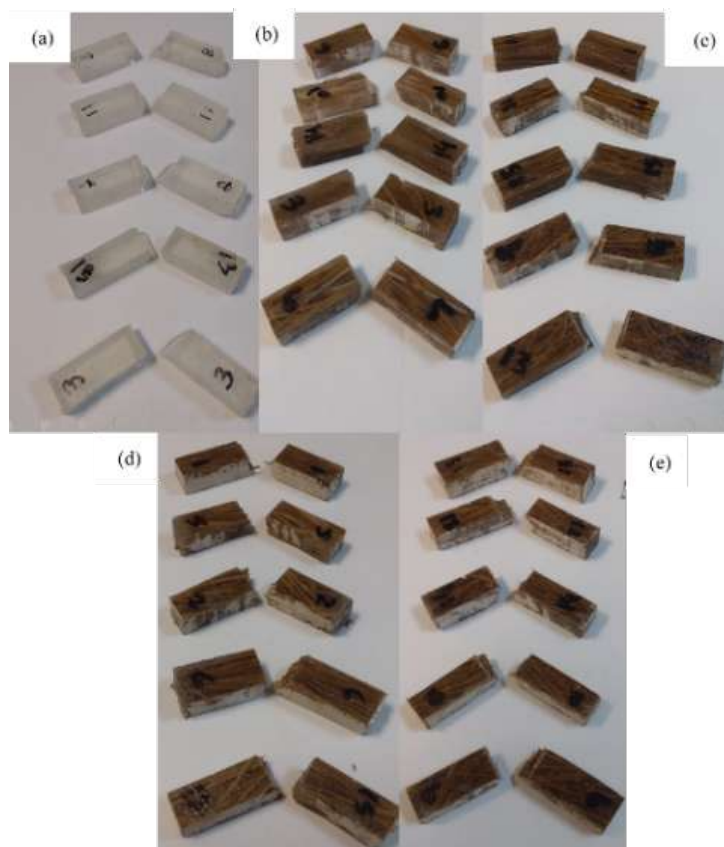


Figura 69 – Cps rompidos após o ensaio de impacto Izod. (a) epóxi; (b) 10%; (c) 20%; (d) 30%; (e) 40% v/v sem tratamento.

Fonte: Próprio Autor.

Por meio da análise visual dos corpos de prova fraturados após o ensaio de impacto Izod (Figura 69) constata-se a tendência de fratura frágil nas amostras compósitas do epóxi, 10 e 20% v/v de fibras de cipó-títica, e uma evolução para fratura dúctil nas amostras de 30 e 40% v/v em virtude da maior irregularidade apresentada na superfície fratura, dando indícios da transferência de parte da carga aplicada para as fibras.

Apesar de o grupo com 40% em volume de fibras ter apresentado inicialmente boa diferença na resistência ao impacto em relação ao grupo controle da resina, observa-se que os primeiros três grupos de compósitos (10, 20 e 30% v/v de fibras) apresentaram valores menores comparados ao epóxi puro. Contudo, os valores de desvio padrão das composições podem comprometer o grau de certeza no que diz respeito se as fibras atuaram ou não como reforço na matriz. Portanto, a fim de averiguar a ocorrência de diferença significativa entre os resultados de energia de impacto Izod apresentada pelos compósitos, foi aplicada a análise de variância (ANOVA) nos resultados, os dados obtidos estão representados pela Tabela 25.

Tabela 25 – ANOVA da energia de impacto Izod dos compósitos com 0 - 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento.

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	$F_{calc}$	$F_{tab}$
Tratamentos	4	9617,28	2404,32	27,43	2,54
Resíduo	55	4821,56	87,66		
Total	59	14438,84			

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com os valores obtidos pela análise de variância apresentados pela Tabela 25, rejeita-se a hipótese de equidade entre as médias com um nível de significância de 5%, pois o  $F_{calc} = 27,43$  é maior que  $F_{tab} = 2,54$ . Conclui-se que a fração volumétrica de fibras de cipó-titica presente nos compósitos têm efeito sobre a energia de impacto Izod apresentada por estes materiais

Com a finalidade de identificar qual fração volumétrica de fibras demonstrou melhores resultados de energia de impacto Izod, foi aplicado o Teste Tukey para a comparação entre as médias com nível de confiança de 95%. A diferença média significativa (d.m.s) encontrada foi 10,78, os dados de comparação entre as médias de energia de impacto Izod entre as frações de fibras de cipó-titica estão representados na Tabela 26.

Tabela 26 – Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de energia de impacto Izod, para os compósitos de 0 - 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento.

Amostras	Epóxi	CT10-ST	CT20-ST	CT30-ST	CT40-ST
Epóxi	0	18,04	16,81	1,23	16,40
CT10-ST	18,04	0	1,23	16,81	34,45
CT20-ST	16,81	1,23	0	15,58	33,22
CT30-ST	1,23	16,81	15,58	0	17,63
CT40-ST	16,40	34,45	33,22	17,63	0

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos resultados tem-se que, com o nível de confiança de 95% que o compósito CT40-ST, demonstrou melhor desempenho, como consequência, exibindo maior valor de energia média de impacto Izod (58,65 J/m). Este, por sua vez, apresentou diferença significativa dos demais percentuais de fibras analisados, visto que as diferenças obtidas são superiores ao d.m.s (10,78). Além disso, é importante salientar que não houve diferença significativa entre os grupos de 10 e 20%, pois a diferença entre as médias não foi superior ao d.m.s calculado.

O teste Tukey apontou também que o CT30-ST e o epóxi são indistinguíveis, ou seja, não houve fragilização do material, apesar de o epóxi ter apresentado um valor de energia absorvida média ligeiramente maior (42,24 J/m) em relação ao compósito com 30% (41,01 J/m). Por outro lado, foi revelado a ocorrência da fragilização do compósito nos grupos CT10-ST e CT20-ST em relação ao epóxi puro. Ao acrescentar os referidos percentuais, o compósito apresentou menor

absorção de energia de impacto Izod em relação ao grupo controle. Isto infere que as fibras não atuaram como carga de reforço, ou seja, melhorando as propriedades mecânicas da matriz e como consequência do material como um todo, mas sim como carga inerte (enchimento), a qual proporciona redução de custo do material. Vale ressaltar que, dependendo da aplicação a que se deve ser levado o material, as cargas inertes são de grande valia, pois são capazes de contribuir para a redução do uso de material sintético e no barateio do produto.

Após o tratamento nas fibras e na resina epóxi com GO, os compósitos foram avaliados através do ensaio de Impacto Izod. Obtiveram-se os seguintes resultados, conforme Tabela 27.

Tabela 27 – Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de energia de impacto Izod, para os compósitos de 0 - 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento.

Amostras	Energia Média Absorvida (J/m)
CT40-ST	58,65 ± 9,26
CT40-CS	61,11 ± 15,20
CT40-LS	53,31 ± 13,89
CT40-US	51,26 ± 10,79
CT40-EGO	49,21 ± 11,49

Fonte: Próprio Autor.

Para melhor compreensão dos dados em tabela supracitada, foi plotado um gráfico de barras correspondente ao comportamento de energia Izod média absorvida pelos tratamentos propostos (Figura 70).

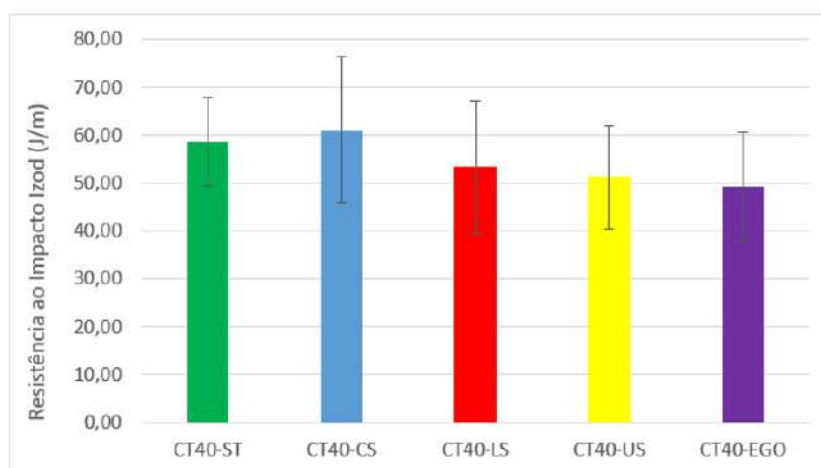


Figura 70 – Energia de Impacto Izod absorvida em função dos tratamentos realizados na fibra e na resina Epóxi.

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 27 e Figura 70, é possível observar que apenas o tratamento com carbonato de sódio causou um ligeiro aumento (61,11 J/m) na

absorção de energia em comparação ao grupo que não recebeu qualquer tratamento (58,65 J/m). além disso, o grupo CT40-EGO foi o que apresentou-se com maior queda da propriedade,  $\approx 16\%$ . Chaharmahali et al. (2014) e Sheshmani, Ashori e Fashapoyeh (2013), evidenciaram comportamento semelhante ao esudar compósitos com fibras de bagasso e farelo de madeira em matriz polimérica de polipropileno, respectivamente. Em seus estudos, ambos verificaram a resistência ao Impacto diminuir com a presença de nanoplaquetas de grafeno. De acordo com os autores, isto já era esperado, pois a presença do grafeno na matriz polimérica permite pontos de concentração de tensões, proporcionando assim locais para iniciação de trincas.

Para verificar de fato se houve diferença significativa entre os resultados, de energia de impacto Izod absorvida após os tratamentos, foi realizada a ANOVA (Tabela 28).

Tabela 28 – ANOVA da energia de impacto Izod dos compósitos reforçados que receberam algum tipo de tratamento.

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	$F_{calc}$	$F_{tab}$
Tratamentos	3	972,7884	324,2628	1,93	2,82
Resíduo	44	7398,843	168,1555		
Total	47	8371,631			

A ANOVA (Tabela 28) realizada para as amostras de 40% v/v de fibras com tratamento e resina epóxi funcionalizada apontou que nenhuma das modificações apresentaram influência direta na absorção de energia de impacto Izod. Isto é justificado comparando os valores de  $F_{calc} = 1,93$  e  $F_{tab} = 2,82$ , obtendo  $F_{calc} < F_{tab}$ . Deste modo, com 95% de confiança, assume-se a hipótese de equidade entre as médias de tratamento.

A resina epóxi DGEBA/TETA e os compósitos com fibras sem tratamento foram ensaiados também por impacto Charpy, os valores de energia média de impacto em relação à fração de fibras presentes nos compósitos estão representados na Tabela 29.

Tabela 29 – Valores de energia de impacto Charpy para a resina epóxi e os compósitos com adição de 10 - 40% v/v de fibras sem tratamento.

Amostras	Energia Média Absorvida (J/m)
Epóxi	$61,52 \pm 7,89$
CT10-ST	$66,44 \pm 8,72$
CT20-ST	$50,44 \pm 5,73$
CT30-ST	$62,13 \pm 5,22$
CT40-ST	$75,05 \pm 7,32$

Fonte: Própria Autoria

Para melhor entendimento e visualização dos dados em tabela supracitada, foi plotado um gráfico de barras correspondente ao comportamento de energia média absorvida pelo aumento da fração de fibras presentes nos compósitos (Figura 71).

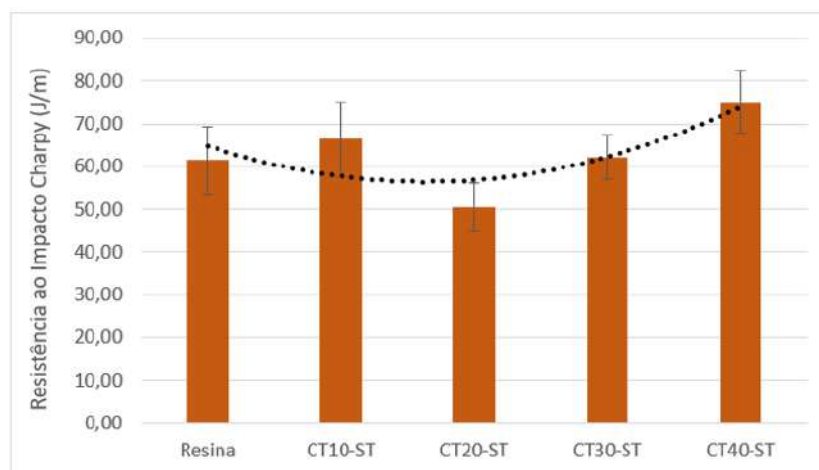


Figura 71 – Energia de impacto Charpy em função das frações volumétricas de fibras de cipó-títica sem tratamento implementadas nos compósitos.

Fonte: Próprio Autor.

Inicialmente, diante dos resultados expostos na Tabela 29 e Figura 71, é possível observar que apenas a partir do compósito com 20% v/v de fibras de cipó-títica houve um aumento linear da resistência ao impacto Charpy. O compósito com 10% v/v apresentou-se com melhor absorção de energia que a resina e os compósitos com 20 e 30% v/v, no entanto o compósito de 40% v/v apresentou melhor absorção que todos os demais, cerca de 22% acima do Epóxi puro. A barra de desvio não se mostrou crescente com o aumento do volume de fibras, porém manteve-se baixa com relação a demais trabalhos na literatura (JUNIO et al., 2020; COSTA et al., 2020a). Por outro lado, apesar do baixo grau de dispersão, estes podem comprometer na análise sobre se as fibras atuaram ou não como carga de reforço na matriz. Portanto, afim de verificar a ocorrência de diferença significativa entre os resultados de energia de impacto Charpy apresentada pelos compósitos, foi aplicada a análise de variância (ANOVA) nos resultados, os dados obtidos estão representados pela Tabela 30.

Tabela 30 – ANOVA da energia de impacto Charpy dos compósitos reforçados com 0 - 40% v/v de fibras de cipó-títica sem tratamento.

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	$F_{calc}$	$F_{trab}$
Tratamentos	4	2540,55	635,14	12,60	2,64
Resíduo	35	1764,94	50,43		
Total	39	4305,50			

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos resultados obtidos pela análise de variância da TAB. 4.22, rejeita-se a hipótese de que as médias são iguais com nível de significância de 5%, pois pela estatística “F”, têm-se que:  $F_{calc} (12,60) > F_{trab} (2,64)$ . Deste modo, a fração volumétrica de fibras de cipó-títica nos compósitos de matriz epóxi têm efeitos diferentes na energia de impacto Charpy.

Para verificar qual fração volumétrica de fibras proporcionou melhores resultados em termos de energia de impacto Charpy, aplicou-se o Teste Tukey para a comparação de médias, utilizando um nível de confiança de 95%. A diferença média significativa (d.m.s) encontrada foi de 10,22. A Tabela 31 mostra os resultados obtidos para as diferenças entre os valores médios da energia Charpy entre as diferentes frações de fibras testadas.

Tabela 31 – Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de energia de impacto Charpy, para os compósitos de 0 - 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento.

Amostras	Epóxi	CT10-ST	CT20-ST	CT30-ST	CT40-ST
Epóxi	0	4,92	11,07	0,62	13,53
CT10-ST	4,92	0	15,99	4,31	8,61
CT20-ST	11,07	15,99	0	11,69	24,61
CT30-ST	0,62	4,31	11,69	0	12,92
CT40-ST	13,53	8,61	24,61	12,92	0

Fonte: Próprio Autor.

Com base nesses resultados, têm-se que, com nível de significância de 5%, que o compósito com CT40-ST, apresentou melhor desempenho de absorção de energia de impacto Charpy com relação ao epóxi (75,05 e 61,52 J/m, respectivamente). Não houve diferença significativa entre o epóxi, CT10-ST e CT30-ST, visto que a diferença entre as médias não foi superior ao d.m.s calculado. No entanto, o resultado apontou para uma fragilização do material de CT20-ST em relação a matriz. Este fato também foi evidenciado para a mesma fração no ensaio Izod. Parte deste decréscimo de tenacidade pode estar aliado à alta tensão interfacial entre as fibras e a resina epóxi, bem como o fraco poder de compatibilização entre elas, a qual pode estar ligado, dentre tantos fatores, a presença de umidade na superfície das fibras que foram utilizadas para a confecção deste compósito. Neste caso, as fibras atuaram como carga inerte e não como carga de reforço.

A Figura 72 apresenta os CPs de ensaiados e totalmente rompidos no teste de impacto Charpy para as composições de 0 - 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento, validando os resultados obtidos de acordo com a norma.

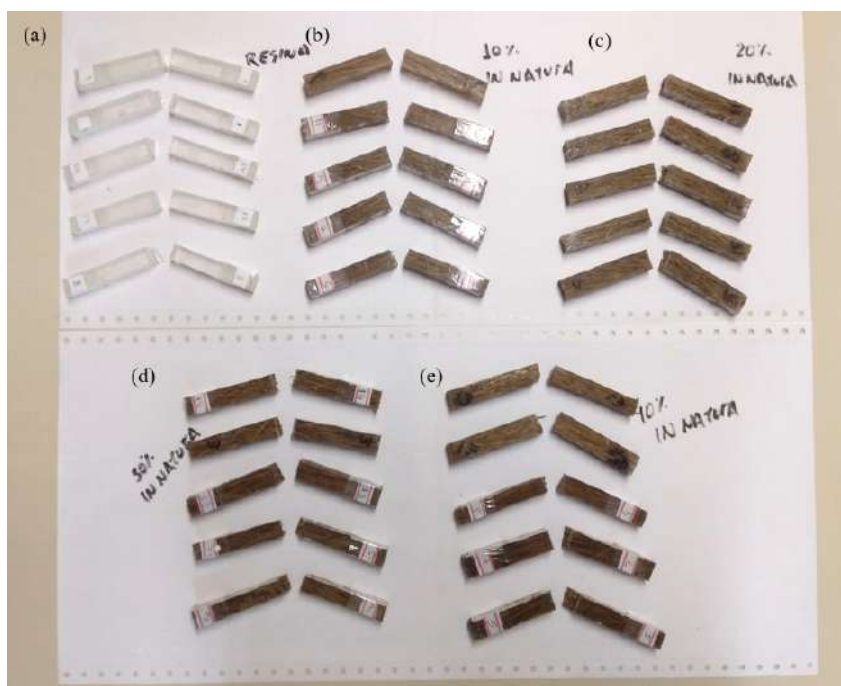


Figura 72 – Cps rompidos após o ensaio de impacto Charpy. (a) epóxi; (b) CT10-ST; (c) CT200-ST; (d) CT30-ST; (e) CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

Através da análise visual dos corpos de prova fraturados após o ensaio de impacto Charpy (Figura 72) constata-se a tendência de fratura frágil nas amostras compósitas do epóxi, 10 e 20% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento, semelhante ao ocorrido no teste Izod, também observa-se uma evolução para fratura dúctil nas amostras de 30 e 40% v/v devido apresentar-se com maior irregularidade na superfície fratura, dando indícios da transferência de parte da carga aplicada para as fibras, promovendo também uma maior integridade dos corpos de prova.

Os compósitos de epóxi reforçado com 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento foi estabelecido, a partir dos resultados preliminares obtidos através dos ensaios mecânicos, como o percentual ótimo em relação a desempenho. Este fato é de grande importância visto que confere boa integridade, reduz porcentagens de material sintético utilizado, bem como, de custos.

Como ocorrido nos ensaios de Impacto Izod, após o tratamento das fibras, os compósitos foram avaliados através do ensaio de Impacto Charpy. Obtiveram-se os seguintes resultados, conforme Tabela 32.

Tabela 32 – Valores médios de energia de Impacto Charpy para as amostras compósitas de 40% v/v com fibras de cipó-titica após os tratamentos.

Amostras	Energia Média Absorvida (J/m)
CT40-ST	75,05 ± 7,32
CT40-CS	68,28 ± 8,08
CT40-LS	80,59 ± 24,53
CT40-US	58,44 ± 18,31

Fonte: Próprio Autor.

Para melhor compreensão dos dados em tabela supracitada, foi plotado um gráfico de barras correspondente ao comportamento de energia Charpy média absorvida pelos tratamentos propostos (Figura 73).

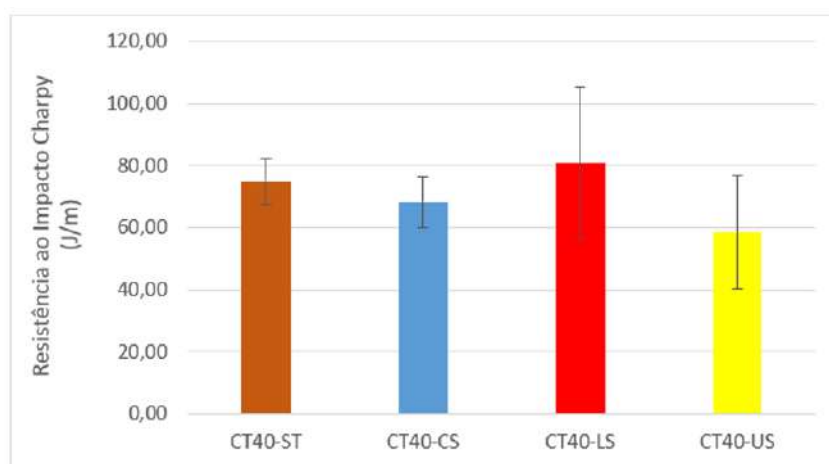


Figura 73 – Energia de Impacto Charpy absorvida em função dos tratamentos realizados na fibra de cipó-titica.

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 32 e Figura 73, observa-se que o compósito tratado com CaLS com impregnação a 70°C apresentou maior valor de energia absorvida comparado ao grupo controle (80,59 e 75,05 J/m, respectivamente). Os demais compósitos oscilaram em faixas relativamente próximas. Como o desvio padrão pode comprometer o grau de certeza sobre se realmente houve diferença significativa entre os tratamentos propostos, realizou-se a ANOVA, conforme, Tabela 33.



Tabela 33 – ANOVA da energia de impacto Charpy dos compósitos reforçados com fibras de cipó-títica que receberam algum tipo de tratamento.

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	$F_{calc}$	$F_{trab}$
Tratamentos	3	2181,962	727,3208	2,76	2,95
Resíduo	28	7389,761	263,92		
Total	31	9571,723			

Fonte: Próprio Autor.

A ANOVA (Tabela 33) realizada para as amostras de 40% v/v de fibras com algum tratamento apontou que nenhum destes apresentaram influência direta na absorção de energia de impacto Charpy. Isto é justificado comparando os valores de  $F_{calc} = 2,76$  e  $F_{trab} = 2,95$ , obtendo  $F_{calc} < F_{trab}$ . Deste modo, com 95% de confiança, assume-se a hipótese de equidade entre as médias de tratamento.

Vale ressaltar que, o compósito de 40% v/v tratado com carbonato de sódio apresentou tendência a absorver maior energia de impacto Izod em relação a qualquer outra amostra não tratada, indicando que o tratamento possibilitou uma maior compatibilidade do reforço com a matriz, provavelmente devido a remoção de certas quantidades de constituintes que seviriam de barreira para esta interação. Além disso, as amostras compósitas de fibras modificadas com CaLS mostraram-se com maior potencial de absorção de energia Charpy que o epóxi puro e também que qualquer outro compósito com fibras não tratadas ou tratadas. Provavelmente isto está relacionado com a melhora da molhabilidade das fibras. De acordo com Oliveira et al. (2017), isto sugere que houve uma inter-difusão mais eficiente do polímero no interior da fibra, fato que possibilitou uma melhor homogeneidade na distribuição das fibras sobre a matriz polimérica.

O aumento da resistência ao impacto Izod e Charpy em função do aumento do teor de fibras de cipó-títica incorporadas ao compósito pode ser atribuído aos mecanismos de fratura atuantes no material (CUNHA et al., 2021b). Para confirmar e entender melhor a evolução destes mecanismos atuantes nos materiais testados, a Figura 74 e 75 apresentam as superfícies de fratura dos compósitos com fibras sem tratamento rompidos durante os testes Izod e Charpy, respectivamente.

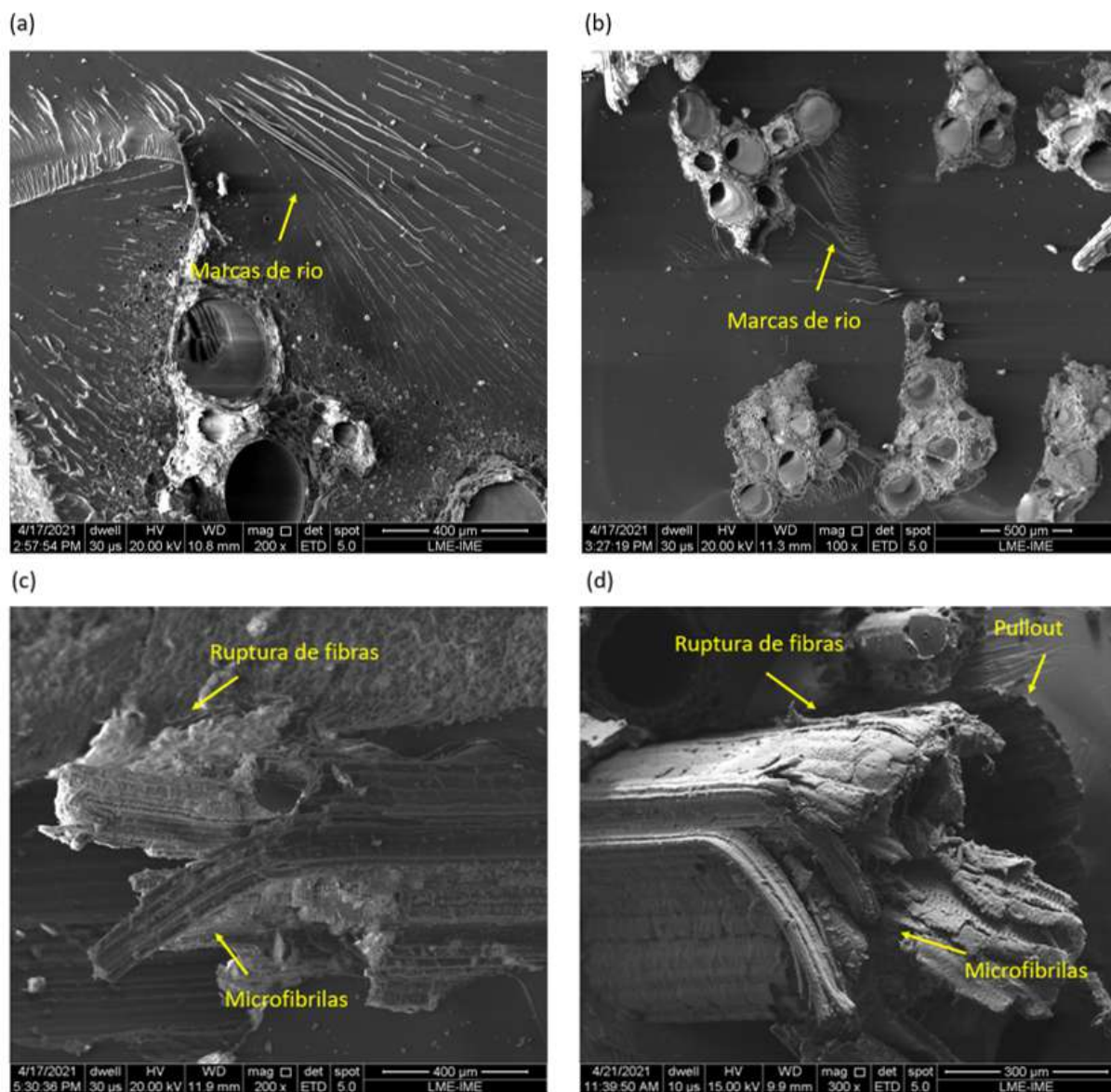


Figura 74 – Superfície de fratura dos compósitos com fibras sem tratamento após o ensaio de impacto Izod. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

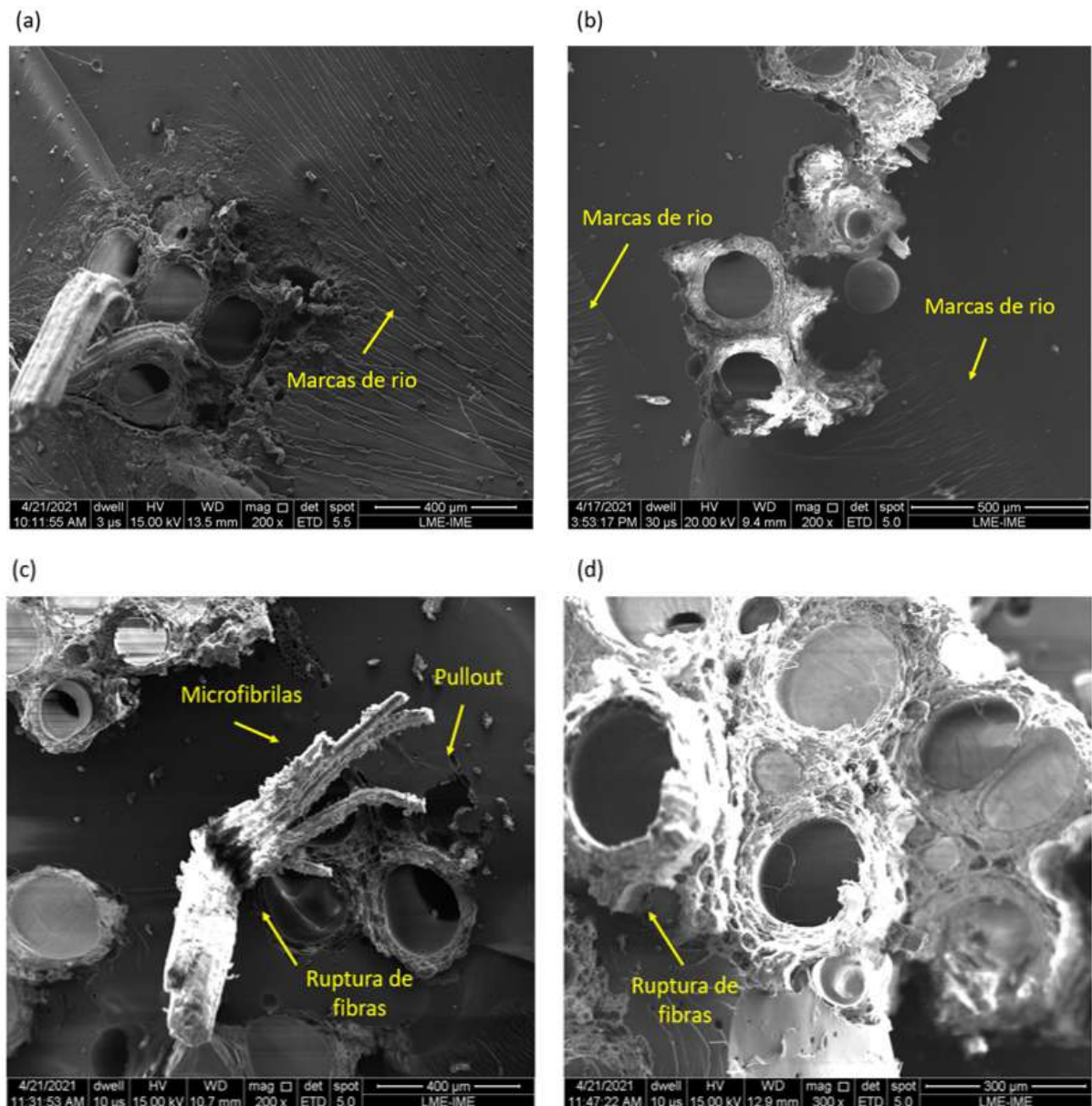


Figura 75 – Superfície de fratura dos compósitos com fibras sem tratamento após o ensaio de impacto Charpy. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 74 (a, b) e 75 (a, b) revelam o aspecto de fratura frágil da matriz epóxi, devido a presença de “marcas de rio” na superfície de impacto das amostras. Além disso, nestes compósitos foi possível verificar que as trincas propagaram-se catastróficamente, inferindo que não houve reforço efetivo. De acordo com as Figuras 68 e 71, os compósitos CT30-ST e CT40-ST obtiveram o desempenho mais eficiente das fibras devido à maior absorção de energia. Nestas amostras, foram ativados mecanismos de fratura mais complexos como ruptura e arrancamento de fibra, conforme mostrado nas Figuras 74 (c, d) e 75 (c, d). Nestas imagens, os mecanismos de

fratura ocorridos estão associados à ruptura de microfibrilas que proporcionam uma superfície livre adicional capaz de aumentar a energia do impacto absorvido (CUNHA et al., 2021b). Esse mesmo efeito foi relatado por Reis et al. (2021) ao avaliar a energia de impacto absorvida por compósitos de matriz Epóxi reforçados com fibras de guarumã.

As Figuras 76 e 77 apresentam as imagens de MEV dos corpos de prova fraturados das amostras compósitas que receberam algum tipo de tratamento.

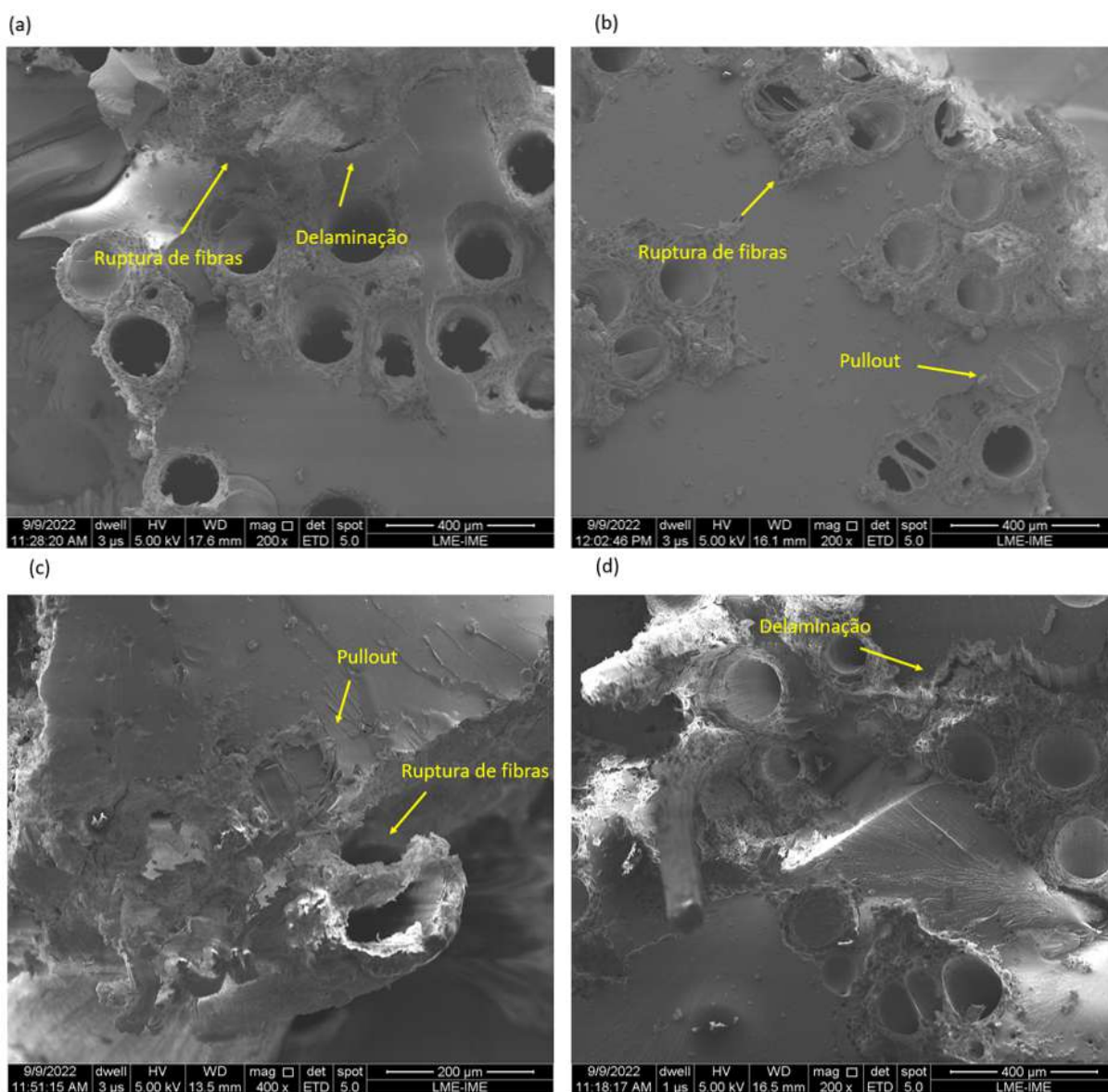


Figura 76 – Imagens de MEV das amostras compósitas com fibras tratadas e resina modificada com GO após ensaio de impacto Izod. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US; (d) CT40-EGO.

Fonte: Próprio Autor.

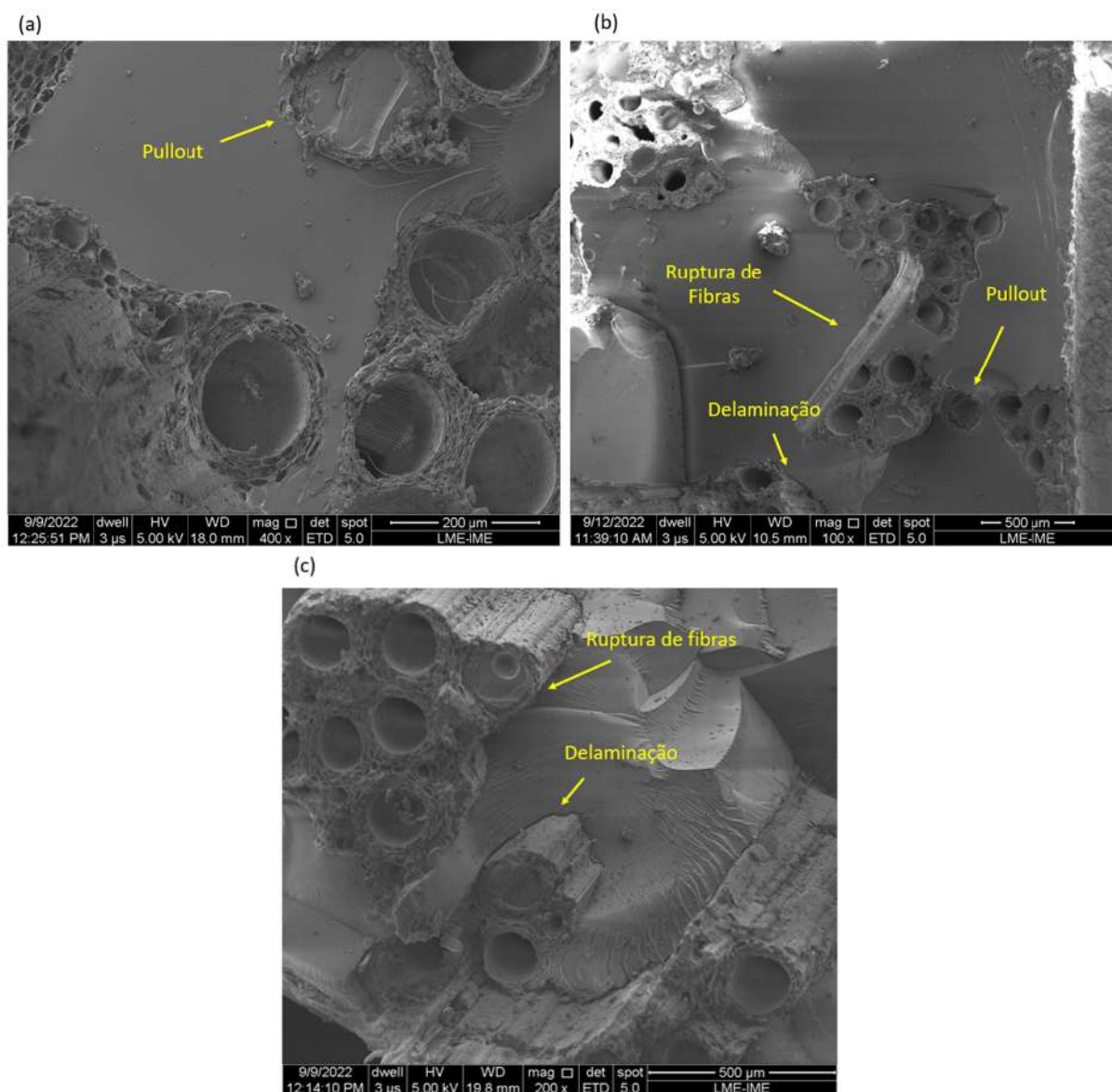


Figura 77 – Imagens de MEV das amostras compósitas com fibras tratadas e resina modificada com GO após ensaio de impacto Charpy. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US.

Fonte: Próprio Autor.

Conforme mostrado nas Figuras 76 e 77, é possível observar mecanismos de fratura mais complexos, semelhantes àqueles já demonstrados para os grupos de amostras com 40%. Este fato já era esperado, pois constatou-se anteriormente que o aumento do teor de fibras provocaria tal efeito. Entretanto, para as amostras CT40-US e CT40-EGO (Izod), bem como, CT40-US (Charpy) a intensidade destes mecanismos presentes foram menores, sendo ainda possível observar marcas de rio que indicam uma fratura frágil. Isto pode ser justificado pelos valores mais baixos de absorção de energia dessas duas amostras para ambos os ensaios, mostrando que a transferência de tensão da matriz para as fibras não foi tão eficiente.

#### 4.2.6 Ensaio de Tração dos Compósitos

Foram realizados e obtidos resultados para o ensaio de tração dos compósitos com fibras de cipó-títica incorporadas nas frações de 0 – 40% v/v de fibras sem tratamento. A Tabela 34 apresenta os valores médios das propriedades mecânicas extraídas das amostras ensaiadas.

Tabela 34 – Propriedades mecânicas extraídas após o ensaio de tração da resina Epóxi e compósitos com fibras de cipó-títica sem tratamento.

Amostra	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação Máxima (%)
Resina Epóxi	31,87 ± 9,6	1,70 ± 0,14	2,52 ± 0,91
CT10-ST	18,50 ± 6,21	2,18 ± 0,61	1,19 ± 0,45
CT20-ST	19,08 ± 7,9	1,96 ± 0,18	1,28 ± 1,11
CT30-ST	28,12 ± 4,06	2,26 ± 0,29	1,21 ± 0,58
CT40-ST	34,75 ± 4,39	2,39 ± 0,21	1,97 ± 0,33

Fonte: Próprio Autor.

Para melhor compreensão dos dados, a Figura 78 apresenta graficamente os resultados de resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação máxima atingida pelos compósitos de 0 – 40% v/v com fibras sem tratamento.

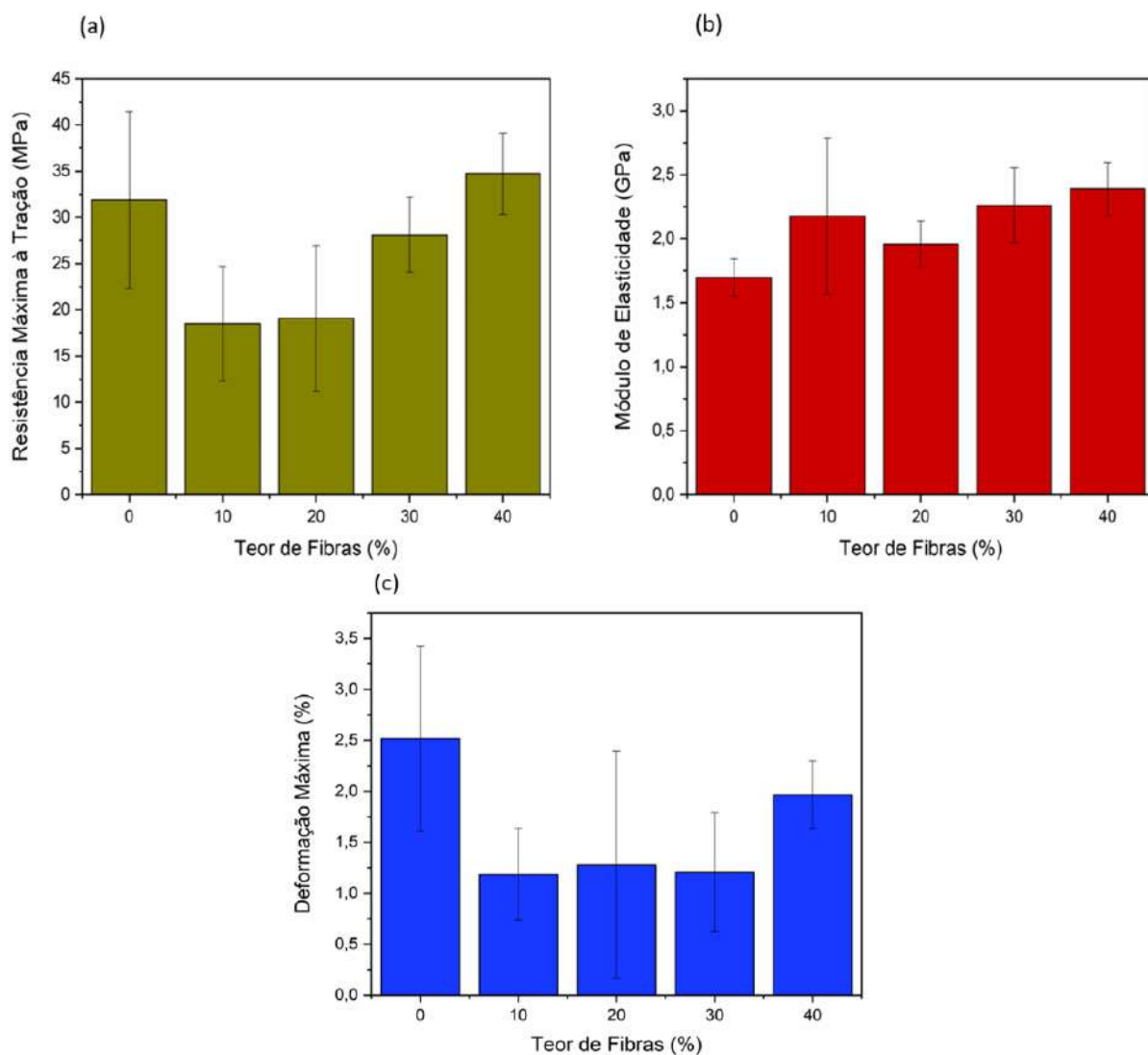


Figura 78 – Propriedades mecânicas em função do teor de fibras de cipó-titica presentes nos compósitos. (a) Resistência à tração (MPa); (b) Módulo de elasticidade (GPa); (c) Deformação máxima (%).

Fonte: Próprio Autor.

Através dos dados apresentados na Tabela 34 e Figura 78, observa-se que a resina epóxi pura, equivalente ao compósito de 0% v/v de fibras, apresentou resistência a tração de 32 MPa. Este valor é comparável com os estudos de Junio et al. (2020), Maciel et al. (2018) e Filho et al. (2020a) ao estudarem os efeitos nas propriedades mecânicas de fibras naturais reforçadas com matriz epóxi. Além disso, o aumento da resistência mecânica do compósito foi proporcional ao aumento do teor de fibras, comportamento também relatado pelos autores.

Apesar da tendência de a propriedade crescer com o aumento da fração volumétrica de fibras, as amostras de 10, 20 e 30% v/v apresentaram menor resistência à tração em relação ao epóxi puro. Isto é um indício de que as fibras não atuaram como carga de reforço e sim como carga inerte. Este comportamento já havia sido evidenciado na presente pesquisa, nos ensaios de

impacto Izod e Charpy, ao incorporar frações volumétricas mais baixas (10 e 20% v/v). Nestes casos, as fibras atuaram como defeitos na estrutura do compósito, prejudicando as propriedades da interface fibra/matriz (NEUBA et al., 2020). Vale ressaltar que, de acordo com Braga et al. (2017), a baixa resistência na interface tem como resultado uma maior superfície de fratura. À vista disso, pode vir a fornecer melhores resistências ao impacto do material, mesmo que este apresente resistência à tração inferior ((NEUBA et al., 2020). Fato que foi observado aqui, ao comparar em maior grau o crescimento do grupo de 40% na propriedade de absorção de energia de impacto e em menor grau o aumento da resistência à tração.

De acordo com a Tabela 34, observou-se que os compósitos com as elevadas frações apresentaram maiores módulo de elasticidade que o epóxi puro. A amostra com 40%, por exemplo, é 41% mais rígida que a matriz polimérica. Além disso, todos os grupos de compósitos obtiveram deformação máxima menor que o grupo controle, indicando que a presença das fibras não proporcionou ao material suportar níveis tão maiores de tensão antes de romper, fazendo com que os corpos de prova tivessem maior alongamento. Entretanto, todos os valores apresentados de deformação máxima não variaram significativamente dentro faixa de desvio padrão.

Todos os CPs ensaiados foram rompidos completamente, desta forma, validando o teste. A Figura 79 apresenta um modelo de CP para cada fração ensaiada.

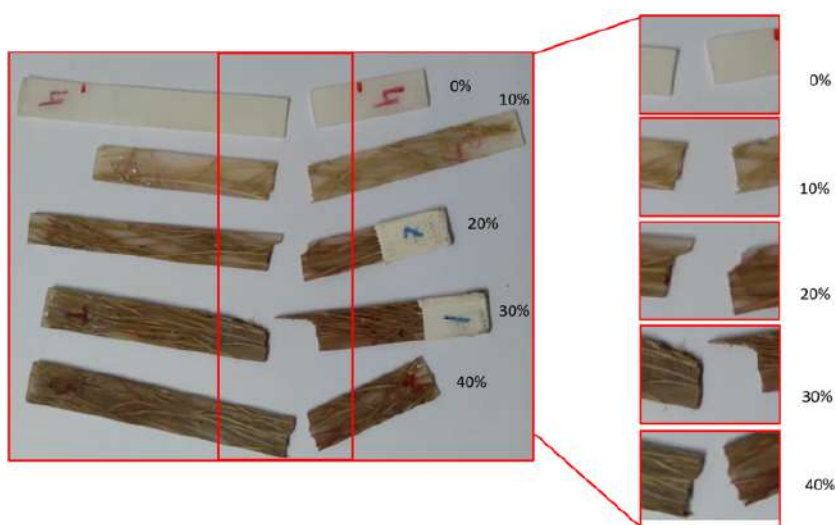


Figura 79 – Corpos de prova rompidos após o teste de tração.

Fonte: Próprio Autor.

Ao avaliar a Figura 79 nota-se que os CPs se romperam dentro do comprimento útil. Mesmo a olho nu, é possível identificar nas amostras de 0 – 20%, características de fratura frágil, pois a zona de fratura é apresentada como uma zona quase perpendicular a direção do carregamento. Além disso, a superfície de fratura apresenta-se com um aspecto liso (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). Para as frações compósitas de 30 e 40%, na análise visual da superfície



de fratura é possível identificar mecanismos como ruptura de fibras e pullout, indicando uma maior atuação das fibras de cipó-títica.

Com a finalidade de verificar a ocorrência de diferença significativa entre os valores de resistência à tração apresentados pelas amostras, foi realizada a ANOVA nos resultados. A Tabela 35 apresenta os dados calculados.

Tabela 35 – ANOVA da resistência à tração das amostras 0 – 40% v/v de fibras de cipó-títica sem tratamento.

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	$F_{calc}$	$F_{trab}$
Tratamentos	4	1531,075	382,7688	8,36	2,69
Resíduo	30	1374,005	45,80018		
Total	34	2905,08			

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com os valores obtidos pela ANOVA apresentados pela Tabela 35, rejeita-se a hipótese de equidade entre as médias com um nível de significância de 5%, pois o  $F_{calc} = 8,36$  é maior que  $F_{trab} = 2,69$ . Conclui-se que a fração volumétrica de fibras de cipó-títica presente nos compósitos têm efeito sobre a resistência à tração apresentada por estes materiais.

Com o intuito de identificar qual fração de fibras apresentou melhores resultados de resistência à tração, foi aplicado o teste Tukey para a comparação entre as médias com nível de confiança de 95%. A diferença média significativa (d.m.s) encontrada foi 10,48, os dados de comparação entre as médias dos tratamentos estão apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 – Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de resistência à tração, para os compósitos de 0 - 40% v/v de fibras de cipó-títica sem tratamento.

Amostras	Epóxi	CT10-ST	CT20-ST	CT30-ST	CT40-ST
Epóxi	0	13,76	12,80	3,76	2,86
CT10-ST	13,38	0	0,58	9,62	16,25
CT20-ST	12,80	0,58	0	9,04	15,68
CT30-ST	3,76	9,62	9,04	0	6,63
CT40-ST	2,88	16,25	15,68	6,63	0

Fonte: Próprio Autor.

Com base nos resultados têm-se que, com nível de confiança de 95% que o compósito de 40% v/v de fibras de cipó-títica, apresentou melhor desempenho se comparado ao resultado apresentado pelas amostras de 10 e 20%, assim exibindo maior valor de resistência à tração (34,74 MPa). Não há diferença significativa entre os valores de resistência à tração apresentados pelo epóxi puro, CT30-ST e CT40ST, pois a diferença entre as médias não foi superior ao d.m.s calculado. É importante salientar que as amostras CT40-ST apresentaram resistência superior ao epóxi puro e que não houve testes com percentuais de fibras maiores demonstrando queda

da propriedade. Portanto, há ainda a possibilidade de que haja um percentual de reforço a ser incorporada na resina mais eficiente que o de 40% v/v de fibras.

Após o tratamento nas fibras e na resina epóxi com GO, os compósitos foram avaliados mecânicamente através do ensaio de resistência à tração. Obtiveram-se os seguintes resultados, conforme Tabela 37.

Tabela 37 – Propriedades mecânicas extraídas após o ensaio de tração dos compósitos que receberam algum tipo de tratamento.

Amostra	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação Máxima (%)
CT40-ST	34,75 ± 4,39	2,39 ± 0,21	1,97 ± 0,33
CT40-CS	35,66 ± 3,81	2,54 ± 0,43	1,96 ± 0,52
CT40-LS	39,09 ± 4,29	2,79 ± 0,25	1,85 ± 0,23
CT40-US	23,36 ± 5,27	2,14 ± 0,46	1,35 ± 0,42
CT40-EGO	23,35 ± 4,90	1,52 ± 0,19	2,25 ± 0,73

Para melhor compreensão dos dados, a Figura 80 apresenta graficamente os resultados de resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação máxima atingida pelos compósitos de 40% v/v com fibras tratadas e matriz modificada com GO.

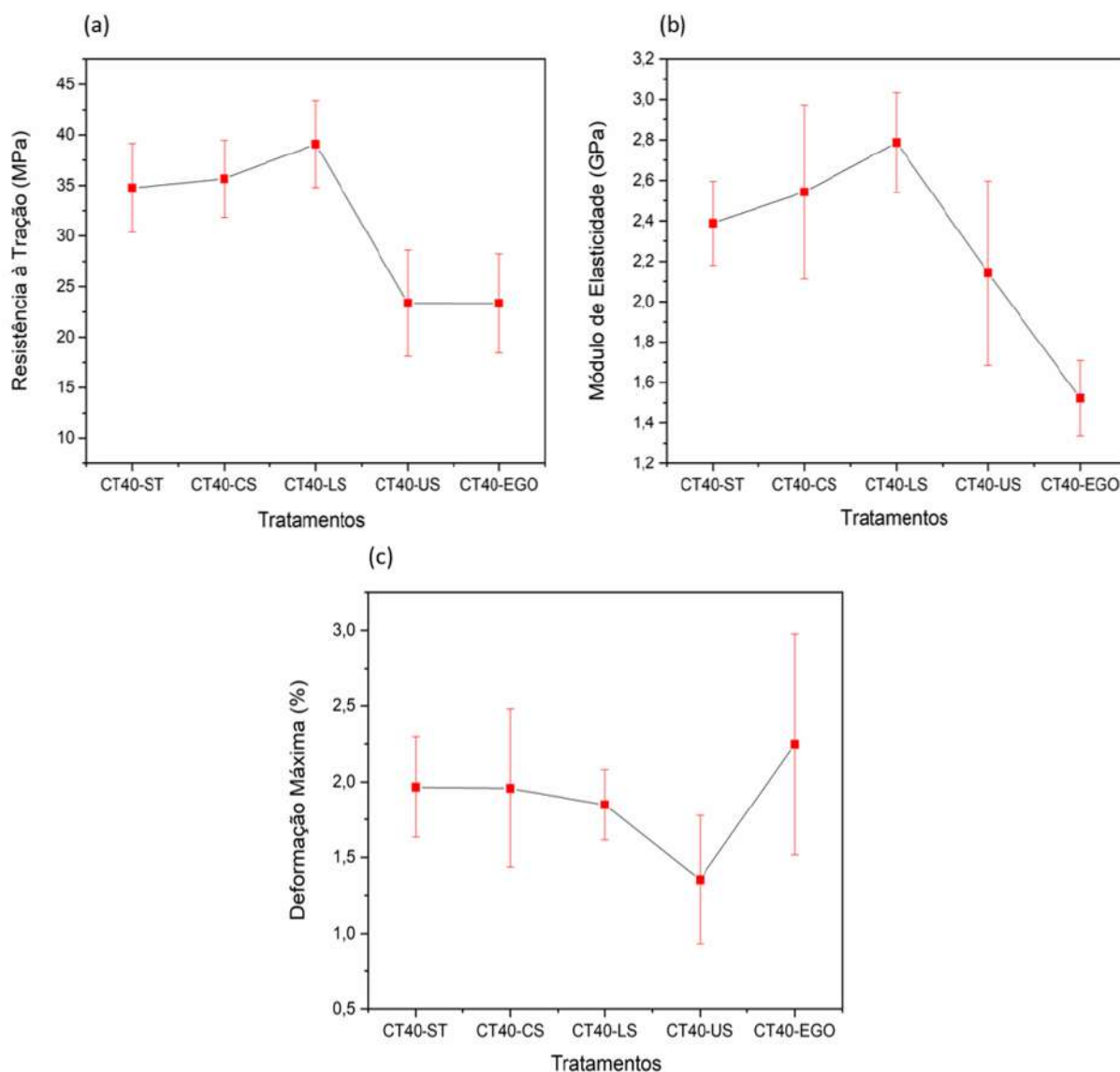


Figura 80 – Propriedades mecânicas em função dos tratamentos propostos. (a) Resistência à tração (MPa); (b) Módulo de elasticidade (GPa); (c) Deformação máxima (%).

Fonte: Próprio Autor.

Conforme mostrado na Tabela 37 e Figura 80, os tratamentos realizados provocaram efeitos diversificados. A amostra CT40-LS apresentou-se com maior resistência mecânica à tração, com um aumento de  $\approx 13\%$  em relação ao grupo controle, neste caso o CT40-ST. Além disso, seu módulo de elasticidade também foi o mais elevado dentre os grupos ensaiados. Isto se transmitiu através de um aumento de 17% na rigidez deste material frente ao compósito com fibras sem tratamento.

Dois grupos chamaram atenção devido ao decréscimo acentuado da resistência à tração, são eles: CT40-US e CT40-EGO. Este comportamento foi o mesmo evidenciado para o módulo de elasticidade para ambas as amostras.

Como os compósitos com fibras de cipó-titica nas quais a adsorção do CaLS ocorreu sob aquecimento mostraram-se com maior resistência à tração do que os compósitos com fibras cujo o CaLS foi impregnado em banho ultrasonico, é provável que o tratamento tenha degradado parcialmente as fibras. Este efeito foi relatado por Oliveira et al. (2017) ao evidenciar as baixas propriedades mecânicas dos compósitos com fibras de sisal tratadas com NaLS via sonicação.

Para o caso dos compósitos CT40-EGO, a fim de entender melhor o que ocorreu, foi testada apenas a resina epóxi modificado com GO sem a incorporação das fibras. Foram obtidos os seguintes resultados após os testes:  $\sigma_{max} = 20,75 \pm 8,51$  MPa;  $E = 2,14 \pm 0,39$  GPa;  $\epsilon = 1,18 \pm 0,46\%$ . Estes resultados foram de grande importância, pois revelaram que o material fragilizador não era a fibra de cipó-titica e sim o GO utilizado no tratamento da matriz polimérica, pois este proporcionou um decréscimo de 35% na resistência à tração comparado ao epóxi puro. Portanto, há duas justificativas para isto. O processo de homogeneização do GO não dispersou completamente o material sobre a matriz polimérica, concomitante a microbolhas advindas do processo de fabricação ou o compósito não é adequado para aplicações quando submetido a uma carga uniaxial que provoca o alongamento paralelo ao eixo de aplicação da força, como no caso do teste de tração, bem como, com cargas aplicadas bruscamente, como no caso dos ensaios de impacto.

Com a finalidade de verificar a ocorrência de diferença significativa entre os valores de resistência à tração apresentados pelas amostras que receberam algum tipo de tratamento ou modificação superficial, foi realizada a ANOVA nos resultados. A Tabela 38 apresenta os dados calculados.

Tabela 38 – ANOVA da resistência à tração das amostras compósitas que receberam algum tratamento.

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	$F_{calc}$	$F_{trab}$
Tratamentos	4	1524,94748	381,2368699	18,32	2,69
Resíduo	30	624,5437199	20,818124		
Total	34	2149,491199			

De acordo com os valores obtidos pela ANOVA apresentados pela TAB. 4.30, rejeita-se a hipótese de equidade entre as médias com um nível de significância de 5%, pois o  $F_{calc} = 18,32$  é maior que  $F_{trab} = 2,69$ . Conclui-se que os tratamentos realizados nas fibras ou na matriz têm efeito sobre a resistência à tração apresentada pelos compósitos.

Com o intuito de identificar qual tratamento apresentou melhores resultados de resistência à tração, foi aplicado o teste Tukey para a comparação entre as médias com nível de confiança de 95%. A diferença média significativa (d.m.s) encontrada foi 7,07, os dados de comparação entre as médias dos tratamentos estão apresentados na Tabela 39.

Tabela 39 – Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de resistência à tração, para os compósitos que receberam algum tipo de tratamento.

Amostras	CT40-ST	CT40-CS	CT40-LS	CT40-US	CT40-EGO
CT40-ST	0	0,90	4,34	11,39	11,41
CT40-CS	0,90	0	3,44	12,29	12,31
CT40-LS	4,34	3,44	0	15,73	15,74
CT40-US	11,39	12,29	15,73	0	0,02
CT40-EGO	11,41	12,31	15,74	0,02	0

Com base nos resultados têm-se que, com nível de confiança de 95% que o compósito CT40-LS apresentou melhor resistência à tração que as amostras CT40-US e CT40-EGO, sobretudo o que obteve maior diferença significativa sobre elas. A análise estatística também demonstrou que o CT40-ST, CT40-CS e CT40-LS, são estatisticamente iguais, pois a diferença entre as médias não foi superior ao d.m.s calculado, apesar do CT40-LS ter se mostrado superior à todas as amostras avaliadas

Foram realizadas micrografias em microscopia eletrônica de varredura das superfícies fraturadas dos corpos de prova de 10 – 40% v/v de fibras cipó-títica, os resultados obtidos são apresentados conforme Figura 81.

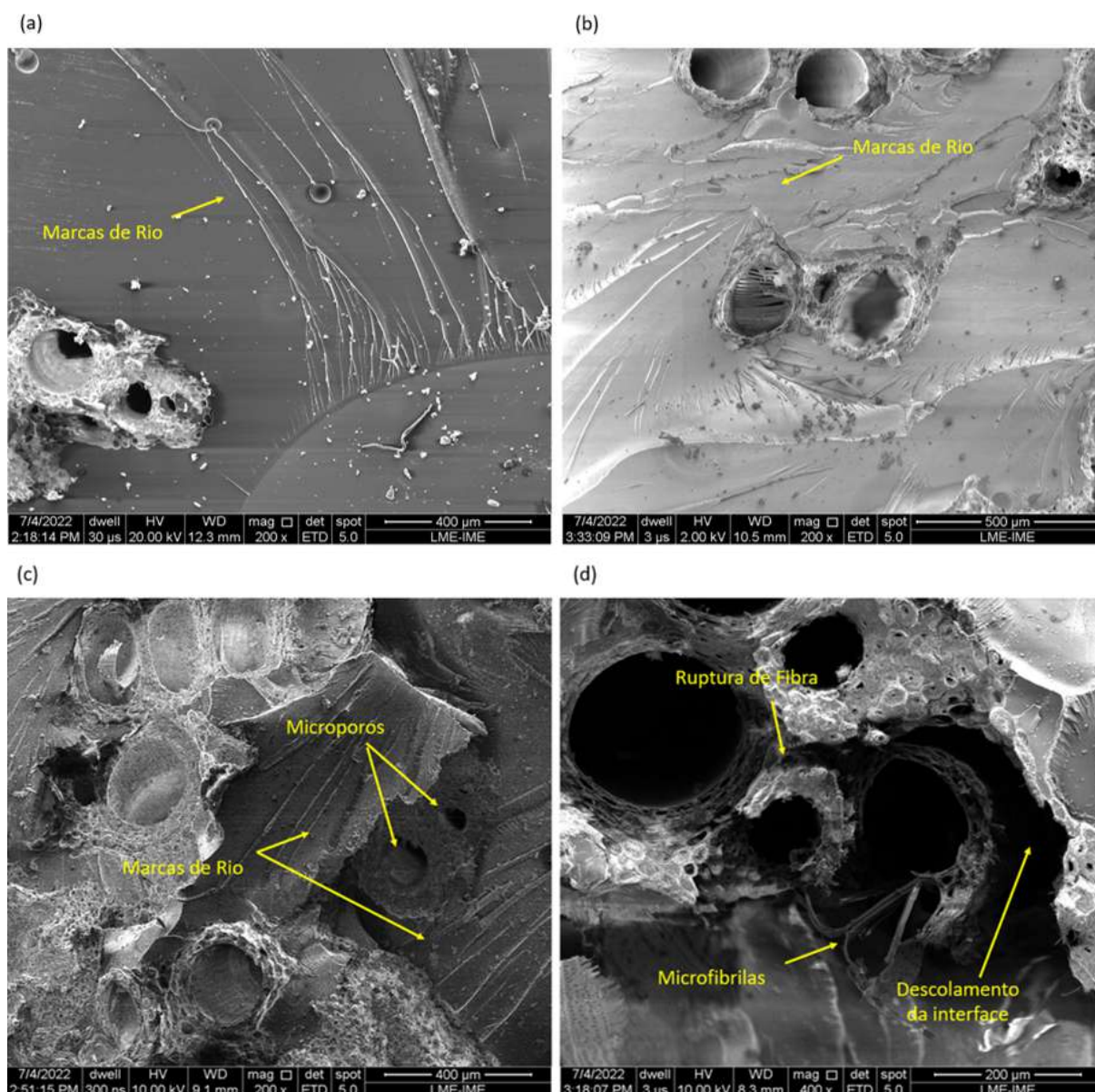


Figura 81 – Imagens de MEV da superfície de fratura dos compósitos de 10 - 40% v/v de fibras de cipó titica sem tratamento. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; (d) CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 81 (a, b) apresentam a superfície de fratura dos compósitos de 10 a 20% v/v de fibras de cipó-titica sem quaisquer tratamentos. Fica evidente que para estes percentuais a tendência de fratura frágil. Isto se confirma pela forte presença de marcas de rio e pela baixa resistência à tração apresentada por estas amostras. As amostras CT30-ST (Figura 81c) apesar da permanência de marcas de rio, nota-se o início do aparecimento de ruptura de fibras, porém ainda associado ao aspecto de fratura frágil. Por outro lado, para as composições de 40% (Figura 81d) nota-se a presença de mecanismos de fratura mais complexos como o aparecimento de ruptura

de fibras e descolamento da interface, indicando tendência de fratura dúctil que se confirma pela amostra CT40-ST ter obtido melhor resistência mecânica que os demais grupos.

A Figura 82 apresenta as imagens de MEV dos corpos de prova fraturados após o teste de tração das amostras compósitas que receberam algum tipo de tratamento.

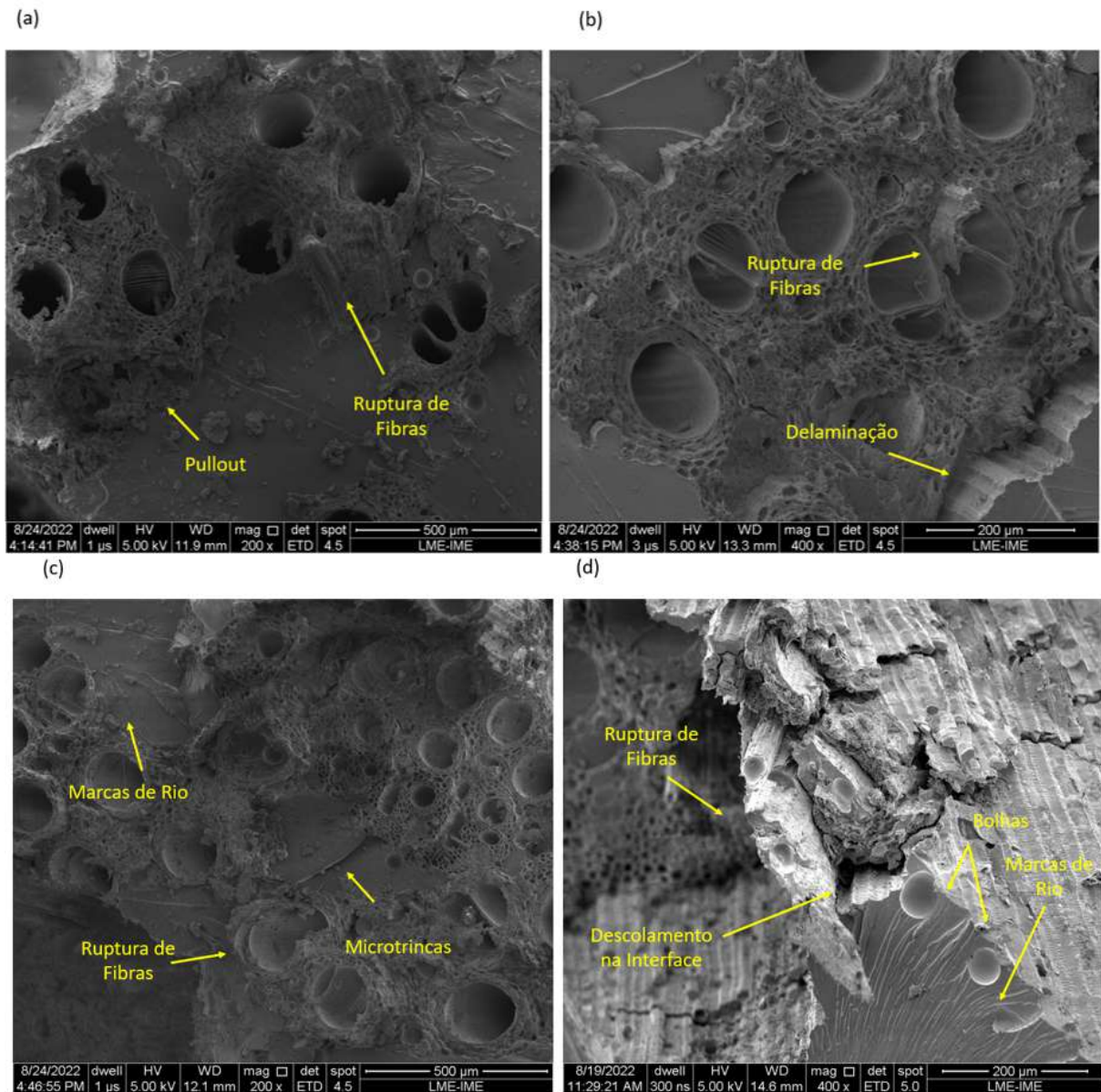


Figura 82 – Imagens de MEV da superfície de fratura dos compósitos de 40% v/v de fibras de cipó títica que receberam algum tratamento. (a) CT40-CS; (b) CT40-Ls; (c) CT40-US; (d) CT40-EGO.

Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 82 observa-se a superfície de fratura dos compósitos que receberam algum tipo de tratamento. Nota-se que as amostras CT40-CS e CT40-Ls apresentaram uma maior atuação

das fibras através dos mecanismos de fratura como delaminações, ruptura de fibras e pullout, indicando a tendência de fratura dúctil. Devido a mesma quantidade de fibras incorporadas, nos compósitos CT40-US e CT40-EGO ainda podem ser vistos mecanismos semelhantes aos encontrados nas amostras anteriores, porém em menor grau e mesclados com a presença de marcas de rios, indicando possivelmente fratura frágil. De fato, a matriz modificada com GO, que já havia demonstrado baixa resistência quando sozinha, não conseguiu transmitir eficientemente parte da carga às fibras, e por isso, estas amostras apresentaram decréscimos acentuados na resistência à tração.

#### 4.2.7 Ensaio de Flexão dos Compósitos

A Tabela 40 mostra os resultados obtidos para o ensaio de flexão em 3 pontos nos compósitos de 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento incorporadas à matriz epóxi. Assim como relatado por outros autores que também realizaram estudos com compósitos reforçados com fibras naturais, constatou-se, de modo geral, que a resistência à flexão cresceu com o percentual de fibras (MARGEM et al., 2015; RIHAYAT et al., 2018).

Tabela 40 – Propriedades mecânicas extraídas após o ensaio de flexão da resina Epóxi e compósitos com fibras de cipó-titica sem tratamento.

Amostra	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deflexão Máxima (%)
Resina Epóxi	55,53 ± 21,92	2,86 ± 0,90	3,75 ± 2,96
CT10-ST	61,44 ± 10,25	3,06 ± 0,66	6,07 ± 2,96
CT20-ST	61,94 ± 8,72	2,59 ± 0,38	4,63 ± 1,51
CT30-ST	67,89 ± 6,80	2,88 ± 0,42	3,59 ± 0,81
CT40-ST	52,41 ± 6,14	2,53 ± 0,21	3,53 ± 2,22

Fonte: Próprio Autor.

Para melhor compreensão dos dados, a Figura 83 apresenta graficamente os resultados de resistência à flexão, módulo de elasticidade e deflexão máxima atingida pelos compósitos de 0 – 40% v/v com fibras sem tratamento.



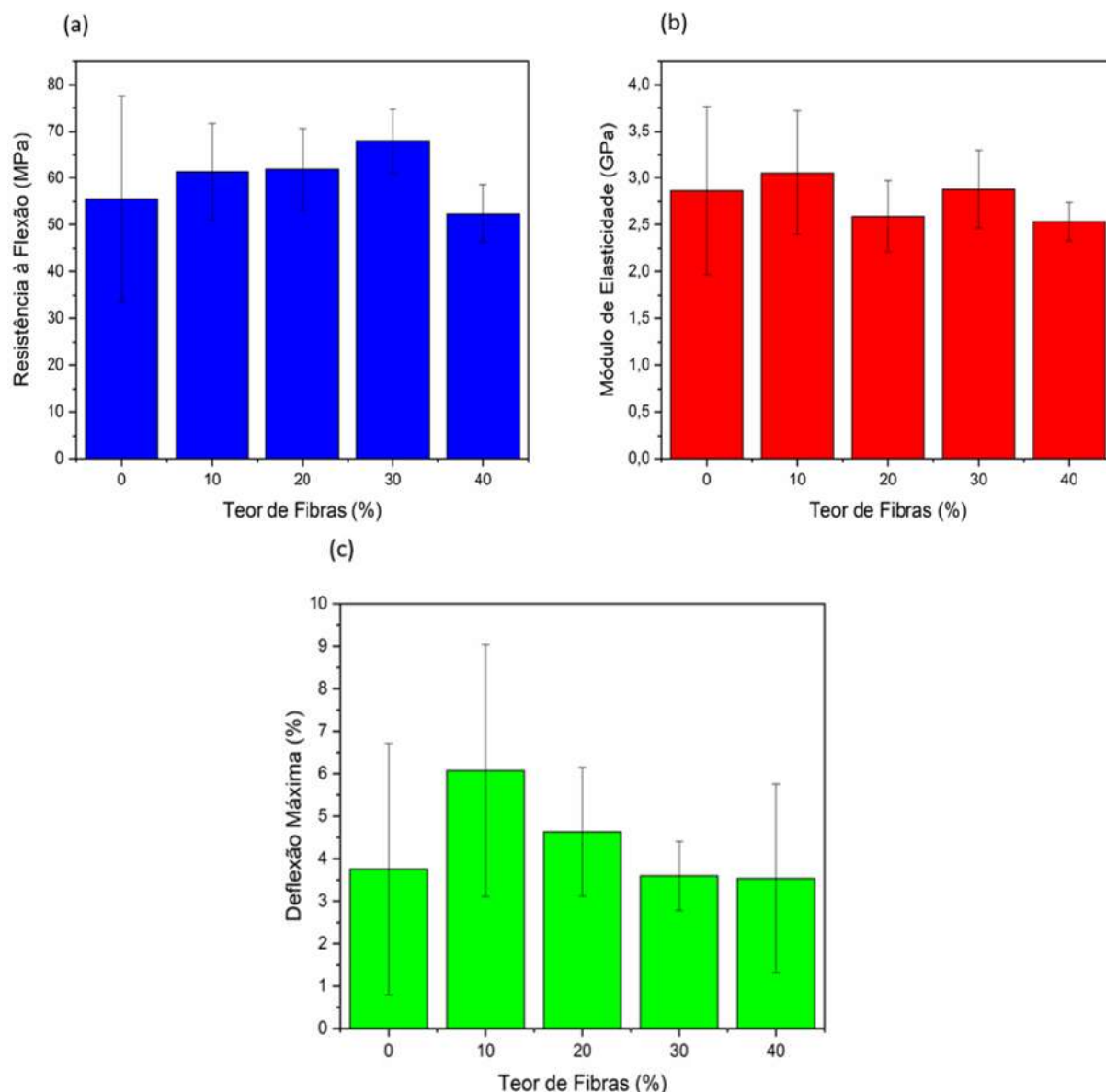


Figura 83 – Propriedades mecânicas em função do teor de fibras de cipó-titica presentes nos compósitos. (a) Resistência à Flexão (MPa); (b) Módulo de Elasticidade (GPa); (c) Deflexão máxima (%).

Fonte: Próprio Autor.

A partir da Tabela 40 e Figura 83a, é possível notar um aumento gradual da resistência à flexão do compósito até o volume de 30%, quando atinge uma queda no percentual de 40%. Indicando que a percentagem ótima está entre 30 – 40% v/v de fibras. De acordo com Gheith et al. (2019) e Öztürk (2010), o declínio do valor da propriedade pode estar associado à quantidade insuficiente de matriz polimérica disponível para molhar ou cobrir toda a fibra, ou seja, atingiu-se o limite de molhabilidade do material. Como resultado, há uma fraca adesão interfacial entre a fibra de cipó-titica e a matriz, que por consequência não consegue transferir parte da tensão aplicada às fibras.

O módulo de elasticidade dos compósitos de 10 – 40% variou entre 3,06 – 2,53 GPa, enquanto que o da resina epóxi pura foi de 2,86 GPa. Não foi possível identificada nenhuma tendência de evolução da rigidez do material com o volume de fibras incorporadas, porém os valores giraram em torno de uma mesma faixa dentro do desvio padrão, não resultado em nenhum decréscimo acentuado. A mesma característica se repetiu para a deflexão máxima. A Figura 84 apresenta os CPs fraturados após os testes de flexão.

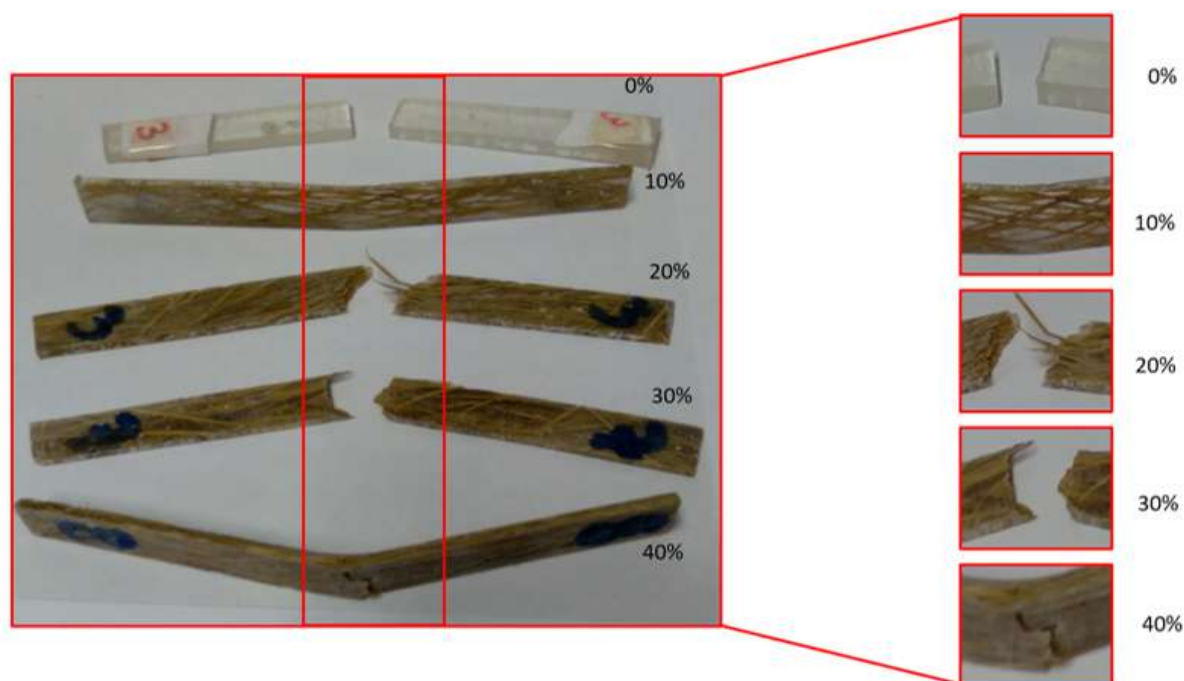


Figura 84 – Corpos de prova dos compósitos de 0 - 40% v/v de fibras de cipó-titica sem qualquer tratamento após os ensaios de flexão.

Fonte: Próprio Autor.

Com base na análise visual da superfície dos corpos de prova (Figura 84), preliminarmente é possível observar a atuação de mecanismos de fratura tipicamente frágeis nas frações de 0 e 10% v/v de fibras. A partir de 20%, nota-se a maior efetividade das fibras, em consequência da atuação de mecanismos como descolamento e rompimento de fibras na interface fibra/matriz.

Foi realizada a Anova com a finalidade de averiguar a ocorrência de diferença significativa entre os resultados de resistência à flexão apresentados pelos compósitos, os dados obtidos estão representados pela Tabela 41.

Tabela 41 – ANOVA da resistência à flexão das amostras 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento.

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	$F_{calc}$	$F_{trab}$
Tratamentos	4	873,381	218,34511707	1,46	2,76
Resíduo	25	3726,72	149,0688806		
Total	29	4600,1			

Fonte: Próprio Autor.

A ANOVA (Tabela 41) realizada para as amostras de 0 - 40% v/v de fibras sem quaisquer tratamentos apontou que o aumento da fração volumétrica de fibras não apresentou influência direta na resistência à flexão. Isto é justificado comparando os valores de  $F_{calc} = 1,46$  e  $F_{trab} = 2,76$ , obtendo  $F_{calc} < F_{trab}$ . Deste modo, com 95% de confiança, assume-se a hipótese de equidade entre as médias de tratamento.

A Tabela 42 apresenta o desempenho de resistência à flexão e módulo de elasticidade do compósito com fibras de cipó-titica em comparação a outros materiais de matriz epóxi reforçados com fibras naturais.

Tabela 42 – Propriedades mecânicas de resistência e módulo de elasticidade em flexão dos compósitos com fibras de cipó-titica sem tratamento e epóxi em comparação a demais disponíveis em literatura.

Compósitos	% de Fibras	$\sigma_f$ (MPa)	E (GPa)	Referência
Cipó-titica/epóxi	30	67,89 ± 6,80	2,88 ± 0,42	PT*
Cipó-titica/epóxi	40	52,41 ± 6,14	2,53 ± 0,21	PT*
Calotropis procera/epóxi	40	29,60 ± 0,70	-	Yoganandam et al. (2019).
Calotropis procera/epóxi	30	26,38 ± 0,47	-	Yoganandam et al. (2019).
Eichhornia crassipes/epóxi	30	60,12 ± 5,56	4,77	Arivendan et al. (2022).
Hemp/epóxi	30	76,69 ± 5,96	3,79 ± 0,67	Neves et al. (2020).
Areca/epóxi	40	30,24	-	Dhanalakshmi et al., (2015).
Sida acuta/epóxi	30	35,32 ± 1,20	4,15 ± 0,21	Mohan et al. (2021).
Kenaf/epóxi	43	139,16	-	Özturk (2010).
Arenga Pinnata/epóxi	40	54,44 ± 15,3	2,0 ± 0,70	Sapuan e Harussani (2022).

Fonte: Próprio Autor.

Avaliando a Tabela 42, é possível observar que os valores obtidos para os compósitos com fibras de cipó-titica e resina epóxi, para as porcentagens de fibras estudadas, giram em torno e algumas vezes até ultrapassam as propriedades de flexão disponíveis em literatura para compósitos reforçados com fibras naturais. Indicando que estas fibras pouco conhecidas de podem ser uma boa opção quando incorporadas em matrizes poliméricas para aplicações de engenharia.

Anteriormente já havia sido definido o percentual de 40% v/v de fibras para se trabalhar com os tratamentos, pois boa parte dos ensaios térmicos e mecânicos apontavam este como o percentual ótimo do compósito. Portanto, apesar de no teste de flexão ter demonstrado outra

percentagem favorável à melhores propriedades mecânicas, continuou-se a estudar a maior fração volumétrica. Após o tratamento nas fibras e na resina epóxi com GO, os compósitos foram avaliados mecânicamente através do ensaio de resistência à flexão. Obtiveram-se os seguintes resultados, conforme Tabela 43.

Tabela 43 – Propriedades mecânicas extraídas após o ensaio de flexão dos compósitos que receberam algum tipo de tratamento.

Amostra	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deflexão Máxima (%)
CT40-ST	52,41 ± 6,14	2,53 ± 0,21	3,53 ± 2,22
CT40-CS	66,38 ± 2,70	3,06 ± 0,0,15	3,50 ± 0,59
CT40-LS	58,55 ± 6,61	2,94 ± 0,16	3,67 ± 0,98
CT40-US	56,39 ± 4,47	2,68 ± 0,35	3,54 ± 0,45
CT40-EGO	65,46 ± 2,43	3,00 ± 0,46	4,34 ± 0,70

Fonte: Próprio Autor.

Para melhor compreensão dos dados, a Figura 85 apresenta graficamente os resultados de resistência à flexão, módulo de elasticidade e deflexão máxima atingida pelos compósitos de 40% v/v com fibras tratadas e matriz modificada com GO.

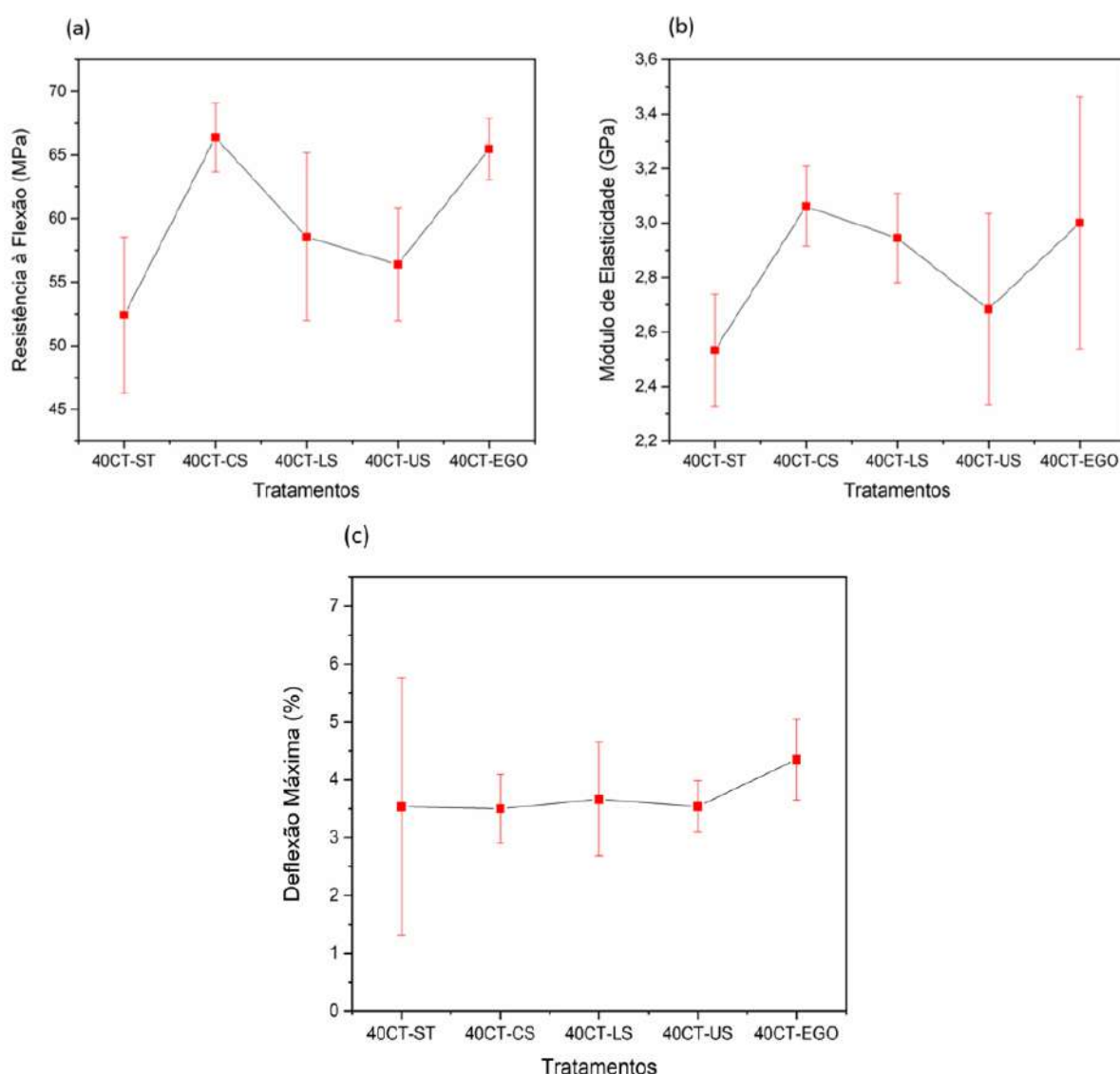


Figura 85 – Propriedades mecânicas em função dos tratamentos propostos. (a) Resistência à flexão (MPa); (b) Módulo de elasticidade (GPa); (c) Deflexão máxima (%).

Fonte: Próprio Autor.

Ao avaliar a Tabela 43 e a Figura 85, observa-se que dois tratamentos se destacaram. O compósito com fibras tratadas com carbonato de sódio aumentou em 27% a resistência à flexão e 21% a rigidez do material em relação ao compósito sem qualquer tratamento. Além deste, com percentuais bem próximos, destacou-se o compósito com resina epóxi modificada com GO.

Averiguou-se também as propriedades mecânicas à flexão do epóxi modificado com GO sem material de reforço, os resultados encontrados foram:  $\sigma_f = 79,62 \pm 12,48$  MPa;  $E = 3,12 \pm 0,31$  GPa;  $\Delta y = 3,38 \pm 1,03$  %. Com isto, é possível dizer que a incorporação do GO na matriz proporcionou um aumento de 44% na resistência à flexão e 10% na rigidez do material comparado ao epóxi puro. Confirmando que, apesar do GO não ter apresentado aos compósitos boas propriedades de tração e impacto, para aplicações que requerem esforços crescentes de

compressão e tração na região central do corpo de prova, como no teste de flexão, este mostra-se com grande potencial. Além disso, a inserção do GO baixou drasticamente a barra de desvio padrão das amostras tanto da resina quando sem qualquer fibra, quanto do compósito CT40-EGO. Isto é um indicativo de que o efeito da funcionalização foi essencial para a homogeneidade dos resultados, sobre tudo para os compósitos com maiores frações volumétricas que tendem a dispersar bastante seus resultados devido as heterogeneidades das FNLs.

Com a finalidade de verificar a ocorrência de diferença significativa entre os valores de resistência à flexão apresentados pelas amostras que receberam algum tipo de tratamento ou modificação superficial, foi realizada a ANOVA nos resultados. A Tabela 43 apresenta os dados calculados.

Tabela 44 – ANOVA da resistência à flexão das amostras que receberam algum tipo de tratamento.

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	$F_{calc}$	$F_{trab}$
Tratamentos	4	858,61	214,6525252	9,36	2,76
Resíduo	25	573,206	22,92824556		
Total	29	1431,82			

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com os valores obtidos pela ANOVA apresentados na Tabela 44, rejeita-se a hipótese de equidade entre as médias com um nível de significância de 5%, pois o  $F_{calc} = 9,36$  é maior que  $F_{trab} = 2,76$ . Conclui-se que os tratamentos realizados nas fibras ou na matriz têm efeito sobre a resistência à flexão apresentada pelos compósitos.

Visando identificar qual tratamento proporcionou melhores resultados de resistência à flexão, foi aplicado o teste Tukey para a comparação entre as médias com nível de confiança de 95%. A diferença média significativa (d.m.s) encontrada foi 8,12, os dados de comparação entre as médias dos tratamentos estão apresentados na Tabela 45.

Tabela 45 – Comparação entre médias (d.m.s) obtidas entre os valores médios de resistência à flexão, para os compósitos que receberam algum tipo de tratamento.

Amostras	CT40-ST	CT40-CS	CT40-LS	CT40-US	CT40-EGO
CT40-ST	0	13,97	6,14	3,98	13,05
CT40-CS	13,97	0	7,83	9,99	0,92
CT40-LS	6,14	7,83	0	2,16	6,91
CT40-US	3,98	9,99	2,16	0	9,07
CT40-EGO	13,05	0,92	6,91	9,07	0

Fonte: Próprio Autor.

Com base nos resultados têm-se que, com nível de confiança de 95% que os compósitos CT40-CS e CT40-EGO apresentaram melhores propriedades de resistência à flexão que as amostras CT40-ST e CT40-US, sobretudo o CT40-CS foi o que obteve maior diferença significativa

sobre elas. A análise estatística também demonstrou que o CT40-ST, CT40-CS, CT40-LS e CT40-EGO, são estatisticamente iguais, pois a diferença entre as médias não foi superior ao d.m.s calculado, apesar do CT40-CS ter se mostrado superior à todas as amostras avaliadas.

Estudos anteriores ao investigar as propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais e GO apontaram o aumento na resistência a flexão e módulo de elasticidade dos materiais, como reportado neste estudo. Chaharmahali et al. (2014) em sua pesquisa com matriz de polipropileno modificada com 0,1 a 1%p de nanoplaquetas de grafeno, constatou que o teor de 30%v/v de bagaço e 0,1%p de grafeno, elevou em 7% na resistência à flexão e 30% à tração do compósito. Eles demonstraram que em maiores teores têm influência negativa, pois o GO facilmente aglomera durante o processamento. Lima (2019) relatou os efeitos da combinação de fibras de curauá e partículas de GO (0,1%p – 1%p) em compósitos de matriz poliéster. Ao contrario da pesquisa de Chaharmahali et al. (2014), concluíram que o aumento da quantidade de GO pode ser benéfico para melhorar as mesmas propriedades anteriormente citadas. Tshai et al. (2016) tratou compósitos com cachos de frutos vazios e matriz epóxi com 0,05%p de GO comercialmente disponível e constatou que a resistência a flexão praticamente dobrou em relação as amostras sem grafeno, também evidenciaram aumento considerado da rigidez do material.

Foram realizadas micrografias em MEV das amostras que receberam algum tipo de tratamento após os ensaios de flexão a fim de verificar características e tendências da superfície de fratura.

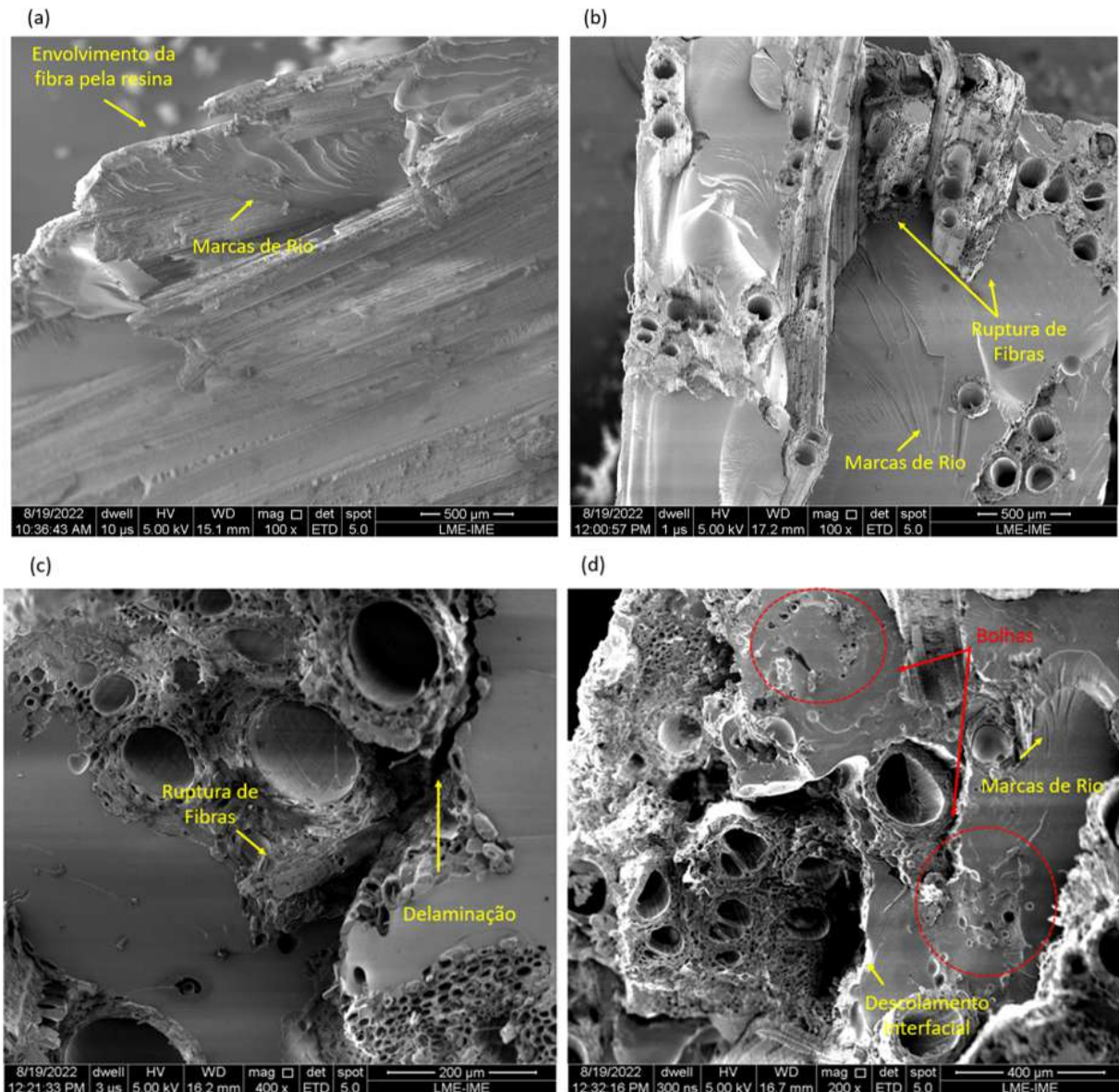


Figura 86 – Imagens de MEV da superfície de fratura dos compostos de 10 - 40% v/v de fibras de cipó titica sem tratamento, após os ensaios de flexão. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; (d) CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

Avaliando as micrografias obtidas por MEV é possível perceber que o composto CT10-ST (Figura 86a) apresenta bastante resina epóxi envolvendo o material lignocelulósico, bem como, a forte presença de marcas de rio que indicam aspectos de fratura frágil. Apesar de o composto CT20-ST ter saído-se com propriedades ligeiramente melhores que o anterior, as micrografias revelaram a maior atuação das fibras no material, através do aparecimento de mecanismos como rupturas de fibras. Por outro lado, nestas amostras ainda podem ser visualizadas a presença de marcas de rio, indicando fratura frágil. Para o caso das amostras



CT30-ST, é possível identificar em maior grau estes mecanismos mais complexos como rupturas de fibras e delaminações na região de interface fibra/matriz, caracterizando a transição total para fratura dúctil. Isto se confirma pela maior resistência à flexão apresentada por este grupo. Em contra-partida, apesar do maior teor de fibras de cipó-titica o compósito CT40-ST apresentou-se com uma mescla de características dúcteis e frágeis, semelhantemente ao o que ocorreu com o compósito CT20-ST.

A Figura 87 apresenta as micrografias de MEV das amostras compósitas que receberam algum tratamento, após o ensaio de flexão.

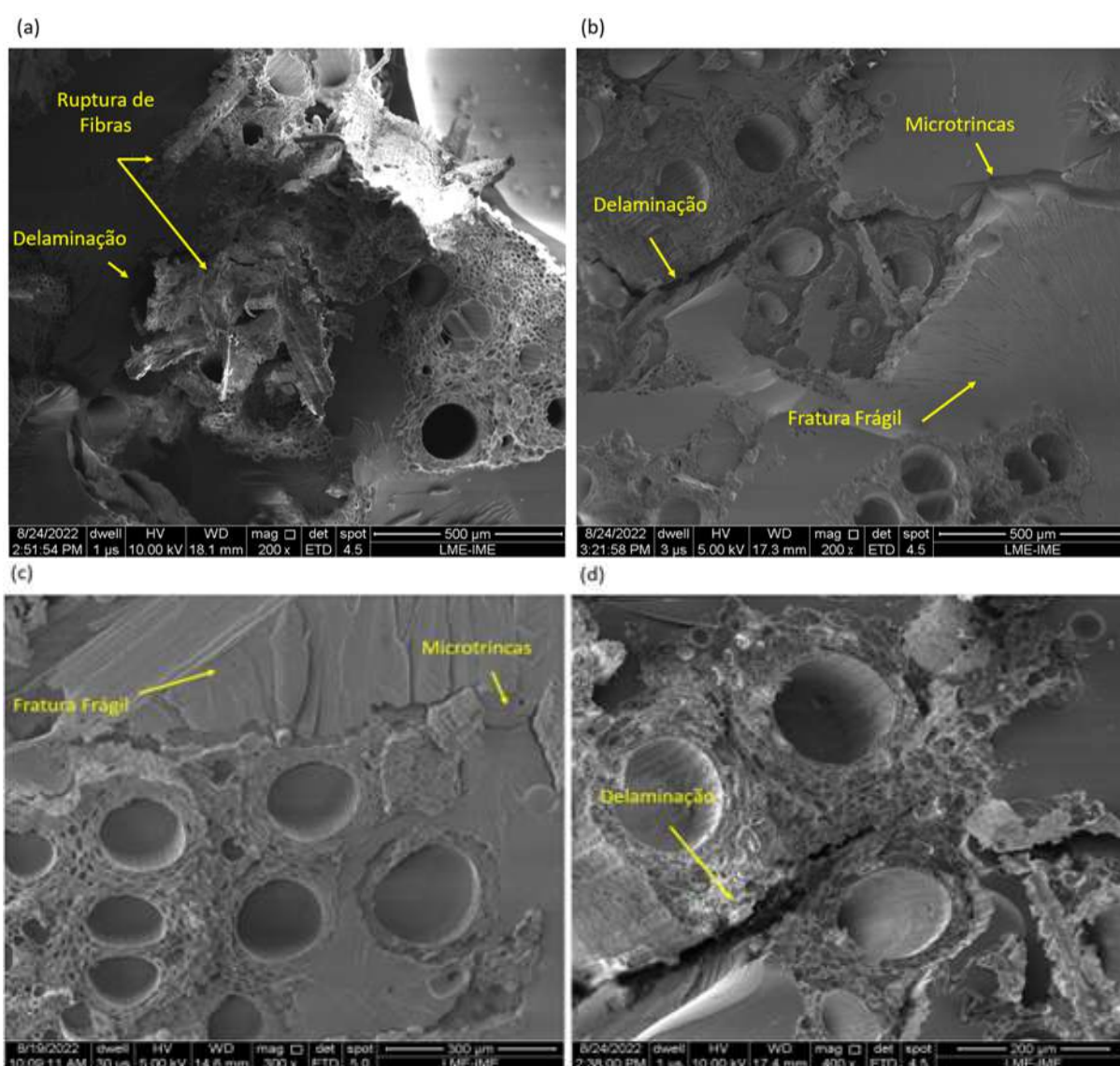


Figura 87 – Imagens de MEV da superfície de fratura dos compósitos de 40% v/v de fibras de cipó titica que receberam algum tratamento. (a) CT40CS; (b) CT40LS; (c) CT40-US; (d) CT40-EGO.

Apartir das imagens de MEV apresentadas na Figura 87 observa-se diversos mecanismos de fratura característicos de fibras naturais contínuas e preferencialmente alinhadas. Deste modo, nas imagens da Figura 87 (a, d) é possível identificar mecanismos como ruptura da fibra e delaminações na região da interface fibra/matriz de maneira mais intensificada quando comparados a Figura 87 (b, c) em que observa-se ainda características de fratura frágil em conjunto a sinais de fratura dúctil, corroborando com os resultados obtidos de rigidez e resistência à flexão para estas amostras.

## 4.2.8 Ensaios Balísticos

### 4.2.8.1 Velocidade Residual com Munição .22 pol

Placas compósitas com 0 – 40% v/v de fibra de cipó-titica sem tratamento foram submetidas ao ensaio de velocidade residual, utilizando um projétil de calibre .22 pol, com a finalidade de estimar a eficiência balística da camada intermediária. Através deste ensaio foi possível levantar a energia absorvida ( $E_{abs}$ ) e a velocidade limite ( $V_L$ ) de cada amostra ensaiada. A Tabela 46 apresenta os valores das variáveis como, a massa do projétil ( $M_p$ ), velocidade média de impacto ( $V_i$ ), velocidade residual média ( $V_r$ ) e a energia absorvida ( $E_{abs}$ ) para cada um dos grupos ensaiados.

Tabela 46 – Valores de massa do projétil ( $M_p$ ), velocidade média de impacto ( $V_i$ ), velocidade residual média ( $V_r$ ) e a energia absorvida ( $E_{abs}$ ) para as amostras de 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento.

Amostra	$M_p$ (g)	$V_i$ (m/s)	$V_r$ (m/s)	$E_{abs}$ (J)
Epóxi	$3,34 \pm 0,06$	$270,48 \pm 5,13$	$93,33 \pm 28,96$	$105,54 \pm 7,23$
CT10-ST	$3,35 \pm 0,03$	$269,99 \pm 6,77$	$104,06 \pm 59,31$	$98,12 \pm 8,99$
CT20-ST	$3,29 \pm 0,09$	$270,91 \pm 6,49$	$121,19 \pm 15,49$	$95,26 \pm 5,14$
CT30-ST	$3,32 \pm 0,02$	$269,81 \pm 4,97$	$144,41 \pm 8,05$	$85,06 \pm 4,48$
CT40-ST	$3,34 \pm 0,08$	$270,11 \pm 4,99$	$153,86 \pm 8,61$	$81,02 \pm 5,87$

Fonte: Próprio Autor.

A partir dos dados apresentados na Tabela 46, observa-se uma redução na velocidade residual do projétil para o CT10-ST. Como consequência este compósito exibiu capacidade maior de absorção de energia que o CT40-ST. Uma justificativa para este fato é a predominância do comportamento frágil da matriz epóxi (OLIVEIRA et al., 2020; FILHO et al., 2020b). No entanto, em virtude de tal comportamento, para aplicações balísticas, o epóxi puro é completamente fragmentado e, portanto, não sendo apropriado para proteção pessoal. A Figura 88 mostra os aspectos pós-impacto das placas compósitas ensaiadas.

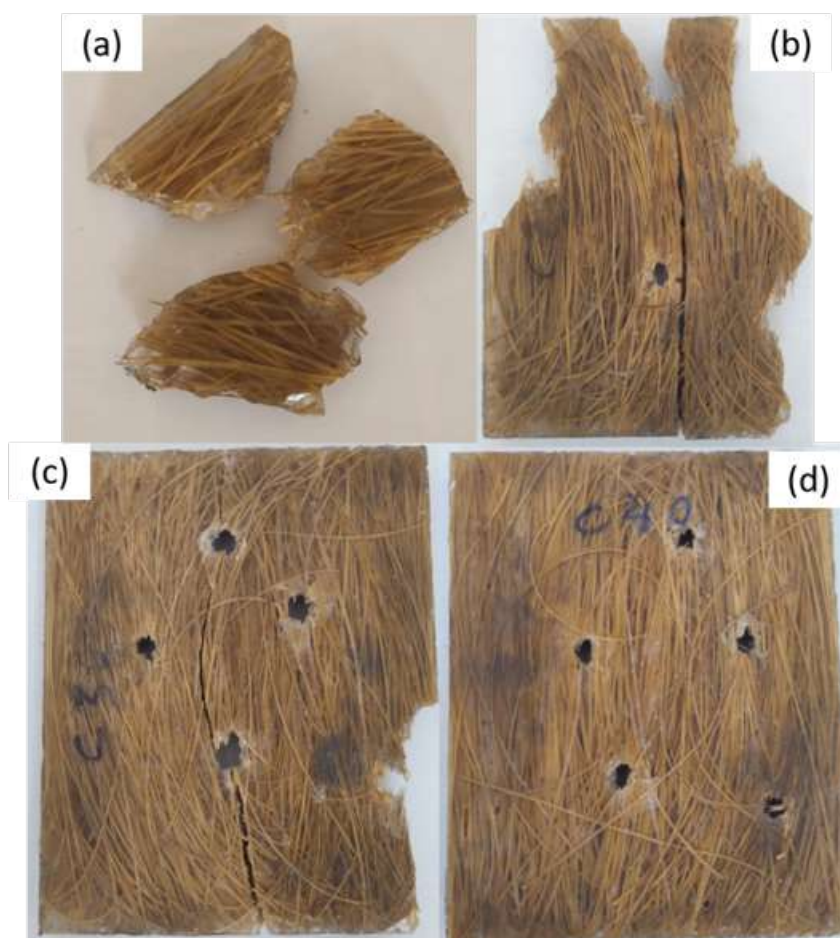


Figura 88 – Amostras após o ensaio de velocidade residual. (a) CT10-ST, (b) CT20-ST, (c) CT30-ST, (d) CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

Ao considerar o aspecto pós-impacto das placas ensaiadas, ou seja, a integridade física dos compósitos, após cinco tiros, o compósito CT40-ST mostrou-se com maior estabilidade dimensional e melhor integridade dentre eles, por outro lado a resina estilhaçou-se completamente, ocorrendo algo próximo para o CT10-ST. De acordo com Monteiro et al. (2018) este critério de integridade é de grande importância para aplicações balísticas.

Com base nos valores de energia absorvida, foi realizado também a análise estatística de Weibull, com a finalidade de determinar características e tendências de confiabilidade das amostras. A Tabela 47 apresenta a distribuição de Weibull para a energia absorvida do compósito Epóxi/cipó-títica para as configurações 0 - 40% v/v sem tratamento e a Figura 89 apresenta os gráficos plotados através dos parâmetros obtidos desta análise para cada percentual de fibras de cipó-títica sem tratamento analisado.

Tabela 47 – Distribuição de Weibull para energia absorvida dos compósitos Epóxi/cipó-titica para todas as composições sem tratamento ensaiadas.

Amostras	$\beta$	$\theta$	$R^2$
Epóxi	14,16	109	0,9005
CT10-ST	10	102,7	0,7153
CT20-ST	18,55	97,69	0,9589
CT30-ST	16,77	87,49	0,7743
CT40-ST	13,59	83,81	0,9348

Fonte: Próprio Autor.

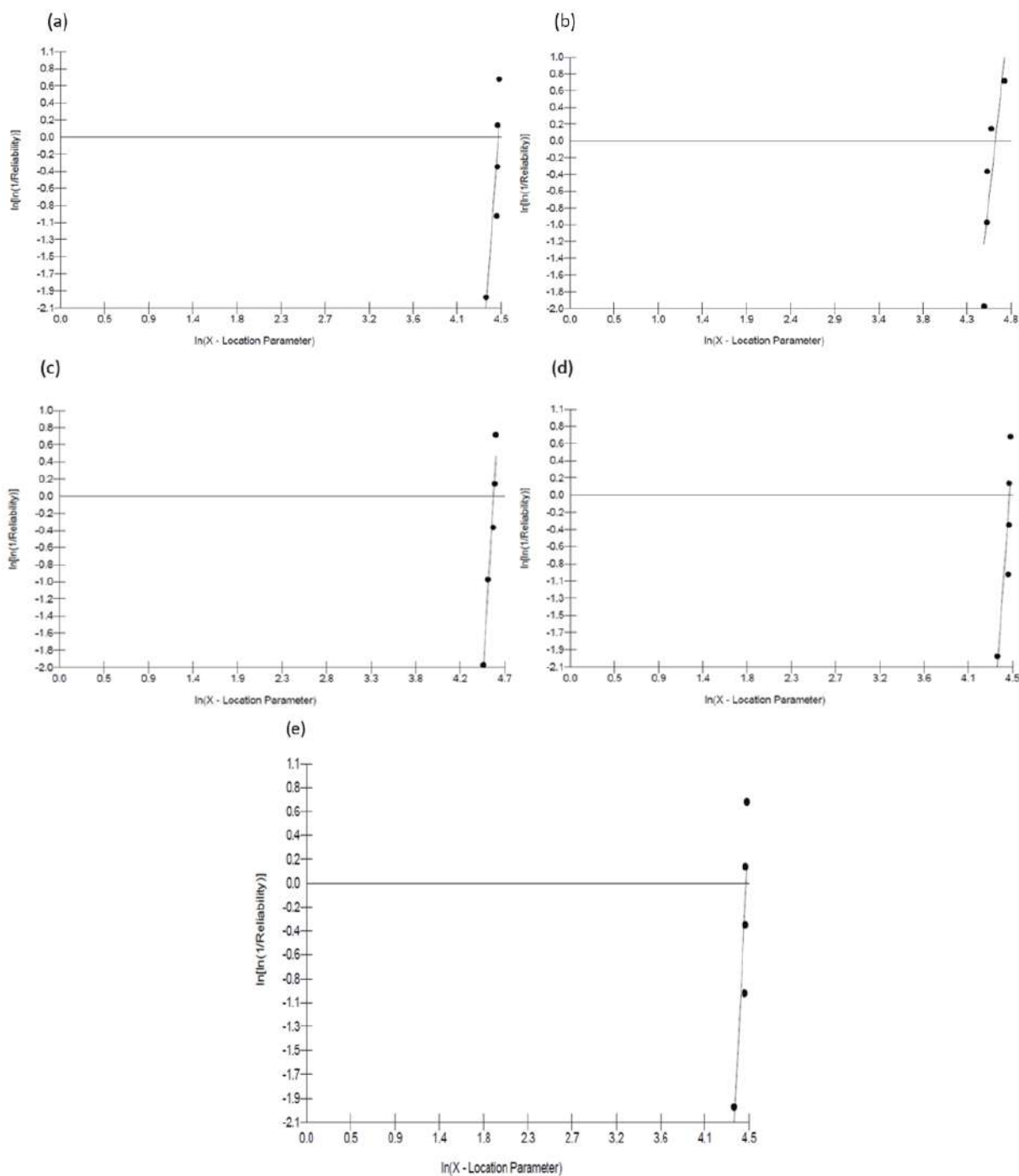


Figura 89 – Gráfico de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil obtida no ensaio de velocidade residual. (a) Epóxi; (b) CT10-ST, (c) CT20-ST, (d) CT30-ST, (e) CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

Observando a Tabela 47 e Figura 89, percebe-se que este tratamento estatístico representou, em geral, uma característica homogênea das amostras de forma individualizada. Percebe-se que, como um todo, os pontos pouco se distanciam da reta de ajuste. Além disso, é importante salientar que o valor característico ( $\theta$ ) é similar ao encontrado pela média de energia absorvida

pelos compósitos.

Diante dos dados fornecidos de energia absorvida e massa do projétil, determinou-se os valores de velocidade limite ( $V_L$ ) para os grupos sem quaisquer tratamentos, conforme Tabela 48.

Tabela 48 – Valores de velocidade limite calculados para as amostras de 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento.

Amostra	$V_L$ (m/s)
Epóxi	$252,90 \pm 8,72$
CT10-ST	$243,66 \pm 10,93$
CT20-ST	$240,20 \pm 6,53$
CT30-ST	$226,99 \pm 6,08$
CT40-ST	$221,46 \pm 8,10$

Fonte: Próprio Autor.

Foram avaliadas balisticamente através do ensaio de  $V_R$  utilizando munição .22 pol as amostras compósitas que receberam algum tipo de tratamento, seja nas fibras ou na matriz funcionalizada com GO. A Tabela 49 apresenta os valores das variáveis de massa do projétil ( $M_p$ ), velocidade média de impacto ( $V_i$ ), velocidade residual média ( $V_r$ ) e a energia absorvida ( $E_{abs}$ ) para cada um dos grupos tratados ensaiados.

Tabela 49 – Valores de massa do projétil ( $M_p$ ), velocidade média de impacto ( $V_i$ ), velocidade residual média ( $V_r$ ) e a energia absorvida ( $E_{abs}$ ) para as amostras de 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento.

Amostra	$M_p$ (g)	$V_i$ (m/s)	$V_r$ (m/s)	$E_{abs}$ (J)
CT40-ST	$3,34 \pm 0,08$	$270,11 \pm 4,99$	$153,86 \pm 8,61$	$81,02 \pm 5,87$
CT40-CS	$3,35 \pm 0,02$	$287,50 \pm 5,47$	$154,60 \pm 22,53$	$80,81 \pm 11,18$
CT40-LS	$3,30 \pm 0,07$	$291,15 \pm 2,50$	$150,40 \pm 16,65$	$86,96 \pm 4,36$
CT40-US	$3,35 \pm 0,03$	$288,88 \pm 4,21$	$173,20 \pm 16,98$	$73,72 \pm 7,20$
CT40-EGO	$3,37 \pm 0,04$	$285,90 \pm 4,55$	$148,00 \pm 18,60$	$84,08 \pm 9,69$

Fonte: Próprio Autor.

Ao observar a Tabela 49 é possível notar o efeito positivo de aumento na energia absorvida pelas amostras CT40-LS e CT-EGO, indicando que os tratamentos com CaLS sob aquecimento e a modificação da resina epóxi com GO proporcionaram uma melhor interação na interface fibra/matriz capaz de melhorar a adesão entre os dois componentes. A Figura 90 mostra os aspectos pós-impacto das placas compósitas ensaiadas.

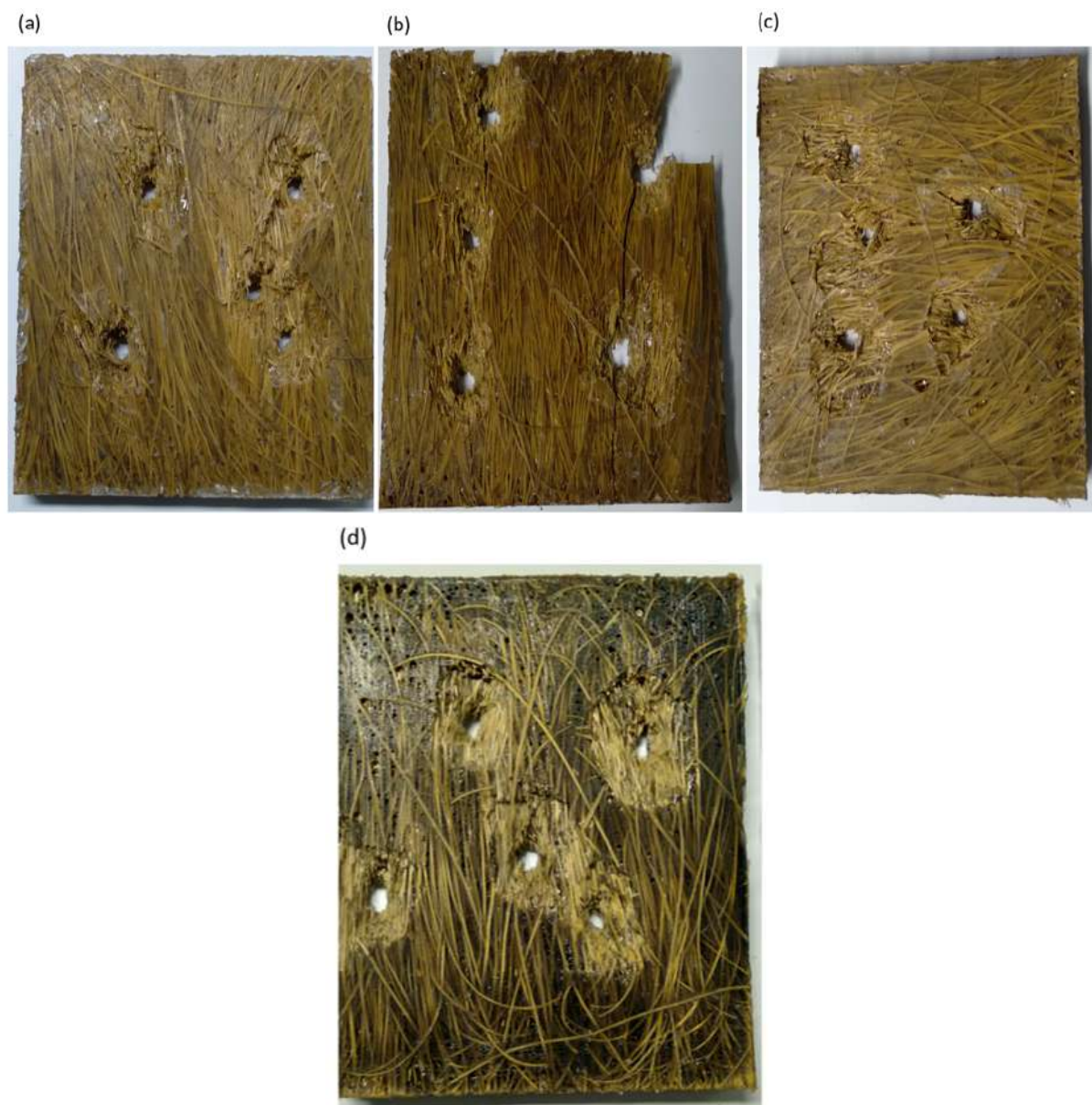


Figura 90 – Amostras após o ensaio de velocidade residual. (a) CT40-CS, (b) CT40-LS, (c) CT40-US, (d) CT40-EGO.

Fonte: Próprio Autor.

Ao avaliar os aspectos pós impacto das placas ensaiadas, observa-se que apesar da amostra CT40-LS ter absorvido maior energia ao impacto do projétil (86,96 J), esta foi a que apresentou-se com a integridade física mais corrompida, podendo ser evidenciadas trincas e fissuras as quais possivelmente propagaram-se a partir de pontos concentradores de tensões vindos de defeitos de fabricação da placa. Apesar das variações de energia absorvida, todas as demais amostras mostraram-se com o mesmo nível de integridade.

A Tabela 50 apresenta a distribuição de Weibull para a energia absorvida dos compósitos que receberam algum tipo de tratamento em comparação ao grupo controle CT40-ST e a Figura

91 apresenta os gráficos plotados a partir dos parâmetros obtidos nesta análise dos grupos com tratamento que foram avaliados.

Tabela 50 – Distribuição de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil nos compósitos de 40% v/v de fibras que receberam algum tipo de tratamento.

Amostras	$\beta$	$\theta$	$R^2$
CT40-ST	13,59	83,81	0,9348
CT40-CS	7,385	85,7	0,9795
CT40-LS	19,39	89,06	0,9195
CT40-US	10,52	76,94	0,9933
CT40-EGO	8,57	88,54	0,9696

Fonte: Próprio Autor.



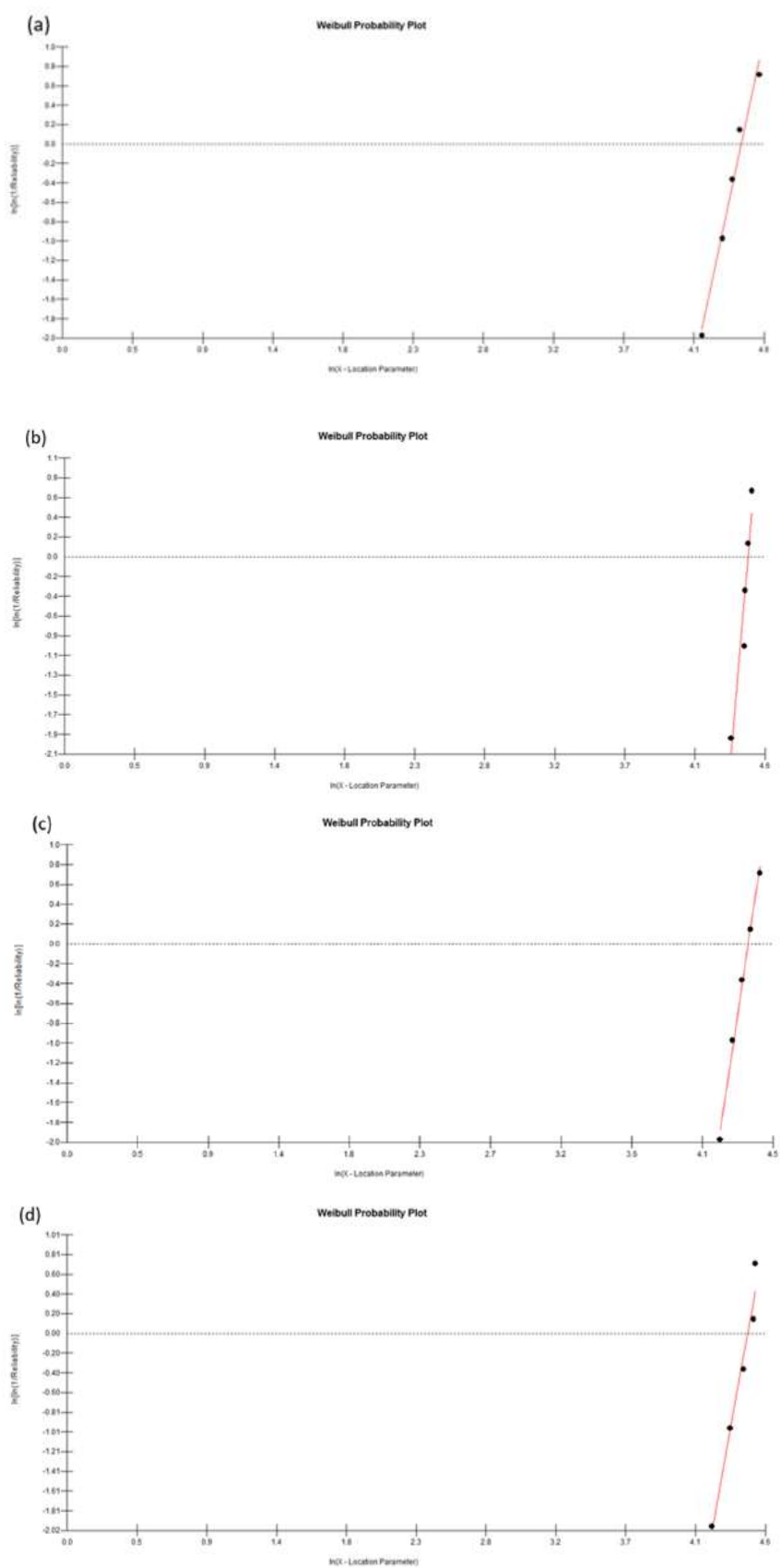


Figura 91 – Gráfico de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil obtida no ensaio de velocidade residual. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS, (c) CT40-US, (d) CT40-EGO.

Fonte: Próprio Autor.

A partir da análise estatística Weibull, é possível verificar que os pontos não se distanciaram da reta de ajuste justificando o elevado valor de  $R^2$ , acima de 0,91. Além disso, observa-se que o parâmetro  $\theta$  que dá a característica de energia absorvida pelo material após o impacto do projétil, ficou muito próximo dos resultados obtidos em teste. Os resultados desse tratamento estatístico representam uma confiabilidade dos resultados obtidos apontando homogeneidades das amostras individualmente.

Com base nos dados de energia absorvida e massa do projétil, determinou-se os valores de velocidade limite ( $V_L$ ) para os grupos de compósitos que receberam algum tipo de tratamento, conforme Tabela 51.

Tabela 51 – Valores de velocidade limite calculados para as amostras de 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento.

Amostra	$V_L$ (m/s)
CT40-ST	221,46 ± 8,10
CT40-CS	220,88 ± 15,32
CT40-LS	229,46 ± 5,82
CT40-US	211,17 ± 10,34
CT40-EGO	225,42 ± 13,21

Fonte: Próprio Autor.

Como esperado, os tratamentos proporcionaram também às amostras CT40-LS e CT40-EGO maiores valores de  $V_L$ , 229,88 e 225,42 m/s, respectivamente, quando comparadas ao grupo CT40-ST, 221,46 m/s. A Tabela 52 apresenta de maneira resumida os principais parâmetros extraídos do ensaio de velocidade residual utilizando munição .22 pol da presente pesquisa em comparação a trabalhos recentes na literatura.

Tabela 52 – Valores de velocidade limite do presente trabalho e outros autores.

Amostra	$E_{abs}$ (J)	$V_L$ (m/s)	Literatura
CT30-ST	85,06 ± 4,48	226,99 ± 6,08	PT*
CT40-ST	81,02 ± 5,87	221,46 ± 8,10	PT*
CT40-LS	86,96 ± 4,36	229,46 ± 5,82	PT*
CT40-EGO	84,08 ± 9,69	225,42 ± 13,21	PT*
0,5% EGO/Rami-30%	130,34	-	Pereira et al. (2020).
Epóxi/Guarumã-30%	105,5 ± 10,6	254,7 ± 12,8	Reis et al. (2021).
Epóxi/Tucum-40%	69,6 ± 9,1	204,4 ± 14,3	Oliveira et al. (2020).
Epóxi/Caraná-30%	48,17 ± 8,25	186,0 ± 11,9	Souza et al. (2022).
Epóxi/Cânhamo-30%	134,1 ± 11,5	256,3 ± 10,5	Ribeiro et al. (2021).
Epóxi/Junco-30%	74,0 ± 2,5	212,5 ± 15,2	Neuba et al. (2020).

Fonte: Próprio Autor.

Apesar de a velocidade limite ter se mostrado próxima das abordadas em literatura, foi perceptível uma perda acentuada na absorção de energia com o aumento da concentração de

fibras (Tabela 49), este fato sugere que o elemento fragilizador é a fibra. Entre os motivos para este ocorrido, pode-se citar a baixa resistência da fibra, fraca adesão fibra-matriz, a qual muitas vezes é provocada pela umidade, ou até mesmo a prensagem com carga excessiva durante a confecção da placa, podendo gerar microtrincas no material. Por outro lado, os tratamentos realizados com CaLS sob aquecimento e a incorporação do GO na matriz epóxi foram eficientes aumentando tanto a absorção de energia quanto a velocidade limite dos materiais, obtendo resultados, inclusive, melhores que compósitos reforçados com frações menores de fibras, como observou-se na Tabela 52.

A fim de investigar melhor os mecanismos de fratura atuantes nas amostras ensaiadas, realizou-se micrografias em MEV da superfície dos materiais após os impactos com munição .22 pol, conforme Figura 92.

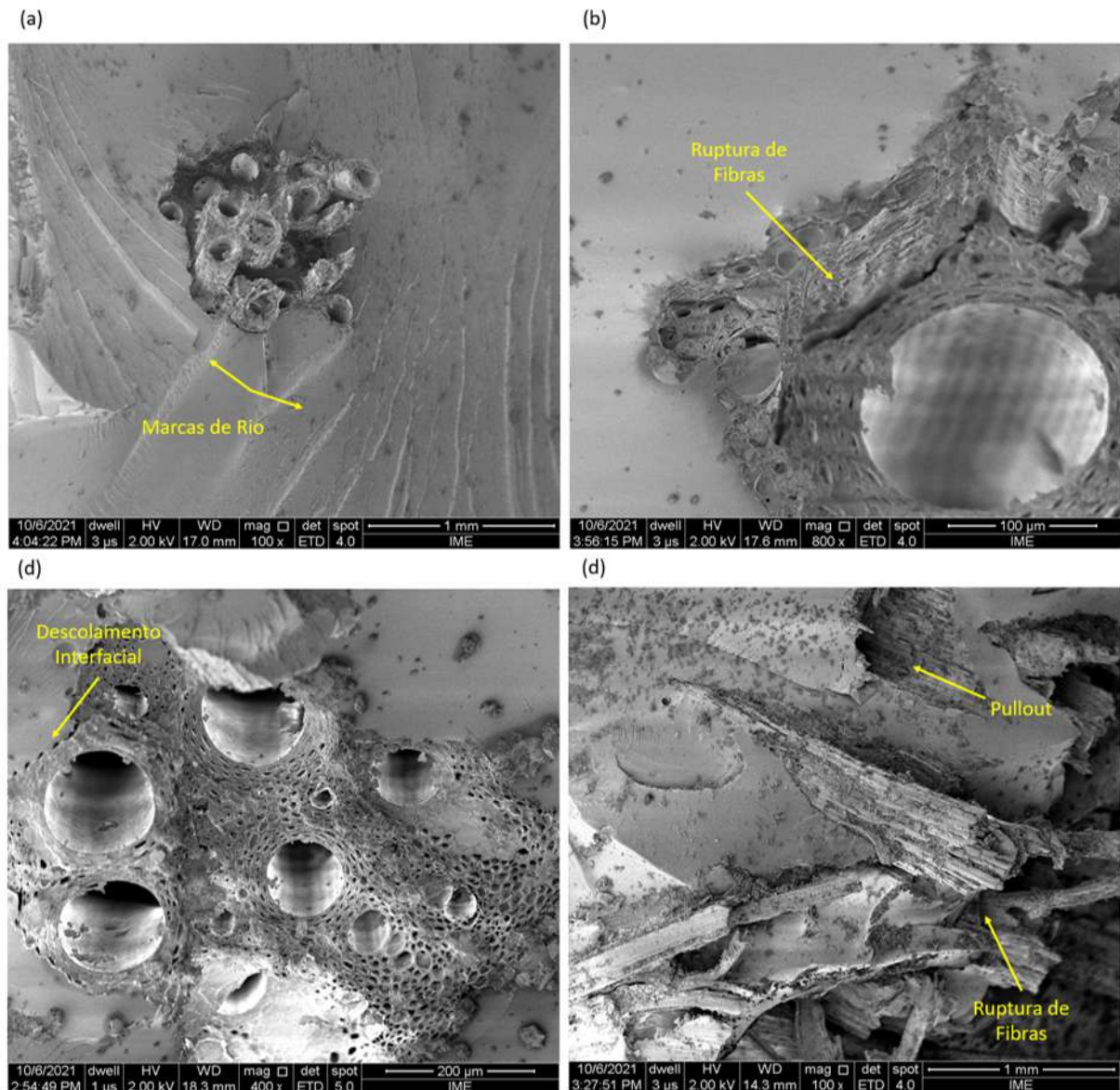


Figura 92 – Imagens de MEV da superfície de fratura após impacto do projétil .22 pol. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; (d) CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

Analisando a superfície impactada do compósito CT10-ST (Figura 92a), é possível observar um tipo de fratura completamente frágil, devido a presença de marcas de rio sobre a superfície do material. Além disso, neste grupo as trincas propagaram-se de maneira catastrófica, corrompendo a integridade dimensional das placas. Para o compósito CT20-ST (Figura 92b), identifica-se um mecanismo até então não relatado na amostra anterior, denominado fratura intralaminar da fibra. Neste tipo de fratura, a delaminação ocorre seguindo a direção das fibras na mesma camada. Embora os compósitos CT30-ST e CT40-ST tenham apresentado menores níveis de absorção de energia, essas placas apresentaram uma superfície de fratura mais íntegra e dimensionalmente estável, inferindo que as fibras atuaram eficientemente como barreira à

propagação de trincas. Além disso, observou-se a presença de uma superfície caótica, exibindo mecanismos de falha complexos, como descolamento interfacial e arrancamento de fibras Figura 92 (c, d). A Figura 93 apresenta as micrografias para as amostras que recebem algum tipo de tratamento.

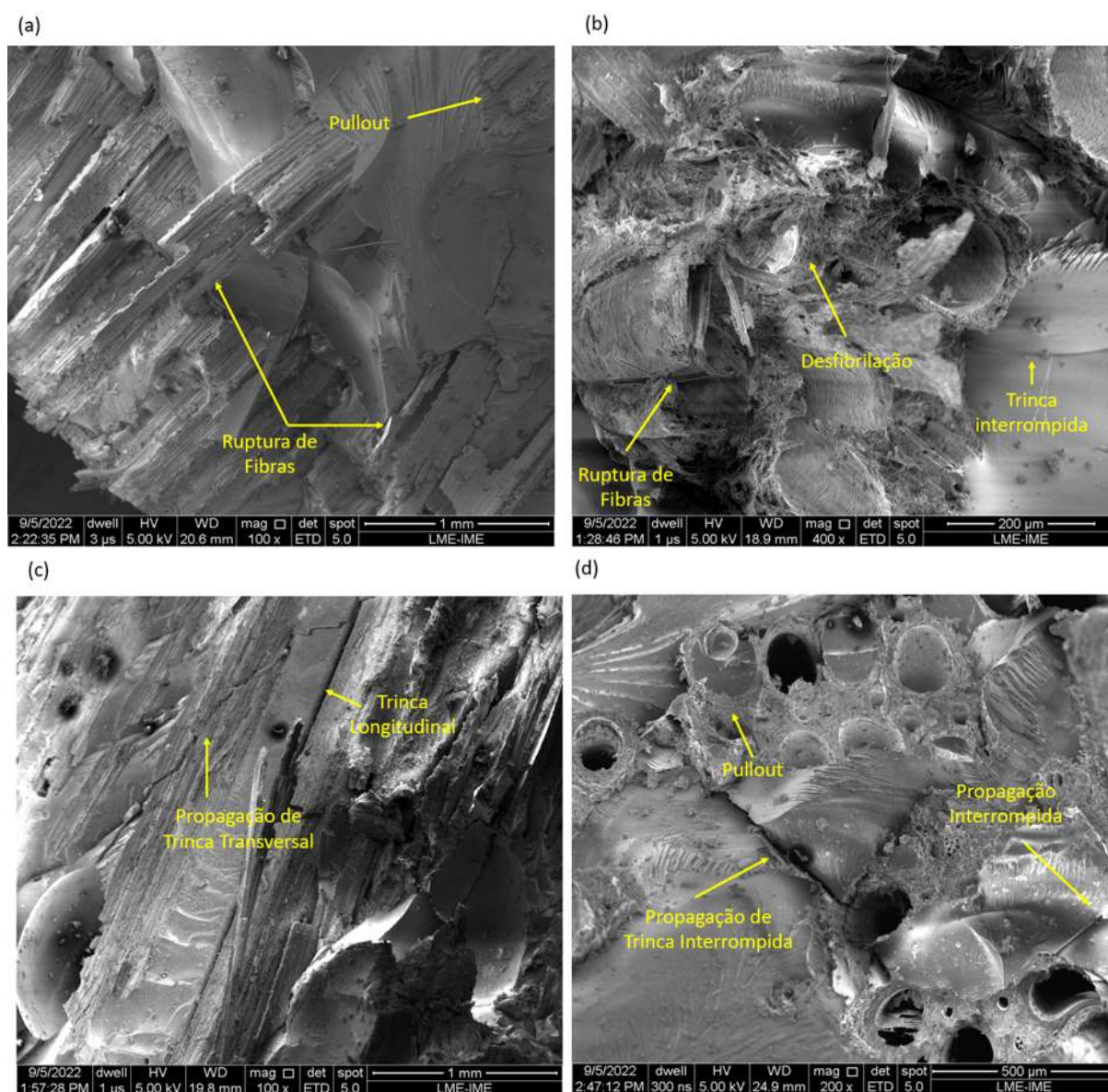


Figura 93 – Imagens de MEV da superfície de fratura após impacto do projétil .22 pol. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US; (d) CT40-EGO.

Fonte: Próprio Autor.

Observando as imagens da Figura 93, nota-se superfícies bem mais conturbadas que as vistas entre os percentuais de 10 – 30% v/v de fibras sem tratamento, no entanto, alguns aspectos merecem destaque. Os compósitos CT40-CS e CT40-US (Figura 93a, c) mostraram mecanismos de falhas comumente visto em compósitos com fibras naturais incorporadas, como ruptura e

pullout da fibra. No compósito CT40-CS ainda podem ser visualizadas marcas de rio indicando fratura frágil do epóxi, ou seja, as fibras provavelmente fragilizadas, devido à baixa adesão interfacial, não conseguiram absorver de maneira eficiente parte das tensões atuantes na matriz. Além disso, outro fato que chamou atenção é que no compósito CT40-US propagaram-se longas trincas tanto longitudinais como transversais, esta última, propagando-se sobre a superfície contendo fibras naturais. Isto é mais uma indicação que possivelmente o tratamento com CaLS em banho ultrassônico, modificou sua estrutura de tal forma que a degradou, perdendo assim boa parte de suas propriedades de resistências mecânicas. Estes comportamentos apresentados por esses dois grupos justificam as menores medidas de energia absorvida das placas.

A Figura 93b mostra uma superfície pós impacto da amostra CT40-LS com característica substancialmente caótica, com a atuação maior do reforço através de mecanismos de falhas como ruptura de fibras e separação de fibrilas. Além disso, a imagem destaca o interropimento de trincas ao longo da matriz, devido à presença das fibras como elemento de barreira. Avaliando as características de fratura da condição CT40-EGO (Figura 93d), nota-se que estas amostras junto ao CT40-LS, possuem a interface mais otimizada, são observados mecanismos de falha como pullout e ruptura de fibras, bem como o comportamento de barreira contra propagação de trincas. Além disso, é perceptível a presença de marcas de rio em conjunto ao aspecto grosseiro e de múltiplos planos na superfície de fratura. Costa et al. (2020b)) sugere que as folhas de GO induzem a deflexão das frentes de propagação da trinca. Esse processo produz obstáculos à propagação de trincas primárias, que geram fissuras secundárias associadas às marcas de rio e, portanto, aumenta a energia de deformação necessária para a fratura do compósito (BORTZ; HERAS; MARTIN-GULLON, 2012).

#### 4.2.8.2 Velocidade Residual com Munição 7,62 mm

Com a finalidade de verificar a resistência balística das placas compósitas produzidas de 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento, foi realizado o ensaio de velocidade residual, desta vez utilizando munição pesada do tipo 7,62 mm. A partir dos resultados foi estimado a energia absorvida e a velocidade limite de cada amostra ensaiada, semelhante ao ocorrido anteriormente no ensaio com munição .22 pol. A Figura 94 ilustra os pontos experimentais obtidos para uma amostra CT40-ST a partir do espectro de radar Doppler acompanhado da curva polinomial contínua ajustada.

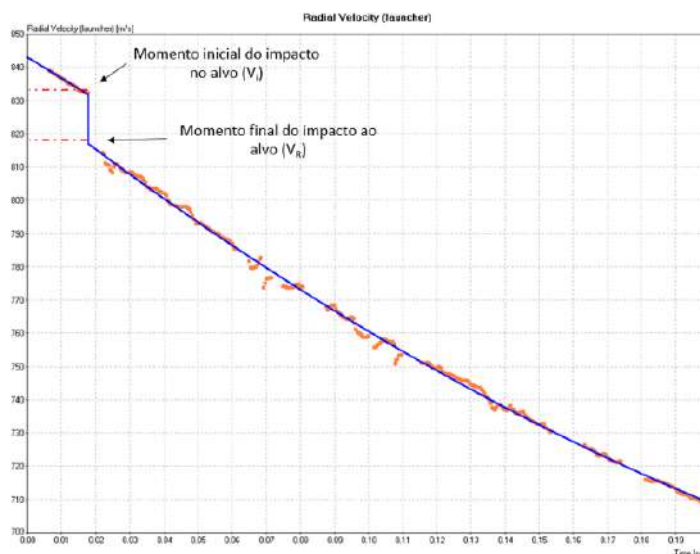


Figura 94 – Gráfico de pontos experimentais do ensaio de velocidade residual do compósito de 40% v/v de fibras de cipó-titica.

Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 94 é perceptível que em aproximadamente 832 m/s ocorre uma queda repentina indicando o momento de impacto. Essa velocidade é definida como velocidade de impacto ( $V_i$ ) e a velocidade mínima atingida após o impacto define a velocidade residual ( $V_R$ ). Gráficos similares foram obtidos para as demais frações de fibras estudadas e baseado nos dados proporcionados por estas curvas determinou-se a velocidade limite ( $V_L$ ) e a energia absorvida ( $E_{abs}$ ) por cada amostra compósita de 0 – 40% v/v de fibras sem tratamento ensaiada. A Tabela 53 apresenta os resultados de velocidade média de impacto ( $V_i$ ), velocidade residual média ( $V_R$ ), energia absorvida ( $E_{abs}$ ), bem como a estimativa da velocidade limite ( $V_L$ ).

Tabela 53 – Parâmetros obtidos no ensaio de velocidade residual e velocidade limite para as amostras de 0 – 40% v/v de fibras de cipó-titica sem quaisquer tratamentos.

Amostra	$V_i$ (m/s)	$V_R$ (m/s)	$E_{abs}$ (J)	$V_L$ (m/s)
Epóxi	814,40 ± 8,54	785,96 ± 7,01	211,69 ± 21,56	213,27 ± 6,94
CT10-ST	805,55 ± 8,45	782,28 ± 7,89	171,82 ± 15,88	192,06 ± 8,80
CT20-ST	813,91 ± 4,69	790,28 ± 6,95	176,19 ± 31,41	193,88 ± 17,75
CT30-ST	820,17 ± 4,16	797,74 ± 4,94	166,51 ± 23,36	188,843 ± 13,08
CT40-ST	815,68 ± 11,14	798,26 ± 12,69	130,53 ± 19,50	167,14 ± 12,60

Fonte: Próprio Autor.

Observando os valores da Tabela 53, nota-se que o aumento da fração volumétrica de fibras de cipó-titica causou o decréscimo acentuado da propriedade de energia absorvida e velocidade limite, indicando novamente que as fibras foi o elemento fragilizador no compósito. Este ensaio confirmou os resultados obtidos no ensaio de  $V_R$  com munição .22 pol apontando a

mesma tendência em ambos os testes. A partir dos valores de energia absorvida realizou-se a estatística Weibull a fim de determinar características e tendências de confiabilidade das amostras de 0 - 40% v/v de fibras sem quaisquer tratamentos, conforme Tabela 54. Além disso, A Figura 95 apresenta os gráficos plotados através dos parâmetros obtidos.

Tabela 54 – Distribuição de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil nos compósitos de 40% v/v de fibras sem tratamento.

Amostra	$\beta$	$\theta$	$R^2$
Epóxi	15,98	218,1	0,9354
CT10-ST	11,28	179,1	0,904
CT20-ST	5,268	190,9	0,9215
CT30-ST	7,292	177,1	0,8538
CT40-ST	6,599	139,6	0,8619

Fonte: Próprio Autor.



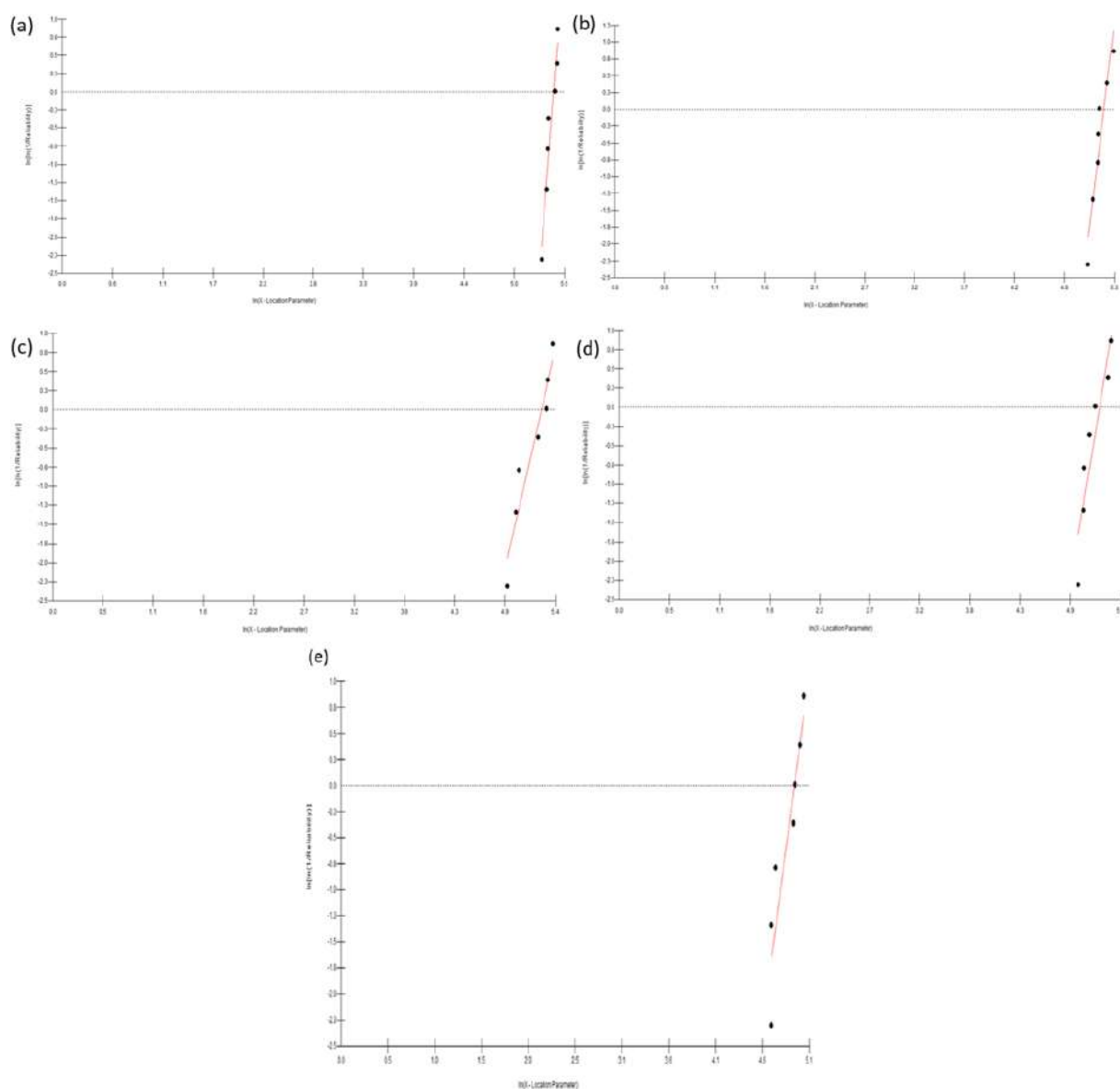


Figura 95 – Gráfico de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil obtida no ensaio de velocidade residual. (a) Epóxi; (b) CT10-ST, (c) CT20-ST, (d) CT30-ST, (e) CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

A estatística Weibull mostrou que todos os grupos testados apresentaram coeficiente de correlação maior que 0,85, indicando que a distribuição apresenta elevada representatividade estatística. Além disso, este resultado indica que para o compósito CT10-ST, com coeficiente de confiabilidade de 0,90 e módulo de Weibull 11,28, possui maior homogeneidade se comparado com as demais frações de fibras.

Outro fator importante a ser considerado em materiais destinados à blindagem balística é a integridade física. Deste modo, nos testes de  $V_R$  realizados, todas as amostras sofreram perfuração pelo projétil. Este fato proporcionou a determinação dos parâmetros apresentados na Tabela 53.

Os grupos testados de 0 – 40% v/v de fibras sem tratamento estão representados pela Figura 96.

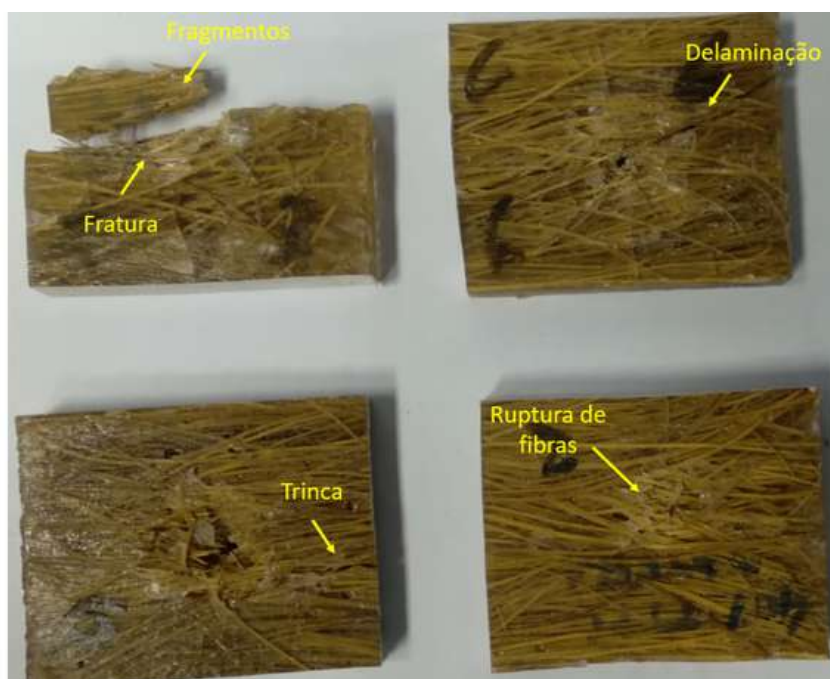


Figura 96 – Amostras após o teste balístico de velocidade residual utilizando munição 7,62 mm. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; (d) CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

Avaliando os aspectos pós impacto dos corpos de prova apresentados na Figura 96, a placa com 10% v/v de fibras sofreu fratura e fragmentou-se após o impacto balístico. Como anteriormente comentado, existe um grande problema com a fragmentação de materiais quando se trabalha com este tipo de aplicação. A partir do grupo com 20% v/v de fibras as amostras apresentaram-se com maior estabilidade dimensional. No compósito CT20-ST é possível observar a presença de trincas por delaminação que se propagaram de ponta a ponta no material. Para a condição de 30%, as amostras mostraram-se com trincas menores e com a propagação interrompida devido a maior atuação das fibras. Por fim, as amostras de 40% v/v, que apesar de terem mostrado menor capacidade de absorção de energia após os impactos, estas apresentaram melhor integridade física de que todas as amostras anteriores, com a presença apenas de fibras rompidas, sem a evidencia a olho nu de trincas ou deformações sobre a superfície do material. De acordo com diversos estudos publicados (FILHO et al., 2020b; NEVES et al., 2022; LUZ et al., 2015) este comportamento é necessário para materiais destinados a fins de blindagem.

As amostras compósitas que receberam algum tipo de tratamento também foram testadas individualmente. A Tabela 55 apresenta os resultados de velocidade média de impacto ( $V_i$ ), velocidade residual média ( $V_R$ ), energia absorvida ( $E_{abs}$ ), bem como a estimativa da velocidade limite ( $V_L$ ).

Tabela 55 – Parâmetros obtidos no ensaio de velocidade residual e velocidade limite para as amostras compósitas que recebem algum tipo de tratamento.

Amostra	$V_i$ (m/s)	$V_R$ (m/s)	$E_{abs}$ (J)	$V_L$ (m/s)
CT40-ST	815,68 ± 11,14	798,26 ± 12,69	130,53 ± 19,50	167,14 ± 12,60
CT40-CS	807,55 ± 5,24	787,46 ± 6,72	148,70 ± 26,60	178,19 ± 16,28
CT40-LS	809,87 ± 7,90	784,43 ± 9,99	188,43 ± 27,45	200,87 ± 14,31
CT40-US	807,85 ± 6,06	790,77 ± 6,80	126,93 ± 26,10	167,11 ± 16,12

Fonte: Próprio Autor.

Avaliando a Tabela 55, observa-se que o grupo CT40-LS destaca-se apresentando maior absorção de energia e conseqüentemente velocidade limite que as demais amostras, isso é transmitido em um aumento de 49% e 20%, respectivamente, comparado ao grupo controle. Vale ressaltar que este mesmo tratamento se sobressaiu no teste utilizando munição .22 pol. Isto confirma mais uma vez a eficiência do tratamento com CaLS sob aquecimento. A partir dos valores de energia absorvida realizou-se a estatística Weibull nestas amostras, conforme Tabela 56. Além disso, A Figura 97 apresenta os gráficos plotados através dos parâmetros obtidos.

Tabela 56 – Distribuição de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil nos compósitos com fibras tratadas.

Amostra	$\beta$	$\theta$	$R^2$
CT40-ST	6,599	139,6	0,8619
CT40-CS	5,575	160,6	0,9277
CT40-LS	7,002	200,9	0,8178
CT40-US	5,039	138,2	0,7615

Fonte: Próprio Autor.

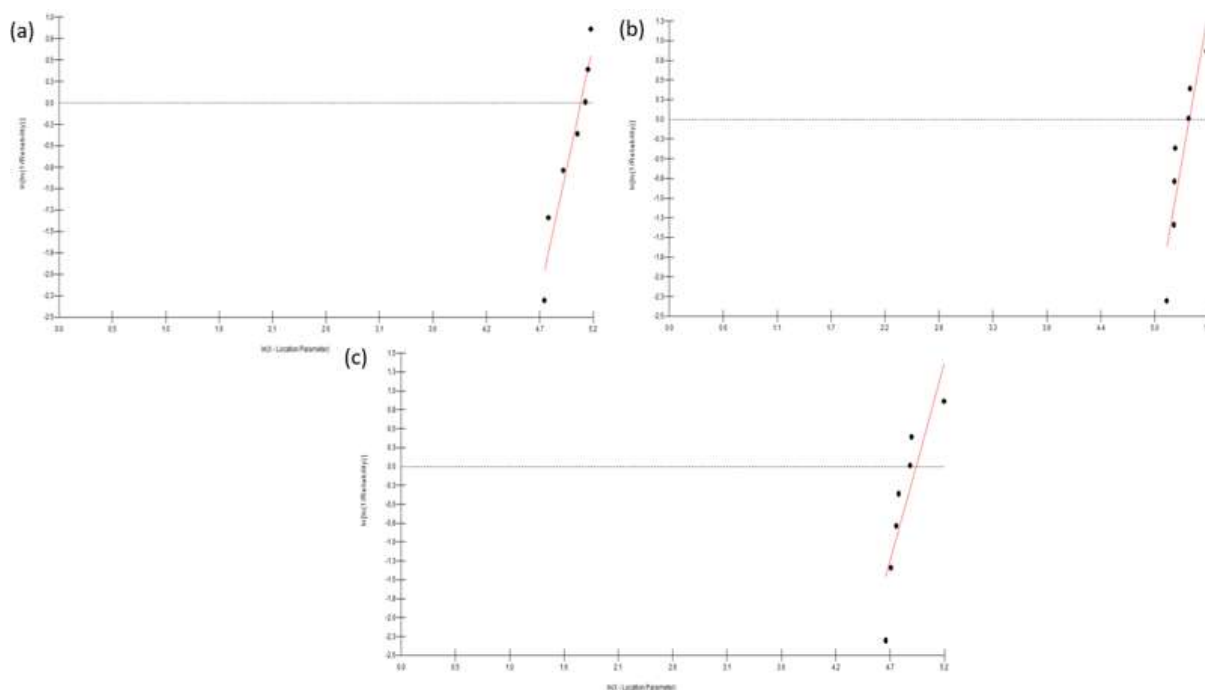


Figura 97 – Gráfico de Weibull para energia absorvida pelo impacto do projétil obtida no ensaio de velocidade residual. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US.

Fonte: Próprio Autor.

A estatística Weibull apontou, com exceção da amostra CT40-US que apresentou coeficiente de correlação menor que 0,76, que todos os demais grupos testados exibiram um ajuste entre 0,82 – 0,93, indicando que a distribuição apresenta alta representatividade, a qual é refletida ao verificar a aproximação dos pontos na reta. Este resultado demonstrou que o grupo CT40-LS, com  $R^2 = 0,82$  e  $\beta = 7,002$ , possui maior homogeneidade entre os grupos de 40% v/v de fibras que recebem algum tratamento.

As amostras compósitas sem tratamento e com tratamento exibiram evidências de mecanismos de falha que foram melhor verificados a partir da análise microscópica por MEV. As imagens obtidas para as amostras de 10 – 40% v/v de fibras de cipó titica sem tratamento estão ilustradas na Figura 98.

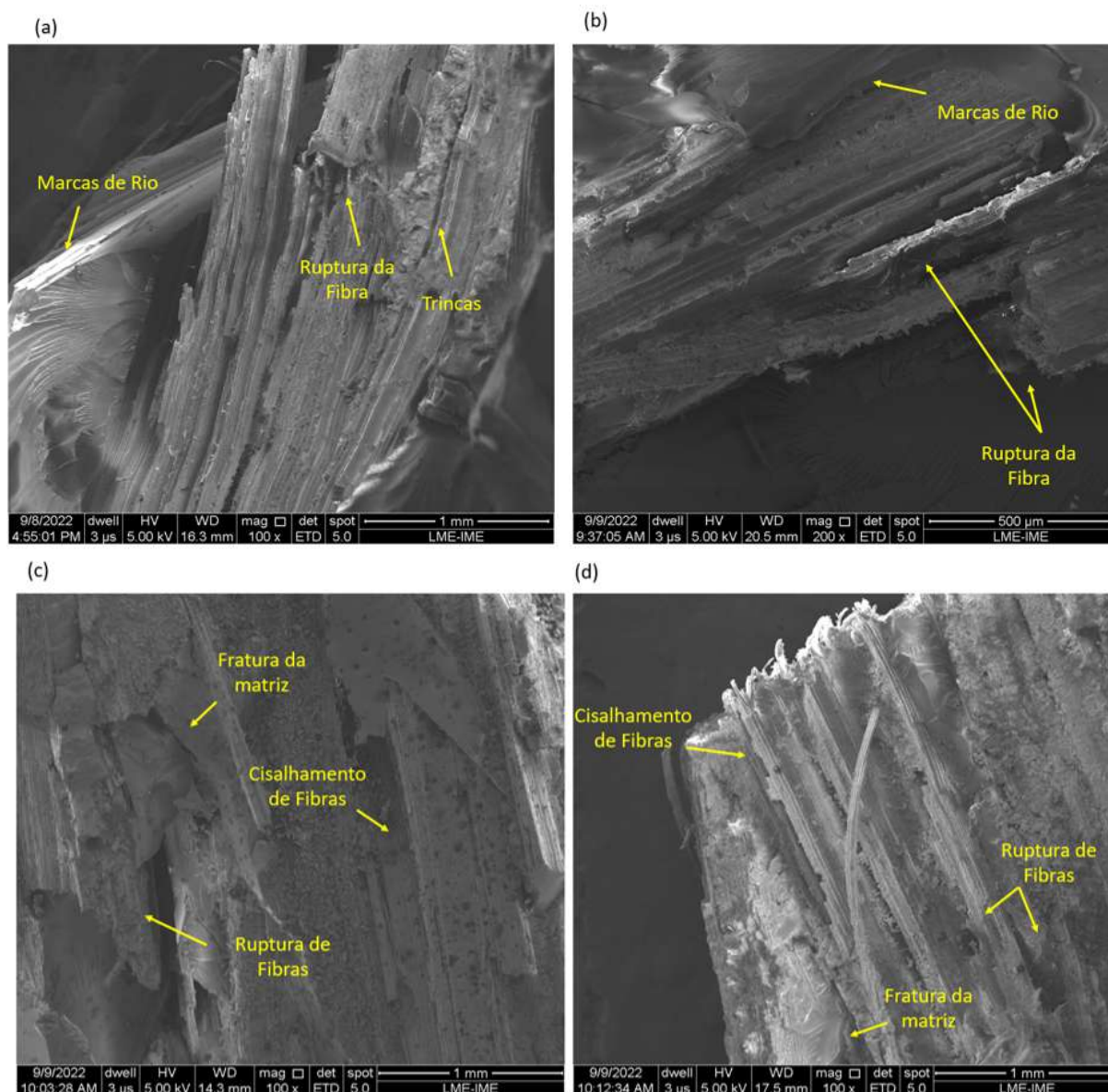


Figura 98 – Imagens de MEV das regiões de impacto balístico. (a) CT10-ST; (b) CT20-ST; (c) CT30-ST; (d) CT40-ST.

Fonte: Próprio Autor.

Ao avaliar o comportamento apresentado pelos compósitos CT10-ST e CT20-ST (Figura 98a, b), identifica-se diversos mecanismos de falhas em comum. Nestas amostras foram observados os maiores valores de absorção de energia após o impacto do projétil, esta característica está associada a maior atuação dos mecanismos de fratura frágil da resina epóxi, evidenciados pela forte presença de marcas de rios, somado a absorção de energia cinética pela fase reforço, comprovado pelo aparecimento de rupturas de fibras e trincas sobre a superfície do material (ASSIS et al., 2018; LUZ et al., 2015). Portanto, ao considerar os aspectos apresentados pós fratura por estes dois grupos, é possível inferir que o comportamento frágil da matriz prevaleceu,

pois as fibras não foram eficientes nestas frações.

Analisando a Figura 98 (c, d), é possível verificar que as áreas próximas onde o disparo ocorreu ficou mais conturbada e com difícil análise dos mecanismos presentes. No entanto, não verifica-se mais a presença de marcas de rio e nem a propagação de longas trincas sobre a superfície do material. Além disso, cisalhamento e rupturas de fibras são mais frequentes nas micrografias. Apesar das amostras CT30-ST e CT40-ST, terem demonstrado os menores valores de energia absorvida, a atuação das fibras foi bastante evidenciada nas imagens, porém ineficiente. Isto provavelmente está associado às baixas propriedades de resistência mecânica e rigidez da fibra de cipó-titica, a qual apresentou-se menor que do epóxi. Inferindo que a utilização destes compósitos quando testados individualmente não são eficientes para blindagem nível III.

Figura 99 apresenta as micrografias em MEV das amostras compósitas que receberam algum tipo de tratamento após os impactos balísticos.

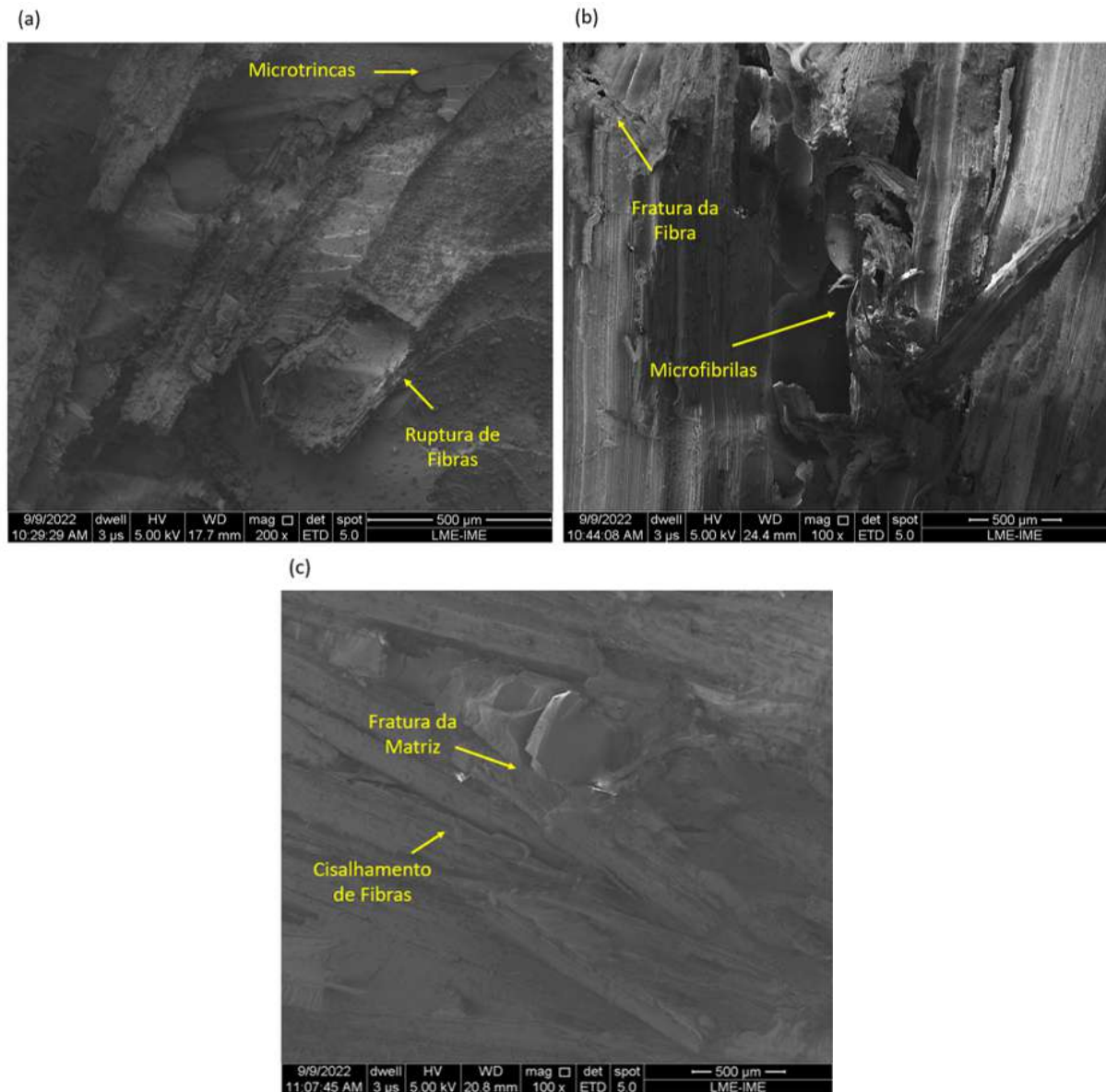


Figura 99 – Imagens de MEV das regiões de impacto balístico com 7,62 mm. (a) CT40-CS; (b) CT40-LS; (c) CT40-US.

Fonte: Próprio Autor.

As micrografias em MEV das amostras compósitas CT40-CS e CT40-US, apresentaram aspectos de falhas com regiões conturbadas, sendo identificado fratura da matriz, microtrincas, ruptura e fratura longitudinal de fibras. Por outro lado, o compósito CT40-LS, além destes é notável fraturas transversais da fibra, bem como características de rompimento e separação de microfibrilas que é um comportamento comumente encontrado em fibras de curauá (PICKERING; EFENDY; LE, 2016) quando submetidas à tensão, que auxilia a dissipar a energia ao proporcionar superfície livre entre as fibrilas. Provavelmente estas características microscópicas evidenciadas estão aliadas ao fato de que os grupos polares, hidrocarbonetos e anéis aromáticos presentes no CaLS, bem como na fibra e na matriz epóxi reagiram entre si e permitiram a

maior compatibilidade da interface fibra/matriz. Isto foi justificado pela amostra CT40-LS ter apresentado-se com maior potencial de absorção de energia cinética pelo impacto do projétil, assim como, maior velocidade limite.

#### 4.2.8.3 Teste de Indentação sobre a Plastilina

Foram realizados testes balísticos de medição do trauma sobre a plastilina dos grupos de 20 e 40% v/v de fibras sem tratamento e 40% v/v de fibras com tratamento. Na Figura 100 são mostradas as blindagens após os impactos balísticos. Em nenhuma condição a média da indentação foi maior que 44mm.

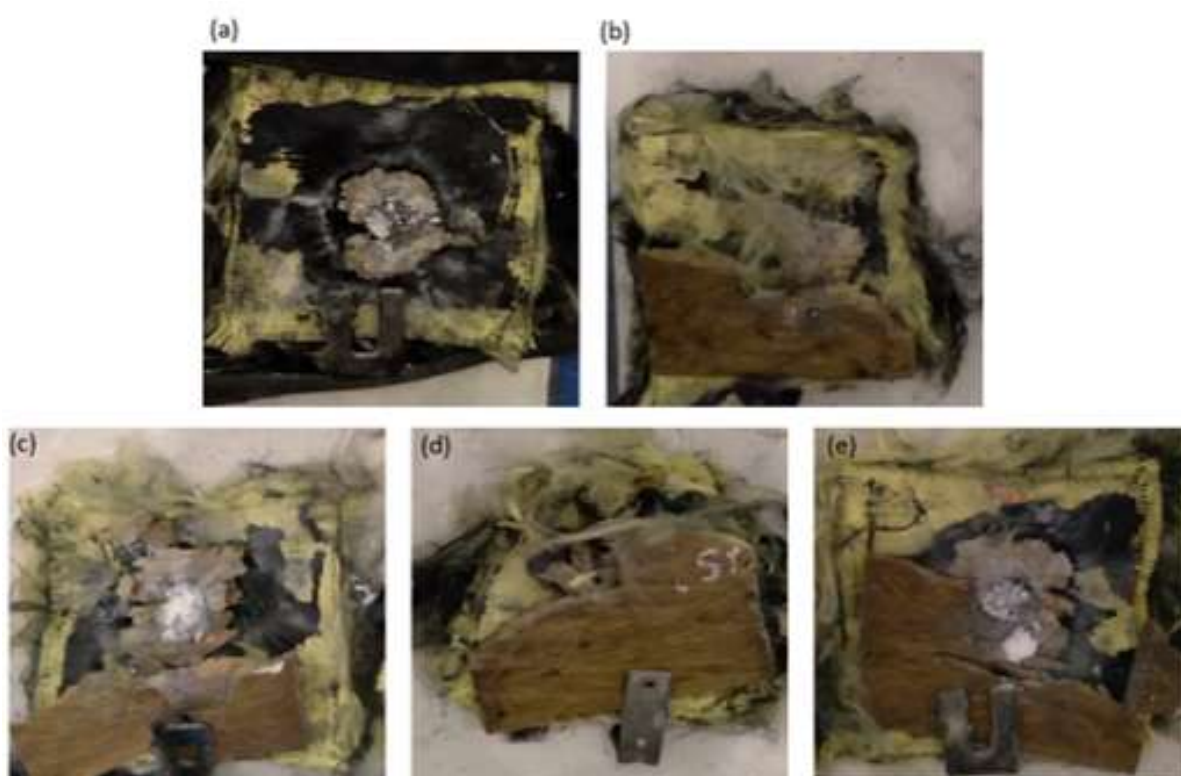


Figura 100 – Blindagem multicamada com 20 e 40% v/v de fibras de cipó-titica sem tratamento. (a) CT20-ST; (b) CT40-ST; (c) CT40-CS; (d) CT40-LS; (e) CT40-US.

Fonte: Próprio Autor.

Observa-se a partir das imagens que o compósito CT20-ST estilhaçou-se quase que completamente, apresentando efeito dominante tipicamente frágil da resina epóxi. Por outro lado, com a incorporação de uma maior percentagem de fibras (Figura 100 b, c, d, e), a camada intermediária após o disparo de 7,62 mm mostrou vestígios de fragmentos colados à blindagem, indicando melhora da integridade física do compósito. Além disso, nota-se pequenas partículas brancas cobrindo a superfície de fratura na área central. De acordo com Luz et al. (2017b), esta é uma indicação de um mecanismo associado à captura de fragmentos da cerâmica frontal,



conforme anteriormente relatado por outros autores (CRUZ et al., 2015; MONTEIRO et al., 2017). A Figura 101 ilustra por imagem de MEV a superfície do compósito coberta pelo material cerâmico e a análise de EDS realizada.

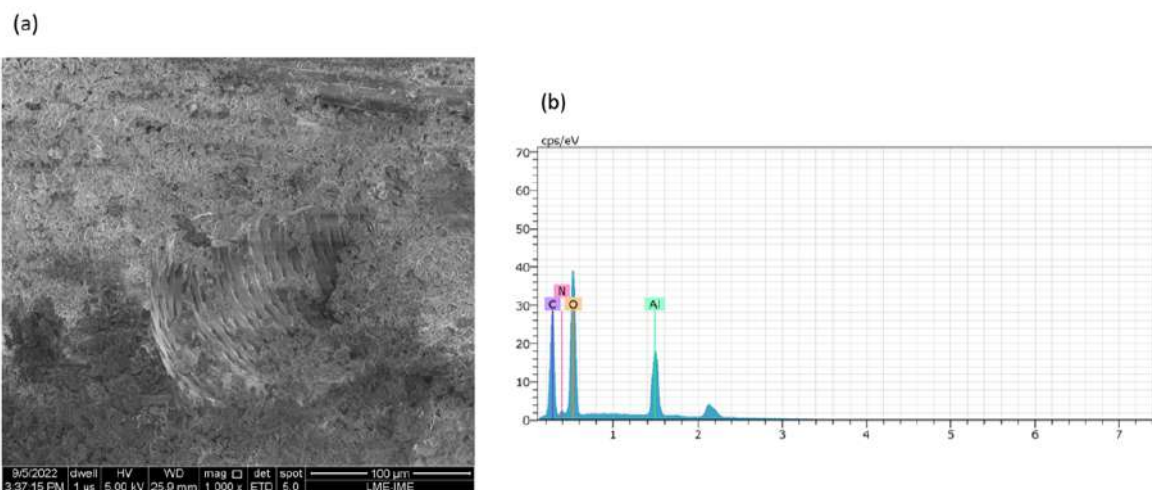


Figura 101 – (a) Superfície de fratura do compósito ilustrando fragmentos cerâmicos sobre a fibra de cipó-titica; (b) Espectro de EDS apresentando os elementos detectados na amostra.

Fonte: Próprio Autor.

É possível observar que a região ao redor da fibra está coberta de partículas cerâmicas, indicando que a camada intermediária absorveu a energia cinética dos fragmentos por meio de incrustação mecânica. Segundo Monteiro et al. (2015), as cargas eletrostáticas e as forças de Van der Waals atuantes na superfície do compósito são capazes de manter as partículas cerâmicas incrustadas e empilhadas. Nesta amostra, foi realizado EDS para confirmar a presença das partículas cerâmicas em que os picos relataram a presença de elementos como carbono, nitrogênio, alumina e oxigênio.

Na Tabela 57 e 58 são apresentados os valores de indentação e parâmetros de Weibull, respectivamente, para todos os grupos ensaiados.

Tabela 57 – Profundidade de indentação das blindagens com 20 e 40% v/v de fibras sem tratamento e 40% v/v com fibras tratadas.

Disparos	CT20-ST	CT40-ST	CT40-CS	CT40-LS	CT40-US
1	26,07	32,48	40,48	36,44	42,94
2	30,28	37,66	32,02	35,02	35,22
3	22,88	37,14	29,66	35,32	28,12
4	23,8	26,28	33,12	30,92	26,8
5	24,83	29,01	30,7	40,52	29,46
Média (mm)	25,57	32,51	33,20	35,64	32,51
DP (mm)	2,89	4,98	4,28	3,44	6,66

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 58 – Parâmetros de Weibull da indentação causada nas blindagens com 20 e 40% v/v de fibras sem tratamento e 40% v/v com fibras tratadas.

Amostras	$\beta$	$\theta$	$R^2$
CT20-ST	8,725	26,92	0,8347
CT40-ST	6,509	34,73	0,9559
CT40-CS	7,39	35,26	0,7517
CT40-LS	10,33	37,24	0,9281
CT40-US	4,849	35,41	0,8226

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 102 apresenta os gráficos plotados obtidos através dos parâmetros de Weibull calculados.

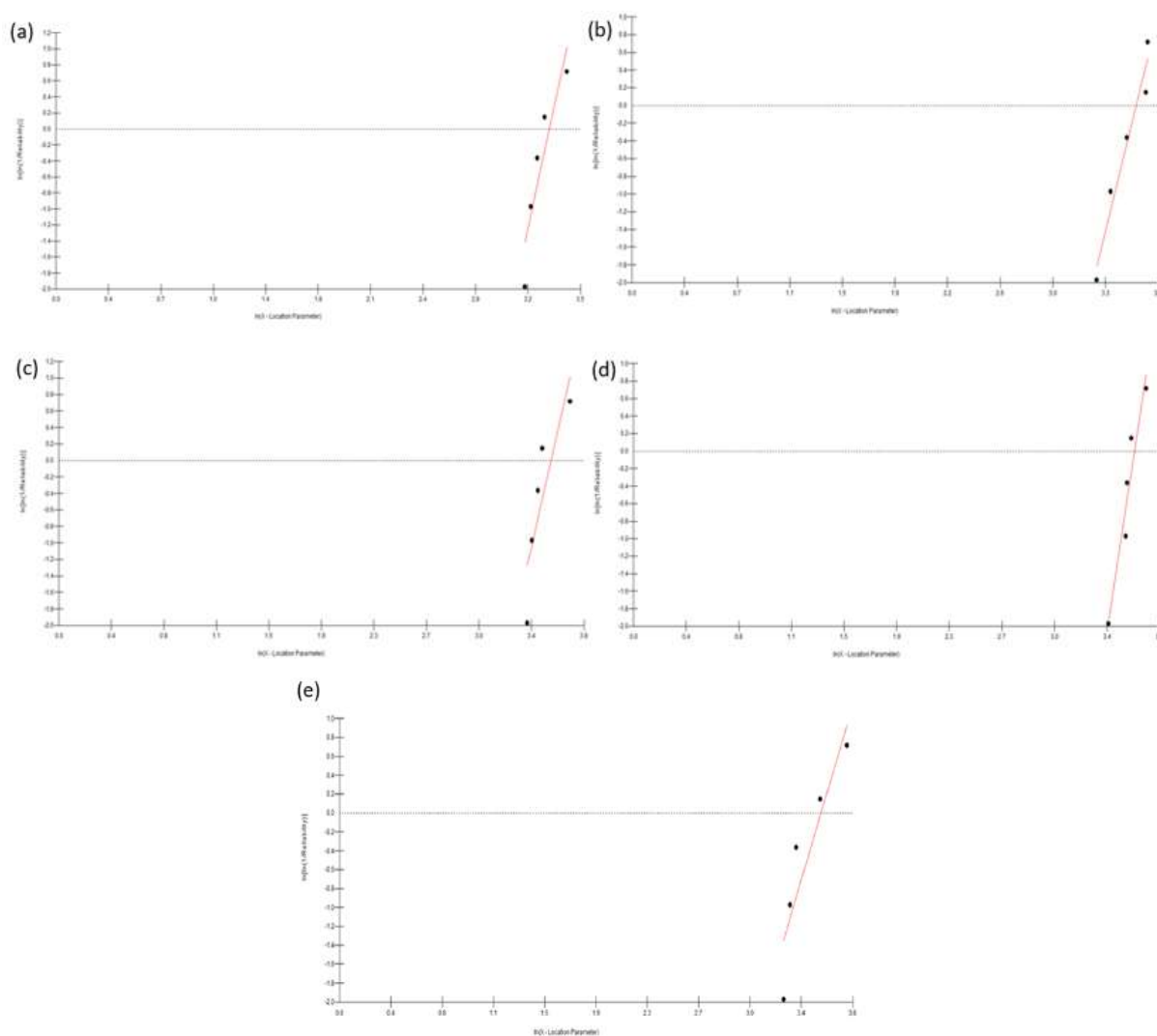


Figura 102 – Gráfico de Weibull para a indentação das blindagens com 20 e 40% v/v de fibras sem tratamento e 40% v/v com fibras tratadas. (a) CT20-ST; (b) CT40-ST; (c) CT40-CS; (d) CT40-LS; (e) CT40-US.

Fonte: Próprio Autor.

A partir da Tabela 57, é possível observar que a profundidade do trauma causado pelo impacto do projétil foi maior, acima de 32 mm, para as blindagens cuja as camadas intermediárias apresentaram maior teor de fibras, este mesmo comportamento foi evidenciado por Demosthenes et al. (2022) e Luz et al. (2017b) ao estudarem fibras de buriti e coco, respectivamente, como material de reforço em compósitos para aplicação em SBMs. Além disso, com exceção do grupo CT40-CS que apresentou  $R^2$  igual 0,75, a distribuição de Weibull para as demais amostras mantiveram-se com bom ajuste, em torno de 0,82 – 0,96, que é justificado pela aproximação dos pontos nas retas. Este baixo coeficiente de correlação apresentado pelo compósito CT40-CS, possivelmente está relacionado ao valor atípico vindo do disparo 1. De acordo com Braga (2015), alguns disparos podem não ocorrer exatamente no centro da placa cerâmica e com isso ocorre a redução da resistência balística dessas amostras. A unidade característica  $\theta$  compreendeu valores

bastante próximos aos obtidos no ensaio e o compósito CT40-LS, em que o maior valor de  $\beta$  foi observado, 10,3, mostrou-se com uma distribuição mais estreita, e, portanto, mais homogêneo dentre as condições.

Para entender melhor os mecanismos de dissipação de energia atuantes em um SBM, foram realizadas imagens de MEV da superfície de fratura das amostras após testes de indentação sobre a plastilina, conforme Figura 103.

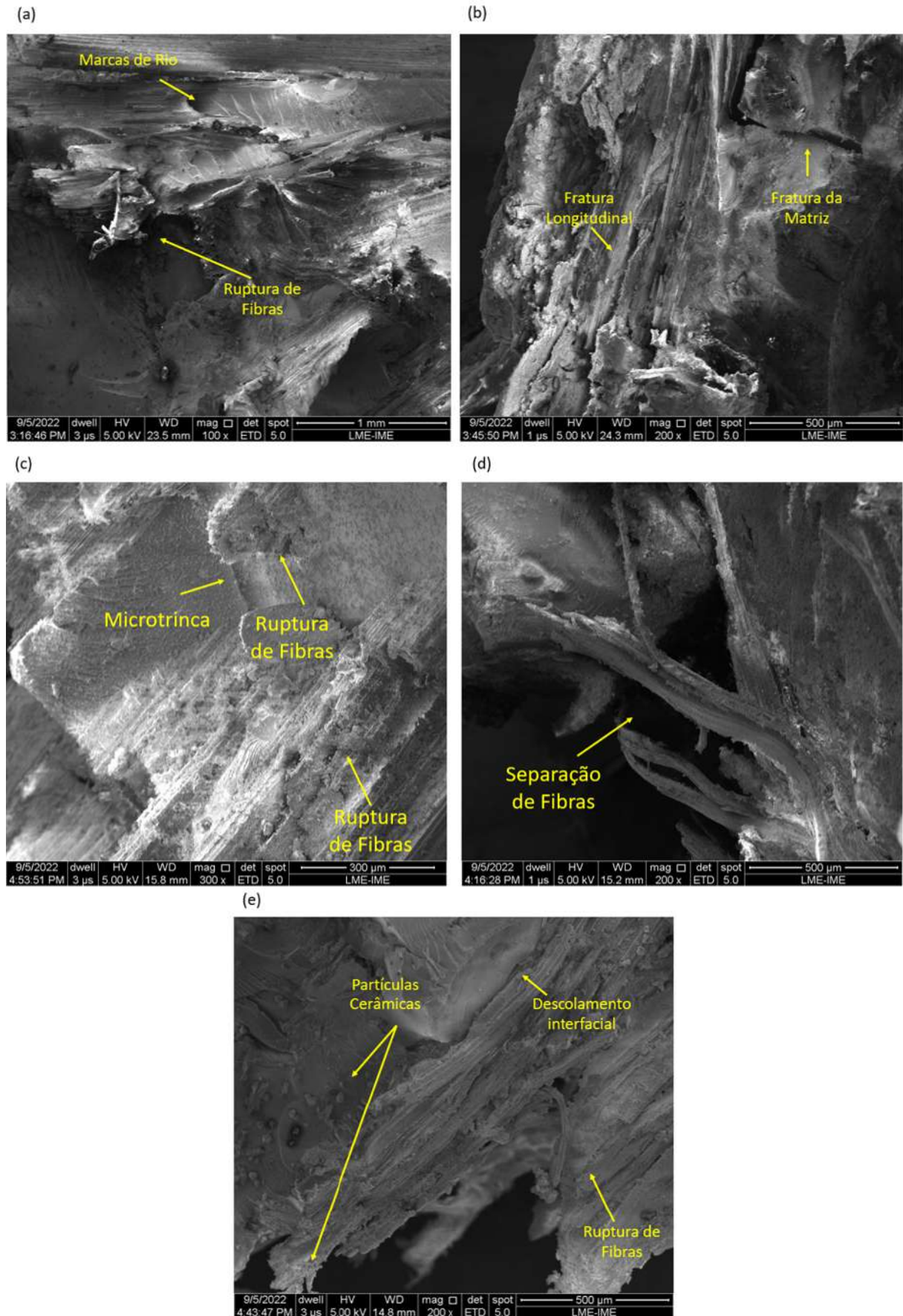


Figura 103 – Micrografia obtida por MEV dos compósitos após os ensaios balísticos sobre a plastilina. (a) CT20CT; (b) CT40ST; (d) CT40-CS; (e) CT40-US; (e) CT40-US.

O desempenho obtido no ensaio de indentação sobre a plastilina pode ser atribuído a diversos mecanismos de dissipação de energia de impacto apresentados pelos compósitos. Vale ressaltar que a maior parcela dessa dissipação ocorre através da camada frontal cerâmica. O grupo CT20-ST (Figura 103a) confirma a tendência de fratura frágil, apesar de serem observados alguns mecanismos de rupturas de fibras, as micrografias apontam a forte influência da resina epóxi pela presença de marcas de rios na região de fratura. Nas demais amostras com 40% v/v de fibras com ou sem tratamento (Figura 103b, c, d, e), os mecanismos de absorção de energia identificados foram fratura da matriz, descolamento interfacial, ruptura e fraturas de fibras e desfibrilação. Além disso, nota-se ainda a captura de partículas cerâmicas oriundas dos estilhaços da camada frontal, a qual qualifica-se como outro mecanismo de dissipação de energia de impacto. Embora todos estes mecanismos tenham sido evidenciados, a profundidade das perfurações causadas foi muito maior para os grupos com 40%, isto provavelmente está associado ao fraco poder de compatibilização na interface, bem como as baixas propriedades mecânicas do reforço quando comparada à resina. De outro modo, os compósitos com 20%, apesar das medições terem apontado para valores mais baixos, não cumpriram o quesito de integridade física. A Tabela 59 apresenta os melhores resultados balísticos de indentação sobre a plastilina obtidos neste trabalho em comparação a pesquisas que vêm utilizando fibras naturais como camada intermediária em SBMs para proteção contra munição de 7,62 mm.

Tabela 59 – Profundidade de indentação de SBMs utilizando compósitos reforçados com fibras naturais como camada intermediária.

Amostras	Indentação (mm)	Referência
CT20-ST	25,58 ± 2,89	PT*
CT40-ST	32,51 ± 4,98	PT*
30% malva/epóxi	21,5 ± 1,6	Nascimento (2017).
30% guarumã/epóxi	32,9 ± 1,6	Reis et al. (2021).
30% curauá/epóxi	25,6 ± 0,2	Costa et al. (2019).
20% buriti/epóxi	21 ± 1,9	Demosthenes et al. (2022).
30% buriti/epóxi	25 ± 3	Demosthenes et al. (2022).
30% coco/epóxi	24 ± 6	Luz et al. (2017b).
20% coco/epóxi	22 ± 2	Luz et al. (2017b).
30% bambu/epóxi	19,84 ± 1,09	Cruz et al. (2015).

Fonte: Próprio Autor.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 59, observa-se que o compósito com fibras de cipó-titica apresentou-se com as maiores medidas de indentações que os materiais disponíveis em literatura, apesar disso cumpriu o estabelecido pela NIJ (NIJ 0101.04, 2000). No entanto, por se tratar de aplicações especiais, como no caso da balística, cuja a vida de pessoas são postas em riscos, faz-se necessário materiais de elevado desempenho. Neste caso, apesar dos tratamentos propostos, não se conseguiu diminuir o trauma causado, e, portanto, a utilização desse material nesta configuração para um SBM não se faz eficiente frente a outros da mesma

classe que a literatura já dispõe.

## 5 CONCLUSÃO

- As fibras apresentaram densidade aparente entre 0,50 – 0,57 g/cm<sup>3</sup> e absoluta 1,62 g/cm<sup>3</sup>. A porosidade total foi medida em 69% e o teor de umidade em torno de 11%. Além disso, as caracterizações composicionais mostraram 4,4% de teor de extrativos, 54% de lignina, 6,9% de hemicelulose e 55,1% de celulose;

- A análise de FTIR da fibra de cipó-titica mostrou bandas características e a presença grupos funcionais pertencentes aos principais constituintes da fibra. Após o tratamento com carbonato de sódio, foi possível notar a diminuição da intensidade de bandas referentes a grupos correspondentes a lignina e hemicelulose;

- Através dos ensaios de TGA e DTG, observou-se que as fibras sem tratamento e tratadas com lignosulfonato sob aquecimento e agitação mecânica apresentaram temperaturas de início de decomposição mais elevadas,  $\approx 259^{\circ}\text{C}$ . Além disso, à medida que as fibras foram incorporadas, os compósitos tornaram-se mais estáveis termicamente. A temperatura de trabalho para os compósitos girou em torno de 294 – 296 $^{\circ}\text{C}$ , com os compósitos de 40% v/v de fibras sem tratamento e tratadas com lignosulfonato sob aquecimento se destacando dos demais grupos. Através da técnica de DSC verificou-se que a transição vítrea das fibras de cipó-titica sem e com tratamento ficou entre 70 – 80 $^{\circ}\text{C}$ , comparáveis a estudos com fibras naturais em que a Tg foi medida pela mesma técnica. Para os compósitos com fibras sem e com tratamento, girou em torno de 60 – 85 $^{\circ}\text{C}$ . além disso, eventos térmicos de decomposição observados na DTG puderam ser visualizados no DSC em temperaturas próximas, indicando correspondência aos resultados;

- Por meio dos difratogramas obtidos pela análise de DRX das fibras de cipó-titica, foi possível calcular o índice de cristalinidade das fibras antes e após os tratamentos, sendo confirmados os seguintes resultados:  $\text{IC}_{CT-ST} = 78,3\%$ ;  $\text{IC}_{CT-CS} = 76,76\%$ ,  $\text{IC}_{CT-LS} = 84,13\%$  e  $\text{IC}_{CT-US} = 55,16\%$ . Além disso, o AMF medido para estas amostras girou em torno de 6 – 8 $^{\circ}$ ;

- A resistência à tração média das fibras de cipó-titica foi de 26 MPa, enquanto que o módulo de elasticidade 1 GPa;

- O comprimento crítico da fibra foi medido em 7,62 mm e a resistência da ligação interfacial em 0,97 MPa;

- O ensaio de absorção de água indicou que o aumento do teor de fibras provocou maiores percentuais de absorção. Entretanto, esta característica absorvedora conseguiu ser contornada através dos tratamentos. O compósito cuja a matriz foi funcionalizada com óxido de grafeno teve seu percentual reduzido em aproximadamente 11%. Além disso, apresentou-se com menor coeficiente de difusão dentre os compósitos,  $2,28 \times 10^{-4} \text{ mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ , indicando que a presença do GO inibiu a movimentação das moléculas de água no interior do material;



- O ensaio de FTIR para os compósitos mostrou o alargamento da banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$  à medida que as fibras foram impregnadas. Além disso, observou-se o aparecimento de um sinal em  $1743\text{ cm}^{-1}$ , que não era visto no epóxi, provavelmente oriundo de estiramentos de carbonilas, composto por ácidos carboxílicos e ésteres presentes nas estruturas da hemicelulose e lignina;

- A partir das curvas de DMA observou-se que o módulo de armazenamento para os compósitos de 0 – 40% variou de 1446 – 2390 MPa. Enquanto que o módulo de perda apresentou-se com a tendência de aumentar à medida que as fibras eram impregnadas. A  $\tan \delta$  foi reduzida para todos os compósitos com algum teor de fibra, indicando materiais com potencial mais elástico comparados ao grupo controle. Os compósitos CT40-CS e CT40-LS mostraram ganhos de rigidez, enquanto que a incorporação do GO diminuiu o  $E''$  destes materiais, mostrando menor capacidade de dissipar energia viscosa;

- Nos ensaios de impacto Izod e Charpy, os compósitos de 40% apresentaram melhores desempenhos. As imagens de MEV mostraram elementos de fraturas predominantemente frágeis para as composições mais baixas de fibras. A partir de 30%, mecanismos mais complexos foram acionados, como pullout, ruptura de fibras e delaminações. A ANOVA confirmou que os tratamentos propostos nas fibras e na resina não tiveram influência sobre as propriedades;

- Para os ensaios de tração, os compósitos com maiores teores de fibras apresentaram melhores propriedades mecânicas de resistência e rigidez. Os tratamentos com lignosulfonato sob aquecimento e com carbonato de sódio, mostraram aumento destas duas propriedades. Entretanto, o banho ultrassônico e óxido de grafeno indicaram quedas que foram estatisticamente confirmadas;

- Para o ensaio de flexão, o limite de molhabilidade das fibras foi atingido entre as frações de 30 e 40%. Os tratamentos com carbonato de sódio e a incorporação do óxido de grafeno conferiram aos compósitos maiores capacidades de suportar cargas que o grupo controle. Fato este que foi comprovado por Tukey. A partir das imagens de MEV, evidenciou-se a transição de mecanismos de falha completamente frágeis, nas amostras de 10 - 30% v/v de fibras, para dúctil no grupo de 40% v/v de fibras. As imagens dos compósitos com fibras tratadas com carbonato de sódio e de matriz modificada com GO evidenciaram em sua superfície de fratura mecanismos de ruptura de fibras e delaminações em maior grau que as demais condições após os tratamentos;

- Os ensaios balísticos de velocidade residual utilizando munição .22 pol indicaram queda na energia absorvida pelas placas compósitas à medida que o teor de fibra aumentava, consequentemente o mesmo comportamento foi relatado nas medidas de velocidade limite. Apesar disso, o compósito de 40% v/v de fibras de cipó-titica e epóxi apresentou melhores valores, se comparados a composições com fibras de tucum (40%) e caranã (30%) e junco (30%). Após as modificações superficiais nas fibras e na resina epóxi com óxido de grafeno, foi observado melhora nas mesmas medidas anteriormente citadas. Os grupos com fibras tratadas com lignosulfonato sob aquecimento e matriz funcionalizada com óxido de grafeno destacaram-se com  $E_{abs} = 86,96\text{ J}$  e  $84,08\text{ J}$ , bem como  $V_L = 229,46\text{ m/s}$  e  $225,42\text{ m/s}$ , respectivamente.

Apesar das composições com maiores volumes de fibras terem apresentado menor capacidade de absorção de energia, estas amostras foram identificadas com maior integridade física;

- O ensaio de velocidade utilizando munição de 7,62 mm mostrou tendências semelhantes ao anteriormente realizado com .22 pol. A  $E_{abs}$  e  $V_L$  caiu com o aumento da fração volumétrica das fibras. Apesar disso, os compósitos que obtiveram as menores medidas apresentaram-se com maior estabilidade dimensional. Dentre as amostras que receberam algum tipo de tratamento, o grupo com fibras tratadas com lignosulfonato sob aquecimento novamente sobressaiu-se dos demais, apresentando 49% de melhora na absorção de energia e 20% de aumento na velocidade limite, quando comparo ao grupo controle;

- No teste de indentação sobre a plastilina observou-se que os compósitos com 20% v/v de fibras apresentaram trauma médio de 25,57 mm, enquanto que os compósitos de 40% v/v de fibras com e sem tratamento variaram de 32,51 – 35,64 mm. Os compósitos com menores quantidades de fibras estilhaçaram-se completamente, não sendo apropriados para esse tipo de aplicação. Por outro lado, apesar da maior integridade das placas, os compósitos de 40% v/v de fibras mostraram-se com traumas bem maiores que de outros materiais reforçados com materiais lignocelulósicos. Portanto, também não sendo adequados a este tipo de aplicação. As imagens de MEV das amostras ensaiadas confirmaram a presença de marcas de rios e a pouca efetividade das fibras nos compósitos de 20%, indicando fratura frágil. De outro modo, nas placas com 40% v/v de fibras foi possível observar mecanismos como separação de fibras, descolamento interfacial, ruptura e pullout de fibras. Apesar destas características terem aparecido frequentemente, devido à baixa resistência da fibra e a falta de adesão entre os componentes, a atuação do reforço foi dificultada e com isso indentações de maiores profundidades foram encontradas;

- Mesmo diante das limitações encontradas deste compósito para finalidades balísticas, os resultados aqui relatados apontam estes materiais como aptos para aplicações de médias exigências mecânicas, resistentes à umidade e que requeiram leveza, podendo ser empregados em diversos setores como na construção civil e no eixo moveleiro.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Investigar a influência do Lignosulfonato em aquecimento com maiores concentrações (acima de 5%).

Avaliar as propriedades mecânicas das fibras isoladas após os tratamentos com barrilha leve e Lignosulfonato.

Verificar a influência das concentrações de GO nas propriedades físicas e mecânicas e dos compósitos.

## REFERÊNCIAS

- ABIDIN, M. S. Z.; FEI, L. Y.; WEE, P. C.; ANJANG, A.; DAUNGKIL, I. L. Mechanical performance of laminated natural fibre bio-composites and hybrids. In: IOP PUBLISHING. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [S.l.], 2018. v. 370, n. 1, p. 012046.
- ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, Elsevier, v. 86, n. 4, p. 1468–1475, 2011.
- ADVANI, S. G.; HSIAO, K.-T. *Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs)*. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- ALANE, A.; ZEMBOUAI, I.; BENHAMIDA, A.; ZAIDI, L.; TOUATI, N.; KACI, M. Opuntia ficus indica fibers as reinforcement in phbv biocomposites. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 53, p. 218–222, 2022.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B.; VISCONTE, L. L.; TAVARES, M. I. Caracterização de fibras de bananeira e de coco por ressonância magnética nuclear de alta resolução no estado sólido. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 22, p. 460–466, 2012.
- ALLAHBAKHS, A. Pvc/rice straw/sdbs-modified graphene oxide sustainable nanocomposites: Melt mixing process and electrical insulation characteristics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier, v. 134, p. 105902, 2020.
- ALSALLAL, S.; TUNNICLIFFE, M.; AVCI, E. Non-destructive evaluation of soft body armour condition using fourier transform infrared spectroscopy. In: IEEE. *2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*. [S.l.], 2018. p. 1–2.
- AMAPÁ. *Resolução COEMA nº 013/2009*. Macapá, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM D2101: Standard Test Methods for Tensile Properties of Single Man-Made Textile Fibers Taken from Yarns and Tours*. [S.l.], 1995.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM D1348: Standard Test Methods for Moisture in Cellulose*. [S.l.], 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM D3800: Standard Test Method for Density of High-Modulus Fibers*. [S.l.], 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM D1106: Standard test method for Acid-Insoluble Lignin in Wood*. [S.l.], 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM D3039: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials*. [S.l.], 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM D790: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. [S.l.], 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM D256: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. [S.l.], 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM D570: Standard Test Method for Water Absorption of Plastic*. [S.l.], 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM D6110: Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics*. [S.l.], 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM E1640: Standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis*. [S.l.], 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM D4892: Standard Test Method for Density of Solid Pitch (Helium Pycnometer Method)*. [S.l.], 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM D4065: Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures*. [S.l.], 2020.

ANDERSON, T. L. *Fracture mechanics: fundamentals and applications*. [S.l.]: CRC press, 2017.

ARAÚJO, L. C. *Configuração: uma perspectiva de Arquitetura da Informação da Escola de Brasília*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Brasília, Brasília, mar. 2012.

ARESKOGH, D. *Structural Modifications of Lignosulphonates*. Tese (Doutorado) — KTH Royal Institute of Technology, 2011.

ARIVENDAN, A.; THANGIAH, W. J. J.; IRULAPPASAMY, S.; CHRISH, B. N. Study on characterization of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) novel natural fiber as reinforcement with epoxy polymer matrix material for lightweight applications. *Journal of Industrial Textiles*, SAGE Publications Sage UK: London, England, p. 15280837211067281, 2022.

ARRUDA, M. D. M.; ALVES, S. d. P. L.; FILHO, I. J. da C.; SOUSA, G. F. de; SILVA, G. A. de S.; SANTOS, D. K. D. do N.; LIMA, M. d. C. A. de; ROCHA, G. J. de M.; SOUZA, I. A. de; MELO, C. M. L. de. Characterization of a lignin from crataeva tapia leaves and potential applications in medicinal and cosmetic formulations. *International Journal of Biological Macromolecules*, Elsevier, v. 180, p. 286–298, 2021.

ASSIS, F. S. de; PEREIRA, A. C.; FILHO, F. da C. G.; JR, E. P. L.; MONTEIRO, S. N.; WEBER, R. P. Performance of jute non-woven mat reinforced polyester matrix composite in multilayered armor. *Journal of materials research and technology*, Elsevier, v. 7, n. 4, p. 535–540, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 15000: Blindagens para impactos balísticos-classificação e critérios de avaliação*. [S.l.], 2005.

AYDIN, M.; SOYDEMIR, M. Ballistic protection performance of a free ceramic particle armor system: An experimental investigation. *Ceramics International*, Elsevier, v. 47, n. 8, p. 11628–11636, 2021.

AZWA, Z.; YOUSIF, B.; MANALO, A.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, Elsevier, v. 47, p. 424–442, 2013.

BALUARTE-VÁSQUEZ, J. R.; CASTILLO-TORRES, D. D. Tamshi: Otro producto no maderable de los bosques amazónicos con importancia económica. *Folia Amazónica*, v. 12, n. 1-2, p. 155–160, 2001.

- BAUER, R. S. Application of epoxy resins in advanced composites. *Tomorrow's Materials: Today.*, v. 34, p. 1889–1900, 1989.
- BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 24, p. 388–394, 2014.
- BENTES-GAMA, M. d. M.; VIEIRA, A. H.; ROCHA, R. B.; SILVA, A. P. F. F. da. Principais espécies arbóreas hospedeiras de cipó-titica (*heteropsis flexuosa*) em Rondônia. *Embrapa Rondônia-Circular Técnica (INFOTECA-E)*, Porto Velho: Embrapa Rondônia, 2007., 2007.
- BENZAÏT, Z.; TRABZON, L. A review of recent research on materials used in polymer–matrix composites for body armor application. *Journal of Composite Materials*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 52, n. 23, p. 3241–3263, 2018.
- BIANCO, A.; CHENG, H.-M.; ENOKI, T.; GOGOTSI, Y.; HURT, R. H.; KORATKAR, N.; KYOTANI, T.; MONTHIOUX, M.; PARK, C. R.; TASCAN, J. M. et al. *All in the graphene family—A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials*. [S.l.]: Elsevier, 2013. 1–6 p.
- BISCEGLI, C. Conceitos da física do ultra-som. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2003. 18 p., 2003.
- BISWAS, S.; SHAHINUR, S.; HASAN, M.; AHSAN, Q. Physical, mechanical and thermal properties of jute and bamboo fiber reinforced unidirectional epoxy composites. *Procedia Engineering*, Elsevier, v. 105, p. 933–939, 2015.
- BLEDZKI, A.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in polymer science*, Elsevier, v. 24, n. 2, p. 221–274, 1999.
- BORA, C.; GOGOI, P.; BAGLARI, S.; DOLUI, S. K. Preparation of polyester resin/graphene oxide nanocomposite with improved mechanical strength. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 129, n. 6, p. 3432–3438, 2013.
- BORGES, T. E.; ALMEIDA, J. H. S.; AMICO, S. C.; AMADO, F. D. Hollow glass microspheres/piassava fiber-reinforced homo-and co-polypropylene composites: preparation and properties. *Polymer Bulletin*, Springer, v. 74, n. 6, p. 1979–1993, 2017.
- BORTZ, D. R.; HERAS, E. G.; MARTIN-GULLON, I. Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 45, n. 1, p. 238–245, 2012.
- BØRVIK, T.; LANGSETH, M.; HOPPERSTAD, O.; MALO, K. Ballistic penetration of steel plates. *International journal of impact engineering*, Elsevier, v. 22, n. 9-10, p. 855–886, 1999.
- BRAGA, F. d. O.; SIMONASSI, N. T.; CABRAL, A. C.; MONTEIRO, S. N.; ASSIS, F. S. d. Tensile and impact properties of two fiber configurations for curaua reinforced composites. In: SPRINGER. *Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress*. [S.l.], 2017. p. 429–436.
- BRAGA, F. de O. *Comportamento balístico de uma blindagem multicamada utilizando compósito poliéster-curauá como camada intermediária*. Mestrado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.

- BUCKLEY, J. D.; EDIE, D. D. *Carbon-carbon materials and composites*. [S.l.]: William Andrew, 1993.
- BUFALINO, L.; NETO, A. R. de S.; TONOLI, G. H. D.; FONSECA, A. de S.; COSTA, T. G.; MARCONCINI, J. M.; COLODETTE, J. L.; LABORY, C. R. G.; MENDES, L. M. How the chemical nature of brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. *Cellulose*, Springer, v. 22, n. 6, p. 3657–3672, 2015.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: Wiley New York, 2018. v. 9.
- CAMPILHO, R. D. *Natural fiber composites*. [S.l.]: CRC Press, 2015.
- CANDIDO, V. S. . *Caracterização e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- CARVALHO, A. E. Avaliação da influência do fator de localização e rank mediano no valor do módulo de weibull em materiais frágeis. In: *Proceedings of the 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, Vitória, ES, Brasil*. [S.l.: s.n.], 2007. p. 1–10.
- CASTRO, E.; OLIVEIRA, J.; MIRANDA, C.; JOSE, N. et al. Licuri fibers characterization after treatment to produce cellulose nanocrystals; caracterizacao da fibra de licuri apos tratamento para producao de nanocristais de celulose. 2014.
- CHAGAS, C. F. de M. I. *Minimização do Efeito de Aresta em Blindagem Cerâmica à Base de Alumina*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- CHAHARMAHALI, M.; HAMZEH, Y.; EBRAHIMI, G.; ASHORI, A.; GHASEMI, I. Effects of nano-graphene on the physico-mechanical properties of bagasse/polypropylene composites. *Polymer Bulletin*, Springer, v. 71, n. 2, p. 337–349, 2014.
- CHAWLA, K. K. *Composite materials: science and engineering*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- CHEE, S. S.; JAWAID, M.; SULTAN, M.; ALOTHMAN, O. Y.; ABDULLAH, L. C. Thermo-mechanical and dynamic mechanical properties of bamboo/woven kenaf mat reinforced epoxy hybrid composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 163, p. 165–174, 2019.
- CHEN, D.; FENG, H.; LI, J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 112, n. 11, p. 6027–6053, 2012.
- CHIN, E. S. Army focused research team on functionally graded armor composites. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 259, n. 2, p. 155–161, 1999.
- CHOKSHI, S.; PARMAR, V.; GOHIL, P.; CHAUDHARY, V. Chemical composition and mechanical properties of natural fibers. *Journal of Natural Fibers*, Taylor & Francis, v. 19, n. 10, p. 3942–3953, 2022.
- COLOM, X.; CARRILLO, F.; NOGUÉS, F.; GARRIGA, P. Structural analysis of photodegraded wood by means of ftir spectroscopy. *Polymer degradation and stability*, Elsevier, v. 80, n. 3, p. 543–549, 2003.

- COSTA, U. O.; NASCIMENTO, L. F. C.; BEZERRA, W. B. A.; AGUIAR, V. de O.; PEREIRA, A. C.; MONTEIRO, S. N.; PINHEIRO, W. A. Dynamic mechanical behavior of graphene oxide functionalized curaua fiber-reinforced epoxy composites: A brief report. *Polymers*, MDPI, v. 13, n. 11, p. 1897, 2021.
- COSTA, U. O.; NASCIMENTO, L. F. C.; GARCIA, J. M.; MONTEIRO, S. N.; LUZ, F. S. d.; PINHEIRO, W. A.; FILHO, F. d. C. G. Effect of graphene oxide coating on natural fiber composite for multilayered ballistic armor. *Polymers*, MDPI, v. 11, n. 8, p. 1356, 2019.
- COSTA, U. O.; NASCIMENTO, L. F. C.; GARCIA, J. M.; BEZERRA, W. B. A.; MONTEIRO, S. N. Evaluation of izod impact and bend properties of epoxy composites reinforced with mallow fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 9, n. 1, p. 373–382, 2020.
- COSTA, U. O.; NASCIMENTO, L. F. C.; GARCIA, J. M.; BEZERRA, W. B. A.; LUZ, F. S. da; PINHEIRO, W. A.; MONTEIRO, S. N. et al. Mechanical properties of composites with graphene oxide functionalization of either epoxy matrix or curaua fiber reinforcement. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 9, n. 6, p. 13390–13401, 2020.
- CRUZ, R. B. d.; JUNIOR, E. P. L.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L. Giant bamboo fiber reinforced epoxy composite in multilayered ballistic armor. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 18, p. 70–75, 2015.
- CUEBAS, L.; NETO, J. A. B.; BARROS, R. T. P. d.; CORDEIRO, A. O. T.; ROSA, D. d. S.; MARTINS, C. R. The incorporation of untreated and alkali-treated banana fiber in sebs composites. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 30, 2021.
- CUNHA, J. d. S. C. d.; NASCIMENTO, L. F. C.; LUZ, F. S. d.; FILHO, F. d. C. G.; OLIVEIRA, M. S.; MONTEIRO, S. N. Titica vine fiber (*heteropsis flexuosa*): A hidden amazon fiber with potential applications as reinforcement in polymer matrix composites. *Journal of Composites Science*, MDPI, v. 6, n. 9, p. 251, 2022.
- CUNHA, J. d. S. C. d.; NETO, H. E. de O.; GIACON, V. M.; MANZATO, L.; SILVA, C. G. da. Study on mechanical and thermal properties of amazon fibers on the polymeric biocomposites: Malva and tucum. *Fibers and Polymers*, Springer, v. 22, n. 11, p. 3203–3211, 2021.
- CUNHA, J. d. S. C. da; NASCIMENTO, L. F. C.; LUZ, F. S. da; MONTEIRO, S. N.; LEMOS, M. F.; SILVA, C. G. da; SIMONASSI, N. T. Physical and mechanical characterization of titica vine (*heteropsis flexuosa*) incorporated epoxy matrix composites. *Polymers*, MDPI, v. 13, n. 23, p. 4079, 2021.
- D'ALMEIDA, M. L. O. *Celulose e papel: tecnologia da fabricação da pasta celulósica*. [S.l.]: IPT/SENAI, 1988. v. 1. 319 p.
- DAVID, J.; CHEEKE, N. *Fundamentals and applications of ultrasonic waves*. CRC press, 2017.
- DAWIT, J. B.; REGASSA, Y.; LEMU, H. G. Property characterization of acacia tortilis for natural fiber reinforced polymer composite. *Results in Materials*, Elsevier, v. 5, p. 100054, 2020.
- DEMACHKI, N. T.; MONTEIRO, L. T. d. A.; KUWAHARA, M. Caracterização de materiais compósitos de fibras de sisal e fibras de bambu e fibras de cipó-titica com comprimento de 15mm. In: \_\_\_\_\_. *Engenharia no Século XXI Volume 3*. Belo Horizonte: Poisson, 2018. p. 12–17.



DEMOSTHENES, L. C. d. C.; LUZ, F. S. d.; NASCIMENTO, L. F. C.; MONTEIRO, S. N. Buriti fabric reinforced epoxy composites as a novel ballistic component of a multilayered armor system. *Sustainability*, MDPI, v. 14, n. 17, p. 10591, 2022.

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

DIP, T. M.; BEGUM, P.; HOSSAIN, M. A. A.; UDDIN, M. M.; FARUQUE, M. O. Analysis of physico-mechanical properties of jute and polyester blended yarn. *International Journal of Scientific Research and Management*, v. 6, n. 9, 2018.

DOHERTY, W. O.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial crops and products*, Elsevier, v. 33, n. 2, p. 259–276, 2011.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical society reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.

DUNNE, R.; DESAI, D.; SADIKU, R.; JAYARAMUDU, J. A review of natural fibres, their sustainability and automotive applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 35, n. 13, p. 1041–1050, 2016.

ENSMINGER, D.; BOND, L. J. *Ultrasonics: fundamentals, technologies, and applications*. [S.l.]: CRC press, 2011.

ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, Elsevier, v. 35, n. 11, p. 1267–1276, 2004.

FAN, M. Characterization and performance of elementary hemp fibres: factors influencing tensile strength. North Carolina State University, 2010.

FANGUEIRO, R.; RANA, S. Natural fibres: advances in science and technology towards industrial applications. *Edited) Springer*, Springer, 2016.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H.-P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in polymer science*, Elsevier, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.

FERREIRA, E. *Um cipó que na verdade é uma raiz. Mas isso não importa. Ele é uma das poucas fontes de renda para quem vive no meio rural da Amazônia*. 2008. Disponível em: <[ambienteacreato.blogspot.com/2008/03/cip-titica.html](http://ambienteacreato.blogspot.com/2008/03/cip-titica.html)>.

FIGUEIREDO, A. B.-H. d. S.; JÚNIOR, É. P. L.; GOMES, A. V.; MELO, G. B. M. d.; MONTEIRO, S. N.; BIASI, R. S. d. Response to ballistic impact of alumina-uhmwpe composites. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 21, 2018.

FILHO, F. d. C. G.; LUZ, F. S. d.; NASCIMENTO, L. F. C.; SATYANARAYANA, K. G.; DRELICH, J. W.; MONTEIRO, S. N. Mechanical properties of boehmeria nivea natural fabric reinforced epoxy matrix composite prepared by vacuum-assisted resin infusion molding. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 6, p. 1311, 2020.

- FILHO, F. D. C. G.; OLIVEIRA, M. S.; PEREIRA, A. C.; NASCIMENTO, L. F. C.; MATHEUS, J. R. G.; MONTEIRO, S. N. Ballistic behavior of epoxy matrix composites reinforced with piassava fiber against high energy ammunition. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 9, n. 2, p. 1734–1741, 2020.
- FILHO, F. da C. G.; LUZ, F. S. da; OLIVEIRA, M. S.; PEREIRA, A. C.; COSTA, U. O.; MONTEIRO, S. N. Thermal behavior of graphene oxide-coated piassava fiber and their epoxy composites. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 9, n. 3, p. 5343–5351, 2020.
- FIGLIORE, V.; SCALICI, T.; NICOLETTI, F.; VITALE, G.; PRESTIPINO, M.; VALENZA, A. A new eco-friendly chemical treatment of natural fibres: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fibre and its epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 85, p. 150–160, 2016.
- FLANNIGAN, D. J.; HOPKINS, S. D.; SUSLICK, K. S. Sonochemistry and sonoluminescence in ionic liquids, molten salts, and concentrated electrolyte solutions. *Journal of Organometallic Chemistry*, Elsevier, v. 690, n. 15, p. 3513–3517, 2005.
- FONSECA, A. S. *Caracterização Tecnológica das fibras do Estirpe de Desmoncus Polyacanthos Mart.* Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira — Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2012.
- FROSSARD, G.; CUGNONI, J.; GMÜR, T.; BOTSIS, J. Ply thickness dependence of the intralaminar fracture in thin-ply carbon-epoxy laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier, v. 109, p. 95–104, 2018.
- GADHE, J. B.; GUPTA, R. B.; ELDER, T. Surface modification of lignocellulosic fibers using high-frequency ultrasound. *Cellulose*, Springer, v. 13, n. 1, p. 9–22, 2006.
- GANAN, P.; GARBIZU, S.; LLANO-PONTE, R.; MONDRAGON, I. Surface modification of sisal fibers: effects on the mechanical and thermal properties of their epoxy composites. *Polymer composites*, Wiley Online Library, v. 26, n. 2, p. 121–127, 2005.
- GANAPATHY, T.; SATHISKUMAR, R.; SANJAY, M.; SENTHAMARA KANNAN, P.; SARAVANAKUMAR, S.; PARAMESWARANPILLAI, J.; SIENGCHIN, S. Effect of graphene powder on banyan aerial root fibers reinforced epoxy composites. *Journal of Natural Fibers*, Taylor & Francis, v. 18, n. 7, p. 1029–1036, 2021.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- GHEITH, M. H.; AZIZ, M. A.; GHORI, W.; SABA, N.; ASIM, M.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y. Flexural, thermal and dynamic mechanical properties of date palm fibres reinforced epoxy composites. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 8, n. 1, p. 853–860, 2019.
- GHOLAMPOUR, A.; OZBAKKALOGLU, T. A review of natural fiber composites: Properties, modification and processing techniques, characterization, applications. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 55, n. 3, p. 829–892, 2020.
- GOMES, A. vieira. *Comportamento balístico da alumina com adição de nióbia e variação da geometria do alvo.* Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

- GONTIJO, L. o. d. L. *Caracterização físico química do efeito de mercerização sobre fibras de piaçava *Attalea funifera**. mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos — Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2008.
- GONZÁLEZ, M. G.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of ftir on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, InTech London, UK, v. 2, p. 261–284, 2012.
- GOPINATH, A.; KUMAR, M. S.; ELAYAPERUMAL, A. Experimental investigations on mechanical properties of jute fiber reinforced composites with polyester and epoxy resin matrices. *Procedia Engineering*, Elsevier, v. 97, p. 2052–2063, 2014.
- GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier, v. 77, p. 1–25, 2015.
- GÜVEN, O.; MONTEIRO, S. N.; MOURA, E. A.; DRELICH, J. W. Re-emerging field of lignocellulosic fiber–polymer composites and ionizing radiation technology in their formulation. *Polymer Reviews*, Taylor & Francis, v. 56, n. 4, p. 702–736, 2016.
- HAGENSON, L. C.; DORAISWAMY, L. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 53, n. 1, p. 131–148, 1998.
- HAMERTON, I. *Chemistry and technology of cyanate ester resins*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- HARISH, S.; MICHAEL, D. P.; BENSELY, A.; LAL, D. M.; RAJADURAI, A. Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite. *Materials characterization*, Elsevier, v. 60, n. 1, p. 44–49, 2009.
- HASAN, K. F.; HORVÁTH, P. G.; BAK, M.; ALPÁR, T. A state-of-the-art review on coir fiber-reinforced biocomposites. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 18, p. 10548–10571, 2021.
- HAZARIKA, A.; MANDAL, M.; MAJI, T. K. Dynamic mechanical analysis, biodegradability and thermal stability of wood polymer nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 60, p. 568–576, 2014.
- HECKADKA, S. S.; NAYAK, S. Y.; JOE, T.; N, J. Z.; GUPTA, S.; NV, A. K.; MATUSZEWSKA, M. Comparative evaluation of chemical treatment on the physical and mechanical properties of areca frond, banana, and flax fibers. *Journal of Natural Fibers*, Taylor & Francis, v. 19, n. 4, p. 1531–1543, 2020.
- HOSSAIN, M. K.; KARIM, M. R.; CHOWDHURY, M. R.; IMAM, M. A.; HOSUR, M.; JEELANI, S.; FARAG, R. Comparative mechanical and thermal study of chemically treated and untreated single sugarcane fiber bundle. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 58, p. 78–90, 2014.
- HUBBE, M. A.; LUCIA, L. A. The “love-hate” relationship present in lignocellulosic materials. *BioResources*, v. 2, n. 4, p. 534–535, 2007.

- IBRAHIM, M. M.; DUFRESNE, A.; EL-ZAWAWY, W. K.; AGBLEVOR, F. A. Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites. *Carbohydrate polymers*, Elsevier, v. 81, n. 4, p. 811–819, 2010.
- INÁCIO, W. P.; MONTEIRO, S. N.; PEREIRA, A. C.; RODRIGUEZ, R. J. S.; MARGEM, F. M.; CALADO, V. M. d. A. Análise térmica de compósitos de matriz epóxi de matriz reforçada com fibras de sisal. In: *Proceedings of the 67<sup>o</sup> Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*. [S.l.: s.n.], 2012. p. 1–8.
- IOZZI, M. A.; MARTINS, G. S.; MARTINS, M. A.; FERREIRA, F. C.; JOB, A. E.; MATTOSO, L. H. Estudo da influência de tratamentos químicos da fibra de sisal nas propriedades de compósitos com borracha nitrílica. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 20, p. 25–32, 2010.
- ISMAIL, N. F.; RADZUAN, N. A. M.; SULONG, A. B.; MUHAMAD, N.; HARON, C. H. C. The effect of alkali treatment on physical, mechanical and thermal properties of kenaf fiber and polymer epoxy composites. *Polymers*, MDPI, v. 13, n. 12, p. 2005, 2021.
- JACOBS, M.; DINGENEN, J. V. Ballistic protection mechanisms in personal armour. *Journal of materials science*, Springer, v. 36, n. 13, p. 3137–3142, 2001.
- JAWAID, M.; KHALIL, H. A.; HASSAN, A.; DUNGANI, R.; HADIYANE, A. Effect of jute fibre loading on tensile and dynamic mechanical properties of oil palm epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 45, n. 1, p. 619–624, 2013.
- JIANG, S.; ZHA, S.; XIA, L.; GUAN, R. Synthesis and characterization of diphenylsilanediol modified epoxy resin and curing agent. *Journal of Adhesion Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 29, n. 7, p. 641–656, 2015.
- JIN, F.-L.; LI, X.; PARK, S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Elsevier, v. 29, p. 1–11, 2015.
- JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, Elsevier, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.
- JOSE, S.; KUMAR, R. R.; JANA, M.; RAO, G. V. Intralaminar fracture toughness of a cross-ply laminate and its constituent sub-laminates. *Composites Science and Technology*, Elsevier, v. 61, n. 8, p. 1115–1122, 2001.
- JR, J. D. M.; OLIVEIRA, F. B.; ROSA, D. S.; GARDRAT, C.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Renewable resources as reinforcement of polymeric matrices: composites based on phenolic thermosets and chemically modified sisal fibers. *Macromolecular bioscience*, Wiley Online Library, v. 7, n. 9-10, p. 1121–1131, 2007.
- JR, S. V. C. Ciência dos polímeros. *Artiber editora, São Paulo*, v. 24, 2002.
- JR, W. S. H.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, ACS Publications, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.
- JUNIO, R. F. P.; NASCIMENTO, L. F. C.; NEUBA, L. d. M.; SOUZA, A. T.; MOURA, J. V. B.; FILHO, F. d. C. G.; MONTEIRO, S. N. Copernicia prunifera leaf fiber: A promising new reinforcement for epoxy composites. *Polymers*, MDPI, v. 12, n. 9, p. 2090, 2020.

- JUNIOR, V. D. L.; LEÃO, R. M.; STEIER, V. F.; LUZ, S. M. da. Influence of cure agent, treatment and fibre content on the thermal behaviour of a curaua/epoxy prepreg. *Plastics, Rubber and Composites*, Taylor & Francis, v. 49, n. 5, p. 214–221, 2020.
- JÚSTIZ-SMITH, N. G.; VIRGO, G. J.; BUCHANAN, V. E. Potential of jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials. *Materials characterization*, Elsevier, v. 59, n. 9, p. 1273–1278, 2008.
- KABIR, M.; WANG, H.; LAU, K.; CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 43, n. 7, p. 2883–2892, 2012.
- KARTHIKEYAN, A.; KALPANA, A. Effect of alkali treatment and fiber length on impact behavior of coir fiber reinforced epoxy composites. *Journal of Scientific and Industrial Research*, Elsevier, v. 71, p. 627–631, 2012.
- KATHIRSELVAM, M.; KUMARAVEL, A.; ARTHANARIESWARAN, V.; SARAVANAKUMAR, S. Isolation and characterization of cellulose fibers from thespesia populnea barks: A study on physicochemical and structural properties. *International journal of biological macromolecules*, Elsevier, v. 129, p. 396–406, 2019.
- KELLY, A.; TYSON, W. R. High strength materials. John Wiley & Sons Inc, p. 578–583, 1959.
- KOMURAI AH, A.; KUMAR, N. S.; PRASAD, B. D. Chemical composition of natural fibers and its influence on their mechanical properties. *Mechanics of composite materials*, Springer, v. 50, n. 3, p. 359–376, 2014.
- KUMAR, C. V.; PATTAMMATTEL, A. *Introduction to Graphene: Chemical and Biochemical Applications*. [S.l.]: Elsevier, 2017.
- LAFFAN, M.; PINHO, S.; ROBINSON, P.; MCMILLAN, A. Translaminar fracture toughness testing of composites: A review. *Polymer testing*, Elsevier, v. 31, n. 3, p. 481–489, 2012.
- LANGHORST, A.; RAVANDI, M.; MIELEWSKI, D.; BANU, M. Technical agave fiber tensile performance: The effects of fiber heat-treatment. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 171, p. 113832, 2021.
- LEE, B.; SONG, J.; WARD, J. Failure of spectra® polyethylene fiber-reinforced composites under ballistic impact loading. *Journal of composite materials*, TECHNOMIC PUBLISHING CO., INC. 851 New Holland Avenue, Box 3535, Lancaster . . . , v. 28, n. 13, p. 1202–1226, 1994.
- LEE, Y. S.; WETZEL, E. D.; WAGNER, N. J. The ballistic impact characteristics of kevlar® woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid. *Journal of materials science*, Springer, v. 38, n. 13, p. 2825–2833, 2003.
- LI, Z.; ZHANG, X.; FA, C.; ZHANG, Y.; XIONG, J.; CHEN, H. Investigation on characteristics and properties of bagasse fibers: Performances of asphalt mixtures with bagasse fibers. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 248, p. 118648, 2020.
- LIMA, A. Monteiro-de. Characterization of polyester resin nanocomposite with curauá fibers and graphene oxide. *Revista Ciências Técnicas Agropecuarias*, v. 28, n. 2, 2019.
- LIU, Y.; HU, H. X-ray diffraction study of bamboo fibers treated with naoh. *Fibers and Polymers*, Springer, v. 9, n. 6, p. 735–739, 2008.

- LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V.; COSTA, C. R. C. d. Dynamic fragmentation of alumina with additions of niobia and silica under impact. In: *Proceedings of the 19th International Symposium of Ballistics, Interlaken, Switzerland*. [S.l.: s.n.], 2001. p. 7–11.
- LUZ, F. S. d.; JUNIOR, E. P. L.; LOURO, L. H. L.; MONTEIRO, S. N. Ballistic test of multilayered armor with intermediate epoxy composite reinforced with jute fabric. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 18, p. 170–177, 2015.
- LUZ, F. S. d.; MONTEIRO, S. N.; LIMA, E. S.; LIMA, É. P. Ballistic application of coir fiber reinforced epoxy composite in multilayered armor. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 20, p. 23–28, 2017.
- LUZ, F. S. d.; MONTEIRO, S. N.; LIMA, E. S.; LIMA, É. P. Ballistic application of coir fiber reinforced epoxy composite in multilayered armor. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 20, p. 23–28, 2017.
- LUZ, F. S. da. *Avaliação do Comportamento Balístico de Blindagem Multicamada com Compósito de Epóxi Reforçado com Fibra de Juta*. Mestrado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- LUZ, F. S. da. *Avaliação das fibras de coco e palf como reforço de compósitos epoxídicos empregados em sistemas de blindagem multicamadas*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2018.
- LUZ, F. S. da; FILHO, F. d. C. G.; DEL-RIO, M. T. G.; NASCIMENTO, L. F. C.; PINHEIRO, W. A.; MONTEIRO, S. N. Graphene-incorporated natural fiber polymer composites: A first overview. *Polymers*, MDPI, v. 12, n. 7, p. 1601, 2020.
- LUZ, F. S. da; PACIORNIK, S.; MONTEIRO, S. N.; SILVA, L. C. da; TOMMASINI, F. J.; CANDIDO, V. S. Porosity assessment for different diameters of coir lignocellulosic fibers. *Jom*, Springer, v. 69, n. 10, p. 2045–2051, 2017.
- LUZ, F. S. da; RAMOS, F. J. H. T. V.; NASCIMENTO, L. F. C.; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; MONTEIRO, S. N. Critical length and interfacial strength of palf and coir fiber incorporated in epoxy resin matrix. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 7, n. 4, p. 528–534, 2018.
- LUZ, S.; TIO, J. D.; ROCHA, G.; GONÇALVES, A.; JR, A. D. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier, v. 39, n. 9, p. 1362–1369, 2008.
- MACIEL, N. d. O. R.; FERREIRA, J. B.; VIEIRA, J. da S.; RIBEIRO, C. G. D.; LOPES, F. P. D.; MARGEM, F. M.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; SILVA, L. C. da. Comparative tensile strength analysis between epoxy composites reinforced with curaua fiber and glass fiber. *Journal of materials research and technology*, Elsevier, v. 7, n. 4, p. 561–565, 2018.
- MAHESH, V.; JOLADARASHI, S.; KULKARNI, S. M. An experimental investigation on low-velocity impact response of novel jute/rubber flexible bio-composite. *Composite Structures*, Elsevier, v. 225, p. 111190, 2019.
- MAHIR, F. I.; KEYA, K. N.; SARKER, B.; NAHIUN, K. M.; KHAN, R. A. A brief review on natural fiber used as a replacement of synthetic fiber in polymer composites. *Materials Engineering Research*, v. 1, n. 2, p. 86–97, 2019.

- MANO, E.; MENDES, L. *Introdução a polímeros*. Edgar Blücher, 1999. ISBN 9788521202479. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=AeO9AAAACAAJ>>.
- MANOEL, A. F.; CLARO, P. I.; GALVANI, F.; MATTOSO, L. H.; MARCONCINI, J. M.; MANTOVANI, G. L. Avaliação do processo de branqueamento de fibras de macaúba para obtenção de nanocristais de celulose e nanocompósitos poliméricos. In: IN: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 9., 2017 . . . . [S.l.], 2017.
- MARGEM, J. I.; GOMES, V. A.; MARGEM, F. M.; RIBEIRO, C. G. D.; BRAGA, F. O.; MONTEIRO, S. N. Flexural behavior of epoxy matrix composites reinforced with malva fiber. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 18, p. 114–120, 2015.
- MASON, T. J.; RIERA, E.; VERCET, A.; LOPEZ-BUESA, P. Application of ultrasound. In: *Emerging technologies for food processing*. [S.l.]: Elsevier, 2005. p. 323–351.
- MAY, C. *Epoxy resins: chemistry and technology*. [S.l.]: Routledge, 2018.
- MEDVEDOVSKI, E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. part 1. *Ceramics International*, Elsevier, v. 36, n. 7, p. 2103–2115, 2010.
- MELO, J. D. D.; CARVALHO, L. F. M.; MEDEIROS, A. M.; SOUTO, C. R.; PASKOCIMAS, C. A. A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (phb) and carnauba fibers. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 43, n. 7, p. 2827–2835, 2012.
- MEYERS, M. A. *Dynamic behavior of materials*. [S.l.]: John wiley & sons, 1994.
- MILANEZI, T. L. *Avaliação do Comportamento Balístico Sinérgico de Blindagem Multicamadas com a Fibra de Rami*. Mestrado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.
- MIRANDA, C. S.; FIUZA, R. P.; CARVALHO, R. F.; JOSÉ, N. M. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *attalea funifera martius*. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 38, p. 161–165, 2015.
- MIRMOHAMADSADEGHI, S.; CHEN, Z.; WAN, C. Reducing biomass recalcitrance via mild sodium carbonate pretreatment. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 209, p. 386–390, 2016.
- MOHAN, H. C.; DEVARAJ, S.; RANGANATHA, R.; SWAMY, K. N. Mechanical and moisture absorption behaviour of alkali treated sida acuta composite. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, Springer, v. 74, n. 12, p. 3001–3011, 2021.
- MOHANTY, S.; VERMA, S. K.; NAYAK, S. K. Dynamic mechanical and thermal properties of mape treated jute/hdpe composites. *Composites Science and Technology*, Elsevier, v. 66, n. 3-4, p. 538–547, 2006.
- MONTEIRO, L. T. d. A.; DEMACHKI, N. T.; KUWAHARA, M. Análise da caracterização microestrutural dos compósitos e fibras de bambu e cipó-titica. In: \_\_\_\_\_. *Engenharia no Século XXI Volume 3*. Belo Horizonte: Poisson, 2018. p. 7–11.
- MONTEIRO, S. N.; BRAGA, F. de O.; LIMA, E. P.; LOURO, L. H. L.; DRELICH, J. W. Promising curaua fiber-reinforced polyester composite for high-impact ballistic multilayered armor. *Polymer Engineering & Science*, Wiley Online Library, v. 57, n. 9, p. 947–954, 2017.

- MONTEIRO, S. N.; CALADO, V.; RODRIGUEZ, R. J. S.; MARGEM, F. M. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—an overview. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 557, p. 17–28, 2012.
- MONTEIRO, S. N.; DRELICH, J. W.; LOPERA, H. A. C.; NASCIMENTO, L. F. C.; LUZ, F. S. da; SILVA, L. C. da; SANTOS, J. L. dos; FILHO, F. da C. G.; ASSIS, F. S. de; LIMA, É. P. et al. Natural fibers reinforced polymer composites applied in ballistic multilayered armor for personal protection—an overview. *Green materials engineering*, Springer, p. 33–47, 2019.
- MONTEIRO, S. N.; LIMA, É. P.; LOURO, L. H. L.; SILVA, L. C. D.; DRELICH, J. W. Unlocking function of aramid fibers in multilayered ballistic armor. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 46, n. 1, p. 37–40, 2015.
- MONTEIRO, S. N.; LOPES, F. P. D.; BARBOSA, A. P.; BEVITORI, A. B.; SILVA, I. L. A. D.; COSTA, L. L. D. Natural lignocellulosic fibers as engineering materials—an overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 42, n. 10, p. 2963–2974, 2011.
- MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L.; TRINDADE, W.; ELIAS, C. N.; FERREIRA, C. L.; LIMA, E. de S.; WEBER, R. P.; SUAREZ, J. C. M.; FIGUEIREDO, A. B.-H. D. S.; PINHEIRO, W. A. et al. Natural curaua fiber-reinforced composites in multilayered ballistic armor. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 46, n. 10, p. 4567–4577, 2015.
- MONTEIRO, S. N.; MARGEM, F. M.; MARGEM, J. I.; MARTINS, L. B. de S.; OLIVEIRA, C. G.; OLIVEIRA, M. P. Infra-red spectroscopy analysis of malva fibers. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 2014. v. 775, p. 255–260.
- MONTEIRO, S. N.; PEREIRA, A. C.; FERREIRA, C. L.; JÚNIOR, É. P.; WEBER, R. P.; ASSIS, F. S. d. Performance of plain woven jute fabric-reinforced polyester matrix composite in multilayered ballistic system. *Polymers*, MDPI, v. 10, n. 3, p. 230, 2018.
- MONTEIRO, S. N.; RODRIGUEZ, R. J. S.; LOPES, F. P. D.; SORES, B. G. Efeito da incorporação de fibras de coco no comportamento dinâmico-mecânico de compósitos com matriz poliéster. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, ABM-Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 5, n. 2, p. 111–115, 2013.
- MONTEIRO, S. N.; SATYANARAYANA, K.; FERREIRA, A.; NASCIMENTO, D.; LOPES, F.; SILVA, I.; BEVITORI, A.; INÁCIO, W.; NETO, J. B.; PORTELA, T. Selection of high strength natural fibers. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 15, p. 488–505, 2010.
- MORAIS, A. B.; MAGALHÃES, A. G.; MOURA, F. S. F. *Materiais Compósitos: Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico*. [S.l.]: Publindustria, 2009.
- MORAIS, M. d. L. d. C. S. *Sistemática e ecologia de Heteropsis Kunth (Araceae Juss.) com destaque especial nas espécies ocorrentes na Reserva Florestal Adolpho Ducke*. Tese (Doutorado) — Universidade federal do Amazonas, Manaus, 2008.
- MORYE, S.; HINE, P.; DUCKETT, R.; CARR, D.; WARD, I. Modelling of the energy absorption by polymer composites upon ballistic impact. *Composites science and technology*, Elsevier, v. 60, n. 14, p. 2631–2642, 2000.
- MUSIELAK, G.; MIERZWA, D.; KROEHNKE, J. Food drying enhancement by ultrasound—a review. *Trends in Food Science & Technology*, Elsevier, v. 56, p. 126–141, 2016.



MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. The determination of porosity and cellulose content of plant fibers by density methods. *Journal of materials science letters*, Chapman & Hall, v. 20, n. 23, p. 2095–2096, 2001.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 84, n. 12, p. 2222–2234, 2002.

NASCIMENTO, D. C. de O.; FERREIRA, A. da S.; MONTEIRO, S. N. Weibull analysis of tensile tested piassava fibers with different diameters. *Revista Matéria*, v. 23, n. 4, 2018.

NASCIMENTO, H. M. do; SANTOS, A. dos; DUARTE, V. A.; BITTENCOURT, P. R. S.; RADOVANOVIC, E.; FAVARO, S. L. Characterization of natural cellulosic fibers from yucca aloifolia l. leaf as potential reinforcement of polymer composites. *Cellulose*, Springer, v. 28, n. 9, p. 5477–5492, 2021.

NASCIMENTO, L. F. C. *Caracterização do compósito de epóxi/fibra de malva para emprego em blindagem balística multicamada*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

NASCIMENTO, L. F. C.; LUZ, F. S. da; COSTA, U. O.; BRAGA, F. d. O.; JÚNIOR, É. P. L.; MONTEIRO, S. N. Curing kinetic parameters of epoxy composite reinforced with mallow fibers. *Materials*, MDPI, v. 12, n. 23, p. 3939, 2019.

NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE. *NIJ 0101.04: Ballistic Resistance of Personal Body Armor, NIJ Standard-0101.04*. [S.l.], 2000.

NAYAK, S. Y.; HECKADKA, S. S.; SETH, A.; PRABHU, S.; SHARMA, R.; SHENOY, K. R. Effect of chemical treatment on the physical and mechanical properties of flax fibers: A comparative assessment. *Materials today: proceedings*, Elsevier, v. 38, p. 2406–2410, 2021.

NERY, T. B. R.; JOSÉ, N. Estudo das fibras de bananeira pré-tratadas e in natura como possível matéria-prima para reforço em compósitos poliméricos. *Revista virtual Química*, v. 10, n. 2, p. 10, 2018.

NEUBA, L. de M.; JUNIO, R. F. P.; RIBEIRO, M. P.; SOUZA, A. T.; LIMA, E. de S.; FILHO, F. d. C. G.; FIGUEIREDO, A. B.-H. d. S.; BRAGA, F. d. O.; AZEVEDO, A. R. G. d.; MONTEIRO, S. N. Promising mechanical, thermal, and ballistic properties of novel epoxy composites reinforced with cyperus malaccensis sedge fiber. *Polymers*, MDPI, v. 12, n. 8, p. 1776, 2020.

NEVES, A. C. C.; ROHEN, L. A.; MANTOVANI, D. P.; CARVALHO, J. P.; VIEIRA, C. M. F.; LOPES, F. P.; SIMONASSI, N. T.; LUZ, F. S. da; MONTEIRO, S. N. Comparative mechanical properties between biocomposites of epoxy and polyester matrices reinforced by hemp fiber. *Journal of materials research and technology*, Elsevier, v. 9, n. 2, p. 1296–1304, 2020.

NEVES, P. P.; COSTA, U. O.; BEZERRA, W. B. A.; FIGUEIREDO, A. B.-H. d. S.; MONTEIRO, S. N.; NASCIMENTO, L. F. C. Dynamic and ballistic performance of uni- and bidirectional pineapple leaf fibers (palf)-reinforced epoxy composites functionalized with graphene oxide. *Polymers*, MDPI, v. 14, n. 16, p. 3249, 2022.

NIRMAL, U.; SINGH, N.; HASHIM, J.; LAU, S. T.; JAMIL, N. On the effect of different polymer matrix and fibre treatment on single fibre pullout test using betelnut fibres. *Materials & Design*, Elsevier, v. 32, n. 5, p. 2717–2726, 2011.

NOVOSELOV, K. S.; COLOMBO, L.; GELLERT, P.; SCHWAB, M.; KIM, K. et al. A roadmap for graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012.

O'CONNOR, P.; KLEYNER, A. *Practical reliability engineering*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.

OLIVEIRA, F. de; SILVA, C. G. da; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Phenolic and lignosulfonate-based matrices reinforced with untreated and lignosulfonate-treated sisal fibers. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 96, p. 30–41, 2017.

OLIVEIRA, M. S.; LUZ, F. S. d.; SOUZA, A. T.; DEMOSTHENES, L. C. d. C.; PEREIRA, A. C.; FILHO, F. d. C. G.; BRAGA, F. d. O.; FIGUEIREDO, A. B.-H. d. S.; MONTEIRO, S. N. Tucum fiber from amazon *astrocaryum vulgare* palm tree: Novel reinforcement for polymer composites. *Polymers*, MDPI, v. 12, n. 10, p. 2259, 2020.

OLIVEIRA, M. S.; PEREIRA, A. C.; FILHO, C. G.; DEMOSTHENES, L. C. d. C.; MONTEIRO, S. N. et al. Performance of epoxy matrix reinforced with fique fibers in pullout tests. In: *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2019*. [S.l.]: Springer, 2019. p. 729–734.

OSMAN, E. A.; VAKHGUELT, A.; SBARSKI, I.; MUTASHER, S. A. Kenaf/recycled jute natural fibers unsaturated polyester composites: water absorption/dimensional stability and mechanical properties. *International Journal of Computational Materials Science and Engineering*, World Scientific, v. 1, n. 01, p. 1250010, 2012.

OUDIANI, A. E.; CHAABOUNI, Y.; MSAHLI, S.; SAKLI, F. Crystal transition from cellulose i to cellulose ii in naoh treated agave americana l. fibre. *Carbohydrate Polymers*, Elsevier, v. 86, n. 3, p. 1221–1229, 2011.

ÖZTURK, S. Effect of fiber loading on the mechanical properties of kenaf and fiberfrax fiber-reinforced phenol-formaldehyde composites. *Journal of Composite Materials*, Sage Publications Sage UK: London, England, v. 44, n. 19, p. 2265–2288, 2010.

PAIVA, J. M. F. d.; FROLLINI, E. Matriz termofixa fenólica em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 9, p. 78–87, 1999.

PALUVAI, N. R.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. Synthesis and modifications of epoxy resins and their composites: a review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Taylor & Francis, v. 53, n. 16, p. 1723–1758, 2014.

PARIKH, D.; THIBODEAUX, D.; CONDON, B. X-ray crystallinity of bleached and crosslinked cottons. *Textile Research Journal*, Sage Publications Sage UK: London, England, v. 77, n. 8, p. 612–616, 2007.

PARRE, A.; KARTHIKEYAN, B.; BALAJI, A.; UDHAYASANKAR, R. Investigation of chemical, thermal and morphological properties of untreated and naoh treated banana fiber. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 22, p. 347–352, 2020.

PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, Elsevier, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.

PEREIRA, A. C.; ASSIS, F. S. de; FILHO, F. da C. G.; OLIVEIRA, M. S.; DEMOSTHENES, L. C. da C.; LOPERA, H. A. C.; MONTEIRO, S. N. Ballistic performance of multilayered armor with intermediate polyester composite reinforced with fique natural fabric and fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 8, n. 5, p. 4221–4226, 2019.

- PEREIRA, A. C.; LIMA, A. M.; DEMOSTHENES, L. C. d. C.; OLIVEIRA, M. S.; COSTA, U. O.; BEZERRA, W. B. A.; MONTEIRO, S. N.; RODRIGUEZ, R. J. S.; DEUS, J. F. d.; PINHEIRO, W. A. Ballistic performance of ramie fabric reinforcing graphene oxide-incorporated epoxy matrix composite. *Polymers*, MDPI, v. 12, n. 11, p. 2711, 2020.
- PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. d. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, A. C. Estudo da degradação térmica da madeira de eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. *Revista Árvore*, SciELO Brasil, v. 37, p. 567–576, 2013.
- PEREIRA, P. H. F.; ROSA, M. d. F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K. C. C. d. C.; MILANESE, A. C.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D. R. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 25, p. 9–22, 2015.
- PETROUDY, S. D. Physical and mechanical properties of natural fibers. In: *Advanced high strength natural fibre composites in construction*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 59–83.
- PICKERING, K. L.; EFENDY, M. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier, v. 83, p. 98–112, 2016.
- PLOWDEN, C.; UHL, C.; OLIVEIRA, F. de A. The ecology and harvest potential of titica vine roots (*heteropsis flexuosa*: Araceae) in the eastern brazilian amazon. *Forest Ecology and Management*, Elsevier, v. 182, n. 1-3, p. 59–73, 2003.
- PORRAS, A.; MARANON, A.; ASHCROFT, I. Characterization of a novel natural cellulose fabric from manicaria saccifera palm as possible reinforcement of composite materials. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 74, p. 66–73, 2015.
- PORTELA, T.; COSTA, L. da; SANTOS, N.; LOPES, F.; MONTEIRO, S. Tensile behavior of lignocellulosic fiber reinforced polymer composites: Part ii buriti petiole/polyester. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 15, p. 195–201, 2010.
- POTHAN, L. A.; THOMAS, S. Effect of hybridization and chemical modification on the water-absorption behavior of banana fiber–reinforced polyester composites. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 91, n. 6, p. 3856–3865, 2004.
- PRASAD, S.; PAVITHRAN, C.; ROHATGI, P. Alkali treatment of coir fibres for coir-polyester composites. *Journal of materials science*, Springer, v. 18, n. 5, p. 1443–1454, 1983.
- PRIVAS, E.; NAVARD, P. Preparation, processing and properties of lignosulfonate–flax composite boards. *Carbohydrate polymers*, Elsevier, v. 93, n. 1, p. 300–306, 2013.
- RAMACHANDRAN, M.; BANSAL, S.; RAICHURKAR, P. Scrutiny of jute fiber poly-lactic acid (pla) resin reinforced polymeric composite. *Journal of the Textile Association*, v. 76, n. 6, p. 372–375, 2016.
- RAY, D.; SARKAR, B. K.; RANA, A.; BOSE, N. R. The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 119–127, 2001.
- REED, J. S. Principles of ceramics processing. Wiley New York, 1995.

- REIS, R. H.; FILHO, F. C. G.; NUNES, L. F.; CANDIDO, V. S.; SILVA, A. C.; MONTEIRO, S. N. Impact resistance of epoxy composites reinforced with amazon guaruman fiber: A brief report. *Polymers*, MDPI, v. 13, n. 14, p. 2264, 2021.
- REIS, R. H. M.; CÂNDIDO, V. S.; NUNES, L. F.; MONTEIRO, S. N. Chemical and morphological characterization of guaruman fiber. In: *Green Materials Engineering*. [S.l.]: Springer, 2019. p. 107–113.
- REIS, R. H. M.; NUNES, L. F.; LUZ, F. S. da; CANDIDO, V. S.; SILVA, A. C. R. da; MONTEIRO, S. N. Ballistic performance of guaruman fiber composites in multilayered armor system and as single target. *Polymers*, MDPI, v. 13, n. 8, p. 1203, 2021.
- REIS, R. H. M.; NUNES, L. F.; OLIVEIRA, M. S.; JUNIOR, V. F. de V.; FILHO, F. D. C. G.; PINHEIRO, M. A.; CANDIDO, V. S.; MONTEIRO, S. N. Guaruman fiber: Another possible reinforcement in composites. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 9, n. 1, p. 622–628, 2020.
- REZENDE, M. C. Fractografia de compósitos estruturais. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 17, p. E4–E11, 2007.
- RIBEIRO, M. P.; NEUBA, L. de M.; SILVEIRA, P. H. P. M. da; LUZ, F. S. da; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; MONTEIRO, S. N.; MOREIRA, M. O. Mechanical, thermal and ballistic performance of epoxy composites reinforced with cannabis sativa hemp fabric. *Journal of materials research and technology*, Elsevier, v. 12, p. 221–233, 2021.
- RIHAYAT, T.; SURYANI, S.; FAUZI, T.; AGUSNAR, H.; WIRJOSENTONO, B.; ALAM, P.; SAMI, M. et al. Mechanical properties evaluation of single and hybrid composites polyester reinforced bamboo, palf and coir fiber. In: IOP PUBLISHING. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [S.l.], 2018. v. 334, n. 1, p. 012081.
- ROHEN, L. A.; MARGEM, F. M.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; ARAUJO, B. Madeira de; LIMA, E. S. Ballistic efficiency of an individual epoxy composite reinforced with sisal fibers in multilayered armor. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 18, p. 55–62, 2015.
- ROMANÍ, A.; GARROTE, G.; LÓPEZ, F.; PARAJÓ, J. C. Eucalyptus globulus wood fractionation by autohydrolysis and organosolv delignification. *Bioresource Technology*, Elsevier, v. 102, n. 10, p. 5896–5904, 2011.
- ROURKE, J. P.; PANDEY, P. A.; MOORE, J. J.; BATES, M.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J.; WILSON, N. R. The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 50, n. 14, p. 3173–3177, 2011.
- RUIZ, R.; BOBOT, T. D. E. *Instrução normativa do Cipó*. Manaus, 2008. 28 p.
- SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: a review. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, Wiley Online Library, v. 18, n. 4, p. 351–363, 1999.
- SANCHEZ, M. L.; PATINO, W.; CARDENAS, J. Physical-mechanical properties of bamboo fibers-reinforced biocomposites: Influence of surface treatment of fibers. *Journal of Building Engineering*, Elsevier, v. 28, p. 101058, 2020.

- SANJAY, M.; MADHU, P.; JAWAID, M.; SENTHAMARA KANNAN, P.; SENTHIL, S.; PRADEEP, S. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 172, p. 566–581, 2018.
- SANTOS, J. C. dos; SIQUEIRA, R. L.; VIEIRA, L. M. G.; FREIRE, R. T. S.; MANO, V.; PANZERA, T. H. Effects of sodium carbonate on the performance of epoxy and polyester coir-reinforced composites. *Polymer Testing*, Elsevier, v. 67, p. 533–544, 2018.
- SANTOS, L. E. dos; GAMA, J. R. V.; RIBEIRO, R. B. da S.; SILVA, A. A. da; CRUZ, G. da S.; RODRIGUES, B. L. Inventário de cipó titica na floresta nacional do tapajós e comercialização em santarém, Pará. *Advances in Forestry Science*, v. 5, n. 2, p. 309–314, 2018.
- SAPUAN, S.; HARUSSANI, M. Effect of incorporation of sugar palm (arenga pinnata [wurmb] merr.) fiber from various geographical regions towards the tensile and flexural properties of spf/epoxy composites for engineering applications. *Polymer Composites*, Wiley Online Library, v. 43, n. 7, p. 4408–4416, 2022.
- SARI, N. H.; WARDANA, I.; IRAWAN, Y. S.; SISWANTO, E. et al. The effect of sodium hydroxide on chemical and mechanical properties of corn husk fiber. *Oriental Journal of Chemistry*, Oriental Scientific Publishing Company, v. 33, n. 6, p. 3037–3042, 2017.
- SARKER, F.; POTLURI, P.; AFROJ, S.; KONCHERRY, V.; NOVOSELOV, K. S.; KARIM, N. Ultrahigh performance of nanoengineered graphene-based natural jute fiber composites. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 11, n. 23, p. 21166–21176, 2019.
- SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—an overview. *Progress in polymer science*, Elsevier, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.
- SATYANARAYANA, K. G.; MONTEIRO, S. N.; LOPES, F. P. D.; MARGEM, F. M.; SANTAFE, H. P. G.; COSTA, L. L. d. Dimensional analysis and surface morphology as selective criteria of lignocellulosic fibers as reinforcement in polymeric matrices. In: *Cellulose Fibers: Bio-and Nano-Polymer Composites*. [S.l.]: Springer, 2011. p. 215–240.
- SCIPIONI, M. C.; ALVES, C. G.; DURIGAN, C. C.; SOARES, M. d. L. da C. et al. Exploração e manejo do cipó-titica (heteropsis spp.) exploitation and management of the vine heteropsis spp. *Ambiência*, v. 8, n. 1, p. 179–193, 2012.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; JR, A. M.; CONRAD, C. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile research journal*, Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.
- SEKI, Y.; SARIKANAT, M.; SEVER, K.; DURMUŞKAHYA, C. Extraction and properties of ferula communis (chakshir) fibers as novel reinforcement for composites materials. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 44, n. 1, p. 517–523, 2013.
- SHANLEY, P.; MEDINA, G.; CORDEIRO, S.; IMBIRIBA, M. *Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica*. [S.l.]: Cifor, 2005.
- SHESHMANI, S.; ASHORI, A.; FASHAPOYEH, M. A. Wood plastic composite using graphene nanoplatelets. *International Journal of Biological Macromolecules*, Elsevier, v. 58, p. 1–6, 2013.

- SIDER, I.; NASSAR, M. M. Chemical treatment of bio-derived industrial waste filled recycled low-density polyethylene: A comparative evaluation. *Polymers*, MDPI, v. 13, n. 16, p. 2682, 2021.
- SILVA, C. G. da; OLIVEIRA, F. de; FROLLINI, E. Sugarcane bagasse fibers treated and untreated: performance as reinforcement in phenolic-type matrices based on lignosulfonates. *Waste and Biomass Valorization*, Springer, v. 10, n. 11, p. 3515–3524, 2019.
- SILVA, G. G.; SOUZA, D. D.; MACHADO, J.; HOURSTON, D. Mechanical and thermal characterization of native brazilian coir fiber. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 76, n. 7, p. 1197–1206, 2000.
- SILVA, L. C. da. *Comportamento balístico do compósito epóxi-fibra natural em blindagem multicamada*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- SILVA, M. R.; PINHEIRO, R. V.; CHRISTOFORO, A. L.; PANZERA, T. H.; LAHR, F. A. R. Hybrid sandwich particleboard made with sugarcane, pinus taeda thermally treated and malva fibre from amazon. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 21, 2017.
- SILVA, R. V. da. *Compósito de resina poliuretana derivado de óleo de mamona e fibras vegetais*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, Rio de Janeiro, 2003.
- SILVA, T. T. da; SILVEIRA, P. H. P. M. d.; FIGUEIREDO, A. B.-H. d. S.; MONTEIRO, S. N.; RIBEIRO, M. P.; NEUBA, L. d. M.; SIMONASSI, N. T.; FILHO, F. d. C. G.; NASCIMENTO, L. F. C. Dynamic mechanical analysis and ballistic performance of kenaf fiber-reinforced epoxy composites. *Polymers*, MDPI, v. 14, n. 17, p. 3629, 2022.
- SINGH, J. I. P.; DHAWAN, V.; SINGH, S.; JANGID, K. Study of effect of surface treatment on mechanical properties of natural fiber reinforced composites. *Materials today: proceedings*, Elsevier, v. 4, n. 2, p. 2793–2799, 2017.
- SIREGAR, J. P.; SALIT, M. S.; RAHMAN, M. Z. A.; DAHLAN, K. Thermogravimetric analysis (tga) and differential scanning calorimetric (dsc) analysis of pineapple leaf fibre (palf) reinforced high impact polystyrene (hips) composites. *Pertanika J Sci Technol*, v. 19, n. 1, p. 161–170, 2011.
- SOARES, M. L.; MAYO, S. J.; GRIBEL, R. A preliminary taxonomic revision of heteropsis (araceae). *Systematic Botany*, American Society of Plant Taxonomists, v. 38, n. 4, p. 925–974, 2013.
- SORIA, A. C.; VILLAMIEL, M. Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: a review. *Trends in food science & technology*, Elsevier, v. 21, n. 7, p. 323–331, 2010.
- SORRENTINO, L.; BELLINI, C.; CORRADO, A.; POLINI, W.; ARICÒ, R. Ballistic performance evaluation of composite laminates in kevlar 29. *Procedia Engineering*, Elsevier, v. 88, p. 255–262, 2014.
- SOUZA, A. T.; JUNIO, R. F. P.; NEUBA, L. d. M.; CANDIDO, V. S.; SILVA, A. C. R. da; AZEVEDO, A. R. G. de; MONTEIRO, S. N.; NASCIMENTO, L. F. C. Caranan fiber from mauritiella armata palm tree as novel reinforcement for epoxy composites. *Polymers*, MDPI, v. 12, n. 9, p. 2037, 2020.

SOUZA, A. T.; NEUBA, L. d. M.; JUNIO, R. F. P.; CARVALHO, M. T.; CANDIDO, V. S.; FIGUEIREDO, A. B.-H. d. S.; MONTEIRO, S. N.; NASCIMENTO, L. F. C.; SILVA, A. C. R. da. Ballistic properties and izod impact resistance of novel epoxy composites reinforced with caranan fiber (mauritiella armata). *Polymers*, MDPI, v. 14, n. 16, p. 3348, 2022.

SUTHENTHIRAVEERAPPA, V.; GOPALAN, V. Elastic constants of tapered laminated woven jute/epoxy and woven aloe/epoxy composites under the influence of porosity. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 36, n. 19, p. 1453–1469, 2017.

TELES, M. C. A.; FERREIRA, M. V. F.; FERNANDES, G. V.; MARGEM, F. M.; MONTEIRO, S. N.; LOPES, F. P. D. Ensaio de impacto izod em matriz epoxídica reforçada com tecido de fique. In: *Proceedings of the 72° Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, São Paulo, SP, Brasil*. [S.l.: s.n.], 2017. p. 1–7.

TOMCZAK, F. *Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil*. Tese (Doutorado) — Universidade federal do Paraná, Maringá, 2010.

TRINDADE, W. *Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbia*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.

TRINDADE, W.; GOMES, A. V.; LOURO, L. H. L. Elaboração de uma nova rota de eliminação de ligante da cerâmica de alumina. *Revista Militar de Ciência & Tecnologia*, v. 4, p. 71–79, 2013.

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

TSHAI, K. Y.; KHALILI, P.; KONG, I.; YEOH, C.; TSHAI, K. Synthesization of graphene and its incorporation into natural fiber reinforced thermosetting nanocomposite. *ARN J Eng Appl Sci*, v. 11, p. 121–127, 2016.

VALADEZ-GONZALEZ, A.; CERVANTES-UC, J.; OLAYO, R.; HERRERA-FRANCO, P. Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 30, n. 3, p. 309–320, 1999.

VARGAS, M. P. B.; ANDEL, T. van. The use of hemiepiphytes as craft fibres by indigenous communities in the colombian amazon. *Ethnobotany Research and Applications*, v. 3, p. 243–260, 2005.

VERMA, C.; OLASUNKANMI, L. O.; AKPAN, E. D.; QURAIISHI, M.; DAGDAG, O.; GOURI, M. E.; SHERIF, E.-S. M.; EBENSO, E. E. Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review. *Reactive and Functional Polymers*, Elsevier, v. 156, p. 104741, 2020.

VERMA, R.; SHUKLA, M. Characterization of mechanical properties of short kenaf fiber-hdpe green composites. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 5, n. 2, p. 3257–3264, 2018.

VERRUCK, S.; PRUDENCIO, E. S. Ultrassom na indústria de alimentos: Aplicações no processamento e conservação. *Ponta Grossa: Editora Atena*, 2018.

VIEIRA, M. C. O. *Ensaaios destrutivos de tubos polímeros reforçados internamente com aço*. Mestrado em Ciências Mecânicas — Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

- VIGNESHWARAN, S.; SUNDARAKANNAN, R.; JOHN, K.; JOHNSON, R. D. J.; PRASATH, K. A.; AJITH, S.; ARUMUGAPRABU, V.; UTHAYAKUMAR, M. Recent advancement in the natural fiber polymer composites: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 277, p. 124109, 2020.
- VIJAY, R.; SINGARAVELU, D. L.; VINOD, A.; SANJAY, M.; SIENGCHIN, S.; JAWAID, M.; KHAN, A.; PARAMESWARANPILLAI, J. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fibers from tridax procumbens. *International journal of biological macromolecules*, Elsevier, v. 125, p. 99–108, 2019.
- VINOD, A.; VIJAY, R.; SINGARAVELU, D. L.; SANJAY, M.; SIENGCHIN, S.; MOURE, M. Characterization of untreated and alkali treated natural fibers extracted from the stem of catharanthus roseus. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 6, n. 8, p. 085406, 2019.
- WALTE, A. B.; BHOLE, K.; GHOLAVE, J. Mechanical characterization of coir fiber reinforced composite. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 24, p. 557–566, 2020.
- WANG, L.; KANESALINGAM, S.; NAYAK, R.; PADHYE, R. Recent trends in ballistic protection. *Textiles and Light Industrial Science and Technology*, Science and Engineering Publishing Company, v. 3, p. 37–47, 2014.
- WEBB, P. A.; ORR, C.; CAMP, R. W.; OLIVIER, J. P. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. [S.l.]: Micromeritics Instrument Corp, 1997.
- WETTON, R. Dynamic mechanical thermal analysis of polymers and related systems. *Developments in polymer characterization*, Elsevier Science Publishers, v. 5, p. 179–221, 1986.
- XU, C.; FERDOSIAN, F. *Conversion of lignin into bio-based chemicals and materials*. [S.l.]: Springer, 2017.
- YAN, L.; SU, S.; CHOUW, N. Microstructure, flexural properties and durability of coir fibre reinforced concrete beams externally strengthened with flax frp composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 80, p. 343–354, 2015.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, Elsevier, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.
- YOGANANDAM, K.; GANESHAN, P.; NAGARAJAGANESH, B.; RAJA, K. Characterization studies on calotropis procera fibers and their performance as reinforcements in epoxy matrix. *Journal of Natural Fibers*, Taylor & Francis, 2019.
- YOUNG, H. D.; FREDMAN, R. A. *Física II: Termodinâmica e ondas*. 12. ed. [S.l.]: Pearson, 2008. 161 p.
- YU, T.; REN, J.; LI, S.; YUAN, H.; LI, Y. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly (lactic acid)/ramie composites. *Composites part a: applied science and manufacturing*, Elsevier, v. 41, n. 4, p. 499–505, 2010.
- YUAN, B.; BAO, C.; SONG, L.; HONG, N.; LIEW, K. M.; HU, Y. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 237, p. 411–420, 2014.



YUSOFF, R. B.; TAKAGI, H.; NAKAGAITO, A. N. Tensile and flexural properties of polylactic acid-based hybrid green composites reinforced by kenaf, bamboo and coir fibers. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 94, p. 562–573, 2016.

ZARBIN, A. J.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 36, p. 1533–1539, 2013.

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