

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

MICHELLE SOUZA OLIVEIRA

**EFEITO DA DEGRADAÇÃO AMBIENTAL NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E
BALÍSTICO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI REFORÇADA COM TECIDO
DE FIQUE**

**RIO DE JANEIRO
2022**

MICHELLE SOUZA OLIVEIRA

EFEITO DA DEGRADAÇÃO AMBIENTAL NO COMPORTAMENTO
MECÂNICO E BALÍSTICO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI
REFORÇADA COM TECIDO DE FIQUE

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): Sergio Neves Monteiro, D.C.
Fernanda Santos da Luz, D.C.

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, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

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

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

Oliveira, Michelle Souza.

Efeito da degradação ambiental no comportamento mecânico e balístico de compósitos de matriz epóxi reforçada com tecido de fique / Michelle Souza Oliveira. – Rio de Janeiro, 2022.

265 f.

Orientador(es): Sergio Neves Monteiro e Fernanda Santos da Luz.

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

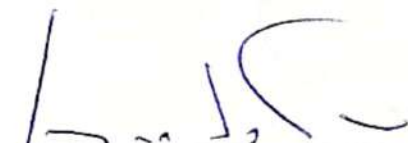
1. Degradação em materiais. 2. Alta temperatura. 3. Imersão em água. 4. Radiação ultravioleta. 5. Envelhecimento natural. 6. Tecido de fique. i. Monteiro, Sergio Neves (orient.) ii. da Luz, Fernanda Santos (orient.) iii. Título

MICHELLE SOUZA OLIVEIRA

Efeito da degradação ambiental no comportamento mecânico e balístico de compósitos de matriz epóxi reforçada com tecido de fique

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): Sergio Neves Monteiro e Fernanda Santos da Luz.


Aprovado em Rio de Janeiro, 22 de novembro de 2022, pela seguinte banca examinadora:



Prof. Sergio Neves Monteiro - D.C. do IME - Presidente



Prof. Fernanda Santos da Luz - D.C. do IPqM




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



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



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



Prof. Fabio da Costa Garcia Filho - D.C. do CEFET/RJ

Rio de Janeiro

2022

*Este trabalho é dedicado à Deus, aos meus pais e toda minha família,
aos meus amigos e mestres, bem como às intuições que tornaram possível sua finalização.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as bênçãos e oportunidades fornecidas. Por cada sim e cada não, pela força, paciência e perseverança gerada em meu ser. Por tudo! Porque por Ele, para Ele e dEle são todas as coisas.

Se fui capaz de chegar até o doutorado foi graças aos meus pais, Maria Eli Bernadeth e Walter Frota Jr, que sempre me incentivaram a me dedicar ao estudo. Sempre me disseram que eu poderia chegar onde quisesse e impulsionaram minha dedicação especialmente para esse resultado todos os dias da minha vida. Esse doutorado é prova do amor e apoio incondicional de vocês. Certamente não chegaria até onde estou sem vocês. Por isso e muito mais, a vocês, meu agradecimento!

Irmã é a amiga que a vida nos dá. Somos geneticamente programadas para nos amar. Não poderia deixar de agradecer a você, Gabrielle Oliveira. Você sempre acreditou na minha capacidade de alcançar meus objetivos. Obrigada por fazer parte desse grande sonho!

Agradeço aos meus amigos dentro e fora do laboratório. Aqueles que se tornaram a família que tive o prazer de escolher. Ter vocês comigo é uma honra, poder contar com o apoio de vocês nessa tese com certeza foi um privilégio. Sinto-me extremamente grata por todas as vezes que vocês me deram suporte para continuar, cada momento compartilhado foi um prazer. Esse título de doutorado não é só meu, ele com certeza é nosso! Não cairei no erro de citar nomes, mas você que está lendo este agradecimento, receba minha enorme gratidão e afeto.

Agradeço a cada professor que passou pela minha vida, em especial aos meus orientadores, Dr. Sergio Neves e Dra. Fernanda Luz. Agradeço todos os ensinamentos e motivações. Jamais serei capaz de agradecê-los como merecem. Minha conquista só foi possível através de cada um dos senhores, professores! Essa tese é nossa!

Agradeço à melhor instituição que eu poderia escolher, agora nota 7 da CAPES, bem como ao IPqM, IMA, UENF, UFRJ, CBPF, MGgrafeno e CAPES por todo apoio, estrutura e portas que me foram abertas. Estudar no IME foi uma experiência completa. Jamais serei capaz de demonstrar minha gratidão por tudo que fizeram por mim. Desejo que todos possam viver uma experiência na pós-graduação tão completa como a minha nessa grande instituição. Minha tese só se conclui hoje por todas as oportunidades que me foram dadas.

Em resumo, agradeço a todo caminho que me trouxe até aqui. Não foi fácil, incontáveis foram as vezes que achei que não conseguiria. Agradeço a todos os momentos de dificuldade superados nessa jornada intensa e repleta de ensinamentos.

*"Pass on what you have learned.
Strength, mastery.
But weakness, folly, failure also.
Yes, failure most of all.
The greatest teacher, failure is."
- Master Yoda*

RESUMO

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) são materiais promissores e estão ganhando especial atenção nos últimos anos. Neste contexto, é mister observar sua durabilidade e integridade em vários ambientes de serviço, uma vez que estas podem ser alteradas pela resposta de seus constituintes; isto é, FNL, matriz polimérica e a interface existente entre a fibra e a matriz. Destaca-se aqui que a principal influência é observada na interface, a qual geralmente se concretiza por ligação química, segregação molecular e também por ligação de van der Waals. Assim, a interface tem um papel muito crítico no desempenho e na confiabilidade dos compósitos de FNLs. Sua suscetibilidade à degradação depende da natureza dos ambientes e de cada uma das respostas dos constituintes de maneira diferente e única. Portanto, esta pesquisa teve como objetivo primário utilizar técnicas visando descrever o comportamento do compósito polimérico reforçado com 40 vol% de tecido de fique após diversos envelhecimentos. O compósito citado já havia sido estudado quanto ao custo e se mostrou relevante, visto que requer baixo custo sem comprometer a segurança do usuário. A caracterização inicial dos materiais abrangeu a determinação da composição química da fibra de fique, o envelhecimento natural por exposição ao tempo, bem como os envelhecimentos acelerados em alta temperatura, imersão em ambiente aquoso e radiação ultravioleta. A influência do meio nas propriedades físicas, tais como térmicas, mecânicas e morfológicas dos compósitos poliméricos foram observadas por meio das análises de flexão, dinâmico-mecânicas (DMA), termogravimétrica (TGA), termomecânicas (TMA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia no UV visível (UV vis), absorção e difusão de água, variação de massa, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o desempenho balístico nos níveis I e III, buscando qualificar adequadamente as características dos corpos de prova ao longo dos tempos definidos de exposição aos envelhecimentos natural e acelerado. A resistência à flexão e a deflexão dos compósitos com adição de NPGs na matriz foram aumentadas para adições superiores a 0,5%, ocorrendo também enrijecimento da matriz em todas as condições. O envelhecimento por imersão em água, seguido pelo envelhecimento natural, foi o que mais afetou as propriedades mecânicas e balísticas do compósito. Quando observado o laminado de aramida, em todos os envelhecimentos, natural e acelerados, houve evidente redução do desempenho balístico do material.

Palavras-chave: Degradação em materiais. Alta temperatura. Imersão em água. Radiação ultravioleta. Envelhecimento natural. Tecido de fique.

ABSTRACT

Polymeric composites reinforced with natural lignocellulosic fibers (NLFs) are promising materials and are gaining special attention in recent years. In this context, it is essential to observe its durability and integrity in various service environments, once these can be altered by the response of its constituents; i.e., NLFs, polymeric matrix and the interface existing between the fiber and the matrix. It is noteworthy that the main influence is observed at the interface, which is usually achieved by chemical bonding, molecular segregation and also by van der Waals bonding. The interface plays a very critical role in the performance and reliability of NLFs composites. Its susceptibility to degradation depends on the nature of the environments and on each of the constituent responses in a different and unique way. Therefore, this research had as primary objective to use techniques aiming to describe the behavior of the polymeric composite reinforced with 40 vol% of fabric after several agings. The aforementioned composite had already been studied in terms of cost and proved to be relevant, since it requires low cost without compromising user safety. The initial characterization of the materials covered the determination of the chemical composition of the fibre, natural aging by exposure to time, as well as accelerated aging at high temperature, water immersion and ultraviolet radiation. The influence of the medium on the physical properties, such as thermal, mechanical and morphological of the polymeric composites were observed through bending, dynamic-mechanical (DMA), thermogravimetric (TGA), thermomechanical (TMA) analyses, differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (FTIR), visible UV spectroscopy (UV vis), water absorption and diffusion, mass variation, scanning electron microscopy (SEM) and ballistic performance at levels I and III, seeking to properly qualify the characteristics of the specimens over the defined times of exposure to natural and accelerated aging. The flexural strength and deflection of the composites with addition of GNPs in the matrix were increased for additions greater than 0.5%, also occurring stiffening of the matrix in all conditions. Aging by water immersion, followed by natural aging, was what most affected the mechanical and ballistic properties of the composite. In the aramid laminate, in all aging processes, natural and accelerated, was evident reduction in the ballistic performance of the material.

Keywords: Degradation in materials. High temperature. Immersion in water. Ultraviolet radiation. Natural aging. Figue fabric.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Nível de proteção do sistema de blindagem quanto ao impacto NBR 15000 (1)	35
Figura 2	– Fibras sintéticas comuns e painel balístico de compósito epoxídico reforçado com fibras naturais.	39
Figura 3	– Diferentes tipos de defeitos em escala macro representam "elos fracos" ao longo da fibra natural.	40
Figura 4	– Diagrama esquemático, detalhe da microestrutura da fibra de fique: seção (a), (b) longitudinal, (c) e (d) transversal.	41
Figura 5	– Influência dos constituintes da fibra natural em suas propriedades.	42
Figura 6	– Tecido de fique, <i>Furcraea andina</i> , com detalhes da espessura e malha tipo (a) sarja (2/1), (b) simples, e (c) micrografias da fibra.	43
Figura 7	– A estrutura dos constituintes da resina (éter diglicídico de bisfenol-A e trietilenotetramina) e a reação (a) entre os grupos epóxi e amina primária para formar uma junção de amina secundária e (b) a reação completa de todas as porções de amina para formar um rede conectada.	46
Figura 8	– Efeito da água na interface da matriz fibra-resina.	49
Figura 9	– Degradação UV de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais.	50
Figura 10	– Compósito submetido à degradação ambiental.	53
Figura 11	– Fluxograma contendo as etapas da presente pesquisa.	61
Figura 12	– Tecido de fibra de fique cortado nas dimensões 150 x 120 mm.	62
Figura 13	– Determinação do teor de extrativos de fibras naturais.	64
Figura 14	– Determinação do teor de lignina de fibras naturais.	65
Figura 15	– Determinação do teor de holocelulose de fibras naturais.	66
Figura 16	– Determinação do teor de alfacelulose de fibras naturais.	67
Figura 17	– Ilustração das nanoplaquetas de grafeno (NPGs) (a) e do grafeno (b)	69
Figura 18	– Esquema mostrando as etapas de preparação dos compósitos com adição de NPGs.	70
Figura 19	– Aspecto geral do ambiente de envelhecimento natural (a) vista frontal e (b) lateral.	72
Figura 20	– Dimensões da amostra segundo ASTM D 790.	73
Figura 21	– Esquema dos aparelhos utilizados no teste balístico: (a) arma de ar comprimido; (b) projétil .22 e (c) cronógrafos.	77
Figura 22	– Esquema mostrando o arranjo experimental nível III.	78
Figura 23	– Espaço experimental de um estudo utilizando o planejando fatorial completo para otimização de (a) duas variáveis e (b) três variáveis.	81
Figura 24	– Microestrutura da fibra de fique após retirada dos extrativos.	85

Figura 25 – Espectros de UV-vis da lignina das amostras de fique obtidas nas diferentes concentrações de ácido sulfúrico.	86
Figura 26 – Microestrutura da holocelulose.	87
Figura 27 – Microestrutura da alfacelulose.	88
Figura 28 – Ângulo microfibrilar da fibra de fique.	89
Figura 29 – Aspecto macro e microscópico do tecido de fique do grupo controle (a) e envelhecidos em alta temperatura por 72 h (b), 120 h (c) e 240 h (d).	90
Figura 30 – Aspecto macro e microscópico do epóxi do grupo controle (a) e envelhecidos em alta temperatura por 72h (b), 120h (c) e 240h (d).	91
Figura 31 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e a função densidade de probabilidade para os epóxios não envelhecido e envelhecido termicamente.	92
Figura 32 – ANOVA e Teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento térmico. . .	93
Figura 33 – Aspecto macro e microscópico do compósito do grupo controle (a) e envelhecidos em alta temperatura por 72 h (b), 120 h (c) e 240 h (d).	94
Figura 34 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e a função densidade de probabilidade para os compósitos não envelhecido e envelhecidos termicamente.	95
Figura 35 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento térmico.	96
Figura 36 – Equacionamento do envelhecimento térmico observado para o compósito e o epóxi em função do MRF/resistência máxima na flexão.	96
Figura 37 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o epóxi sem e com envelhecimento térmico.	97
Figura 38 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o compósito sem e com envelhecimento térmico.	98
Figura 39 – Curvas TGA-DTA dos epóxios (a) e (b) e dos compósitos (c) e (d) sem e com envelhecimento térmico.	100
Figura 40 – Curvas da TMA e coeficientes de expansão térmica do epóxi e do compósito sem e com envelhecimento térmico.	102
Figura 41 – Curvas de DSC para o epóxi não envelhecido (a) e envelhecidos termicamente por 72h (b), 120h (c) e 240h (d).	104
Figura 42 – Curvas de DSC para o compósito não envelhecido (a) e envelhecidos termicamente por 72h (b), 120h (c) e 240h (d).	105
Figura 43 – Espectros do epóxi nas condições sem (a) e com envelhecimento em alta temperatura por 72 h (b), 120 h (c) e 240 h (d).	106
Figura 44 – Espectros do compósito nas condições sem (a) e com envelhecimento em alta temperatura por 72 h (b), 120 h (c) e 240 h (d).	108

Figura 45 – Espectros de transmitância (a) e absorvância (b) ótica de epóxi sem e com envelhecimento em alta temperatura.	109
Figura 46 – Análise colorimétrica do (a) epóxi, do (b) compósito e (c) o croma (C_{ab}), o índice de brancura (W) e a mudança total de cor (E_{ab}), antes e após o envelhecimento térmico.	110
Figura 47 – Variações de massa (a) e espessura (b) do epóxi e compósito de matriz epóxi reforçado com tecido de fique durante o envelhecimento térmico	111
Figura 48 – Placas dos compósitos sem (a) e com envelhecimento térmico por 72 h (b), 120 h (c) e 240h (d) após ensaio balístico calibre .22.	112
Figura 49 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido termicamente.	113
Figura 50 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento térmico após impacto balístico com .22.	113
Figura 51 – Efeito do envelhecimento térmico no compósito e no epóxi após impacto balístico nível I.	114
Figura 52 – Placas dos compósitos e laminados de aramida sem (a) e com envelhecimento térmico por 72h (b), 120h (c) e 240h (d) após ensaio balístico nível III.	115
Figura 53 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido termicamente.	117
Figura 54 – ANOVA e teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento térmico após impacto balístico nível III	117
Figura 55 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os laminados de aramida sem e com envelhecimento térmico.	118
Figura 56 – ANOVA e teste Tukey para o laminado de aramida sem e com envelhecimento térmico após impacto balístico nível III.	119
Figura 57 – Placas de epóxi com envelhecimento térmico por 72h (a), 120h (b) e 240h (c) após ensaio balístico nível III.	119
Figura 58 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para o epóxi sem e com envelhecimento térmico.	121
Figura 59 – ANOVA e teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento térmico após impacto balístico nível III	122
Figura 60 – Efeito do envelhecimento térmico no compósito (a), no laminado de aramida (b) e no epóxi (c) após impacto balístico nível III	122
Figura 61 – Aspecto macro e microscópico do tecido de fique do grupo controle (a) e envelhecidos por imersão em água após 240h (b), 720h (c) e 1440h (d).	123

Figura 62 – Aspecto macro e microscópico do epóxi do grupo controle (a) e envelhecidos por imersão em água após 240h (b), 720h (c) e 1440h (d).	124
Figura 63 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e função densidade de probabilidade para os epóxis não envelhecido e envelhecido por imersão em água.	125
Figura 64 – ANOVA e Teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento por imersão em água.	125
Figura 65 – Aspecto macro e microscópico do compósito do grupo controle (a) e envelhecidos por imersão em água após 240h (b), 720h (c) e 1440h (d).	126
Figura 66 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e distribuição de probabilidades de fratura para os compósitos não envelhecido e envelhecido por imersão em água.	128
Figura 67 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento por imersão em água.	128
Figura 68 – Equacionamento do envelhecimento por imersão em água observado para o compósito e o epóxi em função do módulo de ruptura na flexão.	129
Figura 69 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o epóxi sem e com envelhecimento por imersão em água.	130
Figura 70 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o compósito sem e com envelhecimento por imersão em água.	131
Figura 71 – Curvas TGA-DTA dos epóxis (a) e (b) e dos compósitos (c) e (d) sem e com envelhecimento por imersão em água.	132
Figura 72 – Curvas de TMA e coeficientes de expansão térmica do epóxi e do compósito sem e com envelhecimento por imersão em água.	134
Figura 73 – Curvas de DSC para o epóxi não envelhecido (a) e envelhecidos em água por 240h (b), 720h (c) e 1440h (d).	136
Figura 74 – Curvas de DSC para compósito não envelhecido (a) e envelhecido por 240 h (b), 720 h (c), 1440 h (c) em água.	137
Figura 75 – Espectros da resina epóxi nas condições sem (a) e com envelhecimento por imersão em água: 240 h (b), 720 h (c), 1440 h (c).	138
Figura 76 – Espectros do compósito nas condições sem (a) e com envelhecimento por imersão em água: 240 h (b), 720 h (c), 1440 h (c).	139
Figura 77 – Análise colorimétrica do (a) epóxi, do (b) compósito e (c) o croma (C_{ab}), o índice de brancura (W) e a mudança total de cor (E_{ab}), antes e após o envelhecimento por absorção de água.	140
Figura 78 – Variações de massa (a) e espessura (b) do epóxi e compósito de matriz epóxi reforçado com tecido de fique durante o envelhecimento por absorção de água. 141	141

Figura 79 – Placas dos compósitos com envelhecimento por imersão em água por 240 h (a), 720 h (b) e 1440 h (c) após ensaio balístico calibre .45.	142
Figura 80 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido por imersão em água.	143
Figura 81 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento por imersão em água após impacto balístico com .45.	144
Figura 82 – Efeito do envelhecimento por imersão em água no compósito e no epóxi após impacto balístico nível I.	145
Figura 83 – Placas dos compósitos e laminados de aramida com envelhecimento por imersão em água por 240 h (a), 720 h (b), 1440 h (c) após ensaio balístico nível III.	146
Figura 84 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido por imersão em água.	147
Figura 85 – ANOVA e teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento por imersão em água após impacto balístico nível III	148
Figura 86 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os laminados de aramida sem e com envelhecimento por imersão em água.	149
Figura 87 – ANOVA e teste Tukey para o laminado de aramida sem e com envelhecimento por imersão em água após impacto balístico nível III.	149
Figura 88 – Placas de epóxi com envelhecimento por imersão em água por 240 h (a), 720 h (b), 1440 h (c) após ensaio balístico nível III.	150
Figura 89 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para o epóxi sem e com envelhecimento por imersão em água.	151
Figura 90 – ANOVA e teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento por imersão de água após impacto balístico nível III	151
Figura 91 – Efeito do envelhecimento por imersão em água no compósito (a), no laminado de aramida (b) e no epóxi (c) após impacto balístico nível III.	152
Figura 92 – Aspecto macro e microscópico do tecido de fique do grupo controle (a) e envelhecidos por raios ultravioleta após 250h (b), 500h (c) e 750h (d).	153
Figura 93 – Aspecto macro e microscópico do epóxi do grupo controle (a) e envelhecidos por raios ultravioleta após 250h (b), 500h (c) e 750h (d).	154
Figura 94 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e distribuição de probabilidades de fratura para os epóxios não envelhecido e envelhecido por radiação ultravioleta.	155

Figura 95 – ANOVA e Teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.	156
Figura 96 – Aspecto macro e microscópico do compósito do grupo controle (a) e envelhecidos por raios ultravioleta após 250h (b), 500h (c) e 750h (d).	157
Figura 97 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima à flexão e distribuição de probabilidades de fratura para os compósitos não envelhecido e envelhecido por radiação ultravioleta.	158
Figura 98 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.	158
Figura 99 – Equacionamento do envelhecimento por radiação ultravioleta observado para o compósito e o epóxi em função do MRF/resistência máxima na flexão.	159
Figura 100 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o epóxi sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.	160
Figura 101 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o compósito sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.	161
Figura 102 – Curvas TGA-DTA dos epóxios (a) e (b) e dos compósitos (c) e (d) sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.	162
Figura 103 – Curvas de TMA e coeficientes de expansão térmica do epóxi e do compósito sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.	163
Figura 104 – Curvas de DSC para epóxi não envelhecido (a) e envelhecido em radiação ultravioleta por 250 (b), 500 h (c) e 750 h (d).	165
Figura 105 – Curvas de DSC para compósitos não envelhecido (a) e envelhecido em radiação ultravioleta por 250 h (b), 500 h (c) e 750 h (d).	166
Figura 106 – Espectros da resina epóxi nas condições sem (a) e com envelhecimento por radiação ultravioleta durante 250 h (b), 500 h (c) e 750 h (d).	167
Figura 107 – Espectros do compósito nas condições sem (a) e com envelhecimento por radiação ultravioleta durante 250 (b), 500 h (c) e 750 h (d).	168
Figura 108 – Espectros de transmitância (a) e absorvância (b) ótica de epóxi sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.	169
Figura 109 – Análise colorimétrica do (a) epóxi, do (b) compósito e (c) o croma (C_{ab}), o índice de brancura (W) e a mudança total de cor (E_{ab}), antes e após o envelhecimento por radiação ultravioleta.	170
Figura 110 – Absorção de água (a) e coeficiente de difusão (D) (b) após envelhecimento por exposição a radiação ultravioleta.	171
Figura 111 – Variações de massa (a) e espessura (b) do epóxi e compósito de matriz epóxi reforçado com tecido de fique durante o envelhecimento por exposição a radiação ultravioleta.	172

Figura 112–Placas dos compósitos sem (a) e com envelhecimento por radiação ultravioleta por 250 h (b), 500 h (c) e 750 h (d) após ensaio balístico calibre .45.	173
Figura 113–Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido por radiação ultravioleta.	174
Figura 114–ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta após impacto balístico com .45.	175
Figura 115–Efeito do envelhecimento por radiação ultravioleta no compósito e no epóxi após impacto balístico nível I.	176
Figura 116–Placas dos compósitos e laminados de aramida com envelhecimento por radiação ultravioleta durante 250 h (a), 500 h (b) e 750 h (c) após ensaio balístico nível III.	177
Figura 117–Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido por radiação ultravioleta.	178
Figura 118–ANOVA e teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta após impacto balístico nível III.	179
Figura 119–Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os laminados de aramida sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.	180
Figura 120–ANOVA e teste Tukey para o laminado de aramida sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta após impacto balístico nível III.	180
Figura 121–Placas de epóxi com envelhecimento por radiação ultravioleta durante 250 h (a), 500 h (b) e 750 h (c) após ensaio balístico nível III.	181
Figura 122–Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para o epóxi sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.	182
Figura 123–ANOVA e teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta após impacto balístico nível III	182
Figura 124–Efeito do envelhecimento por radiação ultravioleta no compósito (a), no laminado de aramida (b) e no epóxi (c) após impacto balístico nível III	183
Figura 125–Aspecto macro e microscópico do tecido de fique do grupo controle (a) e envelhecidos naturalmente após 720h (b), 1440h (c) e 2160h (d).	184
Figura 126–Aspecto macro e microscópico do epóxi do grupo controle (a) e envelhecidos naturalmente após 720h (b), 1440h (c) e 2160h (d).	185
Figura 127–Microfissuras geométricas aparentes no epóxi envelhecido por 2160h obtida por microscopia óptica.	185

Figura 128–Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e distribuição de probabilidades de fratura para os epóxis não envelhecido e envelhecido naturalmente.	186
Figura 129–ANOVA e Teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento naturalmente.	187
Figura 130–Aspecto macro e microscópico do compósito do grupo controle (a) e envelhecidos naturalmente após 720 h (b), 1440 h (c) e 2160 h (d).	187
Figura 131–Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e distribuição de probabilidades de fratura para os compósitos não envelhecido e envelhecido naturalmente.	189
Figura 132–ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento natural.	189
Figura 133–Equacionamento do envelhecimento natural observado para o compósito e o epóxi em função do MRF/resistência máxima na flexão.	190
Figura 134–Curvas de DMA e seus principais parâmetros como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o epóxi sem e com envelhecimento natural.	191
Figura 135–Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o compósito sem e com envelhecimento natural.	192
Figura 136–Curvas TGA-DTA dos epóxis (a) e (b) e dos compósitos (c) e (d) sem e com envelhecimento natural.	194
Figura 137–Curvas da TMA e coeficientes de expansão térmica do epóxi e do compósito sem e com envelhecimento natural.	195
Figura 138–Curvas de DSC para o epóxi não envelhecido (a) e envelhecido naturalmente por 720 h (b), 1440 h (c) e 2160 h (d).	196
Figura 139–Curvas de DSC para o compósito não envelhecido (a) e envelhecido naturalmente por 720 h (b), 1440 h (c) e 2160 h (d).	197
Figura 140–Espectros da resina epóxi nas condições sem (a) e com envelhecimento natural por 720 h (b), 1440 h (c) e 2160 h (d).	198
Figura 141–Espectros do compósito nas condições sem (a) e com envelhecimento natural por 720 h (b), 1440 h (c) e 2160 h (d).	199
Figura 142–Espectros de transmitância (a) e de absorvância (b) ótica de epóxi sem e com envelhecimento natural.	200
Figura 143–Análise colorimétrica do (a) epóxi, do (b) compósito e (c) o croma (C_{ab}), o índice de brancura (W) e a mudança total de cor (E_{ab}), antes e após o envelhecimento natural.	201
Figura 144–Absorção de água (a) e coeficiente de difusão (D) (b) após envelhecimento natural.	202
Figura 145–Placas dos compósitos sem (a) e com envelhecimento naturalmente por 720 h (b), 1440 h (c) e 2160 h (d) após ensaio balístico calibre .45.	203

Figura 146–Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido naturalmente.	204
Figura 147–ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento natural após impacto balístico com .45.	204
Figura 148–Efeito do envelhecimento natural no compósito e no epóxi após impacto balístico nível I.	205
Figura 149–Placas dos compósitos e laminados de aramida sem e com envelhecimento natural durante 720 h (a), 1440 h (b) e 2160 h (c) após ensaio balístico nível III.	206
Figura 150–Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido naturalmente.	207
Figura 151–ANOVA e teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento natural após impacto balístico nível III.	208
Figura 152–Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os laminados de aramida sem e com envelhecimento natural.	209
Figura 153–ANOVA e teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento natural após impacto balístico nível III.	209
Figura 154–Placas de epóxi com envelhecimento natural durante 720 h (a), 1440 h (b) e 2160 h (c) após ensaio balístico nível III.	210
Figura 155–Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para o epóxi sem e com envelhecimento natural.	211
Figura 156–ANOVA e teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento natural após impacto balístico nível III	211
Figura 157–Efeito do envelhecimento natural no compósito (a), no laminado de aramida (b) e no epóxi (c) após impacto balístico nível III.	212
Figura 158–Amostras de Charpy e Izod antes e após o envelhecimento natural por 2160h.	213
Figura 159–Micrografia de MEV da fratura para um compósito de tecido fique de 40 vol% (a,b) sem envelhecimento, (c,d) Charpy e (e,f) Izod após envelhecimento natural.	214
Figura 160–Micrografia de varredura eletrônica do epóxi com adição de 0,1, (a) 0,5 (b) e 0,9% (c) de NPG.	215
Figura 161–Curvas TGA (a), DTA (b) e DTG (c) da NPG, do epóxi e do compósito com 0,1%, 0,5% e 0,9% de adição de NPG.	216
Figura 162–Espectros da NPG (a) e do epóxi com 0,1% (b), 0,5% (c) e 0,9% (d) de adição de NPG.	217
Figura 163–Espectros da NPG (a) e do compósito com 0,1% (b), 0,5% (c) e 0,9% (d) de adição de NPG.	218

Figura 164–Absorção de água (a) e coeficiente de difusão (D) (b) em compósito e epóxi com adição de NPG.	219
Figura 165–Placas dos compósitos sem (a) e com adição de 0,1% (b), 0,5% (c) e 0,9% (d) NPG após ensaio balístico com .45.	220
Figura 166–Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos com adição de NPG.	221
Figura 167–ANOVA e teste Tukey para o compósito com adição de NPG após impacto balístico com calibre .45.	221
Figura 168–Gráfico 3D de deflexão em função do tempo de exposição e adição de NPG codificados.	223
Figura 169–Gráfico 3D do módulo de ruptura em função do tempo de exposição e adição de NPG codificados.	225
Figura 170–Gráfico 3D do módulo de elasticidade em função do tempo de exposição e adição de NPG codificados.	226
Figura 171–Micrografias do compósito nas configurações [-1][-1] (a), [0][0] (b) e [1][1] (c), respectivamente.	226
Figura 172–Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o compósito com adição de NPG sem e com envelhecimento térmico.	227
Figura 173–Dados da análise termomecânica para o compósito de matriz epóxi com adição de 0,1 (a), 0,5 (b) e 0,9% (c) de NPG.	230
Figura 174–Gráfico 3D de deflexão em função do tempo de exposição e adição de NPG codificados.	232
Figura 175–Gráfico 3D do MRF em função do tempo de exposição e adição de NPG codificados.	233
Figura 176–Gráfico 3D do módulo de elasticidade em função do tempo de exposição e adição de NPG codificados.	234
Figura 177–Micrografias do compósito nas configurações [-1][-1] (a), [0][0] (b) e [1][1] (c), respectivamente.	235
Figura 178–Gráficos tipo radar das propriedades (a) mecânicas e (b) térmicas obtidas após envelhecimento térmico.	237
Figura 179–Gráficos tipo radar das propriedades (a) mecânicas e (b) térmicas obtidas após envelhecimento por imersão em água.	238
Figura 180–Gráficos tipo radar das propriedades (a) mecânicas e (b) térmicas obtidas após envelhecimento por radiação ultravioleta.	239
Figura 181–Gráficos tipo radar das propriedades (a) mecânicas e (b) térmicas obtidas após envelhecimento natural.	240
Figura 182–Gráfico tipo radar do laminado de aramida após os envelhecimentos acelerados e natural.	241

Figura 183–Imagens de MEV das NPGs depositadas sobre substrato de Si. 263

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo do estado da arte para envelhecimento de materiais compósitos.	55
Tabela 2 – Nanomateriais produzidos pela MGgrafeno.	69
Tabela 3 – Condições de exposição à diferentes intempéries.	71
Tabela 4 – Parâmetros utilizados na análise de variância (ANOVA).	79
Tabela 5 – Propriedades da fibra de fique conforme a literatura.	83
Tabela 6 – Composição química de algumas fibras naturais comuns.	84
Tabela 7 – Propriedades da fibra de fique.	84
Tabela 8 – AMF de algumas fibras naturais comuns.	88
Tabela 9 – Módulo de ruptura na flexão para resina epóxi envelhecida em alta temperatura.	91
Tabela 10 – Módulo de elasticidade na flexão para resina epóxi envelhecida em alta temperatura.	92
Tabela 11 – Módulo de ruptura na flexão para compósitos envelhecidos em alta temperatura.	94
Tabela 12 – Módulo de elasticidade na flexão para compósitos envelhecidos em alta temperatura.	95
Tabela 13 – Dados de TMA para o compósito e o epóxi envelhecidos termicamente.	101
Tabela 14 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível I em compósitos sem e com envelhecimento térmico.	112
Tabela 15 – Energia absorvida após impacto balístico nível I em epóxi envelhecidos em alta temperatura.	114
Tabela 16 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos envelhecidos em alta temperatura.	116
Tabela 17 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos sem e com envelhecimento térmico.	116
Tabela 18 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida envelhecidos em alta temperatura.	118
Tabela 19 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida sem e com envelhecimento térmico.	118
Tabela 20 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi envelhecido em alta temperatura.	120
Tabela 21 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi sem e com envelhecimento térmico.	121
Tabela 22 – Tensão máxima na flexão para resina epóxi envelhecida por imersão em água.	124
Tabela 23 – Módulo de elasticidade na flexão para resina epóxi envelhecida por imersão em água.	124
Tabela 24 – Módulo de ruptura na flexão para compósitos envelhecidos por imersão em água.	127

Tabela 25 – Módulo de elasticidade na flexão para compósitos envelhecidos por imersão em água.	127
Tabela 26 – Dados de TMA para o compósito e o epóxi envelhecidos por imersão em água.	133
Tabela 27 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível I em compósitos sem e com envelhecimento por imersão em água.	143
Tabela 28 – Energia absorvida após impacto balístico com .45 em epóxi envelhecidos por imersão em água.	144
Tabela 29 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos envelhecidos por imersão em água.	146
Tabela 30 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos sem e com envelhecimento por imersão em água.	147
Tabela 31 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida envelhecidos por imersão em água.	148
Tabela 32 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida sem e com envelhecimento por imersão em água.	148
Tabela 33 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi envelhecido por imersão de água.	150
Tabela 34 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi sem e com envelhecimento por imersão em água.	150
Tabela 35 – Módulo de ruptura na flexão para resina epóxi envelhecida por radiação ultravioleta.	155
Tabela 36 – Módulo de elasticidade na flexão para resina epóxi envelhecida por radiação ultravioleta.	155
Tabela 37 – Módulo de ruptura na flexão para compósitos envelhecidos por radiação ultravioleta.	157
Tabela 38 – Módulo de elasticidade na flexão para compósitos envelhecidos por radiação ultravioleta.	157
Tabela 39 – Dados de TMA para o compósito e o epóxi envelhecidos por radiação ultravioleta.	164
Tabela 40 – Absorção de água para compósitos e epóxi envelhecidos por radiação ultravioleta.	171
Tabela 41 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível I em compósitos sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.	174
Tabela 42 – Energia absorvida após impacto balístico com .45 em epóxi envelhecidos por radiação ultravioleta.	175
Tabela 43 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos envelhecidos por radiação ultravioleta.	177
Tabela 44 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta. . .	178

Tabela 45 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida envelhecidos por radiação ultravioleta.	179
Tabela 46 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.	179
Tabela 47 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi envelhecido por radiação ultravioleta.	181
Tabela 48 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.	182
Tabela 49 – Módulo de ruptura na flexão para resina epóxi envelhecidos naturalmente. . .	186
Tabela 50 – Módulo de elasticidade na flexão para resina epóxi envelhecidos naturalmente.	186
Tabela 51 – Módulo de ruptura na flexão para compósitos envelhecidos naturalmente. . .	188
Tabela 52 – Módulo de elasticidade na flexão para compósitos envelhecidos naturalmente.	188
Tabela 53 – Dados da TMA para o compósito e o epóxi envelhecidos naturalmente.	194
Tabela 54 – Absorção de água para compósitos e epóxi envelhecidos naturalmente.	202
Tabela 55 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível I em compósitos sem e com envelhecimento natural.	203
Tabela 56 – Energia absorvida após impacto balístico com .45 em epóxi envelhecidos natural.	205
Tabela 57 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos envelhecidos naturalmente.	207
Tabela 58 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos sem e com envelhecimento natural.	207
Tabela 59 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida envelhecidos naturalmente.	208
Tabela 60 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida sem e com envelhecimento natural.	208
Tabela 61 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi envelhecido naturalmente.	210
Tabela 62 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi sem e com envelhecimento natural.	211
Tabela 63 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico calibre .45 para compósitos sem e com adição de NPG.	220
Tabela 64 – Arranjo do planejamento de experimento fatorial completo de nível 3.	222
Tabela 65 – Análise de variância com intervalo de confiança de 95% e os fatores gerados pelo modelo para a deflexão.	223
Tabela 66 – Análise de variância com intervalo de confiança de 95% e os fatores gerados pelo modelo para O módulo de ruptura.	224
Tabela 67 – Análise de variância com intervalo de confiança de 95% e os fatores gerados pelo modelo para O módulo de elasticidade.	225

Tabela 68 – Parâmetros de DMA para o compósito com adição de NPG sem e com envelhecimento em alta temperatura.	229
Tabela 69 – Arranjo do planejamento de experimento fatorial completo de nível 3. . . .	231
Tabela 70 – Análise de variância com intervalo de confiança de 95% e os fatores gerados pelo modelo para a deflexão.	231
Tabela 71 – Análise de variância com intervalo de confiança de 95% e os fatores gerados pelo modelo para o módulo de ruptura.	233
Tabela 72 – Análise de variância com intervalo de confiança de 95% e os fatores gerados pelo modelo para o módulo de elasticidade.	234
Tabela 73 – Atribuição das bandas de FTIR do DGEBA, TETA e sistema DGEBA/TETA.	260
Tabela 74 – Atribuição das bandas de FTIR da fibra de fique.	261
Tabela 75 – Parâmetros estruturais da NPG produzidos no projeto MGgrafeno.	262
Tabela 76 – Atribuição das bandas de FTIR da NPG.	264

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SBM	Sistema de Blindagem Multicamada
CRFNL	Compósito Polimérico Reforçado com Fibra Natural Lignocelulósica
FNL	Fibra Natural Lignocelulósica
UV	Ultravioleta
EB	Exército Brasileiro
NIJ	<i>National Institute of Justice</i>
UHMWPE	Polietileno de ultra-alto peso molecular
PBO	Poli(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol
IME	Instituto Militar de Engenharia
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano
DGEBA	Éter diglicidílico do bisfenol-A
TETA	Trietilenotetramina
NPG	Nanoplaca de grafeno
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
ATR	Refletância Total Atenuada
UR	Umidade Relativa
PP	Polipropileno
GC	Grupo Controle
AT	Alta Temperatura
IA	Imersão em Água
UV	Radiação Ultravioleta
EN	Envelhecimento Natural
GO	Óxido de Grafeno

DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DMTA	Análise Termodinâmico-Mecânica
TGA	Análise Termogravimétrica
TMA	Análise Termomecânica
LNDC	Laboratório de Ensaio Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
LabAFM	Laboratório de modificação e caracterização de superfície
LARAF	Laboratório de Radiometria e fotometria
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ANOVA	Análise estatística de variância
LRHV	Long Rifle High Velocity
RN	Round Nose
FMJ	Full Metal Jacketed
JSP	Joint Soft Point
SWC GC	Semi WadCutter Gas Check
AP	<i>Armor Piercing</i>
EP	Epóxi Puro
CTE	<i>Coefficient of Thermal Expansion</i>
AMF	Ângulo microfibrilar
UV-vis	Ultravioleta visível
TU	Teor de umidade
TC	Teor de cinzas
TE	Teor de extrativos
TL	Teor de lignina
TH	Teor de holocelulose
TA	Teor de alfacelulose

LISTA DE SÍMBOLOS

σ_{max}	Tensão máxima a flexão
E	Módulo de flexão
Q_m	Carga máxima
L	Distância entre os suportes
b	Largura
d	Espessura
δy	Deflexão
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
$\tan \delta$	Razão entre os módulos
δL	Diferença da luminosidade
δa	Componentes verde-vermelho
δb	Componentes azul-amarelo
δE	Mudanças totais de cor
MRF	Módulo de ruptura na flexão
MEF	Módulo de elasticidade na flexão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	32
2	OBJETIVOS	33
2.1	OBJETIVO GERAL	33
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
3.1	SISTEMAS DE BLINDAGEM BALÍSTICA	34
3.1.1	BLINDAGEM BALÍSTICA: DURABILIDADE E DEMAIS PECULIARIDADES	34
3.2	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FNLS	38
3.2.1	FIBRAS NATURAIS E ENVELHECIMENTO	41
3.2.2	FIBRA DE FIQUE E SEUS COMPÓSITOS	43
3.3	ENVELHECIMENTO ACELERADO	44
3.3.1	ENVELHECIMENTO POR ALTA TEMPERATURA	44
3.3.2	ENVELHECIMENTO POR IMERSÃO EM ÁGUA	47
3.3.3	ENVELHECIMENTO POR EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)	49
3.4	ENVELHECIMENTO NATURAL	52
4	MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE FIQUE	62
4.1.1	DENSIDADE REAL DA FIBRA DE FIQUE	62
4.1.2	ANÁLISE DO ÂNGULO MICROFIBILAR (AMF)	62
4.1.3	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FIBRA DE FIQUE	63
4.1.3.1	TEOR DE UMIDADE	63
4.1.3.2	TEOR DE CINZAS	63
4.1.3.3	TEOR DE EXTRATIVOS	63
4.1.3.4	TEOR DE LIGNINA	64
4.1.3.5	TEOR DE HOLOCELULOSE	65
4.1.3.6	TEOR DE ALFACELULOSE	66
4.2	FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS	67
4.2.1	COMPÓSITO EPOXÍDICO REFORÇADO COM 40 VOL% DE TECIDO DE FIQUE	68
4.2.2	ADIÇÃO DE NANOPLACAS DE GRAFENO (NPGS)	68
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	70

4.3.1	GRUPOS DE AVALIAÇÃO	70
4.3.1.1	ALTA TEMPERATURA (AT)	71
4.3.1.2	IMERSÃO EM ÁGUA (IA)	71
4.3.1.3	RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)	71
4.3.1.4	ENVELHECIMENTO NATURAL (EN)	72
4.3.2	CARACTERIZAÇÕES MECÂNICA, DINÂMICO-MECÂNICA E TÉR- MICA	72
4.3.2.1	ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS	72
4.3.2.2	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	73
4.3.2.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	74
4.3.2.4	ANÁLISE TERMOMECAÂNICA (TMA)	74
4.3.2.5	CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)	74
4.3.3	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	74
4.3.3.1	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	74
4.3.3.2	ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)	75
4.3.3.3	ANÁLISE DE COLORIMETRIA - CIE LAB	75
4.3.3.4	ABSORÇÃO DE ÁGUA	76
4.3.3.5	VARIAÇÃO DE MASSA	76
4.3.4	TESTE BALÍSTICO	76
4.3.4.1	COMPARAÇÃO MUNIÇÃO SUBSÔNICA E SUPERSÔNICA	76
4.3.4.2	ABSORÇÃO DE ENERGIA APÓS IMPACTO BALÍSTICO	78
4.3.5	ANÁLISE DE FALHA	79
4.3.5.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	79
4.3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	79
4.3.6.1	ANOVA E TESTE TUKEY	79
4.3.6.2	ANÁLISE DE WEIBULL	80
4.3.7	DELINEAMENTO DE FATORIAIS COMPLETOS	81
4.3.7.1	REGRESSÃO MÚLTIPLA E METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RES- POSTAS (MSR)	82
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
5.1	PROPRIEDADES GERAIS DA FIBRA DE FIQUE	83
5.1.1	DENSIDADE REAL DA FIBRA DE FIQUE	83
5.1.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FIBRA DE FIQUE	84
5.1.2.1	TEOR DE EXTRATIVOS	85
5.1.2.2	TEOR DE LIGNINA	85
5.1.2.3	TEOR DE HOLOCELULOSE	87
5.1.2.4	TEOR DE ALFACELULOSE	87
5.1.3	ÂNGULO MICROFIBRILAR DA FIBRA DE FIQUE	88
5.2	ENVELHECIMENTO EM ALTA TEMPERATURA	89

5.2.1	FLEXÃO EM TRÊS PONTOS E ASPECTO VISUAL	89
5.2.2	ANÁLISES DINÂMICO-MECÂNICAS	97
5.2.3	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	99
5.2.4	ANÁLISES TERMOMECÂNICAS	101
5.2.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	103
5.2.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	105
5.2.7	UV VISÍVEL	108
5.2.8	CIE LAB	109
5.2.9	VARIAÇÃO DE MASSA	110
5.2.10	ANÁLISES BALÍSTICAS	111
5.2.10.1	NÍVEL I	111
5.2.10.2	NÍVEL III	115
5.3	ENVELHECIMENTO POR IMERSÃO EM ÁGUA	122
5.3.1	FLEXÃO EM TRÊS PONTOS E ASPECTO VISUAL	122
5.3.2	ANÁLISES DINÂMICO-MECÂNICAS	129
5.3.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	131
5.3.4	ANÁLISES TERMOMECÂNICAS	133
5.3.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	135
5.3.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	138
5.3.7	CIE LAB	140
5.3.8	VARIAÇÃO DE MASSA	141
5.3.9	ANÁLISES BALÍSTICAS	142
5.3.9.1	NÍVEL I	142
5.3.9.2	NÍVEL III	145
5.4	ENVELHECIMENTO EM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	152
5.4.1	FLEXÃO EM TRÊS PONTOS E ASPECTO VISUAL	152
5.4.2	ANÁLISES DINÂMICO-MECÂNICAS	159
5.4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	161
5.4.4	ANÁLISES TERMOMECÂNICAS	162
5.4.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	164
5.4.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	166
5.4.7	UV VISÍVEL	169
5.4.8	CIE LAB	170
5.4.9	ABSORÇÃO DE ÁGUA APÓS O ENVELHECIMENTO	170
5.4.10	VARIAÇÃO DE MASSA	171
5.4.11	ANÁLISES BALÍSTICAS	173

5.4.11.1	NÍVEL I	173
5.4.11.2	NÍVEL III	176
5.5	ENVELHECIMENTO NATURAL	183
5.5.1	FLEXÃO EM TRÊS PONTOS E ASPECTO VISUAL	183
5.5.2	ANÁLISES DINÂMICO-MECÂNICAS	190
5.5.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	193
5.5.4	ANÁLISES TERMOMECAÂNICAS	194
5.5.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	196
5.5.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	198
5.5.7	UV VISÍVEL	200
5.5.8	CIE LAB	200
5.5.9	ABSORÇÃO DE ÁGUA APÓS O ENVELHECIMENTO	201
5.5.10	ANÁLISES BALÍSTICAS	202
5.5.10.1	NÍVEL I	202
5.5.10.2	NÍVEL III	205
5.5.11	ANÁLISES DE IMPACTO	212
5.6	OTIMIZAÇÃO COM NANOPLACAS DE GRAFENO	214
5.6.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	215
5.6.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	216
5.6.3	ABSORÇÃO DE ÁGUA	218
5.6.4	ANÁLISES BALÍSTICAS	219
5.6.4.1	NÍVEL I	219
5.6.5	ENVELHECIMENTO EM ALTA TEMPERATURA	222
5.6.5.1	FLEXÃO EM TRÊS PONTOS	222
5.6.5.2	ANÁLISES DINÂMICO-MECÂNICAS	227
5.6.5.3	ANÁLISES TERMOMECAÂNICAS	229
5.6.6	ENVELHECIMENTO POR IMERSÃO EM ÁGUA	230
5.6.6.1	FLEXÃO EM TRÊS PONTOS	231
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	236
7	CONCLUSÕES	242
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	243
	REFERÊNCIAS	244
	A – ATRIBUIÇÕES FTIR	260

B – DADOS MGGRAFENO - NPG	262
C – PUBLICAÇÕES GERADAS DA PESQUISA	265

1 INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas de blindagem que suportem o impacto de um projétil desferido por armamentos de uso individual, tais como fuzis, pistolas e rifles, é motivado pelo fato que atualmente estes deixaram de ser exclusivamente das forças armadas e passaram a ser utilizados ilegalmente pelo crime organizado. Um exemplo de sistema de proteção aplicado em coletes balísticos é o sistema de blindagem multicamada (SBM), que consiste de uma placa frontal de cerâmica, laminado leve de compósito flexível ou rígido e uma camada metálica dúctil (2, 3). O colete balístico é uma modalidade de proteção individual importante que protege militares, policiais e profissionais de segurança privada de impactos e cargas de choque.

Os compósitos aplicados como componentes em coletes balísticos apresentaram propriedades significativas, para altos níveis de proteção, nível III e III-A. Inúmeras análises de eventos de impacto, em diversos tipos de alvos de compósitos polímeros reforçados com fibras naturais, foram realizadas para estimar os limites balísticos para esses materiais (2, 4, 5).

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas (CRFNLs) ganharam muita atenção recentemente devido suas propriedades excepcionais, como alta resistência por unidade de peso e baixa densidade (6, 7, 8, 9, 10, 11). Uma importante característica dos compósitos poliméricos é o efeito sinérgico observado no sistema, no qual as propriedades finais são melhoradas em comparação as propriedades individuais de seus componentes. Além disso, as fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) são obtidas da natureza, ou seja, possuem fonte abundante, e a característica mais importante é sua relativa economia em comparação com reforços sintéticos (12).

Biodegradabilidade, renovabilidade e alta rigidez das FNLs são outras motivações para a substituição das fibras sintéticas por esses materiais verdes. Contudo, existem algumas desvantagens, como a dissimilaridade das dimensões da fibra, alta absorção de umidade e a limitação de compatibilidade com alguns polímeros devido à polaridade e natureza hidrofílica de fibras naturais. Ademais, a durabilidade é um dos principais parâmetros que devem ser considerados nas aplicações de engenharia destes materiais (13).

Além da absorção de umidade, a radiação ultravioleta (UV) e a instabilidade térmica das FNLs podem ser fatores limitantes da sua aplicação (14). Portanto, na presente tese, será avaliado o efeito da degradação ambiental nas propriedades e desempenho balístico dos compósitos de fique. Para isso, compósitos de matriz epóxi reforçada com 40% em volume de fique serão submetidos ao envelhecimento natural e acelerado, por radiação UV, imersão em água e exposição a alta temperatura, em diferentes condições. Para fins comparativos, também serão testadas amostras de laminados de aramida comumente utilizados em coletes balísticos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar os efeitos do envelhecimento natural e acelerado na estrutura e propriedades de um compósito reforçado com 40% em volume de tecido de fique (*Furcraea andina*), em matriz epóxi comum, bem como em matriz epóxi modificada por nanoplaquetas de grafeno.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir compósitos de matriz epóxi reforçados com tecido de fique, bem como compósitos contendo adição de nanoplaquetas de grafeno na matriz epóxi;
- Submeter os compósitos de matriz epóxi reforçados com tecido de fique a condições de exposição à radiação solar natural, chuva, ventos e outras intempéries, a fim de promover envelhecimento natural do material;
- Submeter os compósitos de matriz epóxi reforçados com tecido de fique a condições de alta temperatura, radiação ultravioleta e umidade (por imersão em água), a fim de promover o envelhecimento acelerado do material;
- Avaliar a influência da modificação da matriz epóxi por nanoplaquetas de grafeno no processo de envelhecimento do compósito;
- Avaliar a influência do envelhecimento na estrutura e propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos compósitos;
- Avaliar a influência do envelhecimento no comportamento dinâmico-mecânico e balístico dos compósitos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso de fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) como reforço em compósitos poliméricos para a produção de materiais de engenharia de baixo custo gerou muito interesse nos últimos anos (6, 7, 8, 9, 10, 11, 15), particularmente para aplicações em blindagens balísticas (2, 3, 4, 16). Uma atenção cada vez maior tem sido voltada para as FNLs como alternativas às sintéticas, a fim de combinar alto desempenho com baixo impacto no meio ambiente e na saúde humana (12, 17). Em resposta a esse cenário, diversas pesquisas científicas e tecnológicas se concentraram em fontes naturais como insumos brutos que poderiam ser usados para diferentes tipos de aplicações (9).

Um dos principais desafios dos ecomateriais reside no fato de que tanto os polímeros quanto as fibras naturais são propensos à degradação quando expostos a diferentes condições ambientais (18). Após períodos de intemperismo, os biocompósitos podem sofrer deterioração de várias propriedades, como descoloração, rugosidade da superfície, perda de estabilidade mecânica e térmica (19).

3.1 Sistemas de Blindagem Balística

Todos os materiais de engenharia têm certas limitações, assim, os compósitos surgiram para compatibilizar propriedades antagônicas, como resistência e densidade, bem como atenuar os parâmetros como custo e peso dos materiais utilizados em aplicações balísticas, não atendidas pelos materiais existentes. Um compósito é uma mistura de dois ou mais materiais em proporção fixa e calculada para conferir uma propriedade específica exigida para determinada aplicação. A combinação de propriedades características por cada material dá origem à propriedade desejada (20).

3.1.1 Blindagem balística: durabilidade e demais peculiaridades

O estudo de uma blindagem que suporte o impacto de um projétil desferido por armamentos de uso individual, como fuzis calibre 7,62 mm, é motivado pelo fato que atualmente estes deixaram de ser exclusivamente das forças armadas e passaram a ser utilizados ilegalmente pelo crime organizado. Conseqüentemente, cada vez mais pessoas estão expostas a este tipo de violência, por exemplo, militares, profissionais de segurança pública e privada, que se veem em meio a este ambiente.

Os coletes balísticos, no Brasil, são controlados pelo Ministério da Defesa, junto ao Exército Brasileiro (EB), e devem estar de acordo com as normas americanas do *National Institute of Justice* (NIJ). Portanto, são os equipamentos de proteção individual nas forças

armadas e na área de segurança pública, devendo ser classificados de acordo com seu nível de proteção conforme as normas NIJ 0101.04 e NIJ 0101.06, diferindo seus empregos sob o nível de proteção balística, ergonomia, bem como o tempo de validade destes materiais.

	Nível	Munição	Massa do projétil (g)	Velocidade do projétil (m/s)	Número de disparos	Energia cinética (J)
Uso permitido	I	.22 LRHV chumbo	2,6 ± 0,1	320 ± 10	5	133
		.38 especial RN chumbo	10,2 ± 0,1	254 ± 15	5	342
		.45 ACP	14,9 ± 0,1	243 ± 15	5	483
	II-A	9 mm FMJ	8,0 ± 0,1	332 ± 12	5	441
		.357 Magnum JSP	10,2 ± 0,1	381 ± 12	5	740
	II	9 mm FMJ	8,0 ± 0,1	358 ± 15	5	513
		.357 Magnum JSP	10,2 ± 0,1	425 ± 15	5	921
	III-A	9 mm FMJ RN	8,0 ± 0,1	426 ± 15	5	726
.44 Magnum SWC		15,6 ± 0,1	426 ± 15	5	1411	
Uso restrito	III	7,62x51 mm FMJ (.308 Winchester)	9,7 ± 0,1	838 ± 15	5	3406
	IV	7,62x63 mm AP (30-06 Springfield)	10,8 ± 0,1	868 ± 15	1	4068

Figura 1 – Nível de proteção do sistema de blindagem quanto ao impacto NBR 15000 (1)

Fonte: Adaptado de Blindado Blindex®.

O NIJ estabeleceu níveis de proteções balística, através das seguintes categorias: I, II-A, II, III-A, III e IV, que são adotados também no Brasil, conforme apresentado na FIG. 1. O EB controla a fabricação, venda e utilização dos coletes balísticos, dividindo esse equipamento em duas categorias:

1. Uso permitido - protege contra disparos proferidos por armas curtas;
2. Uso restrito - protege contra disparos de fuzis.

O mecanismo do impacto balístico é um processo mecânico muito complexo, que depende principalmente da espessura, resistência, ductilidade, densidade do material alvo e dos parâmetros do projétil (21). Atualmente, o desenvolvimento de fibras de alto módulo e resistência levou ao uso de tecidos e seus laminados compostos para várias aplicações relacionadas ao

impacto. Os coletes balísticos são atualmente fabricados a base de polímeros de alto desempenho, como será apresentado a seguir, sendo o objetivo principal deformar a ponta dos projéteis, tornando-os menos perfurantes (22).

As para-aramidas e polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) são as duas fibras de alto desempenho conhecidas para produzir material têxtil balístico devido ao seu alto desempenho sob impacto. A fibra de para-aramida possui boa resistência a alta temperatura, baixa afinidade pela água, contudo, são sensíveis à radiação UV (23). Embora possua relativamente alto custo, os tecidos feitos com fibra de aramida podem fornecer alta resistência, alto módulo e boa tenacidade, propriedades essas desejáveis para aplicações balísticas.

Em geral, as fibras de aramida são 43% mais leves que a fibra de vidro (densidade de $1,44 \text{ g/cm}^3$ em comparação com $2,55 \text{ g/cm}^3$) e apresentam uma resistência mecânica específica similar ao carbono de alta resistência, duas vezes maior que a fibra de vidro, dez vezes maior do que o alumínio. Também exibem excelente estabilidade dimensional com um coeficiente de expansão térmica ligeiramente negativo ($-2,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$) e pode resistir a produtos químicos, com exceção de alguns ácidos e álcalis fortes. Além disso, a fibra de aramida exibe uma excelente estabilidade em uma ampla faixa de temperatura por períodos prolongados, sem perda de resistência mecânica a temperatura tão baixa ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) e não se funde, mas começa a carbonizar a $\approx 427 \text{ }^\circ\text{C}$ (23).

Kevlar® (Dupon) e Twaron® (Teijin) são os dois materiais para-aramidas comumente usados no desenvolvimento de coletes balísticos, ambos cinco vezes mais fortes que o aço, mais flexíveis, além de resistentes ao calor, resistentes a cortes, a químicos e podem suportar altos impactos balísticos (23). Em termos de desempenho balístico, as para-aramidas exibem boa resistência à degradação térmica na faixa de temperatura de 42 a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ e estabilidade dimensional com coeficiente de expansão térmica ligeiramente negativo. Além disso, essas fibras apresentam a mesma resistência à compressão das fibras de vidro, assim como, boa resistência à abrasão e química, e estabilidade a altas temperaturas (23).

O UHMWPE é outra fibra de alta resistência e alto módulo de elasticidade, usada no painel balístico que está presente em uma variedade de produtos de blindagem corporal. É possível obter alta orientação molecular da fibra, o que fornece boa tenacidade, resistência química e à abrasão. O UHMWPE pode ser usado em cargas com alta taxa de deformação, mas possui baixa temperatura de fusão, não são higroscópicas e não absorvem água (23).

As fibras UHMWPE possuem ponto de fusão de 144 a $152 \text{ }^\circ\text{C}$, sua tenacidade e módulo podem diminuir em temperaturas mais altas e aumentar em temperaturas abaixo de zero. A razão resistência mecânica/densidade do UHMWPE é até 40% mais alta que as fibras de para-aramida com base de peso semelhante. Essa propriedade oferece ao UHMWPE uma vantagem sobre as aramidas em termos de blindagem balística, pois é mais leve e com maior capacidade de absorção de energia. No entanto, o UHMWPE também mostrou alguns obstáculos no amolecimento/relaxamento fraco, baixa temperatura de fusão e fácil carregamento de alta

fluência (23).

Diferentemente das fibras para-aramidas, Dyneema® (DSM) e Spectra® (Honeywell) são as duas fibras comuns de UHMWPE disponíveis no mercado e amplamente utilizadas. As fibras de Spectra® são dez vezes mais fortes que o aço e 40% mais fortes que a fibra de aramida, que também é capaz de suportar velocidades de alta taxa de deformação (23). Outras características como, boa resistência química e à abrasão, baixa permeabilidade e boa resistência térmica, entre 50 e 100 °C, também podem ser destacadas (23).

As fibras de poli(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol) (PBO) são uma nova classe de fibras fabricada pela Toyobo, conhecido comercialmente como Zylon®. É uma fibra de alta resistência e módulo com notável estabilidade térmica. Os tecidos de Zylon® também têm a capacidade de absorver quase o dobro da energia por unidade de densidade de área em comparação ao Kevlar® e o Spectra®, mas custa várias vezes mais que a aramida ou o polietileno. Além disso, os PBOs fornecem um colete com proteção equivalente aos coletes de aramida com metade da espessura. No entanto, o PBO enfrentou problemas no mercado de fabricação de coletes devido ao declínio do desempenho no envelhecimento, independentemente do clima em condições ambientais relativamente amenas de umidade e calor da luz solar, declínio de aproximadamente 15% no desempenho (23).

Um estudo desenvolvido pelo NIJ, motivado por um incidente ocorrido em 2003 com o Zylon® (24), sobre as propriedades balísticas e mecânicas mostrou que 58% das amostras de Zylon® foram penetradas pelo menos uma vez de um total de seis disparos desferidos. Das amostras que não foram penetradas, 91% obtiveram indentação (*backface signature*) superiores às permitidas pelo padrão NIJ. Apenas $\approx 4\%$ das amostras usadas contendo Zylon® atenderam a todos os critérios de desempenho esperados para proteção balística corporal. Embora esses resultados não provem conclusivamente que todos os modelos de coletes balísticos contendo Zylon® têm problemas de desempenho, os resultados mostram que os coletes usados podem não fornecer o nível pretendido de resistência balística (25).

Uma descoberta importante do estudo foi que mesmo a proteção balística de Zylon® já utilizada, aparentando boas condições, ou seja, sem alterações visuais, pode não fornecer um nível aceitável de desempenho. A degradação do desempenho balístico do Zylon está relacionada a quebra de uma molécula denominada oxazol (anel aromático). A quebra da molécula ocorre como resultado da exposição à umidade e à luz (25).

Konarzewski, Spiekemann e Santana(26) avaliaram as alterações nas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas das fibras de poliaramida de coletes balísticos após o envelhecimento natural. Os autores consideraram amostras com diferentes tempos de fabricação (2005 e 2010) e uso. As amostras foram expostas ao intemperismo natural na cidade de Porto Alegre, sul do Brasil, durante o período de um ano. Os resultados morfológicos das fibras após o envelhecimento mostraram intumescimento da fibra, fissuras por tensão e desfibrilação, e os resultados dos ensaios mecânicos de tração das fibras de poliaramida mostraram uma diminuição de 80%

na resistência à tração. O estudo concluiu que o peso, o dtex (unidade de medida da fibra ou filamento) da fibra e o tipo de tecido podem influenciar no grau de degradação sob exposição natural.

Efeitos associados ao desgaste no desempenho balístico (.38 mm) do tecido de aramida por exposição às condições de: (i) radiação ultravioleta (UV); (ii) umidade por lavagem (UL) e (iii) UV + UL foram estudados por Nascimento et al.(27). O dano causado no tecido de aramida pelo impacto balístico foi comparável em todos os grupos expostos a condições de degradação. Praticamente, o mesmo trauma (28,2–32,1mm) e o mesmo número de camadas perfuradas foram observados para todos os grupos expostos. Esses resultados balísticos foram menos favoráveis quando comparados aos valores do tecido de aramida não expostos, com indentação de 25,7 mm e uma camada perfurada, e todas as profundidades de indentação permaneceram abaixo do limite letal padrão de 44 mm.

O comportamento balístico de placas de compósito de epóxi reforçado com aramida, envelhecidas termicamente e irradiadas com gama, foi investigado por Vivas, Souto e Suarez(28). Os autores relataram que a intensidade dos danos no compósito, em termos de desempenho balístico e propriedades mecânicas, se deram na seguinte ordem das condições de envelhecimento expostas: 120°C > 250kGy > 70°C > 100 kGy. De forma geral, foi verificado que quanto maior o aumento na temperatura ou dose gama, maior foi a degradação nas camadas do compósito e o número de camadas delaminadas.

Fejdys, Łandwajt e Struszczyk(29) avaliaram o efeito dos processos de envelhecimento, natural e acelerado, nos insertos balísticos de Dyneema® UD SB21 utilizados em coletes. Após 42 dias de condicionamento da amostra a uma temperatura de 70 °C e umidade de 0 e 50% foi verificada uma expressiva deterioração das propriedades mecânicas da Dyneema, com uma redução de $\approx 26\%$ na sua tensão de ruptura. Além disso, o número de camadas perfuradas da placa laminada de Dyneema, após 5 anos de uso, foi cerca de 13% maior em comparação com as placas dos coletes não utilizados. Os autores reportaram também um aumento das camadas perfuradas em função do tempo de envelhecimento em condições laboratoriais.

Em vista do exposto, é possível observar que os coletes balísticos atuais são eficazes, mas não otimizados em termos de durabilidade. Assim, os consumidores desejam um colete mais eco-amigável, leve e barato. E ainda, o objetivo da blindagem balística não é apenas parar os projéteis de alta velocidade, mas proteger o indivíduo de fragmentos balísticos (30).

3.2 Compósitos poliméricos reforçados com FNLs

Promovendo o conceito de compósito verde, muitos compósitos híbridos, com fibras sintéticas e naturais, foram testados (3, 4, 5, 16). Almejando majorar os benefícios no custo, várias pesquisas desenvolvidas no Instituto Militar de Engenharia (IME) relataram que compósitos poliméricos reforçados com diferentes tipos de fibras naturais, em diferentes níveis balísticos,

podem competir com Kevlar® em termos de desempenho balístico. Para nível I (.22 mm) (31); nível III-A(7.62 mm) (32); e nível III (7.62 mm) (22, 30, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44).

Para muitas aplicações, como coletes ou partes de coletes, as fibras são usadas em formato de tecido, manta ou malha (45). Propriedades de resistência balística também foram aprimorados pelo desenvolvimento de arquiteturas de tecido especiais. Matrizes termofixas são geralmente usadas para converter o tecido em uma placa rígida para obter uma boa propriedade térmica e mecânica, como mostrado na FIG. 2.



Figura 2 – Fibras sintéticas comuns e painel balístico de compósito epoxídico reforçado com fibras naturais.

Fonte: Autoria própria.

Desse modo, torna-se importante citar um dos aspectos que representa uma barreira para o uso efetivo das fibras naturais em substituição às sintéticas, como reforço em compósitos poliméricos, que é a alta dispersão dos valores encontrados em suas propriedades mecânicas, FIG. 3. Este fator não permite uma projeção adequada de seu desempenho mecânico.

A alta dispersão dos valores é explicado, do ponto de vista microscópico, a partir da fratura da fibra. Assim, as fraturas se propagam em pontos concentrados de tensão ao longo da fibra, nas direções longitudinal e transversal, e terminam com a falha da mesma. O processo de fratura começa próximo às regiões defeituosas, são elas diferenças no diâmetro, banda de torção,

ramificação, falha por vazios (46). Com o aumento das forças solicitantes ocorre a fratura no interior da fibra em termos de descolamento entre as microfibrilas celulósicas e sua matriz amorfa (hemicelulose + lignina), que é acompanhada por pequenas deformações locais. Deformação grande e permanente são atribuídas aos deslizamentos de microfibrilas umas sobre as outras, a quebra significativa das fibrilas celulósicas leva à falha da fibra.

As razões gerais para esta alta variabilidade nas propriedades supracitadas podem estar relacionadas às condições de cultivo, a região específica onde as plantações estão localizadas, e outros fatores referentes à natureza das fibras e seu processo de extração. Dessa forma, variabilidade nas propriedades físicas das fibras naturais é uma característica natural associada à morfologia irregular tanto longitudinal quanto transversalmente e se reflete na resistência máxima, no módulo de elasticidade, na porcentagem de alongamento, além de outras características como o diâmetro (47).

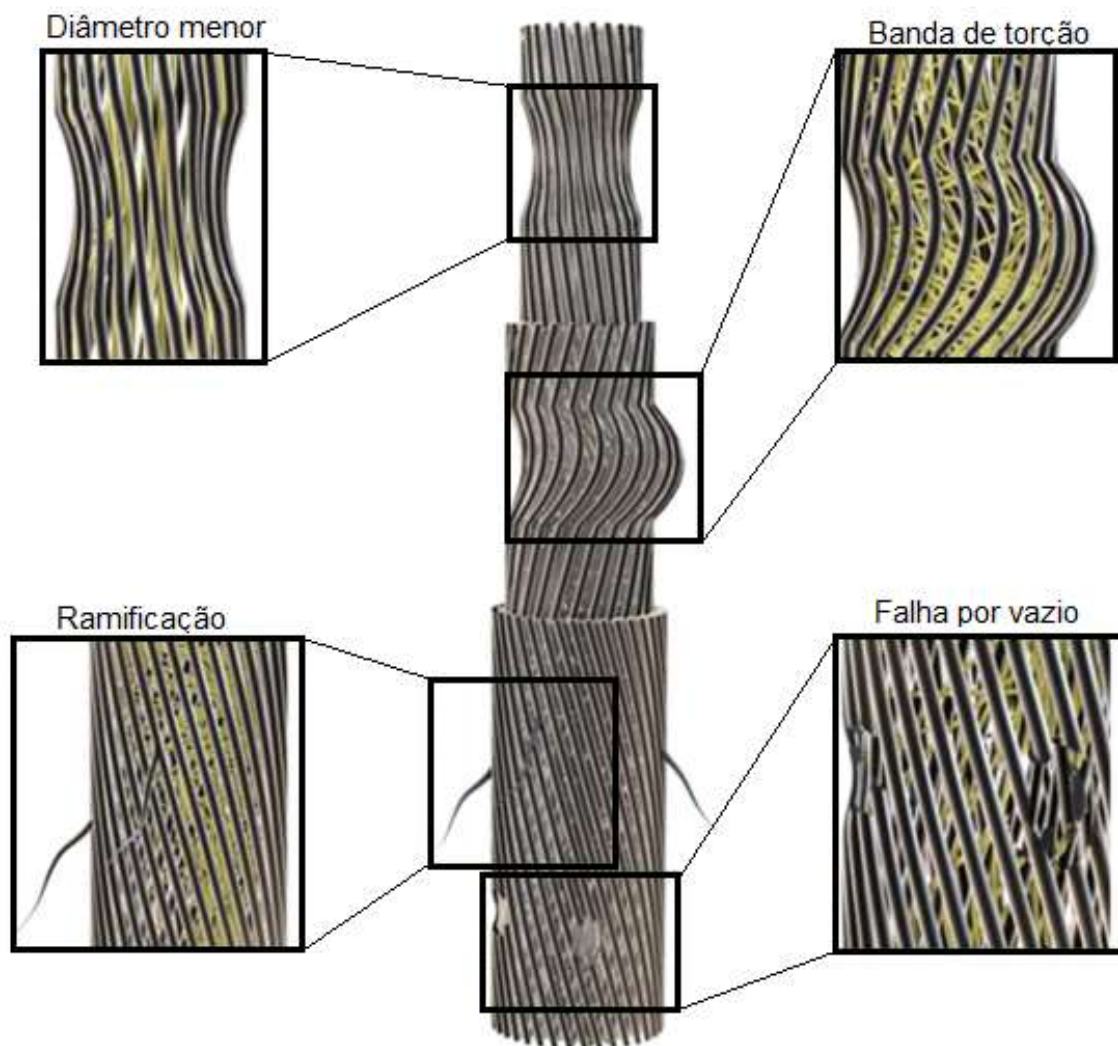


Figura 3 – Diferentes tipos de defeitos em escala macro representam "elos fracos" ao longo da fibra natural.

3.2.1 Fibras naturais e envelhecimento

Conforme mostrado na FIG. 4, a parede celular das fibras celulósicas é principalmente constituída por três componentes: lignina, hemicelulose e celulose. O principal componente das fibras naturais é a celulose, que é uma unidade básica formada por anidro-d-glicose (48). A celulose cristalina é benéfica para melhorar as propriedades mecânicas da fibra com diminuição concomitante na degradação biológica e resistência à umidade, conforme mostrado na FIG. 5. Essa molécula contém três grupos hidroxila de álcool que podem formar ligações de hidrogênio intra e inter-molecular, bem como reagir com a hidroxila presente no ar, levando a um caráter hidrofílico (49, 50).

Já a alta concentração de hemicelulose na fibra confere alta estabilidade térmica às fibras naturais durante o processamento e uso (51). No entanto, o alto percentual de hemicelulose é prejudicial às suas propriedades mecânicas e, conseqüentemente, às propriedades dos seus compósitos. A hemicelulose é a principal responsável pelo comportamento hidrofílico das FNLs, esse fator é de extrema importância pois torna as fibras incompatíveis com as matrizes poliméricas comumente usadas, geralmente hidrofóbicas (13, 49, 50). A baixa compatibilidade química afeta adversamente a ligação entre as fases, resultando em uma fraca transferência de tensão da matriz para as fibras, comprometendo assim o desempenho mecânico do material compósito. Microscopicamente, fortes interações entre hemiceluloses e celulose cristalina nas paredes celulares secundárias e um alto teor de celulose cristalina contribuem para a alta resistência da fibra.

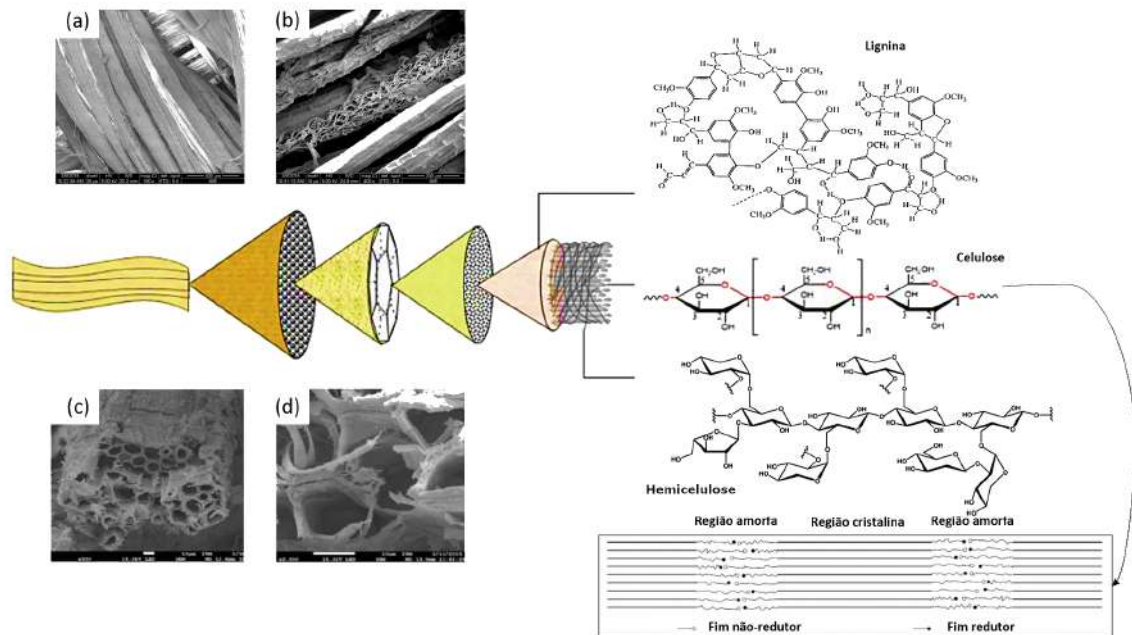


Figura 4 – Diagrama esquemático, detalhe da microestrutura da fibra de fique: seção (a), (b) longitudinal, (c) e (d) transversal.

A holocelulose engloba os valores da celulose e dos demais carboidratos, notadamente as pentoses, denominados em conjunto como hemicelulose. Conhecendo-se os valores de holocelulose e de alfacelulose de um material, pode-se, por meio do cálculo da diferença, determinar o teor de hemicelulose (1 a 30% em massa da fibra). Estruturalmente, as hemiceluloses são moléculas planas, que auxiliam na formação de ligações cruzadas entre a celulose e a lignina. Essas moléculas são heteropolissacarídeos, ou seja, são constituídas por vários açúcares, ligados entre si de diferentes formas. Os mais abundantes são os xilanos, polissacarídeos compostos de uma cadeia ramificada de xilose. A principal característica química da hemicelulose é que ela pode ser separada da celulose por meio de extração alcalina de material deslignificado (54). Comercialmente, a hemicelulose pode ser uma fonte de carboidratos para a formação de etanol, espessantes, adesivos, colóides protetores, emulsificantes, estabilizantes, furfural e derivados.

A lignina nas fibras naturais influencia a degradação por radiação ultravioleta e são formados produtos solúveis em água, como ácidos carboxílicos, radicais quinona e hidroperóxido. Quando fibras naturais são aplicadas como reforço em compósitos poliméricos, a exposição direta à luz do sol levará ao processo de fotodegradação, que pode modificar a química da superfície do compósito (19). É interessante notar, com base na FIG. 5, que a maioria das propriedades pode ser melhorada se a lignina puder ser restringida a baixas concentrações.

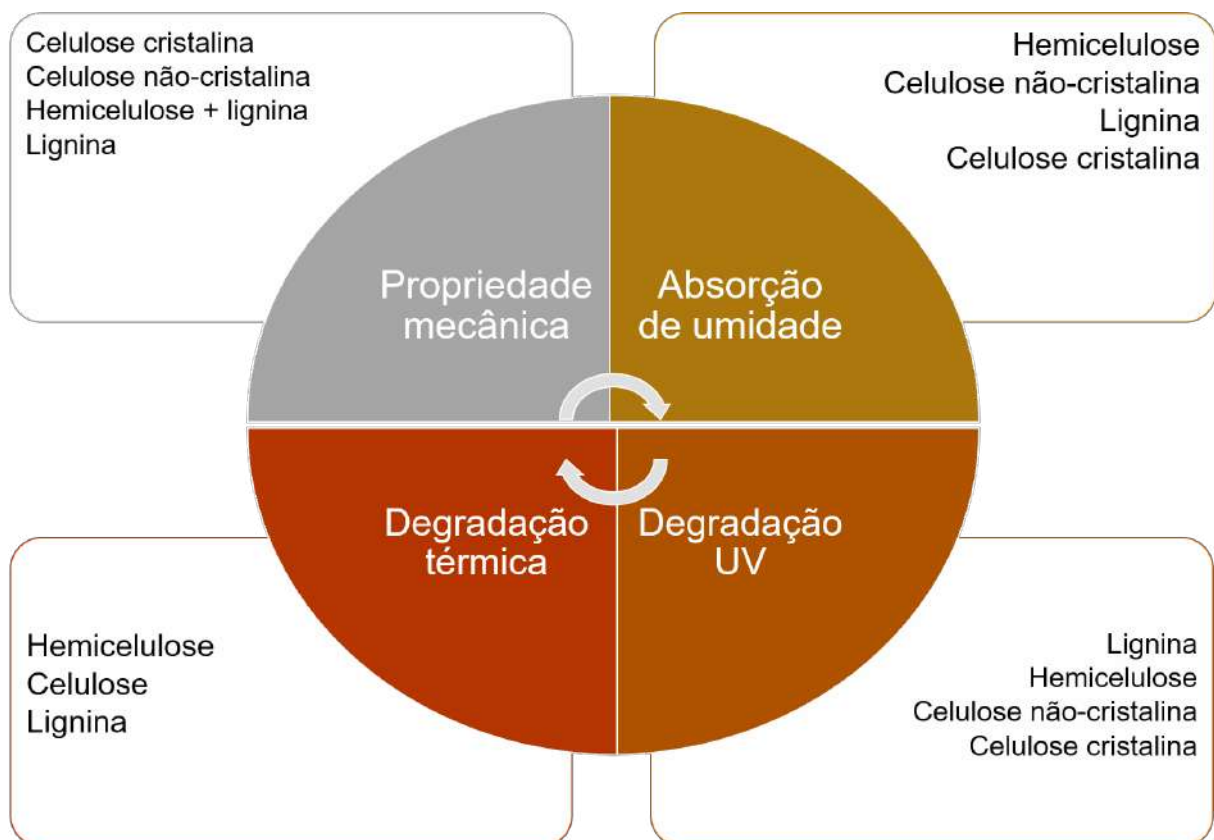


Figura 5 – Influência dos constituintes da fibra natural em suas propriedades.

3.2.2 Fibra de fique e seus compósitos

A planta de fique (*Furcraea andina*) é uma espécie endêmica de agave que cresce na região sul-americana. Na Colômbia, são colhidos cerca de 25.000 has ($2,5 \times 10^8$ m²), com uma produção anual de 1,5 toneladas/has. As fibras são semelhantes ao sisal, contudo são mais finas, rígidas e longas (49). Seu comprimento varia entre 80 e 120 cm, que, juntamente a sua alta rigidez, os tornam ideais para diversos produtos feitos com fios e tecidos como cordas, tais como sacos, artesanato e, recentemente, para produtos de reforço. A FIG. 6 mostra dois tipos de trama para o tecido de fique.

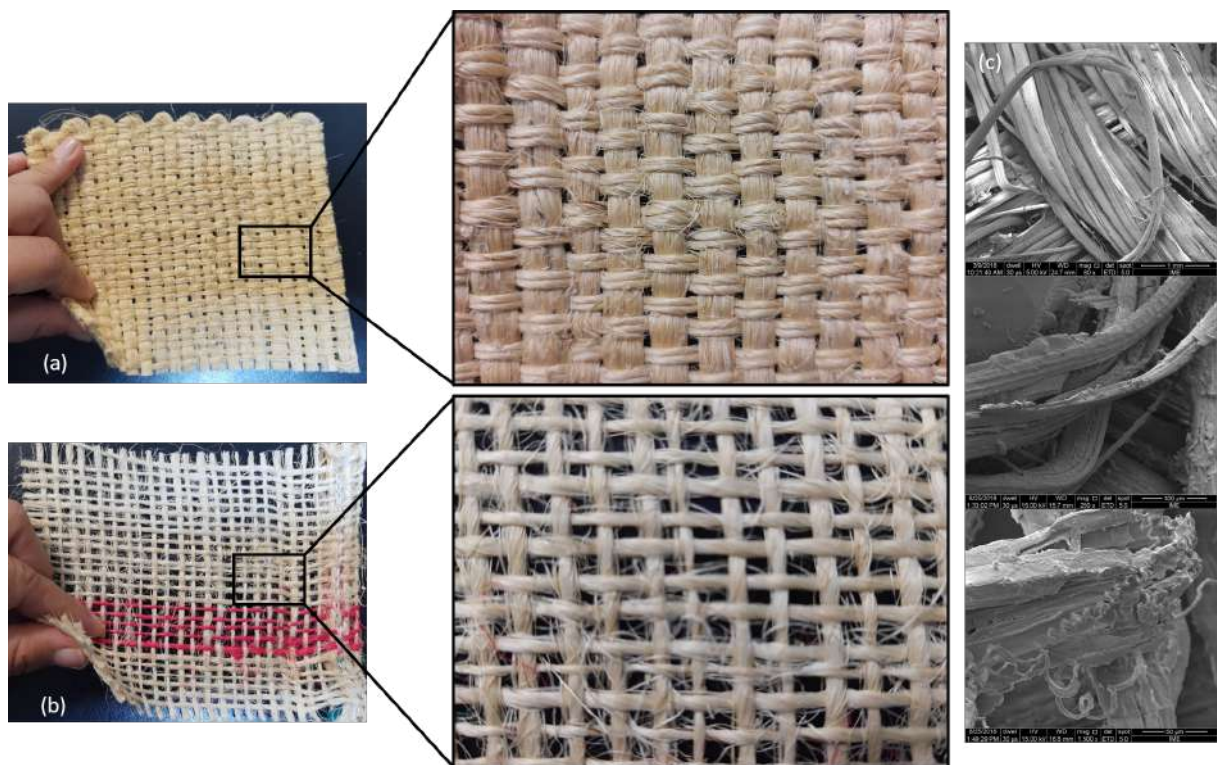


Figura 6 – Tecido de fique, *Furcraea andina*, com detalhes da espessura e malha tipo (a) sarja (2/1), (b) simples, e (c) micrografias da fibra.

Fonte: Adaptado de Oliveira et al.(55)

Segundo dados do Ministério da Agricultura e Desenvolvimento Rural da Colômbia, apenas 4% do peso das folhas de fique são fibras longas; outros 35% representam outros tipos de subprodutos fibrosos, como fibras curtas e bagaço; o restante do peso da folha é conteúdo líquido e representa 61% do total. Muitas outras espécies de *Furcraea* que produzem fibras crescem na América Central e do Sul, e nas Ilhas do Caribe. Entre as várias espécies do gênero *Furcraea* estão a *F. cabaya*, *F. macrophilia*, *F. cubensis* e *F. humboldtiana* (56).

Rua et al.(53) estudaram compósitos epoxídicos reforçados com tecido de fique, com 0, 4 e 8% em peso e configuração 0°/90° e 45°/45° alternadamente. Eles descobriram que a

fibra adicionou ductilidade ao material, com até 1,5% de alongamento. Oliveira et al.(42) com base na profundidade de indentação, integridade após o impacto balístico e custos, apontaram o compósito epoxídico reforçado com 40 vol% de tecido fique como a melhor alternativa para substituir o laminado Kevlar® como segunda camada em um SBM. Resultados similares foram também reportados em outros estudos (40, 41, 57, 58, 59, 60, 61, 62) . Isso evidencia a densidade de trabalhos realizados para compósitos poliméricos reforçados com fibra e/ou tecido de fique.

Entretanto, não há relato na literatura sobre o efeito da degradação ambiental, seja por envelhecimento natural ou acelerado, no desempenho balístico de tais compósitos. Apenas no trabalho desenvolvido por Silva et al.(63), um compósito híbrido laminado com FNL (poliéster + manta de curauá + aramida) foi investigado após exposição à radiação UV. Os resultados mostraram que a irradiação UV afeta o desempenho balístico do compósito, devido a ocorrência de delaminação na interface das camadas. A delaminação foi atribuída a uma baixa adesão interfacial entre o poliéster e a manta de curauá.

Como explicitado, o desempenho balístico das blindagens após sua exposição aos agentes ambientais não está perfeitamente conhecido, pois a quantidade de dados disponíveis na literatura é relativamente pequena devido ao reduzido número de trabalhos nesta área. Assim, a realização de estudos para o desenvolvimento de técnicas de caracterização e avaliação do comportamento destes materiais é importante para a predição do desempenho da blindagem balística ao longo da sua vida útil. A degradação de materiais poliméricos devido a radiação UV, umidade e temperatura elevada acelera quando esses fatores ambientais ocorrem simultaneamente (64).

3.3 Envelhecimento acelerado

O envelhecimento artificial é definido como os processos de envelhecimento que são acelerados pela simulação do clima externo no laboratório (65). Isso pode ser feito através da exposição do material à umidade, temperatura ou radiação. Tais condições podem provocar mudanças na estrutura molecular do material, acarretando sua degradação e, conseqüentemente, resultando em uma alteração significativa das suas propriedades. Detalhamento de cada uma dessas condições de envelhecimento artificial é feita nas seções seguintes.

3.3.1 Envelhecimento por alta temperatura

Calor e oxigênio são os principais fatores do processo de envelhecimento dos polímeros. Os mecanismos de envelhecimento por oxidação podem ser investigados através do monitoramento das propriedades mecânicas de um material exposto ao envelhecimento em forno/estufa por longo prazo, sendo esse denominado processo de envelhecimento acelerado por oxidação térmica (65).

Um compósito de matriz polimérica quando exposto à oxidação térmica apresenta danos na interface fibra/matriz, promovendo microfissuras, que degradam as suas propriedades e alteram

seus mecanismos de falha. Dessa forma, frequentemente, é feita a investigação do compósito em condições aceleradas de temperaturas elevadas, visto que sua vida útil é significativamente afetada pela degradação em aplicações de alta temperatura (65).

É muito difícil para um material resistir a altas temperaturas, todo material tem ponto de fusão após o qual se torna macio quando exposto a alta temperatura. Materiais compósitos poliméricos adequados para aplicações aeroespaciais foram desenvolvidos e aplicados em várias faixas de temperatura, como 120-250 °C e 250-350 °C. Além das aplicações aeroespaciais, esses compósitos têm sido amplamente usados no desenvolvimento de blindagens térmicas, sistemas de isolamento e membranas para células eletroquímicas (20). Quando submetidos ao calor, os materiais poliméricos podem sofrer grandes mudanças irreversíveis nas propriedades físico-químicas. Os processos químicos envolvidos durante a degradação podem influenciar sua composição química e também parâmetros físicos, como conformação da cadeia, peso molecular, distribuição do peso molecular, cristalinidade, flexibilidade da cadeia, reticulação, ramificação, etc. Isso pode levar a formação de vários macrorradicais, formação de peróxidos e espécies carbonílicas, e também mudanças em processos físicos como transição vítrea (T_g), fusão, sublimação, evaporação e carbonização (20).

Birger et al. (66) estudaram mecanismos de falha de compósitos epóxi reforçados de grafite sob flexão, após o envelhecimento em ambientes secos, úmidos e quentes. Resultados experimentais baseados no carregamento mecânico, análise mecânica-dinâmica, microscopia eletrônica e espectro infravermelho indicaram que, no caso do envelhecimento de alta temperatura em condições secas, o mecanismo de falha é caracterizado por cisalhamento em curtos períodos de carga e por tensão em longos períodos. Este modo de falha muda para delaminação cisalhante após o envelhecimento prolongado. Ambientes úmidos de até 50 °C dificilmente afetaram as propriedades mecânicas e os mecanismos de falha em comparação com aqueles em condições ambientais. No entanto, uma redução na temperatura de transição vítrea foi observada. O envelhecimento em água fervente foi prejudicial ao compósito de matriz epóxi cujo endurecedor era a dicianodiamida. A lixiviação de componentes parcialmente reagidos do sistema epóxi-dicianodiamida resultou em formação de vazios, redução significativa nas propriedades mecânicas e mudança nos mecanismos de falha.

As resinas de epóxi-amina (FIG. 7) continuam a ser amplamente utilizadas como aglutinantes em revestimentos orgânicos protetores e decorativos, matriz em materiais compósitos e adesivos. Em serviço, a exposição ao meio ambiente acaba resultando na deterioração oxidativa desses materiais, limitando a vida útil e o desempenho. Definir o processo de auto-oxidação é, portanto, um desafio chave no desenvolvimento de materiais mais duráveis e de alto desempenho.

A degradação oxidativa do éter diglicídico de bisfenol-A (DGEBA) endurecido com amina alifática, trietilenotetramina (TETA) foi estudado por Morsch et al. (67). Uma combinação de microespectroscopia FTIR, espectroscopia FTIR controlada por calor in-situ, espectroscopia Raman e a técnica AFM-IR recentemente desenvolvida foram aplicadas para investigar a auto-

oxidação de sistemas epóxi-amina. O envelhecimento da resina foi realizado por exposição a quatro condições ambientais diferentes: condições ambientais de laboratório (30-40% UR, 22 °C), imersão em água desionizada (pH 6) à temperatura ambiente (22 °C), exposição a 70 °C em 80% UR, e sob condições secas a 70 °C (umidade de 14% UR, em um forno de secagem). A fim de identificar o mecanismo de oxidação da amina, as alterações químicas que acompanham os estágios iniciais da oxidação foram isoladas após apenas 28 dias de envelhecimento e analisadas. Além disso, a auto-oxidação do reticulador de amina molecular também foi totalmente caracterizada. Paralelos significativos foram encontrados entre os produtos de oxidação de amina alifática e aqueles encontrados nas resinas durante os estágios iniciais de envelhecimento térmico e, como resultado, os autores propuseram que a oxidação de grupos amina inicie através da formação do radical amino cátions pela oxidação de um elétron dos grupos amina incorporados. As propriedades dos polímeros, tais como resistência à compressão, tração e viscoelasticidade, são as mais afetadas por altas temperaturas (20).

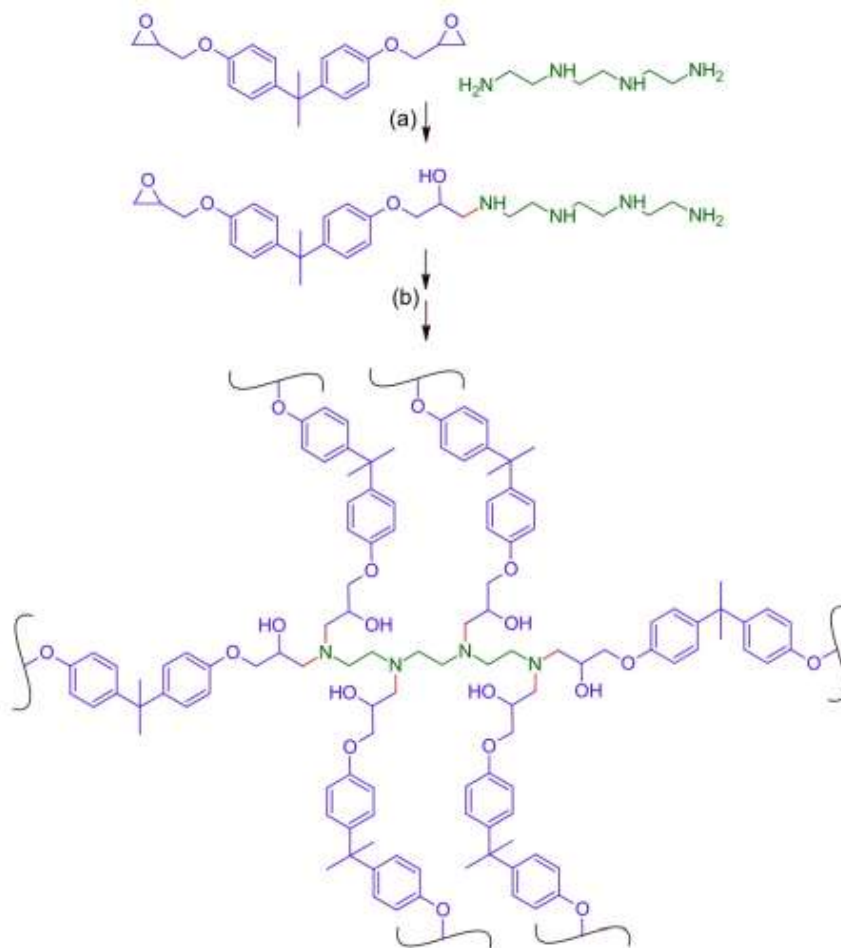


Figura 7 – A estrutura dos constituintes da resina (éter diglicídico de bisfenol-A e trietileno-tetramina) e a reação (a) entre os grupos epóxi e amina primária para formar uma junção de amina secundária e (b) a reação completa de todas as porções de amina para formar um rede conectada.

3.3.2 Envelhecimento por imersão em água

A absorção de água por materiais compósitos expostos ao ambiente após um longo período de uso é considerada um fenômeno inevitável, podendo resultar em plastificação da matriz, danos à estrutura e crescimento de fissuras (65, 68). Os compósitos verdes são propensos à absorção de umidade em ambiente úmido ou quando imersos em água. A difusão de umidade nesses compósitos pode ser descrita por três mecanismos. Primeiro, a umidade se difunde através dos poros e fissuras na matriz polimérica. Em segundo lugar, o transporte capilar ocorre entre a interface da fibra/matriz. Por fim, as fibras naturais incham após a absorção de umidade e isso leva a microfissuras da matriz ao redor das fibras inchadas. Eventualmente, isso levará a uma descolagem definitiva da matriz e fibra, porque substâncias solúveis em água lixiviam da superfície da fibra (19).

O comportamento higroscópico das fibras naturais influencia a característica de biodegradação do material. Maior absorção de umidade facilita o ataque microbiano. Todos esses fenômenos afetam a adesão interfacial entre fibra e matriz, o que leva a uma fraca transferência de tensão e altera as propriedades físicas, mecânicas e térmicas do compósito (19). A difusividade da umidade no compósito depende principalmente de tempo, temperatura, meio, propriedades da matriz, técnica de cura, orientação da fibra, dentre outros (69). Sabe-se que a água pode afetar a matriz, as fibras e mesmo a interface causando perda de aderência, assim, influenciando a integridade do compósito. A matriz polimérica absorve água por um processo de difusão volumétrica, a cinética de absorção geralmente segue a lei de Fick (68, 70, 71, 72, 73).

O estudo apresentado por Chaudhary et al.(52) reporta a caracterização mecânica e a fabricação de compósitos híbridos de juta/linho/epóxi em condições secas e com um ano envelhecidos por imersão em água. A caracterização mecânica inclui os testes de tração, flexão, impacto e dureza do compósito híbrido epóxi de juta/linho. Resultados experimentais mostraram a redução percentual nas propriedades do compósito após um ano de imersão em água em comparação com a amostra seca. Como exemplo, após um ano de absorção de água, as resistências à tração e à flexão foram reduzidas para aproximadamente dois terços das resistências à tração e à flexão inicial dos compósitos antes da absorção de água.

As características de absorção de umidade da fibra de bambu e sua influência na resistência ao cisalhamento interfacial do compósito de bambu/viniléster foram estudadas por Chen, Miao e Ding(50). Sendo o bambu um material hidrofílico, que absorve uma quantidade significativa de umidade em condições de umidade padrão, as fibras demonstram histerese de absorção de umidade semelhante a outras fibras naturais, como linho e cânhamo. E ainda, apresentaram expansão anisotrópica. A maior expansão ocorreu ao longo da circunferência do colmo do bambu e foi duas vezes maior do que na direção radial, enquanto que a expansão longitudinal foi desprezível. A absorção de umidade amoleceu as fibras, causando aumento na extensibilidade e redução no módulo de elasticidade, enquanto a resistência à tração não foi significativamente afetada. A exposição do compósito de bambu/viniléster à água causou danos

significativos a resistência ao cisalhamento interfacial. O dano ocorreu nos primeiros 9 dias, causando uma redução de 38% no cisalhamento interfacial. A imersão prolongada em água até 100 dias não resultou em redução adicional no cisalhamento interfacial.

Thwe e Liao(73) também verificaram uma degradação significativa das propriedades mecânicas de compósitos de bambu/polipropileno (PP) após o envelhecimento por absorção de água. Uma queda de $\approx 14\%$ na resistência à tração foi exibida pelo compósito de PP com 30% em massa de fibra de bambu submetido ao envelhecimento em água, a 25 °C, por 1.200 h. Essa redução foi atribuída a alteração da superfície da fibra de bambu, a qual se apresentou mais rugosa e porosa após o envelhecimento, comprometendo a interface fibra/matriz.

O efeito da absorção de água nas propriedades mecânicas de compósitos de poliéster insaturado reforçado com fibra de cânhamo não-tecido foi estudado por Dhakal, Zhang e Richardson(74) após imersão em temperatura ambiente e temperatura de ebulição. Os autores mostraram que a absorção de umidade aumenta proporcionalmente com a fração de volume de fibra devido ao aumento de vazios e conteúdo de celulose. O padrão de absorção de água dos compósitos à temperatura ambiente segue o comportamento Fickniano, enquanto que, em temperatura elevada, o comportamento de absorção é não Fickniano. O comportamento da absorção de água é radicalmente alterado em temperaturas elevadas devido à degradação significativa induzida pela umidade. A exposição à umidade resulta em quedas significativas nas propriedades de tração e flexão devido à degradação da interface fibra/matriz.

Haameem et al.(75) sugeriram que a difusão da umidade pode ser categorizada em resumidamente três mecanismos, conforme apresentado na FIG. 8. O primeiro mecanismo diz respeito à difusão de moléculas de água dentro das microlacunas entre as cadeias poliméricas. Em segundo lugar, as moléculas de água são transportadas capilarmente para as lacunas e falhas entre as fibras, bem como para a ligação adesiva da matriz. Finalmente, ocorrem microfissuras nos compósitos devido ao intumescimento das fibras naturais. Em geral, a difusão de umidade em um compósito depende de certos fatores, como a fração de volume da fibra, o conteúdo de vazios, a viscosidade da matriz, a umidade e a temperatura. Outros fatores que também influenciam as propriedades mecânicas, como o comprimento da fibra natural (curta ou longa), porosidade, umidade relativa e método de fabricação.

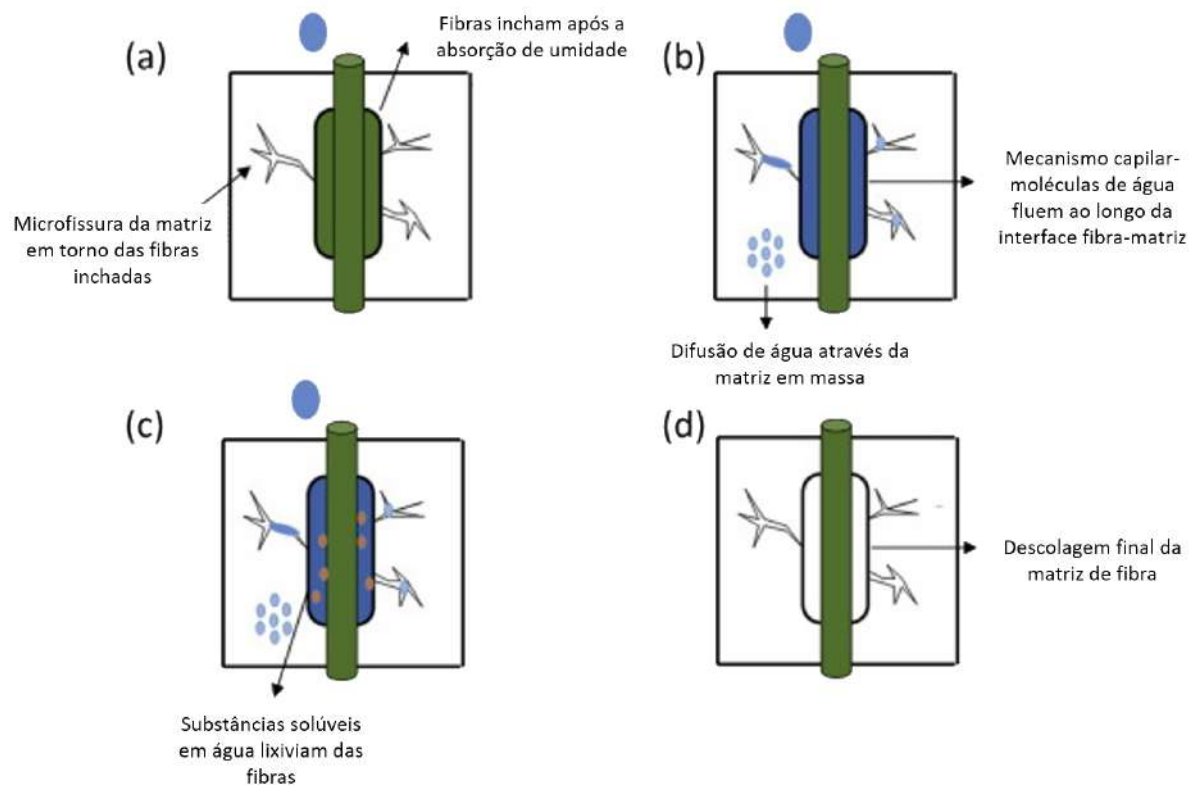


Figura 8 – Efeito da água na interface da matriz fibra-resina.

Fonte: Adaptado de Haameem et al.(75)

3.3.3 Envelhecimento por exposição à radiação ultravioleta (UV)

No processo de envelhecimento acelerado, a luz natural é substituída por lâmpada de arco de xenônio, pois a luz ultravioleta pode causar degradação parcial de macromoléculas na matriz polimérica, bem como, envelhecimento e falha do polímero (65). A matriz polimérica de um compósito reforçado com fibras naturais é propensa aos mesmos danos fotoquímicos dos polímeros não reforçados e revestimentos poliméricos. Para entender os efeitos da radiação UV em compósitos poliméricos reforçados com fibras é necessário ter um entendimento geral dos efeitos da radiação UV em materiais poliméricos.

A faixa espectral de radiação solar que atinge a Terra é de aproximadamente 295 nm na região UV e ≥ 2500 nm no infravermelho próximo. A contribuição da radiação UV para a radiação solar global total é de 5-6%, dependendo da latitude, altitude, estação do ano, hora do dia, condições atmosféricas, cobertura de nuvens e ângulo de incidência (76). O restante da radiação solar fotoliticamente ativa é composta por radiação visível (52%) e infravermelha (42%). Os comprimentos de onda UV observados na superfície da Terra variam entre 295-400 nm, com radiação abaixo de aproximadamente 295 nm efetivamente eliminada pelo ozônio estratosférico. A radiação UV entre 280 e 315 nm é comumente chamada radiação UVB, enquanto a radiação

entre 315 e 400 nm é chamada radiação UVA.

O polímero sofre reações foto-oxidativas estimuladas por UV que resultam na quebra das cadeias do polímero, causando a deterioração das propriedades mecânicas e tornando o material inutilizável após um tempo imprevisível. A degradação do polímero começa com uma mudança de cor visível, seguida por rachaduras e turvação (20). Como acontece com qualquer sistema polimérico, a durabilidade, o desempenho e a taxa de degradação dos compósitos poliméricos reforçados com fibras (FIG. 9) são significativamente influenciados pela composição do material e pelas condições ambientais às quais estão expostos (76). A degradação induzida por UV em compósitos poliméricos reforçados com fibras normalmente apresentam perda de brilho, descoloração e descamação da resina de superfície, corrosão, microfissuração e bolhas, além de perda severa de resina da superfície externa com fibras ainda não visíveis e posteriormente expondo as fibras, também conhecido como "florescimento" e delaminação da camada superior (76).

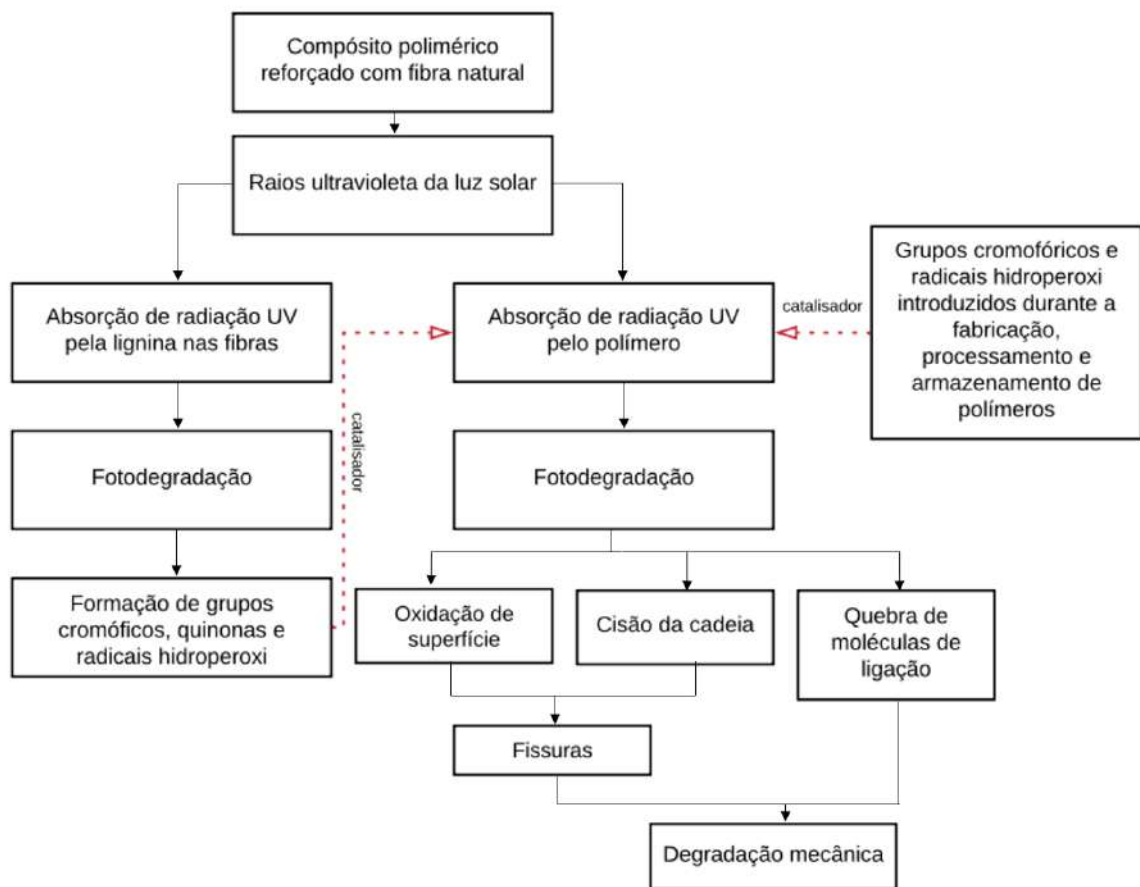


Figura 9 – Degradação UV de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais.

Fonte: Adaptado de Azwa et al.(77)

A literatura publicada sobre o efeito da radiação UV nas propriedades mecânicas dos

compósitos poliméricos reforçados com fibras relata resultados mistos e há diversas conclusões sobre a resistência aos raios UV desses materiais. Em alguns casos, apenas pequenas alterações nas propriedades mecânicas foram observadas após a exposição aos raios UV em laboratório ou em campo (63, 78). Em geral, foi observado que os efeitos da radiação UV nas propriedades mecânicas são geralmente menos aparentes em amostras mais espessas, enquanto as amostras mais finas exibem maiores mudanças nas propriedades mecânicas (79). Observou-se que as propriedades transversais, dominadas pela matriz, são mais afetadas do que as propriedades axiais (80). Outros estudos relatam mudanças muito mais substanciais nas propriedades físico-mecânicas e balísticas (19, 63, 80).

Silva et al.(63) estudou a energia balística absorvida pelo impacto de munição 9 mm. Os valores encontrados foram semelhantes para os compósitos híbridos (curauá e tecido de aramida) irradiados por UV nos períodos de 300 e 600 horas. Esses valores relatados foram cerca de 14% inferiores aos do compósito não irradiado. A exposição à radiação UV melhorou o grau de reticulação da matriz poliéster, que se tornou mais rígida e com menos deformação plástica associada à diminuição de sua capacidade de absorver a energia de impacto. Quanto às mantas de curauá, próximas à superfície híbrida do compósito, a cisão macromolecular das fibras causou fragilidade ao reforço, o que reduziu a tenacidade, mas contribuiu para dissipar a energia do impacto balístico por meio do processo de delaminação de fibra/matriz .

A degradação de compósito de matriz epóxi reforçado com fibra de carbono IM7/997 exposto à radiação UV e/ou condensação foi caracterizada por Kumar, Singh e Nakamura(80). Com base na degradação física e química reportada, foi estabelecido que esses ambientes operam de forma sinérgica que causa extensa erosão da matriz epóxi, resultando em redução das propriedades mecânicas. As propriedades dominadas pela matriz são as mais afetadas, com a resistência à tração transversal diminuindo em 29% após apenas 1.000 horas de exposição cíclica à radiação UV e condensação. Embora as propriedades dominadas por fibras longitudinais não tenham sido afetadas pelas durações de exposição investigadas, os autores relatam que a erosão extensa da matriz acabaria por limitar a transferência de carga efetiva para as fibras de reforço e levar a deterioração das propriedades mecânicas.

Belec et al.(81) analisaram os efeitos das condições de envelhecimento natural e artificial em um compósito de matriz epóxi reforçado com fibras de vidro. Valores obtidos a partir da técnica de AFM permitiram a caracterização da interface no estado inicial e após os envelhecimentos. Os autores reportaram que a redução das propriedades mecânicas do compósito foi semelhante após 4 semanas de envelhecimento por UV. Houve um aumento importante de fotoprodutos (amida e/ou quinona) desde a primeira até 8ª semanas de exposição aos raios UV. Esses fotoprodutos, resultantes de mecanismos de cisão da cadeia, influenciaram na diminuição da T_g . A partir das medições por AFM, os autores observaram que a interfase foi reduzida para 200 nm de largura, em comparação com o estado inicial de 400 nm. Nessa área, o valor do módulo de elasticidade foi reduzido em 50% em comparação com o módulo mínimo medido no

estado inicial. É importante frisar que os efeitos UV são limitados à superfície do compósito, mas tal descoesão pode favorecer o início da trinca na superfície do compósito e a fragilização do mesmo quando submetido a diferentes esforços (81).

Adicionar grafeno, nanopartículas e agentes bloqueadores de UV em polímeros é uma prática recente em sistemas de revestimento desenvolvidos para a indústria aeroespacial e em outros setores (20, 82). Grafeno é um bom material de absorção de luz ultravioleta, amplamente utilizado para revestimentos poliméricos. Além disso, devido à sua grande área de superfície, a excelente propriedade de proteção UV pode ser obtida com menor teor de grafeno em polímeros. Nuraje et al.(82) introduziram o grafeno no revestimento de poliuretano para melhorar o desgaste. Os autores reportaram que a adição de grafeno aumentou a resistência à degradação por UV.

Jana e Zhong(83) relataram que as nanofibras grafíticas reativas (r-NFGs) ajudam a melhorar as propriedades mecânicas do nanoepóxi em ambientes de envelhecimento natural, e acelerados com umidade e radiações UV. Os autores procuraram descobrir o por quê e como as r-NFGs podem ajudar a reduzir a degradação do nanoepóxi. Assim, o envelhecimento higrotérmico e o envelhecimento por UV foram conduzidos no epóxi puro e no nanoepóxi. Os autores observaram que a radiação UV degradou muito mais em comparação com a exposição higrotérmica, por meio da análise de vários grupos principais, e a ordem de degradação em termos de grupos foi epóxi puro >0,5% em peso de r-NFGs >0,2% em peso de r-NFGs >0,3% em peso de r-NFGs, o que indica que o nanoepóxi com 0,3% em peso de r-NFGs apresentou a melhor resistência ao envelhecimento.

3.4 Envelhecimento natural

Apesar das vantagens dos CRFNLs, permanecem preocupações quanto à durabilidade em condições ambientais agressivas, como a exposição a água, a radiação UV e a alta temperatura. Essas situações agressivas causam resultados adversos que podem ser exacerbados quando acompanhados de condições de carregamento, como carga sustentada, dinâmica.

O mecanismo de fotodegradação da matriz polimérica é concentrado principalmente na superfície do compósito, devido a foto-oxidação ser estimulada pela irradiação UV e oxigênio. A fotodegradação pode causar alterações na estrutura química do polímero, levando a cisão da cadeia molecular (redução no peso molecular) ou reticulação da cadeia devido à presença de resíduos de catalisador, grupos de hidroperóxido e grupos de carbonila (19). A exposição simultânea de compósitos poliméricos reforçados com fibras à radiação UV e à condensação de vapor de água acelera os mecanismos de deterioração de diferentes maneiras, conforme FIG. 10.

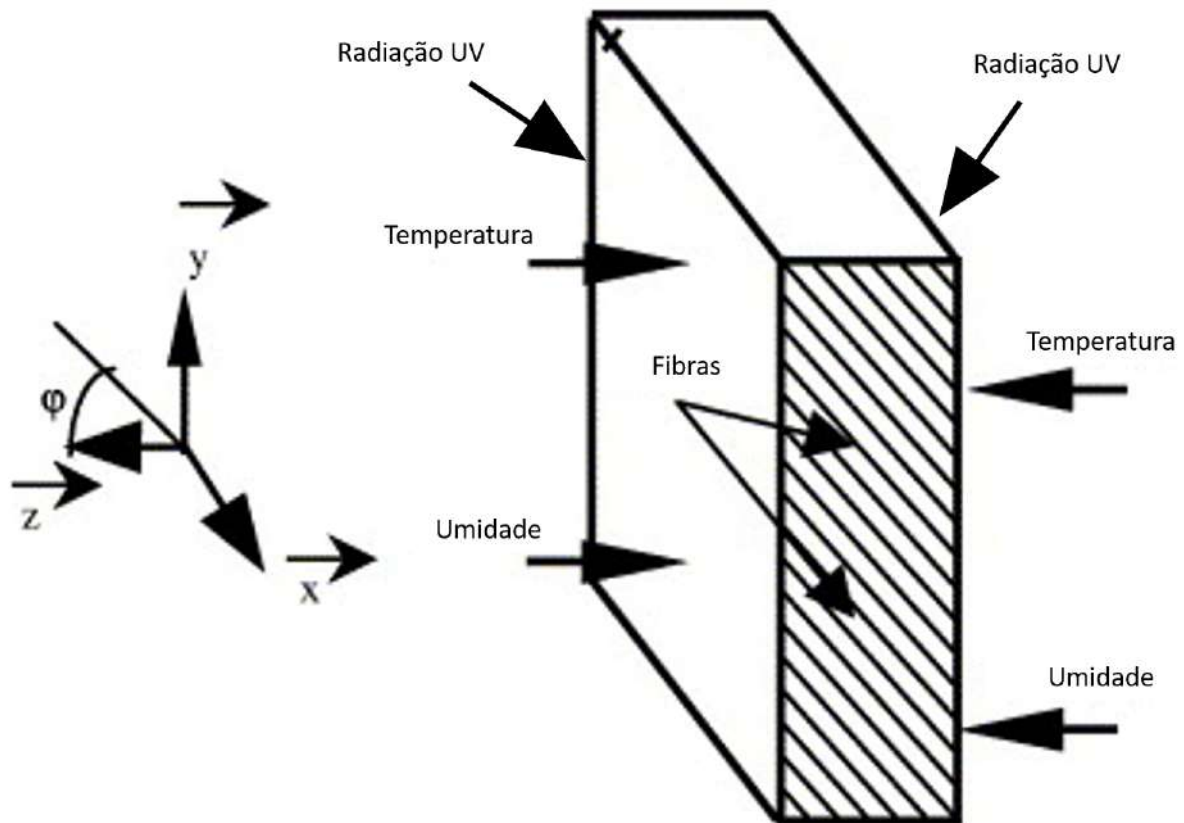


Figura 10 – Compósito submetido à degradação ambiental.

Fonte: Adaptado de Boukhoulida, Adda-Bedia e Madani(68)

Um exemplo é a taxa em que a umidade e os agentes químicos penetram em um compósito, uma vez que eles aumentam devido às vias fornecidas pelas microfissuras que se desenvolvem em superfícies expostas à radiação UV. Outro mecanismo é o aprimoramento das reações de foto-oxidação devido à presença de umidade (64). Hota, Barker e Manalo(84) correlacionaram os dados de envelhecimento natural e acelerado para compósito polimérico reforçado com fibra de vidro. Os autores observaram que 30% de degradação da resistência ao cisalhamento interlaminar em compósitos ocorre nos primeiros 3 a 10 anos de serviço, seguido por uma diminuição mais gradual. Badji et al.(78) estudaram a influência do envelhecimento natural nas propriedades dos biocompósitos de fibras de polipropileno (PP) e PP/cânhamo (até 30% em peso), como propriedades mecânicas, químicas, microestruturais e visuais. Os biocompósitos estudados por eles se mostraram mais sensíveis que o PP puro, independentemente das condições meteorológicas.

A degradabilidade dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, bem como, das propriedades físicas, mecânicas e térmicas após exposição prolongada à radiação UV, ao calor, à umidade e ao intemperismo natural é um importante fator limitante de sua aplicação como produto de engenharia. Assim, o conhecimento do efeito dos raios UV, umidade, calor e intemperismo natural na integridade dos compósitos é essencial para o desenvolvimento de

materiais duráveis e resistentes. A TAB. 1 apresenta um resumo dos estudos encontrados na literatura sobre efeito da degradação ambiental em compósitos poliméricos.

Em estudos posteriores, o compósito de matriz epóxi reforçado com 40% em volume de tecido de fique, já testado e com bom desempenho balístico, foi desenvolvido e proposto para aplicações de proteção balística individual. Contudo, o impacto de diferentes condições ambientais nas propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e térmicas do compósito não foi estudado. Deste modo, o presente estudo objetivou a aplicação de intemperismo acelerado e natural no compósito, bem como na matriz epóxi e no laminado de aramida, almejando avaliar a influência dos envelhecimentos. E ainda, avaliar a influência da incorporação de nanoplacas de grafeno em sua degradação, para as condições mais afetadas.

Tabela 1 – Resumo do estado da arte para envelhecimento de materiais compósitos.

Tipo de envelhecimento	Fibra	Matriz	Efeitos	Ref.
Alta temperatura, pH, natural	Vidro	Viniléster	Degradação significativa, até 70% em alta temperatura (30 dias), enfraquecimento da interface fibra/matriz	(84)
Alta temperatura, Umidade	Linho	Epóxi	A degradação das propriedades mecânicas é atribuída ao descolamento da fibra / matriz e à falha coesiva nos feixes de fibras	(85)
Alta temperatura, Umidade	Sisal	Argamassa	As mudanças cíclicas de umidade em relativamente alta temperatura aceleram a degradação da fibra natural na matriz de cimento de forma mais eficaz do que as condições estáticas agressivas	(86)
Alta temperatura, Umidade	-	Epóxi	Auto-oxidação do reticulador molecular da amina - a oxidação dos grupos amina inicia da mesma maneira: via a formação de cátions radicais de amino pela oxidação de um elétron dos grupos amina incorporados	(67)
Alta temperatura, Umidade, Imersão em água	Carbono	Epóxi	O envelhecimento térmico a seco prolongado a 170°C causa uma redução nas propriedades de flexão	(66)
Alta temperatura	Carbono	Epóxi	Deterioração progressiva da matriz e interfaces fibra/matriz, na forma de cisões de cadeia, oxidação de elementos de carbono, perda de massa, fissuras, significativa diminuição da condutividade térmica	(87)
Alta temperatura	Carbono	Epóxi	O grau de reticulação da resina foi aumentado, perda de massa atribuída à umidade absorvida, aumentam as temperaturas de transição vítrea dos sistemas de resinas epóxis	(88)

Tipo de envelhecimento	Fibra	Matriz	Efeitos	Ref.
Alta temperatura	Kenaf	Epóxi	O aumento do tempo de exposição causa maior perda de peso dos compósitos apenas até 150°C. Descolamentos de fibra/matriz foram observados em amostras degradadas devido a trincas finas a partir de 150°C, implicando em degradação mecânica dos compósitos. Encolhimento físico a 250°C	(89)
Alta temperatura	-	Epóxi	Amostras envelhecidas a 170°C, 150°C e 130°C apresentam transição vítrea em cerca de 3d, 15d e 60d, respectivamente	(90)
Imersão em água, alta temperatura	Carbono	Epóxi	As propriedades compressivas do compósito diminuíram cerca de 3% a 30°C após 1.470 h, enquanto a redução de 22,1% da resistência à compressão foi encontrada a 80°C após 960 h.	(91)
Imersão em água, alta temperatura	Vidro	Epóxi	A degradação higrotérmica da interface ocorre essencialmente nas etapas de sorção não-Fickniana, quando a matriz epóxi está próxima da saturação	(70)
Imersão em água, alta temperatura	Cânhamo	Poliéster	A degradação induzida pela umidade das amostras foi significativa em temperatura elevada. O padrão de absorção de água dos compósitos em temperatura ambiente seguiu o comportamento Fickniano, enquanto em temperaturas elevadas exibiu não-Fickniano	(74)
Imersão em água, alta temperatura	Sisal, coco	Epóxi	O padrão de absorção de água dos compósitos em temperatura ambiente segue o comportamento de Fick, enquanto as propriedades de absorção de água em temperaturas mais altas não seguem a lei de Fick	(92)

Tipo de envelhecimento	Fibra	Matriz	Efeitos	Ref.
Imersão em água, alta temperatura	-	Epóxi	A formação de carbonila na estrutura do epóxi, devido à termooxidação, foi a causa do amarelamento do material	(93)
Imersão em água, alta temperatura	Carbono	Epóxi	Erosão da matriz, desconexão interfacial matriz/fibra, redução da resistência dos laminados	(69)
Imersão em água, alta temperatura	Carbono	Epóxi	A amostra envelhecida higrotérmicamente mostrou maior absorção de umidade e redução na resistência em comparação com o envelhecimento em AT	(94)
Imersão em água, alta temperatura, natural	Linho	Epóxi	Pullout da fibra, lacuna entre fibra/matriz. Após 180 dias de envelhecimento natural, a resistência à flexão diminuiu 15,5% e o módulo de flexão diminuiu 35,8%	(18)
Imersão em água (salgada), UV, alta temperatura, biológico	Juta	PP	Redução gradualmente das propriedades mecânica com carga térmica prolongada e imersão em água	(95)
Imersão em água (salgada)	Carbono, vidro	Epóxi	A redução da resistência à tração, flexão e impacto do compósito híbrido envelhecido foi de cerca de 95%, 82% e 94%, respectivamente.	(96)
Imersão em água (salgada)	Juta, bambu, vidro	Epóxi	Redução de 42% na resistência à flexão em 33% no módulo	(97)
Imersão em água	Bambu	Viniléster	A resistência ao cisalhamento interfacial do compósito diminuiu em quase 40% nos primeiros 9 dias de imersão em água. A imersão posterior até 100 dias não causou nenhuma redução adicional	(50)
Imersão em água	Juta/Linho	Epóxi	Redução de 37,74% na resistência à tração, redução de 33,6% na resistência à flexão e redução de 2,08% na dureza	(52)
Imersão em água	Linho	Poliéster, Epóxi	Diminuição da resistência à flexão, inchaço das fibras, formação de vazios e microfissuras na região da interface matriz/fibra	(43)

Tipo de envelhecimento	Fibra	Matriz	Efeitos	Ref.
Imersão em água	Madeira	PP	Para o compósito com 40% em peso de madeira, até 9,0% de umidade é absorvida e as propriedades de flexão diminuíram	(98)
Imersão em água	Fique	Epóxi	A resistência à flexão reduziu em maior proporção para os compósitos imersos em água do que para os compósitos imersos em hidróxido de cálcio, exceto para compósitos com fibras tratadas, eles se comportam de forma oposta	(99)
Imersão em água	-	Epóxi	As maiores formulações, com grande excesso de monômero epóxi, têm sua fragilidade aumentada com o tratamento de envelhecimento	(100)
UV, Alta temperatura, Umidade, Natural	Tamareira	PP	Após 2.000 h de exposição o PP perde 85% de sua resistência	(101)
UV, Alta temperatura, Umidade	Linho e Kenaf	PP	Redução de 50% o número de eventos de emissão acústica relacionados à descoesão interfacial e deslizamento/arrancamento da fibra para ambos os compósitos	(102)
UV, Umidade, Alta temperatura, Natural	Vidro	Epóxi	As áreas interfaciais situadas perto da superfície do composto são altamente degradadas pela radiação UV. As rachaduras podem então ser iniciadas nessas áreas durante os testes de dobra.	(81)
UV, umidade, alta temperatura	Rami	PLLA	O tratamento da superfície pode causar um declínio acelerado nas propriedades mecânicas dos compósitos de PLLA após o envelhecimento higrotérmico por irradiação UV. O inchaço das fibras de rami reduz a força adesiva interfacial na área crítica da interface PLLA-rami	(103)

Tipo de envelhecimento	Fibra	Matriz	Efeitos	Ref.
UV, Umidade, Alta temperatura	Juta/Vidro	Poliéster	O método não destrutivo pode estimar melhor as propriedades do material do que a regra das misturas, refletindo as condições de fabricação, processamento e também a influência da absorção de umidade e degradação UV nas propriedades mecânicas desses compósitos de fibras naturais	(104)
UV, Umidade	Carbono	Epóxi	As propriedades dominadas pela matriz são as mais afetadas, com a resistência à tração transversal diminuindo em 29% após apenas 1.000 h de exposição cíclica à radiação UV e condensação.	(80)
UV, Umidade, Natural	Bambu/Kenaf	Epóxi	Mudanças de cor, perda de massa, o módulo complexo (DMA) aumentou devido a irradiação UV - induziu reação de reticulação adicional	(19)
UV, Umidade, Temperatura elevada	Vidro	Viniléster	Redução de força, falha por cisalhamento interlaminar	(64)
UV, Umidade	Aramida	-	Efeitos sensíveis na estrutura macromolecular e grau de cristalinidade, aumento do trauma após o impacto do projétil	(27)
UV, Umidade	Vidro	PLA	Redução na resistência à tração do PLA puro foi de 92%; para o PLA/FV foi de apenas 34%	(105)
UV	Sisal/Kenaf	Epóxi	Compósitos hibridizados são materiais semiestruturais encorajadores em aplicações externas	(106)
UV	Aramida/Curauá	Poliéster	Delaminação na interface, cisão das fibras de curauá e reticulação crescente da resina	(63)
UV	Carbono	Epóxi	Perda de massa, exposição de fibras, alterações químicas, aumento da densidade de trinca, flambagem de fibras	(107)

Tipo de envelhecimento	Fibra	Matriz	Efeitos	Ref.
UV	-	PS	Redução da massa molecular devido à clivagem da cadeia e aumento da cristalinidade	(108)
UV, Natural	-	PET/PC	Sob o envelhecimento acelerado, as propriedades mecânicas diminuíram abruptamente - principalmente a tensão-deformação na escoamento e quebra - devido à degradação do agente compatibilizante in situ	(109)
UV, Natural	Madeira	PP	A exposição à radiação UVB deteriora a matriz, o que resulta em propriedades mecânicas inferiores	(79)
Radiação Gama		UHMWPE	Degradação oxidativa do polímero, redução da tenacidade, diminuição na capacidade de absorção de impactos balísticos	(110)
Natural	Aramida	-	Inchaço das fibras, fissuras por tensão e desfibrilação, diminuição (80%) da resistência à tração	(26)
Natural	Coco	-	Após 12 meses, a resistência à tração mostrou que as fibras não tratadas retinham 23% e as fibras tratadas 19% de sua resistência inicial	(111)
Natural	-	HIPS	O ambiente de serviço tem um efeito muito importante no desempenho dos materiais poliméricos durante sua vida útil	(112)
Natural	Kenaf	Poliéster	A perda de peso teve um efeito mais significativo na redução das propriedades mecânicas da amostra envelhecida do que o comportamento de absorção de água	(113)
Natural	Cânhamo	PP	O envelhecimento alterou fortemente o aspecto da superfície (brilho, rugosidade)	(78)
Natural	Madeira	PHA	O reforço foi responsável pela deterioração mecânica devido ao crescimento de fungos	(114)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas que foram executadas no presente trabalho estão apresentadas no fluxograma da FIG. 11 e consistem basicamente em seis partes: exposição dos compósitos tecido de fique/epóxi aos envelhecimentos natural e acelerado, caracterização mecânica e térmica, caracterização físico-química, teste balístico, análise de falha e estatística. Essas etapas serão descritas detalhadamente na sequência.

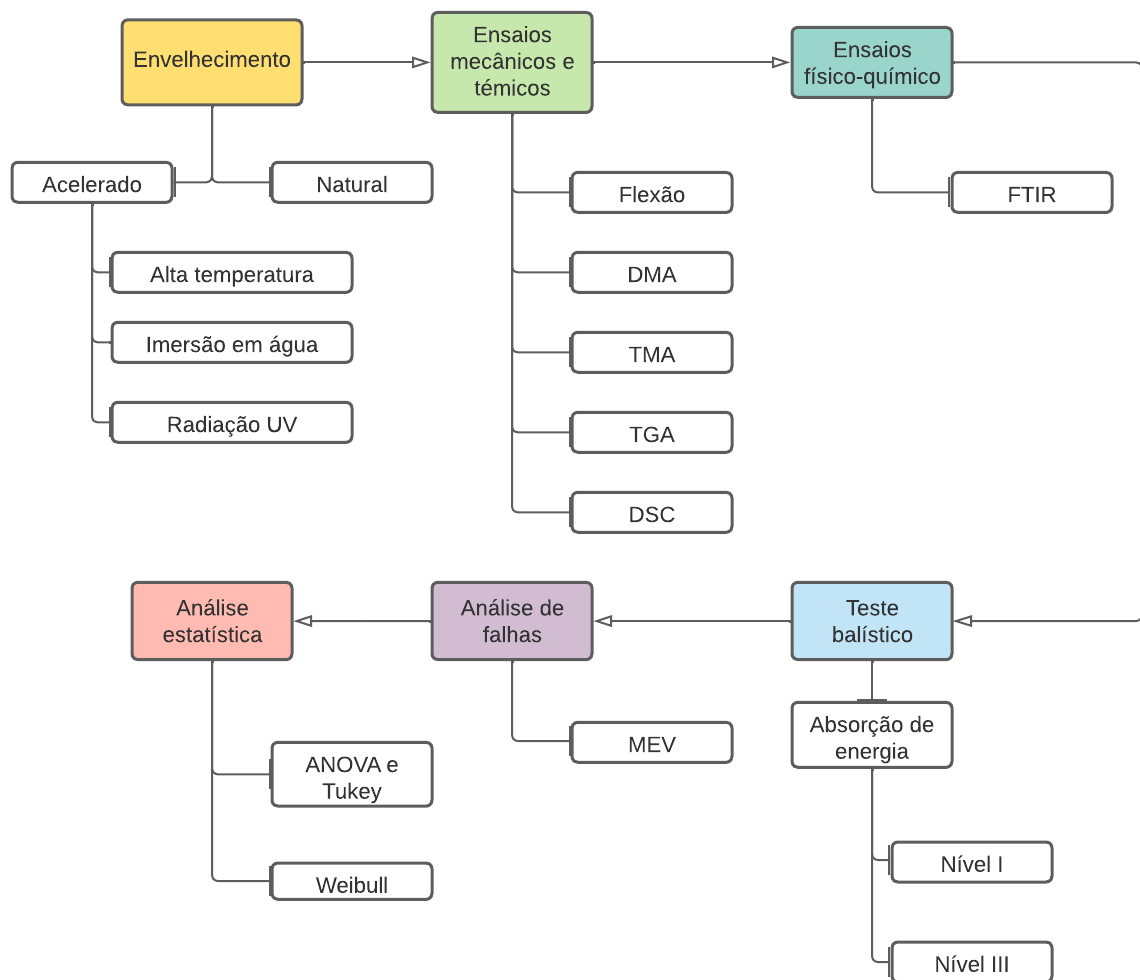


Figura 11 – Fluxograma contendo as etapas da presente pesquisa.

Fonte: Autoria própria

4.1 Caracterização da fibra de fique

Os tecidos da fibra de fique foram doados pelo professor colaborador Henry Alonso Colorado¹. A FIG. 12 mostra os detalhes da arquitetura do tecido.

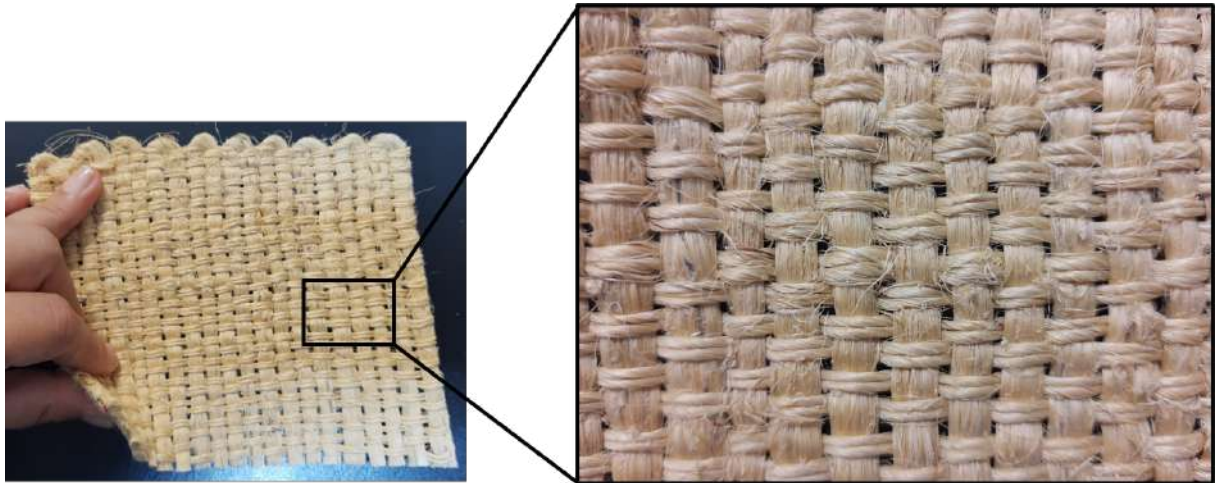


Figura 12 – Tecido de fibra de fique cortado nas dimensões 150 x 120 mm.

Fonte: Autoria própria

4.1.1 Densidade real da fibra de fique

Para a avaliação da densidade das fibras de fique foi realizada a picnometria de gás hélio. Dessa forma, a análise de picnometria foi realizada no Laboratório de tecnologia de pós (LATEP/INT) em um equipamento da Quantachrome Ultrapycnometer 1000.

4.1.2 Análise do ângulo microfibrilar (AMF)

A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada pelo Laboratório de Cristalografia (LCDRX/IME). O equipamento utilizado foi o XPert Pro MRD System com radiação de cobalto (1,789 angstrom) da PANalytics com um intervalo de ângulo de difração de 10° a 70°. Através dos dados obtidos retirou-se o perfil de difração, possibilitando a análise do ângulo microfibrilar (AMF) da fibra de fique.

Para o cálculo do AMF, os dados obtidos pela difração de DRX foram analisados seguindo a metodologia descrita por Reis et al.(115). O valor do AMF foi obtido através da relação entre curvas produzidas 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. Através do software OriginPro 8.5 retirou-se a linha de base do difratograma de raio X e isolou-se o pico [002] dos demais. Em

¹ Laboratório de Compósitos, Universidade de Antioquia UdeA, Medellín, Colômbia

sequência foi ajustada uma curva gaussiana do pico [002] e a partir dela gerou-se outras duas curvas relacionadas a sua primeira e segunda derivada. Esse procedimento permite a obtenção do parâmetro "T" (EQ. 4.1) que é a metade da distância entre as interseções das tangentes nos pontos de inflexão da curva do perfil [002] com a linha de base.

$$AMF = -12,19T^3 + 113,67T^2 - 348,40T + 358,09 \quad (4.1)$$

4.1.3 Composição química da fibra de fique

A composição química da fibra de fique foi obtida a partir dos procedimentos padrão para análise lignocelulósica da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise para Polimerização (LCP/IMA). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

4.1.3.1 Teor de umidade

Primeiramente, cerca de 12 g de amostra foram cominuídas em moinho de facas, em sequência foi determinado o teor de umidade da fibra. Para isso foram separados 2 g de fibra e então levado a estufa por 3 h a $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Com o conhecimento dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra úmida (MAU), da massa do conjunto recipiente/amostra úmida (MRAU) e da massa do conjunto recipiente/amostra seca (MRAS), foi possível o cálculo da massa da amostra seca (AS) e, conseqüentemente, a determinação do teor de umidade (TU%) em porcentagem, de acordo com a EQ. 4.2.

$$TU(\%) = \frac{(MRAU - MRAS) * 100}{MAU} \quad (4.2)$$

4.1.3.2 Teor de cinzas

Em sequência foi determinado o teor de cinzas, também foi utilizado cerca de 2 g de fibra. Esse material foi adicionado a cadinhos cerâmicos e calcinados em uma mufla a 600°C por 3 h. Com o conhecimento dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra (MA) e da massa do conjunto recipiente/amostra calcinada (MRAC), foi possível o cálculo da determinação do teor de cinzas totais (TC%) em porcentagem, de acordo com a EQ. 4.3.

$$TC(\%) = \frac{(MRAC - MR) * 100}{MA} \quad (4.3)$$

4.1.3.3 Teor de extrativos

Para a determinação do teor de extrativo foi realizado a extração por Soxhlet, a quantidade de amostra utilizada foi de 4 g da fibra, bem como também foi preparada uma mistura de solventes, sendo eles o tolueno e o etanol na proporção 1:1 (v/v). A amostra foi submetida a

aquecimento por 5 h, a mistura dos solventes refluxou pelo menos 24 vezes. O extrativo obtido foi então levado a estufa por 1 hora a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, conforme esquema ilustrado na FIG. 13. Com o conhecimento dos valores da massa da placa (MR), da massa da amostra (MA), da massa do conjunto placa/extrativos (MRE) e da massa do conjunto placa/resíduo de solvente (MRRS), foi possível o cálculo da determinação do teor de extrativos (TE%) em percentagem, de acordo com a EQ. 4.4.

$$TE(\%) = \frac{(MRE - MRRS) * 100}{MA} \quad (4.4)$$

Os resíduos de extrativos serão analisados para determinação dos compósitos presentes por meio de técnicas espectrométricas.

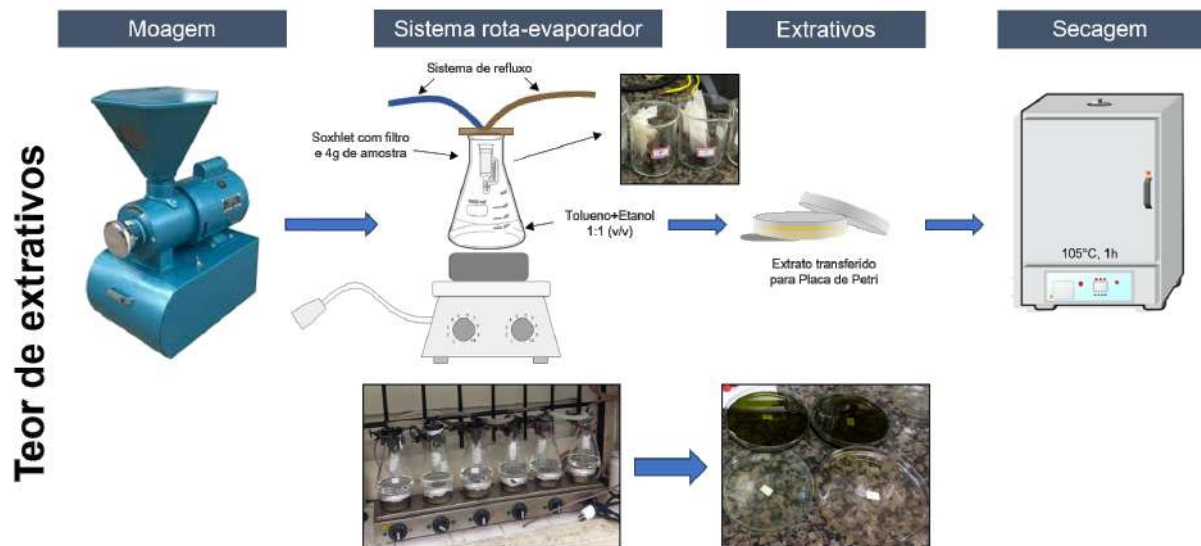


Figura 13 – Determinação do teor de extrativos de fibras naturais.

Fonte: Autoria própria

4.1.3.4 Teor de lignina

As etapas para determinação do teor de lignina estão apresentadas na FIG. 14. Para isso, utilizou-se cerca de 1 g de amostra sem umidade e sem extrativos. A amostra foi misturada a 306 ml de água destilada para diluir o ácido sulfúrico (17 ml) a 4%, aquecido e submetido a refluxo por 4 h. Foi então utilizado um funil de vidro com abertura de poro entre 10 a 16μ , um kitassato e uma bomba de vácuo para o processo de filtração até o conteúdo atingir pH neutro.

O filtrado foi recolhido e mantido em frasco âmbar para futuras análises, em espectrômetro de UV-Vis, da lignina solúvel. A amostra deverá ser diluída com ácido sulfúrico 4% até que a absorbância fique menor do que 1,0. Com base nesses valores, será utilizada a EQ. 4.5, na qual CLS representa a concentração de lignina solúvel, em gL^{-1} , A_{215} representa a absorbância 215 nm, e A_{280} representa a absorbância a 280 nm.

$$CLS = \frac{(4,53 * A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (4.5)$$

Para a obtenção do teor de lignina solúvel (TLS%) será utilizada a EQ. 4.6.

$$TLS(\%) = \frac{MLS}{MA} * 100 \quad (4.6)$$

O funil foi colocado em estufa por pelo menos 3 h a $105 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$. Com base na massa do funil limpo e seco (MF); na massa da amostra (MA); e a massa do funil somada à massa de lignina, após a secagem em estufa (MFL); pode-se calcular o teor de lignina insolúvel (TLI%), conforme EQ. 4.7.

$$TLI(\%) = \frac{(MFL - MF) * 100}{MA} - TC(\%) \quad (4.7)$$

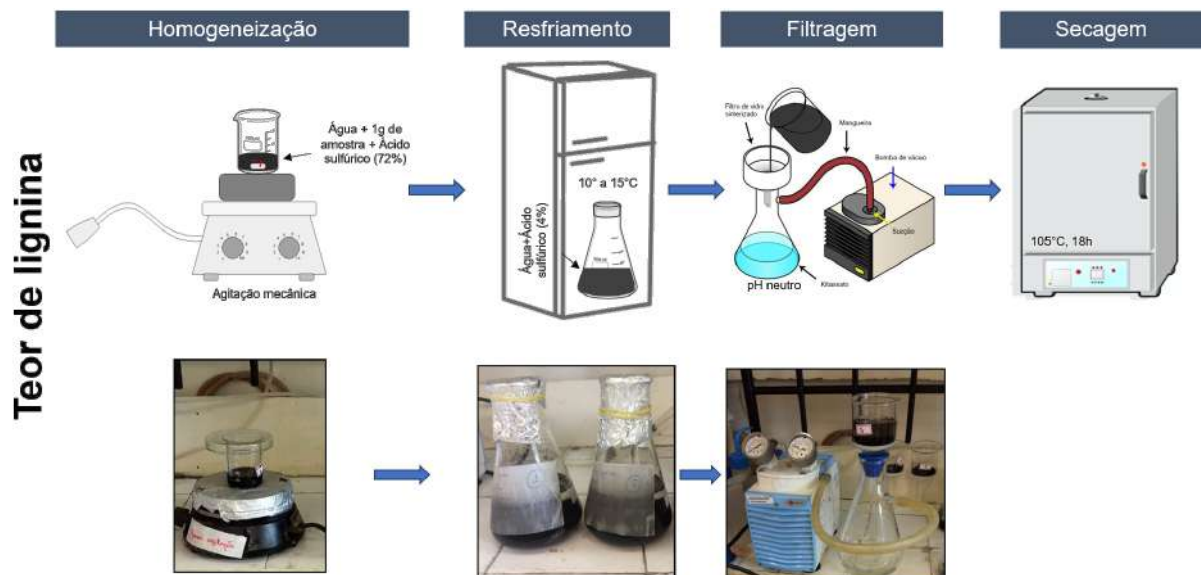


Figura 14 – Determinação do teor de lignina de fibras naturais.

Fonte: Autoria própria

4.1.3.5 Teor de holocelulose

A principal técnica empregada na determinação da holocelulose consiste na oxidação da lignina em um meio ácido, principalmente a oxidação por cloro, proveniente entre clorito de sódio e ácido acético a quente. Assim, para a determinação de holocelulose foi utilizado cerca de 3 g da fibra sem umidade e sem extrativos. A amostra foi colocada em banho-maria ($70 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$), com agitação magnética, e então adicionado 2,5 g de clorito de sódio (NaClO_2 com pureza de 80%) e 1 ml de ácido acético glacial (pureza $\leq 99,85\%$). O material foi aquecido e agitado por 1 h, após esse tempo foi adicionado novamente 2,5 g de clorito de sódio e 1 ml de

ácido acético, como mostrado na FIG. 15. Esse procedimento foi repetido mais uma vez e então deixada com aquecimento em banho por mais 3 h. Ao longo do aquecimento, a elevação do cloro foi acondicionada em um Erlenmeyer pequeno integrado ao sistema.

A amostra foi então filtrada com água destilada até pH neutro, posteriormente foi colocado em estufa por pelo menos 18 h a $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Com base na massa do funil limpo e seco (MF); na massa da amostra (MA); e na massa do funil somada à massa de holocelulose, após a secagem em estufa (MFH), pode-se calcular o teor de holocelulose (TH%), conforme a EQ. 4.8.

$$TH(\%) = \frac{MFH - MF}{MA} * 100 \quad (4.8)$$

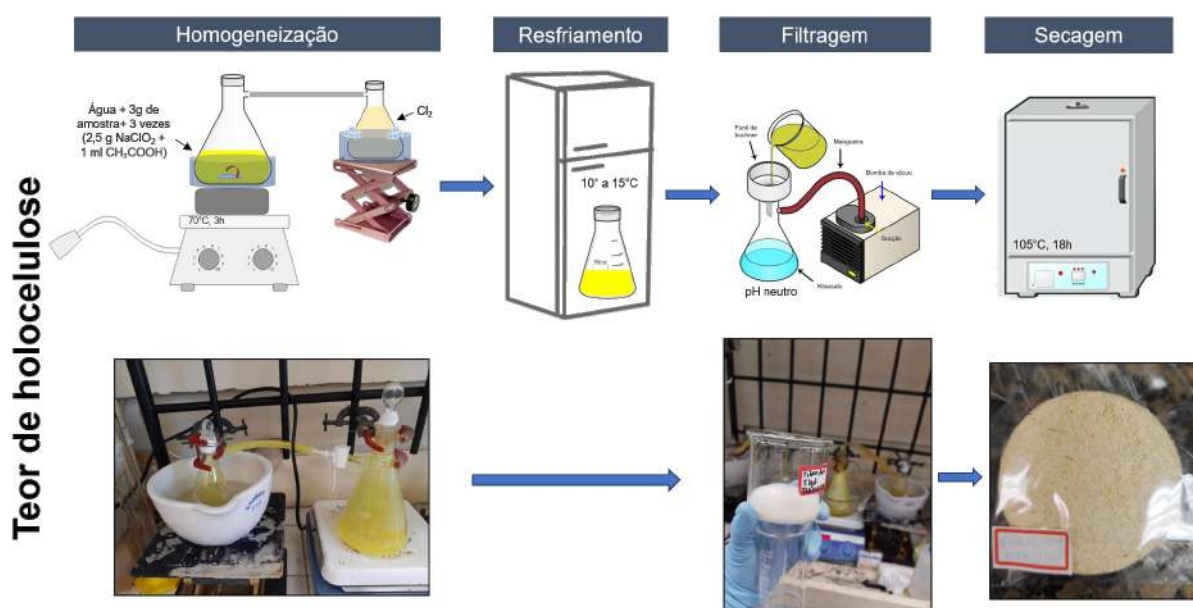


Figura 15 – Determinação do teor de holocelulose de fibras naturais.

Fonte: Autoria própria

4.1.3.6 Teor de alfacelulose

Experimentalmente, a alfacelulose (celulose não degradada) não se dissolve em uma solução aquosa a 17,5% (m/v) de hidróxido de sódio. Nessa solução, a betacelulose (celulose degradada) pode ser separada da gamacelulose (hemicelulose) por meio da acidificação a quente do meio, gerando um precipitado de betacelulose. A diferença básica entre a celulose degradada e a não degradada é o tamanho da molécula e o número de resíduos de glicose presentes, o qual é maior na alfacelulose do que na betacelulose. Comumente, em vez de se determinar, também, o valor da betacelulose, para então se calcular o valor da hemicelulose por meio do cálculo da diferença entre os valores de holocelulose, alfacelulose e betacelulose, considera-se apenas a diferença entre os valores de holocelulose e de alfacelulose.

A FIG. 16 apresenta as etapas do processo para obtenção do teor de alfacelulose, que consiste na mistura de ≈ 1 g da amostra de fibra com 15 ml de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 17,5%, seguido de maceração por 8 minutos, filtragem até pH neutro e secagem em estufa por, pelo menos, 18 h a 105 ± 2 °C. Com base na massa do funil limpo e seco (MF); na massa da amostra de holocelulose (MAH); e na massa do funil somada à massa de alfacelulose, após a secagem em estufa (MFA), pode-se calcular o teor de alfacelulose (TA%), conforme a EQ. 4.9.

$$TA(\%) = \frac{MFA - MF}{MA} * 100 \quad (4.9)$$

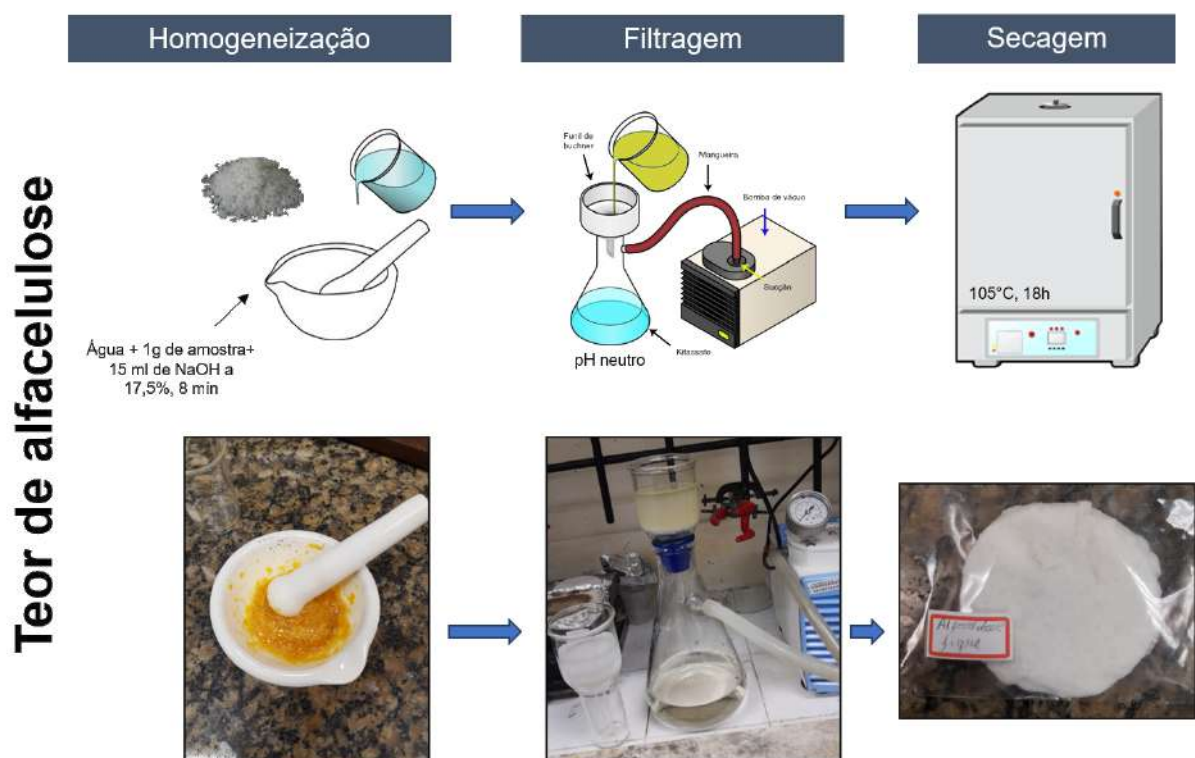


Figura 16 – Determinação do teor de alfacelulose de fibras naturais.

Fonte: Autoria própria

4.2 Fabricação dos compósitos

A escolha do percentual de reforço utilizado nessa tese está baseada em trabalhos anteriores (40, 42, 116), onde foi observada a integridade mantida no compósito de 40% em volume de reforço de tecido de fique, garantindo proteção balística superior em comparação com o uso de Kevlar®, levando-se em consideração a capacidade de absorção de energia. Assim como, para o SBM com o compósito reforçado com 40% de tecido de fique, embora não sendo

aquele que apresentou menor profundidade de trauma, exibiu melhor desempenho balístico levando em conta a coesão do material e o nível de confiabilidade dos dados apresentados.

4.2.1 Compósito epoxídico reforçado com 40 vol% de tecido de fique

Para a fabricação das placas foram utilizado como matriz o polímero epóxi formado pela resina diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) e o endurecedor trietilenotetramina (TETA), ambos produzidos pela Dow Chemical do Brasil e fornecidos pela distribuidora Epoxyfiber Ltda. A mistura desses dois componentes foi feita com uma razão estequiométrica phr 13, recomendada pelo fabricante. Os tecidos já preparados para a fabricação dos compósitos estão apresentados na FIG. 12.

As placas dos compósitos foram produzidas em um molde metálico com dimensões de 15x12x1 cm, totalizando um volume interno de 180 cm³. Para a resina foi adotada a densidade de 1,1 g/cm³ (117) e 0,67 g/cm³ para o tecido de fibra de fique (61). Os tecidos de fibra de fique foram cortados em dimensões de 15x12 cm e colocados em estufa a 70°C por 24 h para retirar a umidade absorvida pela fibra. Para facilitar a desmoldagem da placa foi aplicada uma camada de graxa silicone no molde metálico e então alternadas camadas de epóxi, já misturado com o endurecedor, e tecido de fique. Após completa acomodação dos componentes, o molde metálico foi fechado aplicando em sequência uma carga de 5 toneladas (3 MPa) durante 24 h.

4.2.2 Adição de nanoplacas de grafeno (NPGs)

Visto que o Brasil possui a segunda maior reserva e é o terceiro maior produtor mundial de grafite, devemos considerar o emprego desse material e seus derivados para otimizar a compatibilidade entre a matriz e o reforço em compósitos. A Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE), em conjunto com o Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) e a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), estabeleceu o Projeto MGgrafeno e implantou a primeira planta piloto do Brasil para a produção de grafeno a partir de grafite natural. O material utilizado, no total de 55 g, foi doado em parceria com o projeto MGgrafeno. O MGgrafeno desenvolveu um processo de esfoliação em fase líquida que produz nanomateriais de alta qualidade, cada um adequado para uma variedade de aplicações. A TAB. 2 apresenta os principais produtos fabricados pelo MGgrafeno. Para esse estudo foi considerada as nanoplacas de grafeno (FIG. 17).

Tabela 2 – Nanomateriais produzidos pela MGgrafeno.

Produto	Propriedades	Principais aplicações	Forma
Grafeno de poucas camadas	Grafeno centrado de até 5 camadas e 3 camadas com tamanho médio de 120 nm e baixa densidade de defeito	Películas condutoras transparentes, sensores e dispositivos, têxteis condutores, baterias, supercapacitores, impressão 3D	Disperso de água ou pó
Nanoplaças de grafeno	Até 10 camadas, nanoplaças de grafeno 6 camadas centradas	Termoplásticos, compostos (para maior resistência mecânica e condutividade), tintas condutoras, cimentos, refratários, revestimentos	Pó
Nanografite	Pequenos flocos de grafite com mais de 10 camadas e alta porcentagem de carbono	Peças de metal sinterizado, lubrificantes, plásticos, baterias de chumbo	Pó

Fonte: MGgrafeno

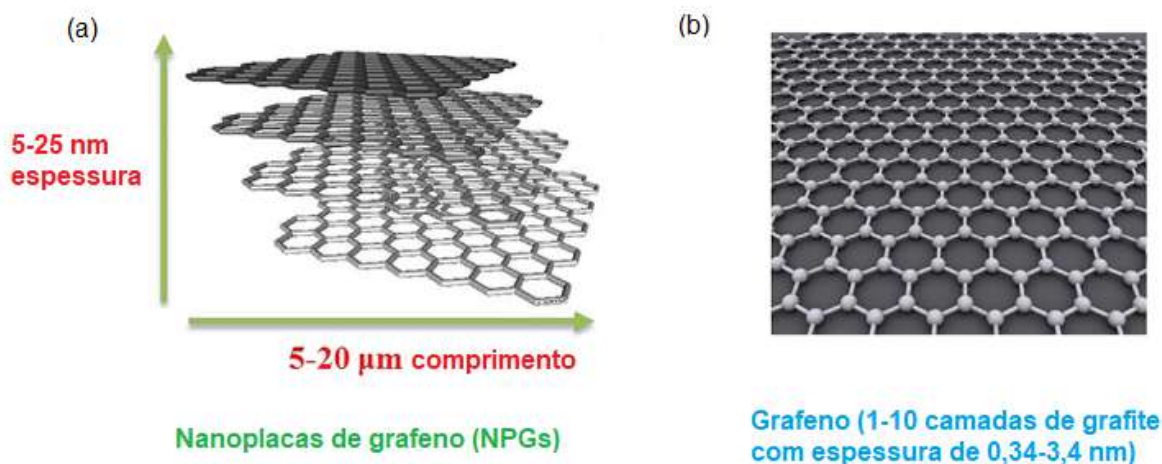


Figura 17 – Ilustração das nanoplaças de grafeno (NPGs) (a) e do grafeno (b)

Fonte: Adaptado de Chiang, Chou e Shen(118)

A fabricação do compósito de matriz epóxi com adição de NPGs e reforço de tecido de fique foi realizado em duas etapas, conforme mostrado na FIG. 18. Em virtude do apresentado na literatura (32, 119), optou-se pela adição das NPGs somente na matriz polimérica, gerando assim nanocompósitos. O método de incorporação das NPGs no epóxi foi similar ao descrito por Sukur e Onal(119). Sendo primeiramente adicionada as quantidades de NPGs, com proporção de 0,1%, 0,5% e 0,9% em peso de epóxi, dispersos em acetona por um homogeneizador com uma frequência de $\approx 20kHz$ por 10 min. Em seguida, foi adicionada à mistura a resina epóxi e

então sonicada por mais 10 min e misturada com um agitador mecânico por 30 min. A mistura foi aquecida a 70 °C em uma estufa por 24 h no intuito de remover a acetona da mistura de epóxi. Após a remoção da acetona, o agente de cura foi adicionado à mistura de EP+NPGs de acordo com o método já descrito na Seção 3.2.1. Finalmente, a mistura foi agitada mecanicamente por ≈ 3 min e despejada em molde metálico seguindo o método de preparação padrão das placas de compósitos. Os resultados relacionados às adições de NPGs estão apresentados na Seção 5.6.

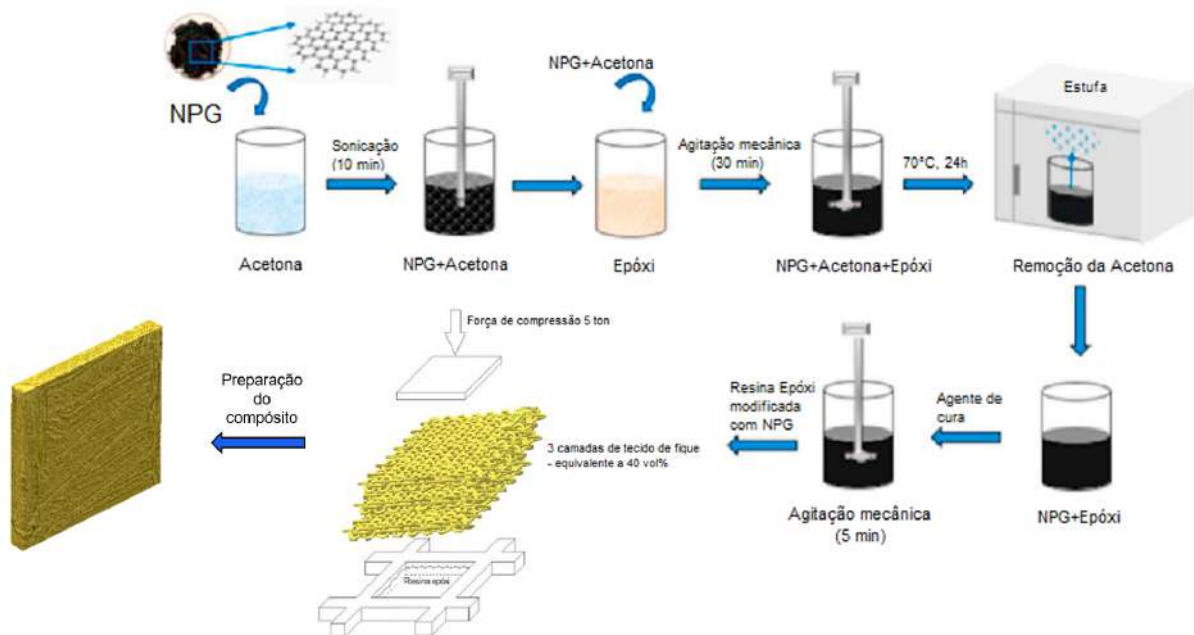


Figura 18 – Esquema mostrando as etapas de preparação dos compósitos com adição de NPGs.

Fonte: Adaptado de Sukur e Onal(119) e Luz et al.(120)

4.3 Caracterização dos compósitos

4.3.1 Grupos de avaliação

As análises mecânicas, térmicas, físico-químicas e balísticas foram realizadas em 5 grupos de avaliação, tanto para os compósitos reforçados com tecido de fique quanto para o epóxi puro, tecido de fique e laminados aramida (8 camadas). A TAB. 3 apresenta resumidamente os grupos de avaliação e as condições aplicadas em cada.

Tabela 3 – Condições de exposição à diferentes intempéries.

Grupo de avaliação	Sigla	Condição
Grupo Controle - Sem envelhecimento	GC	-
Alta temperatura	AT	72h, 120h, 240h
Imersão em água	IA	240h, 720h, 1.440h
Radiação ultravioleta	UV	250h, 500h, 750h
Envelhecimento natural	EN	720h, 1.440h, 2.160h

4.3.1.1 Alta temperatura (AT)

As amostras foram expostas a alta temperatura (170°C) (13, 66, 90) em uma estufa de secagem e esterilização, da marca *Nova Instruments*, pertencente ao Laboratório de Catálise para Polimerização (LCP/IMA). Foram considerados três tempos de exposição, sendo eles correspondentes a 3, 5 e 10 dias. A temperatura elevada, selecionada para acelerar o processo de degradação, foi relativamente baixa em comparação com a temperatura de transição vítrea do epóxi ($T_g \approx 210$ °C) (80).

4.3.1.2 Imersão em água (IA)

As amostras do grupo de imersão em água e em temperatura ambiente foram colocados em uma caixa plástica, de modo que ficaram submergidos durante a totalidade do período de envelhecimento. Foram expostos três grupos correspondentes a envelhecimento de 10, 20 (99) e 30 dias (43).

4.3.1.3 Radiação Ultravioleta (UV)

A exposição à radiação ultravioleta foi realizada segundo a norma ASTM G154 em um equipamento marca Comexim modelo C-UV pertencente ao Laboratório de Ensaio Ambientais em Polímeros do Instituto Militar de Engenharia (IME). O equipamento possui sistema acelerado de envelhecimento para materiais não metálicos com ultravioleta B (UVB), lâmpadas fluorescentes, marca comercial Phillips FS-40 com intensidade de $12,4 \text{ W/m}^2$, usadas como fonte de radiação UV, na faixa de 280-320 nm, com pico em 313 nm. Os tempos de exposição estudados foram correspondentes a 10, 20 e 30 dias (80). A energia incidente nas amostras foi calculada usando as EQ. 4.10 e 4.11, empregando relações físicas fundamentais (108).

$$E_i = P_A * t \quad (4.10)$$

$$P_A = \frac{P * A_0}{4\pi * R^2} \quad (4.11)$$

Onde E_i é o valor da energia incidente na amostra, P_a é a potência incidente na amostra, t é o tempo de exposição à radiação, P é a potência da lâmpada, A_0 é a área da superfície da amostra de teste exposta à radiação, e R é a distância da fonte de UV à amostra.

4.3.1.4 Envelhecimento natural (EN)

O ambiente de envelhecimento natural submete os materiais a alterações tanto estéticas como físico/mecânicas de forma sinérgica. A exposição ocorreu na região do centro do Rio de Janeiro/RJ. As amostras, devidamente identificadas, foram fixadas em uma estrutura metálica com inclinação de 45° no terraço de um edifício próximo a Baía de Guanabara, a uma distância de 570 m, com altitude de 20 m do nível do mar. As amostras foram envoltas por um arame de alumínio, conforme mostrado na FIG. 19. A coordenada geográfica do aparato de teste de intemperismo foi $22^\circ 54' 13'' S$ e $43^\circ 12' W$, e exposto em direção oposta ao mar.



Figura 19 – Aspecto geral do ambiente de envelhecimento natural (a) vista frontal e (b) lateral.

Foram considerados três grupos, correspondentes aos períodos de envelhecimento de 30, 60 e 90 dias, para o epóxi puro, compósito reforçado com tecido de fique tecido de fique e laminado de aramida. As amostras foram expostas entre o período de 05/10/2020-05/01/2021.

4.3.2 Caracterizações mecânica, dinâmico-mecânica e térmica

As análises mecânica, dinâmico-mecânica e térmica foram realizadas nos diferentes grupos de avaliação apresentados na TAB. 3, por meio do ensaio de flexão, DMA, TGA, TMA e DSC.

4.3.2.1 Ensaio de flexão em três pontos

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado em um equipamento de ensaios universal marca EMIC, modelo DL 10000, controlada por computador, pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos da SE-8 (IME). Os parâmetros utilizados seguiram o previsto na norma ASTM D790 (121). Os corpos de prova foram confeccionados a partir de placas compósitas nas

dimensões conforme a FIG. 20, a velocidade de deformação foi de 2 mm/min e a distância entre os suportes de 96 mm.

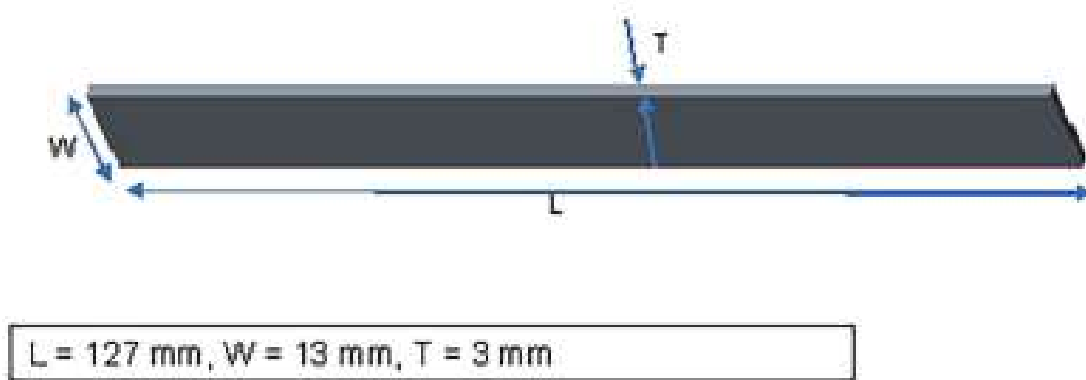


Figura 20 – Dimensões da amostra segundo ASTM D 790.

Fonte: Adaptado de Chaudhary et al.(52)

O módulo de ruptura (σ) e o módulo de elasticidade na flexão (E) foram calculados utilizando as EQs. 4.12 e 4.13.

$$\sigma = \frac{3LQ_M}{2bd^2} \quad (4.12)$$

$$E = \frac{Q_M L^3}{4bd^3 \Delta y} \quad (4.13)$$

Sendo Q_m a carga máxima, L a distância entre os suportes, b e d a largura e espessura, respectivamente, e Δy a deflexão.

4.3.2.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica, também conhecida como termodinâmico-mecânica, foi realizada para obter informações do comportamento viscoelástico, tais como módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e a razão entre esses módulos, $\tan \delta$, e ainda a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras do grupo de avaliação (TAB. 3). O procedimento foi baseado no previsto pela norma ASTM D4065 (122) e o modo de ensaio foi a flexão em três pontos. As amostras terão dimensões de 55x13x3 mm. O equipamento utilizado foi um DMA Q800, da *TA Instruments*, pertencente ao Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ). Os parâmetros de ensaio foram: amplitude de 20 μm , frequência de 1 Hz, força estática de 2 N, faixa de aquecimento de 30 a 190 ° e taxa de aquecimento de 3 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

4.3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para obtenção das propriedades térmicas dos compósitos e do epóxi para os diferentes grupos de avaliação. As condições de ensaio foram: sob atmosfera de nitrogênio em fluxo de 50 ml/min, variando da temperatura de 30 °C até 700 °C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O equipamento utilizado para essa análise foi um equipamento da *TA Instruments*, pertencente ao Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM).

4.3.2.4 Análise termomecânica (TMA)

A análise termomecânica foi realizada em um equipamento da Shimadzu, modelo TMA-60, pertencente ao Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM) objetivando a obtenção dos coeficientes de expansão térmica dos compósitos e do epóxi para os diferentes grupos de avaliação. As amostras foram preparados em conformidade com a norma ASTM E831 (123), sendo alocadas em um suporte de quartzo, sob atmosfera de nitrogênio, com um intervalo de temperatura de 25 °C até 200 °C, e carga fixa de compressão de 10 gf.

4.3.2.5 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

O uso dessa técnica teve por objetivo obter o conhecimento dos picos de temperatura de transição vítrea e fusão, como também as entalpias envolvidas no processo de degradação do material causada pelos envelhecimentos. A análise foi realizada em um equipamento modelo Shimadzu DTG-60H, pertencente ao Laboratório Biomat (Biomat/IME). As amostras foram preparadas em conformidade com a norma ASTM D3418 (124). As amostras, com massas de ≈ 5 mg, foram submetidas a um único ciclo de aquecimento de 25 °C até 400 °C, com taxa de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio de 50 ml/min.

4.3.3 Caracterizações físico-químicas

As caracterizações físico-químicas foram realizadas visando a identificação de possíveis modificações das amostras submetidas a diferentes condições de envelhecimento.

4.3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para a identificação e determinação de grupos funcionais das estruturas dos compósitos e do epóxi na região do IR entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} . Os espectros em absorção foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras em cada ensaio. O equipamento utilizado foi um espectrômetro *Thermo Scientific*, usando o software *OMNIC Spectra*, pertencente ao Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM).

4.3.3.2 Ultravioleta visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-visível foram adquiridos em um intervalo de varredura entre 200 a 800 nm. Para esse ensaio foram consideradas as amostras de epóxi dos grupos de avaliação AT, UV e EN (TAB. 3). O equipamento utilizado foi um espectrômetro UV-Vis CARY 5000, da Varian conectado a um computador, disponível no Laboratório de Filmes Finos do Instituto Militar de Engenharia (LFF-IME)

4.3.3.3 Análise de colorimetria - CIE LAB

A análise colorimétrica foi realizada para avaliar as alterações de cor da superfície por um cromômetro, de acordo com o sistema de cores CIE $L^* a^* b^{*2}$. A análise de colorimetria visou a avaliação utilizando as coordenadas desse método. O L^* representa o valor da luminosidade, como no preto mais escuro $L^* = 0$ e no branco mais brilhante $L^* = 100$. Os componentes verde-vermelho e azul-amarelo são representados pelas coordenadas de cromaticidade a^* e b^* , respectivamente. Os componentes vermelho e amarelo são mostrados na direção positiva, enquanto os componentes verde e azul na direção negativa. As mudanças totais de cor (ΔE) foram calculadas conforme descrito na ISO 7724, de acordo com a EQ. 4.14.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (4.14)$$

$$W_i = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (4.15)$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (4.16)$$

$$ton_{ab}^* = \arctg(b/a); \text{ onde } a > 0 \text{ e } b > 0$$

$$ton_{ab}^* = 180 + \arctg(b/a); \text{ onde } a < 0 \text{ e } b < 0$$

Onde, ΔL , Δa e Δb são as diferenças entre os valores inicial (amostra não intemperizada) e final (amostra intemperizada) de L^* , a^* e b^* . O índice de brancura, EQ. 4.15, é um indicador numérico usado para indicar o grau de brancura. No espaço de cores do CIE Lab, dois dos eixos são perceptivelmente ortogonais à luminosidade. A tonalidade pode ser calculada junto com o croma, EQ. 4.16, transformando as coordenadas a e b da forma retangular para a forma polar. A tonalidade é o componente angular da representação polar, enquanto o croma é o componente radial. Os ensaios de padrão colorimétricos das placas foram realizados em um colorímetro portátil modelo WR-10QC da marca ARTBULL, CN do Instituto de Macromoléculas (IMA).

² Commission Internationale L'Eclairage - Comissão Internacional de Iluminação

4.3.3.4 Absorção de água

Os compósitos e o epóxi foram submetidos ao ensaio de absorção de água conforme ASTM D570/2018. O método consiste em medir periodicamente o peso da amostra. A porcentagem, do aumento da massa foi determinada de acordo com a EQ. 4.17.

$$WA(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \cdot 100\% = \frac{m}{m_0} \cdot 100\% \quad (4.17)$$

Onde $WA(\%)$ é o percentual de absorção da água, W_0 é a massa do corpo de prova antes da imersão e W é a massa do corpo de prova após a imersão. Segundo a primeira lei de Fick, a velocidade de transferência por difusão é proporcional ao gradiente de concentração e à área interfacial sobre a qual a difusão está ocorrendo. A EQ. 4.18 é apresenta a linearização do comportamento da cinética de difusão investigado.

$$\log \frac{M_t}{M_\infty} = \log(k) - n \log(t) \quad (4.18)$$

Onde M_t é o teor de umidade no tempo t ; M_∞ é o teor de umidade no equilíbrio; k e n são constantes. O modelo teórico previsto pela lei de Fick foi utilizado para analisar o coeficiente de difusão (D) na EQ. 4.19.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} * \frac{D}{\pi} * t^{0,5} \quad (4.19)$$

onde L é a espessura das amostras. Para esse ensaio foram consideradas as amostras dos grupos de avaliação UV, EN (TAB. 3) e NPG .

4.3.3.5 Variação de massa

A variação de massa $M_{loss}(\%)$ foi calculada usando a EQ. 4.20:

$$M_{perda} = \frac{(M_{inicial} - M_{final})}{M_{final}} \cdot 100\% \quad (4.20)$$

Onde $M_{inicial}$ e M_{final} são as massas das amostras antes e depois do período de exposição aos diferentes envelhecimentos.

4.3.4 Teste Balístico

4.3.4.1 Comparação munição subsônica e supersônica

4.3.4.1.1 Nível I

Segundo a NIJ 0101.04 este nível de proteção balística é aplicado contra munição desferida por Long Rifle Lead Round Nose (LR LRN) calibre .22, com massas nominais de 2,6

g impactando a uma velocidade mínima de 320 m/s. Para os testes balísticos foram utilizados um rifle de pressão Gunpower SSS e o projétil de chumbo de calibre .22 com massa estimada de 3,3 g, como também um rifle de pressão Airforce Texan com projétil de chumbo de calibre .45 com uma massa estimada de 14,4 g. Para a determinação de energia de absorção foram utilizados dois cronógrafos balísticos ProChrono modelo Pal, com precisão de 0,31 m/s, com objetivo de medir a velocidade do impacto e a velocidade residual. O rifle de ar comprimido foi posicionado a 5 m de distância do alvo, e um cronógrafo balístico posicionado a 10 cm antes do alvo e outro a 10 cm atrás do alvo. O esquema do sistema balístico utilizado é mostrado na FIG. 21.

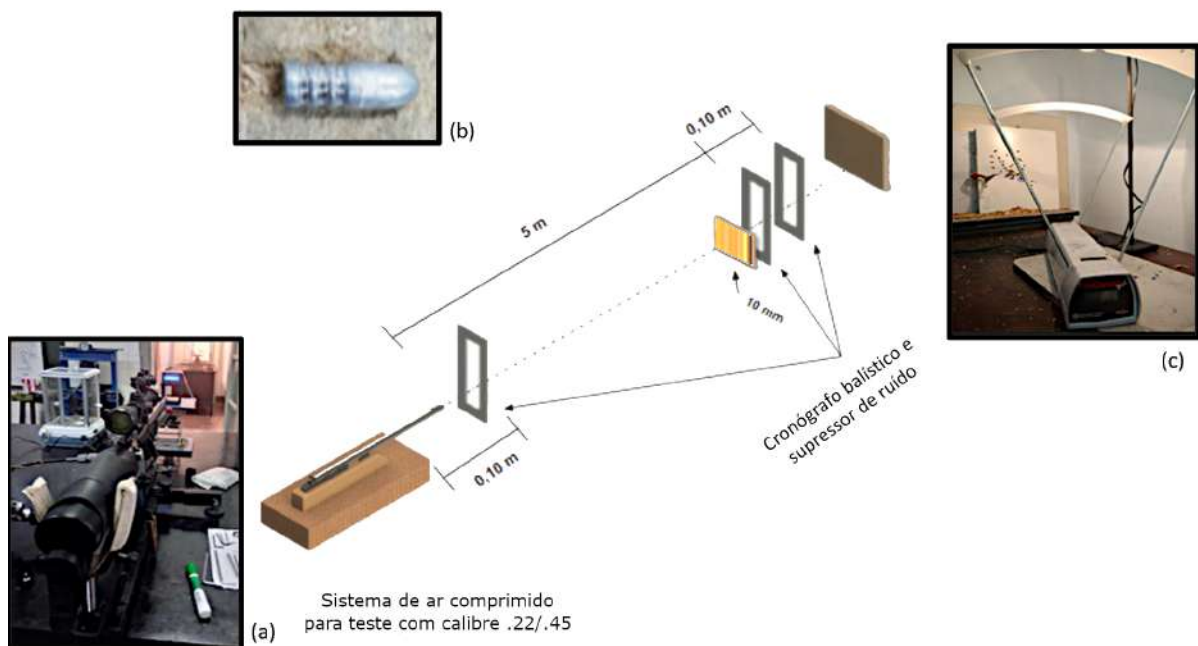


Figura 21 – Esquema dos aparelhos utilizados no teste balístico: (a) arma de ar comprimido; (b) projétil .22 e (c) cronógrafos.

Fonte: Autoria própria

4.3.4.1.2 Nível III

Conforme a NIJ 0101.04 este nível de proteção balística protege contra munição Full Metal Jacketed (FMJ) de 7,62 mm (designação militar dos EUA M80), com massas nominais de 9,7 g impactando a uma velocidade mínima de 838 m/s. Uma placa de blindagem com 10 mm de espessura, comumente empregada como segunda camada em um sistema de blindagem balística (SBM), foi posicionada a 15 m do provete com mira laser. O sistema de barreira ótica foi montado a 12 m, conforme esquema da FIG. 22. Os testes balísticos foram realizados no Centro de Avaliação do Exército Brasileiro (CAEx).

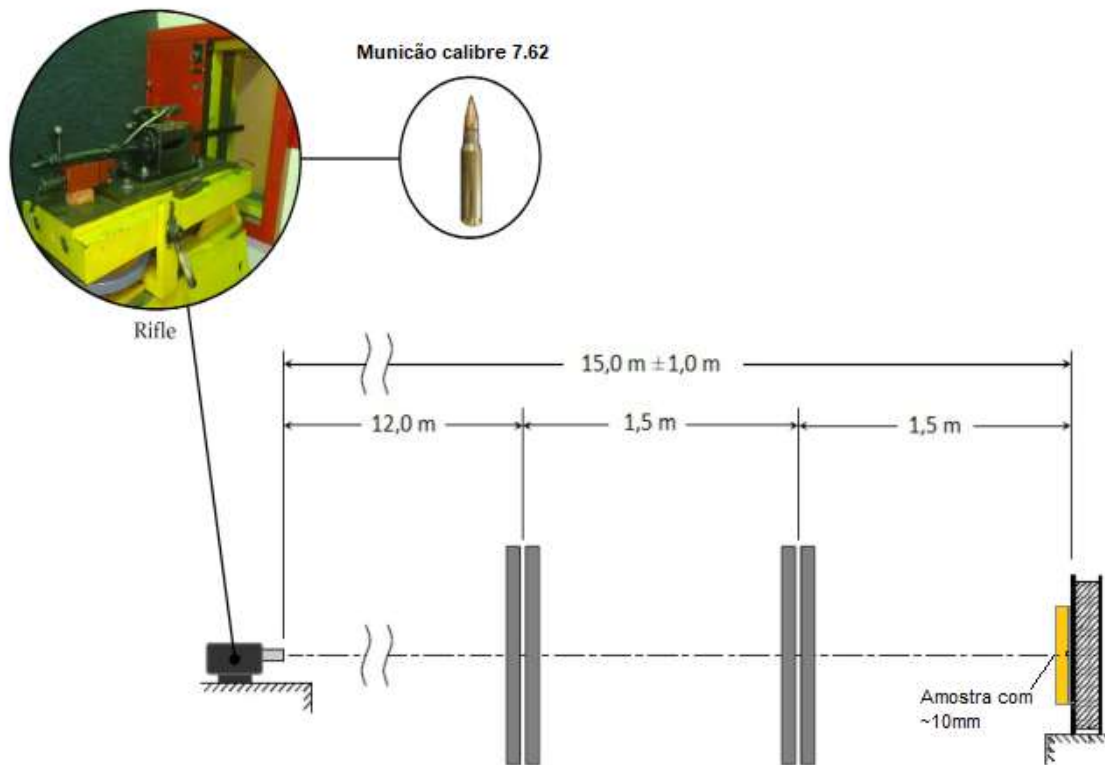


Figura 22 – Esquema mostrando o arranjo experimental nível III.

Fonte: Adaptado NIJ 0101.04

4.3.4.2 Absorção de energia após impacto balístico

Em um método extrapolativo, também determinada a velocidade limite (V_L), definida como a velocidade máxima em que o alvo consegue absorver toda a energia do projétil (125). Esse valor pode ser estimado considerando a não perfuração do material, calculada pela EQ. 4.21.

$$E_{abs} = \frac{m * (V_0^2 - V_R^2)}{2} \quad (4.21)$$

Sendo m a massa do projétil, V_0 e V_R a velocidade do projétil imediatamente antes do impacto e após perfurar o alvo, respectivamente. Logo, em uma rápida estimativa, extrapolando o aceite para velocidade residual igual a zero obtém-se a velocidade limite (V_L), dada pela EQ. 4.22.

$$V_L = \sqrt{\frac{2E_{abs}}{m}} \quad (4.22)$$

4.3.5 Análise de falha

4.3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após os ensaios mecânicos e balísticos, as amostras fraturadas de cada grupo de avaliação foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo Quanta FEG250, da FEI. Para a realização dessas análises foi feita uma deposição metálica na superfície das amostras utilizando o equipamento LEICA, modelo EM ACE600.

4.3.6 Análise estatística

A comparação das médias das propriedades mecânicas e balísticos foi realizada através da análise de variância (ANOVA), aplicando o teste de Tukey entre pares. Para os desempenhos mecânicos e balístico, a comparação foi feita aplicando o teste de Weibull, pois essa análise é indicada para verificar alteração nos mecanismos de falha do material.

4.3.6.1 ANOVA e teste Tukey

A análise de ANOVA e teste Tukey apontará as diferenças entre os tratamentos e tempos de exposições adotadas. Foi realizada partindo dos pressupostos e serem distribuições normais e com homogeneidade de variâncias. Na TAB. 4 são mostrados os parâmetros estatísticos utilizados para a realização da análise de variância. Se o valor $F_{calculado}$ for superior ao $F_{critico/tabelado}$ poderá ser concluído que a hipótese é falsa e que as médias dos resultados obtidos para cada tratamento não são iguais.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados na análise de variância (ANOVA).

Causas de variação	GL	Soma de quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$	$F_{critico/tabelado}$
Tratamentos	k-1	SQT	QMT	QMT/QMR	Tabela F (5 % de significância)
Resíduo	k(r-1)	SQR	QMR		
Total	kr-1	SQT ₀			

Onde: GL- n° de graus de liberdade;

k - n° de tratamentos (tipos de envelhecimento - grupo de avaliação);

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 (EQ. 4.23);

$$SQT = \frac{\sum(\text{valor obtido para cada tratamento})^2}{r} - \frac{\sum(\text{valor obtido da propriedade})^2}{n} \quad (4.23)$$

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

SQT_o - Soma dos quadrados total (EQ. 4.24);

$$SQT_o = \sum(\text{valor obtido da propriedade})^2 - \frac{\sum(\text{valor obtido da propriedade})^2}{n} \quad (4.24)$$

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

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

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

O teste de Tukey, também conhecido como teste de diferença honestamente significativa (HSD) avaliou a igualdade entre os tratamentos aplicando um teste de hipóteses. A partir dos resultados a hipótese de igualdade entre as médias das propriedades obtidas pelos ensaios mecânicos e balísticos foram rejeitadas ou não com base na diferença mínima significativa (d.m.s.), para cada caso, dada pela EQ. 4.25.

$$d.m.s. = q \sqrt{\frac{QMR}{r}} \quad (4.25)$$

Sendo q a amplitude total estudentizada, a qual é função do grau de liberdade (G.L.) do resíduo de número de tratamentos; QMR é o quadrado médio do resíduo; e r é o repetições de cada tratamento. Além disso, pode-se também verificar a hipótese de igualdade através do valor p, o qual indica o nível descritivo do teste, sendo rejeitada quando o valor obtido para valor p é menor que o nível de significância estabelecido, que para o presente trabalho será de 5%.

4.3.6.2 Análise de Weibull

A análise Weibull foi aplicada com objetivo de determinar o risco de falha dos compósitos após ensaios mecânicos e balísticos. A distribuição de Weibull é vantajosa por se adequar a diversos casos reais apenas pelo ajuste de poucos parâmetros. A função de distribuição cumulativa de Weibull é dada pela EQ. 4.26.

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\theta}\right)^\beta\right] \quad (4.26)$$

Onde θ e β são parâmetros estatísticos conhecidos, respectivamente, como unidade característica (ou parâmetro de escala) e módulo de Weibull (ou parâmetro de forma). Essa equação pode ser linearizada obtendo-se a seguinte EQ. 4.27.

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-F(x)}\right)\right] = \beta \ln(x) - [\beta \ln(\theta)] \quad (4.27)$$

A EQ. 4.27 consiste em uma reta com coeficiente angular igual a β e coeficiente linear igual a $-\beta \cdot \ln(\theta)$. Assim, os parâmetros de Weibull podem ser obtidos com relativa facilidade, por meio de um método gráfico, desde que os dados sejam ordenados de forma crescente.

4.3.7 Delineamento de fatoriais completos

Os delineamentos fatoriais completos buscam o melhor resultado por meio de uma matriz, onde todas as combinações são investigadas até obtenção de uma solução final. Assim, todo o espaço experimental é explorado. A FIG. 23 mostra a matriz experimental do planejamento fatorial completo para experimentos com dois e três fatores, ambos em três níveis de cada variável.

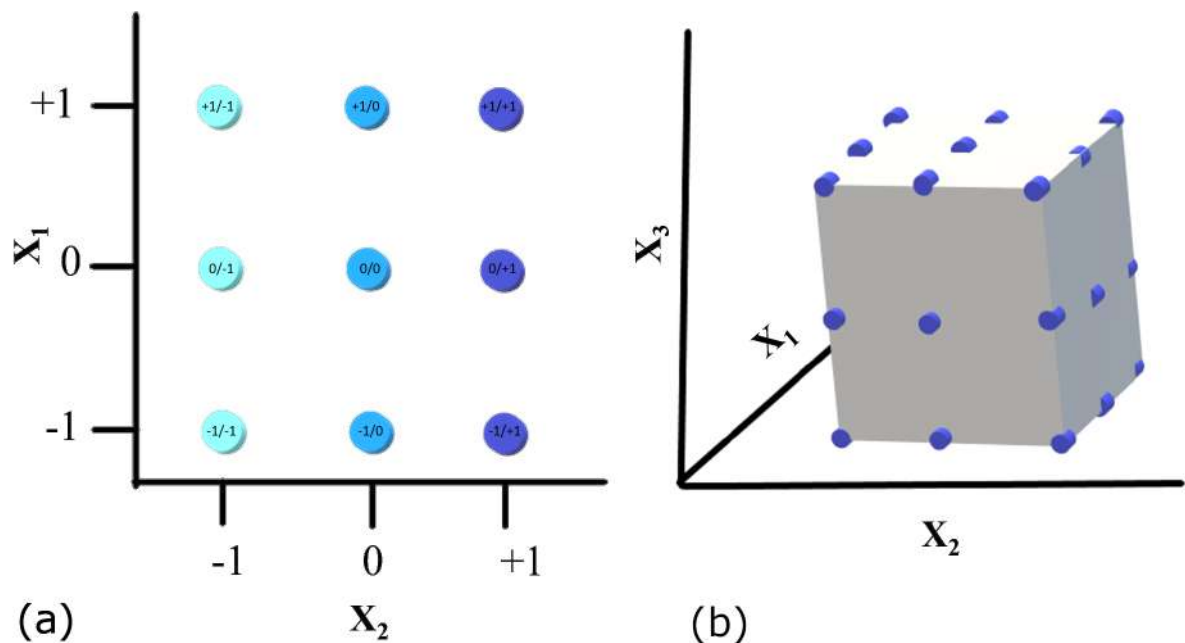


Figura 23 – Espaço experimental de um estudo utilizando o planejamento fatorial completo para otimização de (a) duas variáveis e (b) três variáveis.

A FIG. 23(a) mostra um gráfico no qual existem apenas dois fatores e a matriz experimental. O experimento de três níveis é escrito como um experimento fatorial $3k$. Isso significa que k fatores foram considerados, cada um em 3 níveis, geralmente referidos como níveis baixo (-1), intermediário (0) e alto (+1). A razão pela qual os projetos de três níveis foram propostos é modelar a possível curvatura na função de resposta e lidar com o caso de fatores nominais em 3 níveis. Um terceiro nível para um fator contínuo facilita a investigação de uma relação quadrática entre a resposta e cada um dos fatores. O DoE (*Design of experiments*) realizado

foi um método ainda simples de experimento para entender a influência de algum tempo de exposição e porcentagem de adição de NPG no desempenho de flexão de um compósito de base natural (tipificado por resistência, deflexão máxima e rigidez).

A coordenada de uma variável ao longo do eixo é conhecida como carga fatorial (*factor loading*) (EQ. 4.28). A carga fatorial pode ser definida como a correlação da variável com o fator. Se a carga assume um valor positivo, significa que a variável está positivamente correlacionada com o fator, e, se assume valor negativo, essa correlação é negativa. Nesse segundo caso, a variável apresenta um sentido de variação oposto ao do constructo. Para a proporção de variância explicada, deve-se elevar a correlação (carga fatorial) ao quadrado. Isso dá um indicativo da importância de cada uma das variáveis para um fator específico. É importante ressaltar que quanto maior a carga fatorial, maior a contribuição do item para o fator.

Quanto à representação matemática dos fatores, os eixos desenhados são linhas retas e, portanto, podem ser descritos matematicamente pela equação de uma linha reta. Dois pontos merecem ser destacados: α intercepto na equação; os b_s na equação representam as cargas fatoriais; e ϵ representa o efeito (erro) aleatório da i -ésima observação.

$$Fator_i = \alpha + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_nX_n + \epsilon_i \quad (4.28)$$

4.3.7.1 Regressão múltipla e metodologia de superfície de respostas (MSR)

Além disso, a análise fatorial é diferente de métodos de dependência, como a regressão múltipla, nos quais uma variável é considerada como dependente (resposta) e outras independentes (explicativas). A análise fatorial é um método de interdependência, no qual todas as variáveis são consideradas simultaneamente. Cada variável é prevista por todas as outras. Assim, técnicas de dependência visam à previsão e à explicação, e as de interdependência visam à identificação de estrutura.

De uma maneira geral, tanto o coeficiente de correlação quanto o de regressão representam o relacionamento entre a variável e o modelo linear. No entanto, a carga de um fator, dependendo da análise, pode ser tanto um coeficiente de correlação quanto um de regressão. A ideia por trás desse método está no fato de considerar um modelo de regressão cujas variáveis explicativas são as variáveis observadas padronizadas e a variável resposta são os escores fatoriais. O peso de cada variável no cálculo dos escores fatoriais será dado pelos coeficientes desse modelo. A metodologia de superfície de resposta (MSR), por sua vez, consiste na representação gráfica do modelo estatístico obtido na etapa de regressão múltipla. Com ela, os resultados são expressos de forma mais clara e de fácil entendimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades gerais da fibra de fique

A TAB. 5 apresenta resumidamente algumas propriedades da fibra de fique.

Tabela 5 – Propriedades da fibra de fique conforme a literatura.

Propriedades	Valores	Referências
pH	4	(126)
Diâmetro equivalente (mm)	0,16	(127)
	$0,24 \pm 0,06$	(128)
	$0,21 \pm 0,06$	(56)
Ângulo microfibrilar (°)	29,4	(127)
Diâmetro do lúmen (μm)	$17,6 \pm 4,1$	(56)
Parede celular (μm)	$2,9 \pm 0,7$	(56)
Densidade aparente (g/cm^3)	0,72	(128)
	0,87	(127)
	0,65	(56)
Densidade real (g/cm^3)	1,47	(128)
Teor de umidade (%)	12	(128)
Lignina (%)	10,1	(128)
	14,5	(127)
	6,81-16,6	(126)
Hemicelulose (%)	22,1-27,1	(126)
Celulose (%)	63	(127)
	70	(128)
	18,7-41,8	(126)
Resistência à tração (MPa)	197 ± 65	(99)
	$132,4 \pm 52,9$	(128)
	237 ± 51	(127)
Módulo de elasticidade (GPa)	$5,7 \pm 1,8$	(99)
	8,2-9,1	(128)
	$8,01 \pm 1,47$	(127)
Alongamento (%)	$7,7 \pm 2,9$	(99)
	9,8	(128)
	$6,02 \pm 0,69$	(127)
Temperatura de degradação (°C)	220	(129)

5.1.1 Densidade real da fibra de fique

A densidade real da fibra de fique foi obtida por picnometria gasosa no valor de $1,53 \text{ g}/\text{cm}^3$. Nota-se, portanto, que o valor encontrado para a densidade real é bastante diferente do valor apresentado pela densidade aparente ($0,67 \text{ g}/\text{cm}^3$) Monteiro et al.(61). Isso é explicado

pelo fato da densidade aparente ser afetada pelos poros e espaços vazios existentes nas fibras vegetais, enquanto a densidade real é considerada a densidade da fibra excluindo essas estruturas. Esta densidade representa a medida do material sólido, quase sempre apresentando valor superior ao valor encontrado para a densidade aparente. Este fenômeno é explicado pela existência de grande quantidade de poros permeáveis nas fibras acarretando elevada absorção de água. Os valores das densidades real e aparente estão bem próximos aos encontrados na literatura (TAB. 5).

5.1.2 Composição química da fibra de fique

A TAB. 6 apresenta valores dos componentes constituintes de algumas fibras naturais bastante conhecidas. Pode-se observar que para valores maiores do teor de celulose a resistência à tração é superior, bem como baixos valores de teor de lignina.

Tabela 6 – Composição química de algumas fibras naturais comuns.

Fibra	Juta	PALF	Curauá	Sisal	Rami
Celulose (%)	45-71,5	73,4	70,7-73,6	47-78	68,6-91
Hemicelulose (%)	13,6-21	7,1	9,9	10-24	5-16,7
Lignina (%)	12-26	10,5	7,5-11,1	7-11	0,6-0,7
Cinzas (%)	0,5-2	2,0	0,8-0,9	0,5-1	0,3
Extrativos (%)	2	-	2,5-2,8	0,8-2	6
Densidade (g/cm^3)	1,3	1,52-1,56	0,57-0,92	1,5	1,5
Umidade (%)	12,6	11,8	7,9	8,0	9,0
Resistência a tração (MPa)	393-773	413-1627	859-1404	510-635	500
Ref.	(130)	(130)	(131)	(130)	(132, 133)

Os valores obtidos para a composição da fibra de fique estão apresentados na TAB. 7. Nota-se a alta variação nos resultados após a etapa de extração do teor de alfacelulose, implicando em alta dispersão entre o total mínimo (72%) e máximo (188%) da soma entre os componentes da fibra. Em sequência, será abordado individualmente a discussão dos percentuais obtidos dos constituintes da fibra de fique.

Tabela 7 – Propriedades da fibra de fique.

Propriedades	Valores (%)
Teor de umidade	$3,71 \pm 2,58$
Teor de cinzas	$1,44 \pm 0,03$
Teor de extrativos	$2,58 \pm 0,07$
Lignina	$41,70 \pm 3,75$
Holocelulose	$80,48 \pm 6,07$
⇒ Hemicelulose	$33,17 \pm 30,04$
⇒ Alfacelulose	$47,32 \pm 21,46$

5.1.2.1 Teor de extrativos

Dos constituintes da fibra, os extrativos são definidos como compostos que podem ser extraídos de materiais lignocelulósicos tanto por solventes polares quanto por apolares, e não são componentes estruturais da parede celular. Nessa categoria, incluem-se vários compostos de baixa ou de média massa molecular, incluindo uma grande variedade de moléculas, como sais, açúcares e polissacarídeos (solúveis em água), ácidos ou ésteres graxos, alcoóis de cadeia longa, ceras, resinas, esteróides, e compostos fenólicos e glicosídeos (solúveis em solventes orgânicos). Suas principais funções fisiológicas incluem o acúmulo de nutrientes, e a preservação do material contra ataques de bactérias, fungos e cupins, e contra a formação de cor e de aromas (11). Conforme apresentado na TAB. 7, a fibra de fique apresentou um teor de extrativos de $\approx 2,6\%$, o valor obtido foi similar aos das fibras naturais mais conhecidas, tais como juta e curauá. A FIG. 24 mostra a estrutura da fibra de fique após o processo de retirada dos extrativos (FIG. 13).



Figura 24 – Microestrutura da fibra de fique após retirada dos extrativos.

5.1.2.2 Teor de lignina

A lignina, que está presente na parede celular, confere suporte estrutural, impermeabilidade e resistência contra ataques microbianos e estresse oxidativo. Estruturalmente, a lignina é uma molécula extremamente complexa, construída a partir de unidades de fenilpropano, em uma estrutura tridimensional, e sintetizada a partir de reações enzimáticas que envolvem radicais

livres sobre os alcoóis coniferílico, cumarílico e sinapílico. Esses três álcoois reagem entre si, formando duas ligações de éter para cada ligação carbono-carbono na lignina (134).

O teor de lignina influencia a alvura da polpa celulósica e, por isto, é uma variável importante no processo de sua fabricação. No processo de produção da polpa celulósica, o alto teor de lignina implica maior gasto de reagentes, o que faz que seja indesejável para esse fim (135). A lignina presente nas fibras possui banda de absorção máxima em 280 nm e a coloração da fibra é em função dessa absorção da luz pela lignina (FIG. 25). A banda em 286 nm equivale a transição eletrônica $\pi \Rightarrow \pi^*$ correspondente ao anel aromático de unidades fenólicas não-conjugadas relacionadas à estrutura química da lignina (136). O teor de lignina solúvel (TLS) foi achado na ordem de 0,57%, já o percentual para o teor de lignina foi obtido na ordem de $\approx 42\%$, este valor diferiu substancialmente dos encontrados na literatura para a fibra de fique (TAB. 5) e para as demais fibras naturais (TAB. 6), sendo superior em todos os casos. Para efeitos de comparação, foi reportado por Zanuncio e Colodette(135) em resultados experimentais de TLS de madeiras de eucalipto valores muito elevados (3,5-5,5%). Os autores revelaram a possibilidade de estarem sendo também medidos outros compostos que absorvem luz na região do ultravioleta (200-300 nm), uma vez que os compostos que podem absorver luz nessa faixa incluem os chamados ácidos urônicos e seus derivados.

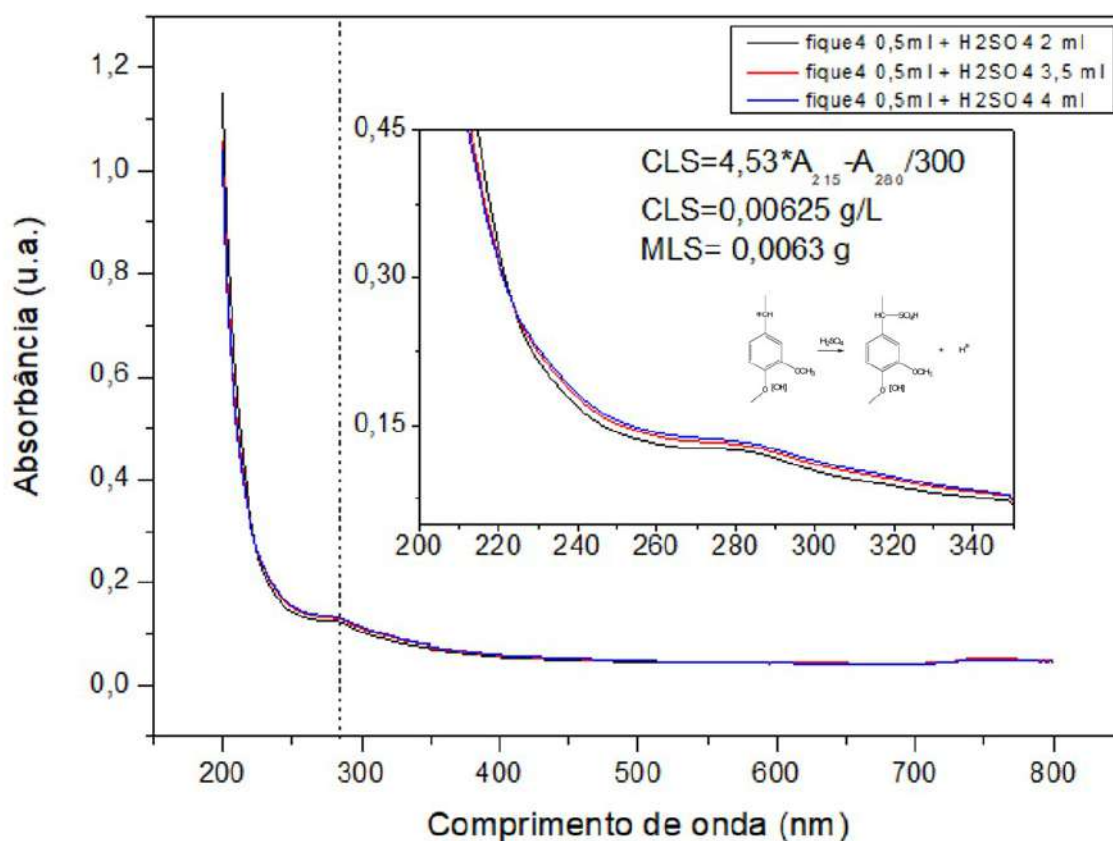


Figura 25 – Espectros de UV-vis da lignina das amostras de fique obtidas nas diferentes concentrações de ácido sulfúrico.

5.1.2.3 Teor de holocelulose

A holocelulose engloba os valores da celulose e dos demais carboidratos denominados em conjunto como hemicelulose. O teor de hemicelulose estimado para a fibra de figue foi de $\approx 33\%$, dada pela diferença entre a holocelulose e alfacelulose (TAB. 7). Esse valor é relativamente alto quando comparado com os valores da literatura para a fibra de figue (TAB. 5), bem como para as fibras naturais mais conhecidas (TAB. 6). A FIG. 26 mostra a macro e microestrutura da fibra de figue após o procedimento de obtenção da holocelulose (FIG. 15).

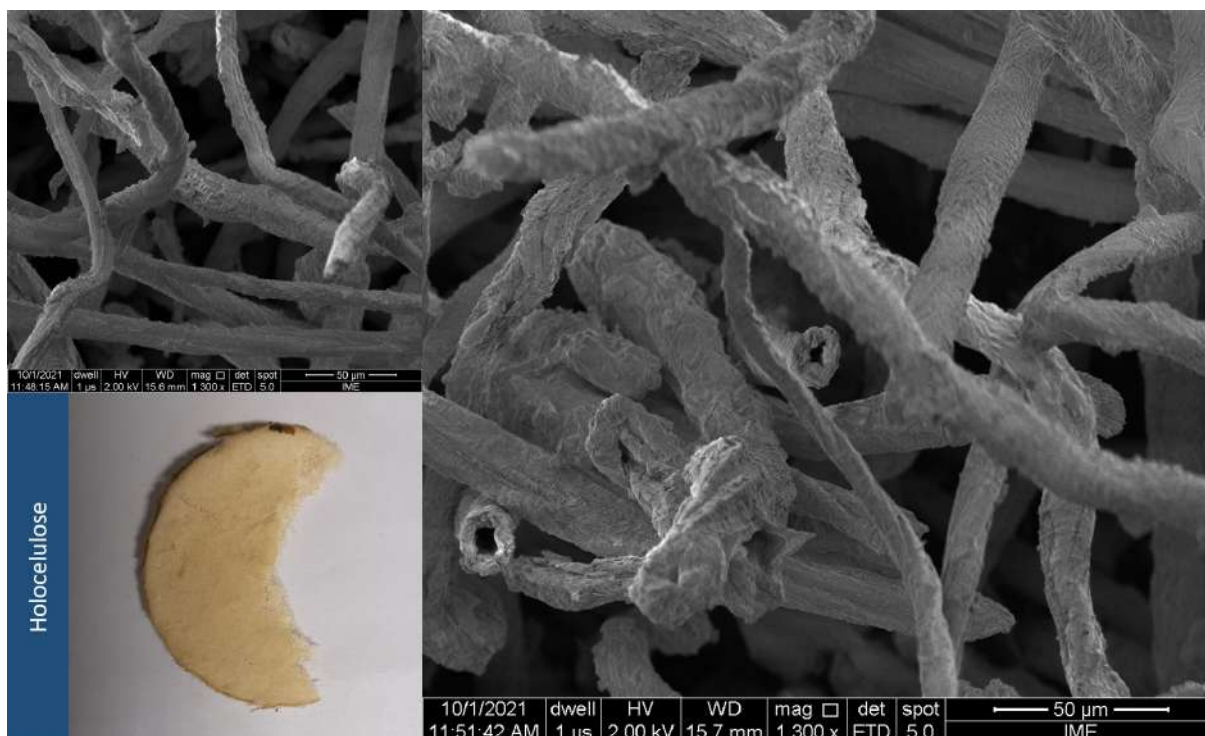


Figura 26 – Microestrutura da holocelulose.

5.1.2.4 Teor de alfacelulose

Recentemente, o interesse pela celulose tem sido renovado pela produção de etanol, de solventes e de compostos orgânicos e, sobretudo, pela extração de nanocristais de celulose, para o preparo de compósitos (132). A celulose é um polímero linear, constituído de resíduos de glicose, que formam ligações de hidrogênio entre moléculas vizinhas, e tendem a se agrupar na forma de microfibrilas. A celulose (40 a 90% em massa da fibra) contribui para a resistência da parede celular das células vegetais. A fibra de figue apresentou um teor de alfacelulose na ordem de $\approx 47\%$, sendo esse valor baixo quando comparados a literatura tanto para a fibra de figue quanto para fibras naturais comuns. Apesar disso, não é possível correlacionar o baixo teor de celulose à baixa resistência obtida para a fibra de figue, visto que Ganan e Mondragon(127) e Delvasto et al.(128) obtiveram alto teor de celulose, bem como, alto ângulo microfibrilar e baixa

resistência à tração (TAB. 5). A FIG. 27 mostra a macro e microestrutura da fibra de fique após o procedimento de obtenção da alfacelulose (FIG. 16).

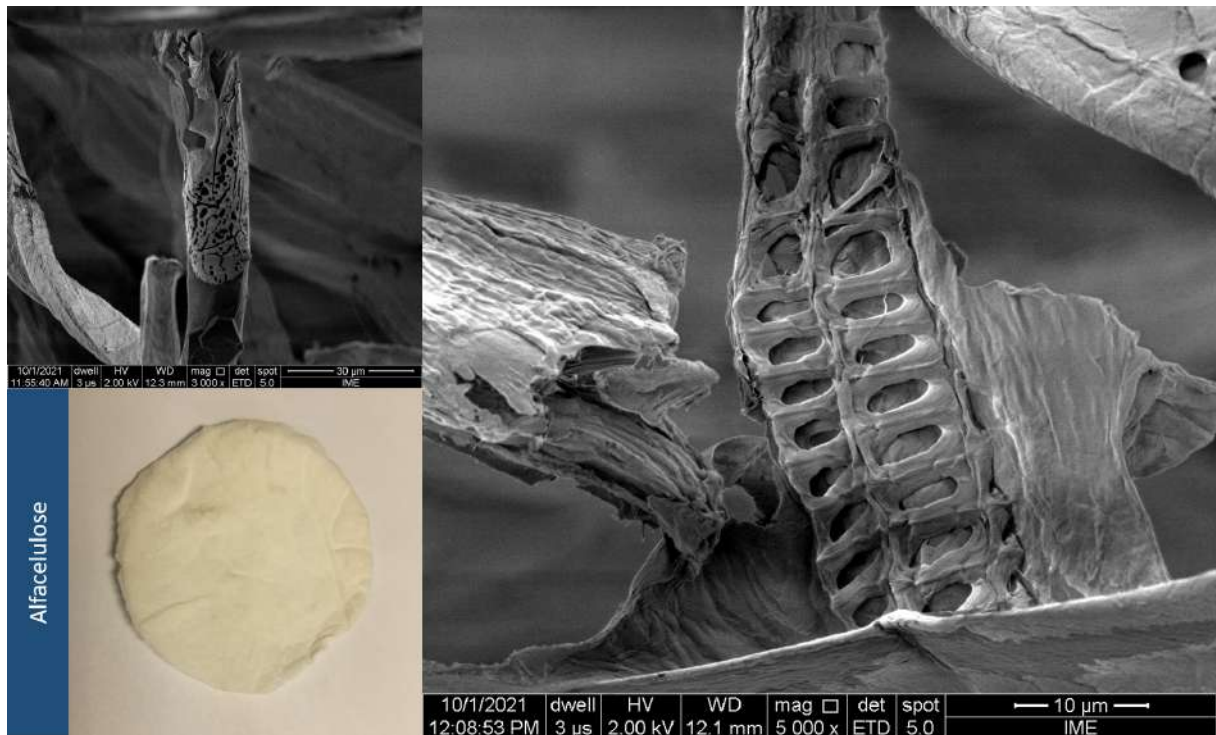


Figura 27 – Microestrutura da alfacelulose.

5.1.3 Ângulo microfibrilar da fibra de fique

O ângulo microfibrilar (AMF) refere-se ao ângulo que as microfibrilas da camada S_2 da parede celular faz com o eixo longitudinal da célula. É, portanto, uma das propriedades fundamentais da parede celular e exerce um efeito significativo sobre as propriedades elásticas por exemplo o módulo de elasticidade longitudinal, e estabilidade dimensional da fibra (51, 115). A TAB. 8 apresenta valores de AMF para algumas fibras naturais mais conhecidas. Segundo a literatura, valores menores de AMF podem oferecer maior resistência à tração, enquanto que AMF maiores são responsáveis por maior elasticidade.

Tabela 8 – AMF de algumas fibras naturais comuns.

Fibra	Juta	PALF	Curauá	Sisal	Rami
AMF (°)	7-17,1	8-15	18,8	20	7,5-12
Resistência a tração (MPa)	400-800	362-748	1250-3000	530-630	500-870
Módulo de elasticidade (GPa)	10-30	25-36	30-80	17-22	44

Fonte: Adaptado de Satyanarayana, Guimarães e Wypych(137)

A EQ. 4.1 foi utilizada para obtenção do ângulo microfibrilar. Assim, o AMF foi obtido

na ordem de $6,86^\circ$ a partir do pico associado à direção [002] que é o pico proeminente. Este pico está relacionado à parte cristalina da fibra e, portanto, foi o pico utilizado para avaliação do AMF (115). A FIG. 28 mostra o gráfico relacionando o pico [002], ajustado por uma curva gaussiana, e suas derivadas de 1^o e 2^o ordem.

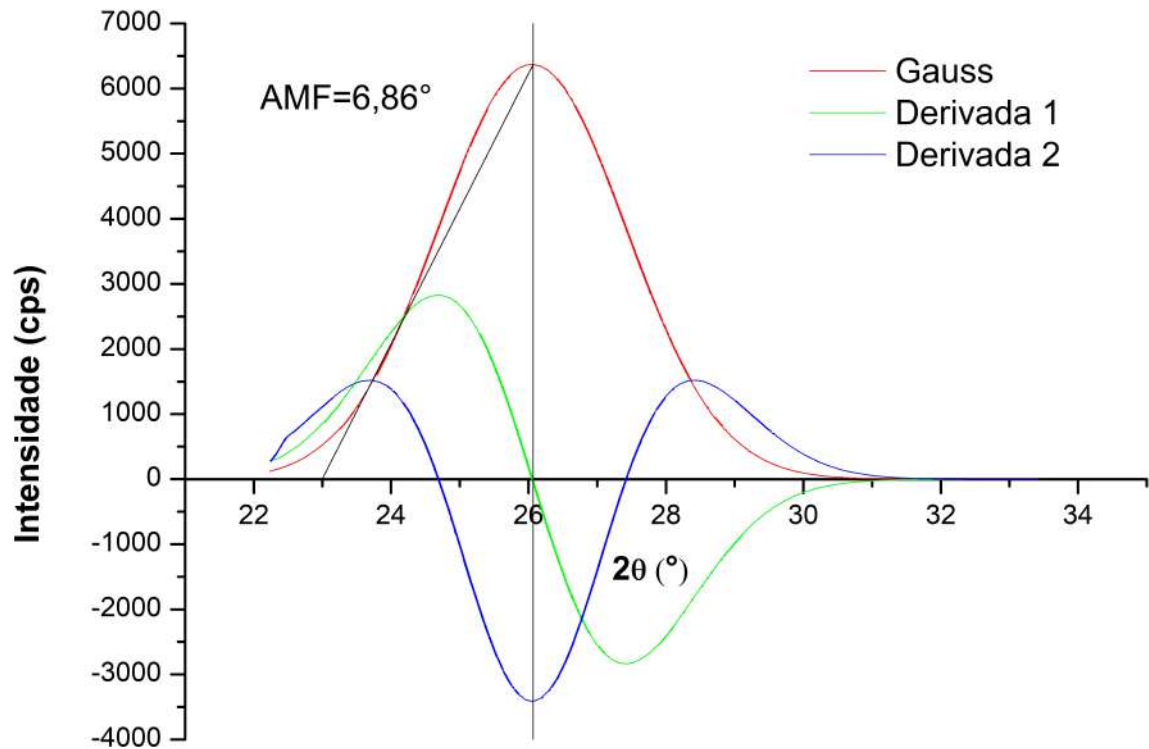


Figura 28 – Ângulo microfibrilar da fibra de fique.

O valor encontrado é bem inferior ao reportado na literatura (TAB. 5), uma vez que Ganan e Mondragon(127) obtiveram o valor de AMF por meio de equações que correlacionam alongamento e resistência à tração da fibra, ou seja, método teórico bem diferente do utilizado nesse estudo. E ainda, apesar de os autores reportarem um alto teor de celulose para fibra de fique, é possível observar a resistência à tração obtida como função do AMF, sendo a relação inversamente proporcional. Outro ponto a ser destacado é que o AMF é dependente da idade e do eixo longitudinal (maior na base e diminui em direção ao topo).

5.2 Envelhecimento em alta temperatura

5.2.1 Flexão em três pontos e aspecto visual

A FIG. 29 mostra as imagens das mudanças macroscópicas e microscópicas do tecido de fique sem e com envelhecimento em diferentes tempos de exposição. Microfissuras podem

ser observadas ao longo do comprimento da fibra exposta por 72 h (FIG. 29(b)). O efeito de degradação térmica foi mais evidente após o envelhecimento por 120 h (FIG. 29(c)), para o qual observamos microfibrilas expostas na superfície do tecido de fique. Na FIG. 29(d), também é observada a quebra das microfibrilas após 240 h de exposição.

Microfibrilas colapsadas em fibras de kenaf tratadas termicamente foram observadas por Azwa e Yousif(89) e também relatadas por Ezekiel et al.(138) para fibras de coco. Os autores sugeriram que a presença dessas microfibrilas colapsadas pode estar associada à despolimerização da hemicelulose a partir de 180 °C e pode também contribuir para a perda de massa dos compósitos. Assim, a estabilidade térmica foi melhorada com o aumento do teor de hemicelulose, bem como com maior quantidade de celulose cristalina. Por outro lado, um aumento no conteúdo extrativo levou a uma redução na estabilidade térmica (51). Em outras palavras, a degradação térmica inicial começou com a degradação da hemicelulose. Portanto, com base na FIG. 29, a perda de hemicelulose e a oxidação da lignina podem ser os principais mecanismos para as alterações da microestrutura na fibra de fique exposta ao envelhecimento térmico.

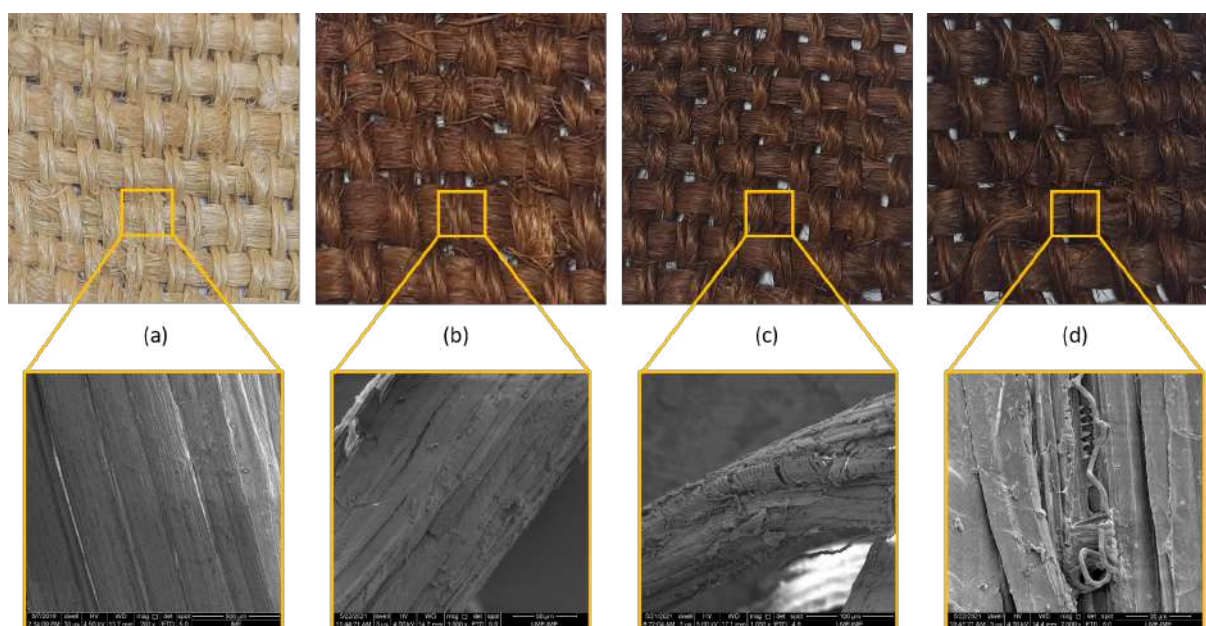


Figura 29 – Aspecto macro e microscópico do tecido de fique do grupo controle (a) e envelhecidos em alta temperatura por 72 h (b), 120 h (c) e 240 h (d).

O envelhecimento de polímeros em ambiente oxidativo, como o empregado neste estudo, leva a uma degradação heterogênea, que é governada pela difusão do oxigênio através do polímero (139). Estudos anteriores (139, 20, 140) indicaram que o envelhecimento térmico tem uma forte influência nas propriedades dos materiais à base de polímeros. Quando expostos a temperaturas de cerca de 100-200 °C, os polímeros sofrem amolecimento, fluência, distorção e deterioração das propriedades mecânicas (20). A FIG. 30 mostra a ocorrência de vazios formados desde o primeiro tempo de exposição, bem como a mudança de cor, que está relacionada ao

mecanismo de envelhecimento irreversível. A evolução oxidativa dos grupos carbonila na resina epóxi foi o motivo da coloração acastanhada da superfície. Além disso, microfissuras podem ser observadas em algumas amostras envelhecidas (141).

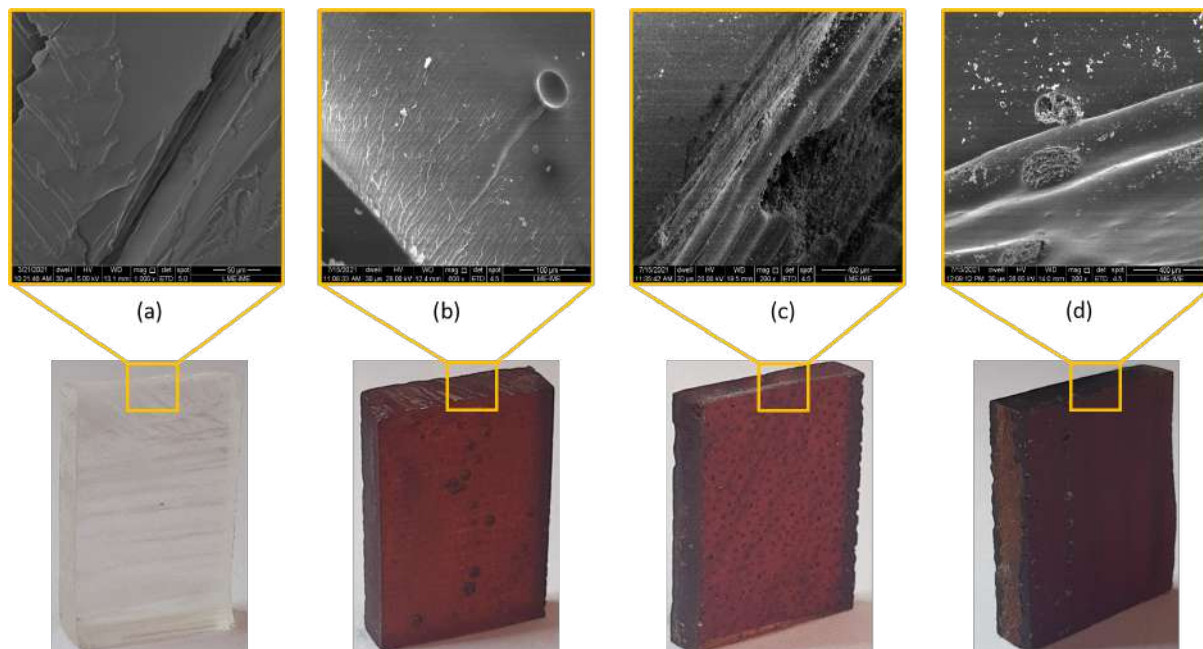


Figura 30 – Aspecto macro e microscópico do epóxi do grupo controle (a) e envelhecidos em alta temperatura por 72h (b), 120h (c) e 240h (d).

O comportamento sob flexão observado para o epóxi não envelhecido e envelhecido termicamente foram os seguinte: (i) após a exposição do epóxi por 72 h houve um ganho de 18% na propriedade de resistência à flexão, (ii) após 120 h em exposição a resistência decresceu em torno de 8% em relação ao grupo controle, sendo observado (iii) novamente redução de resistência para exposição por 240 h, em torno de 29%. As TABs. 9 e 10 mostram os dados obtidos a partir da análise de Weibull para o módulo de ruptura na flexão (MRF) e o módulo de elasticidade na flexão (MEF) da resina epóxi, respectivamente.

Tabela 9 – Módulo de ruptura na flexão para resina epóxi envelhecida em alta temperatura.

	β	θ	R^2	MRF (MPa)	Desvio padrão
GC EP	2,74	78,21	0,96	69,59	27,40
AT 72 EP	2,85	92,49	0,94	82,41	31,38
AT 120 EP	3,16	75,44	0,92	64,52	23,44
AT 240 EP	3,08	55,19	0,93	49,37	17,51

Obteve-se, em geral, boa qualidade de ajuste da distribuição. O valor de β em todas as condições foi baixo, indicando alta heterogeneidade dos valores obtidos. Visto que o módulo de Weibull caracteriza a variância na resistência do material, sendo análogo ao desvio padrão da

resistência dos materiais, destaca-se o comportamento do grupo AT72EP que apresentou a mais alta variação estatística, quantificada pelo desvio padrão 31 MPa, e pelo baixo valor de β (2,85), sendo este material, portanto, mais sensível ao efeito da temperatura. O mesmo comportamento foi observado para o MEF (FIG. 10). Isto pode ser explicado mais a frente pela perda de massa e coeficiente térmico da amostra, uma vez que quando sujeita à flexão terá maior resistência, pois o volume de material foi alterado. Isto é verdade especialmente para os casos em que β é baixo.

Tabela 10 – Módulo de elasticidade na flexão para resina epóxi envelhecida em alta temperatura.

	β	θ	R^2	MEF (GPa)	Desvio padrão
GC EP	4,62	2,79	0,91	2,55	0,63
AT 72 EP	3,13	3,49	0,90	3,12	1,09
AT 120 EP	6,26	4,11	0,87	3,83	0,71
AT 240 EP	5,79	3,79	0,96	3,51	0,70

O MEF apresentou aumento de 22% após a exposição por 72 h. Da mesma forma, após 120 h foi novamente notado aumento, agora em torno de 50%. Um aumento do módulo foi observado após 240 h de exposição na ordem de 38%. Esses dados apontam para um enrijecimento do material após a exposição a alta temperatura. Para ilustrar as principais diferenças de comportamento entre os epóxis, são mostradas na FIG. 31 os gráficos da distribuição de Weibull e as funções densidade de probabilidade dos módulos de ruptura na flexão, utilizando os parâmetros estatísticos da TAB. 9. Pode ser observado claramente o deslocamento da curva de 240 h para resistências menores.

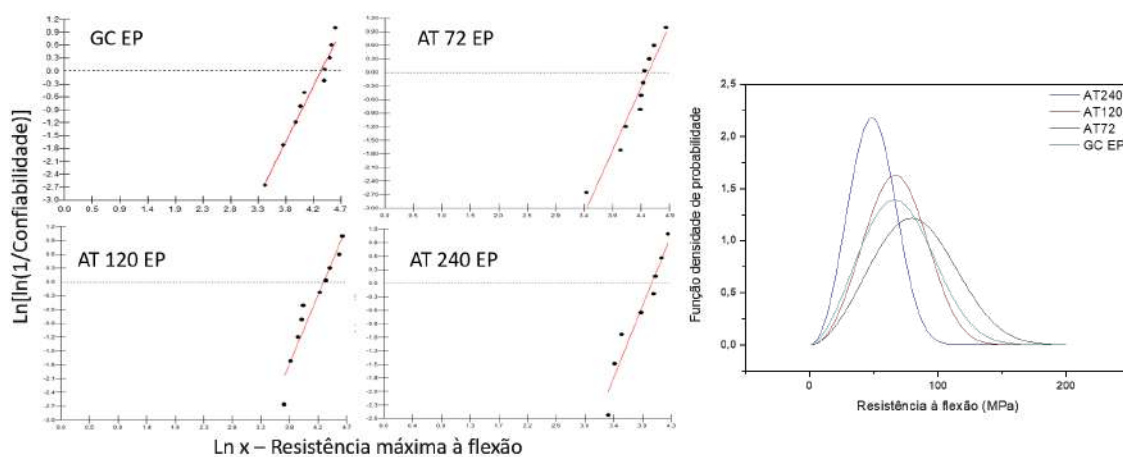


Figura 31 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e a função densidade de probabilidade para os epóxis não envelhecido e envelhecido termicamente.

Também foi realizado a ANOVA e o teste Tukey para verificar se houve diferença significativa entre as médias do MRF do epóxi sem e com envelhecimento. A partir da análise de

variância pode-se rejeitar a hipótese de que todas as médias são iguais, ou seja, a diferença entre as médias de alguns grupos é grande o suficiente para ser estatisticamente significativa.

O valor-p foi igual a 0,0085, implicando em uma chance de erro pequena (0,85%). Isso porque quanto menor for o valor-p, mais forte será o suporte da hipótese que identifica uma diferença de médias. E ainda a estatística de teste F é igual a 4,74, não estando na faixa aceita de valor crítico de 95%. A FIG. 32 mostra que as médias dos grupos AT72EP e AT240EP são significativamente diferentes.

Nível de significância 0,05						Par	Diferença	Media critica	Valor-p
Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{stat}	Valor-p	x1-x2	12.00	24.187183	0.537247
Tratamentos	3	4467,375000	1489,125000	4,743785	0,0085	x1-x3	3.75	24.187183	0.974017
Resíduo	28	8789,499962	313,910713			x1-x4	21.00	24.187183	0.106399
Total	31	13256,87496	427,641128			x2-x3	15.75	24.187183	0.304757
						x2-x4	33.00	24.187183	0.00457615
						x3-x4	17.25	24.187183	0.232029
CONCLUSÃO									
Rejeita-se a hipótese que as médias são iguais com nível de confiança de 95%									

Figura 32 – ANOVA e Teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento térmico.

Macro e microscopias do compósito de matriz epóxi reforçado com tecido de fique com e sem envelhecimento térmico são mostradas na FIG. 33. Nesta figura, pode-se observar que a exposição ao envelhecimento térmico aumentou os danos nos compósitos de matriz epóxi reforçados com tecido de fique por meio do arrancamento da fibra, quebra da fibra, rasgamento, detritos e trincas de matriz (142).

A oxidação térmica do compósito introduziu danos nas interfaces fibra/matriz, o que causou a formação de microfissuras e degradou a propriedade estrutural. Foi possível notar que todos os tempos de exposição promoveram o descolamento da matriz/fibra e fibrilação da fibra (exposição de microfibrilas) devido à degradação de componentes menos estáveis das fibras de fique, bem como encolhimento do epóxi. A tensão térmica induzida pode ser aliviada pela formação de trincas na matriz e ruptura da fibra (FIG. 29). A quebra da matriz e a falha da fibra degradam as propriedades mecânicas do compósito. Todas as amostras de tecido de fique, epóxi e compósitos de tecido de fique revelaram modificação no nível macroestrutural pela mudança de cor. A formação de uma camada acastanhada na superfície da amostra também foi relatada na literatura (89, 140, 93, 87).

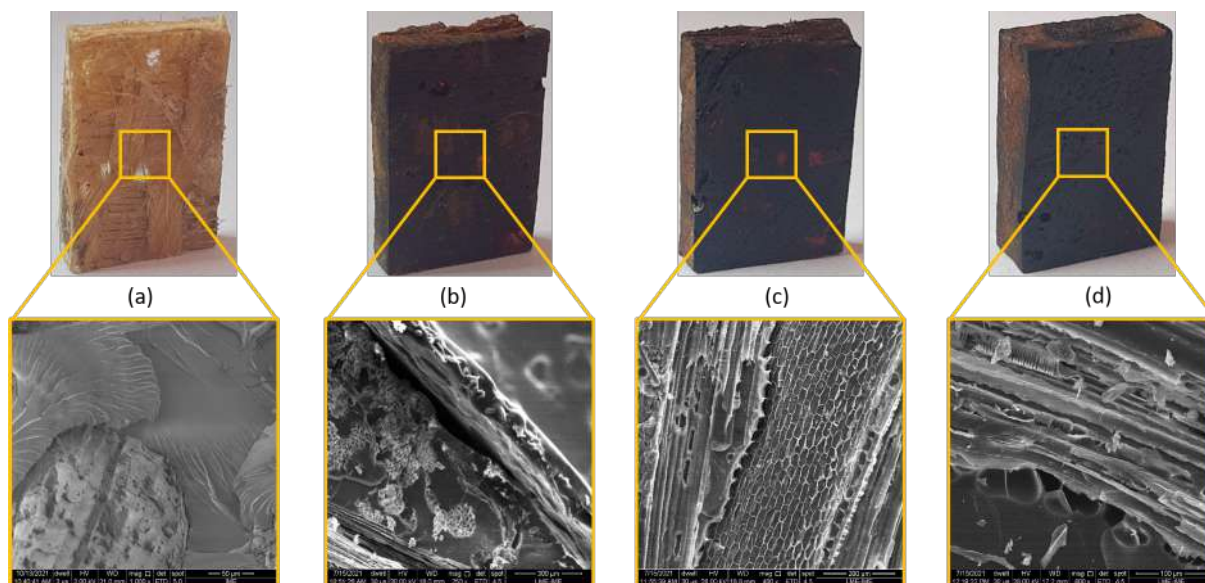


Figura 33 – Aspecto macro e microscópico do compósito do grupo controle (a) e envelhecidos em alta temperatura por 72 h (b), 120 h (c) e 240 h (d).

Quanto ao desempenho sob flexão, os compósitos apresentaram uma perda de 62% no MRF já nas primeiras 72 h de exposição à alta temperatura. Essa propriedade manteve a queda após 120 h, sendo a perda na ordem de 62%, chegando a registrar decréscimo de 72% após 240 h de exposição. As TABs. 11 e 12 mostram os dados obtidos a partir da análise de Weibull para o MRF e o MEF do compósito, respectivamente. Quanto ao MEF, notou-se diminuição da rigidez em torno de 40%, 23% e 41% após 72 h, 120 h e 240 h, respectivamente.

Tabela 11 – Módulo de ruptura na flexão para compósitos envelhecidos em alta temperatura.

	β	θ	R^2	MRF (MPa)	Desvio padrão
GCC	2,96	87,76	0,91	78,32	28,82
AT 72 C	6,31	31,94	0,81	29,71	5,50
AT 120 C	2,47	33,47	0,95	29,69	12,85
AT 240 C	4,76	23,80	0,92	21,79	5,22

Observa-se pela TAB. 11 e FIG. 34 que a dispersão nos valores do MRF se ajusta bem à distribuição de Weibull, como mostra os bons ajustes na coluna R^2 . Destaca-se o grupo AT72C que obteve o menor ajuste, sendo observado uma única amostra com grande dispersão da média. Os valores de β foram baixos, neste quesito destaca-se a maior homogeneidade dos valores para os grupos expostos a 72 h e 240 h. Isso não se aplica aos grupos controle e exposição após 120 h, em ambos os grupos foi observada uma alta variação estatística, quantificada pelos desvios padrões 28,82 e 12,85 MPa, e pelo baixo valor de β (2,96 e 2,47), respectivamente. A TAB. 12 apresenta decréscimos de 38%, 22% e 38 % no MEF.

Tabela 12 – Módulo de elasticidade na flexão para compósitos envelhecidos em alta temperatura.

	β	θ	R^2	MEF (GPa)	Desvio padrão
GC C	2,12	5,98	0,97	5,30	2,64
AT 72 C	6,02	3,59	0,99	3,33	0,64
AT 120 C	1,70	4,61	0,96	4,12	2,49
AT 240 C	6,62	3,55	0,96	3,31	0,59

Da mesma forma que foi aplicado ao epóxi, para ilustrar as principais diferenças de comportamento entre os compósitos, são mostradas na FIG. 34 os gráficos da distribuição de Weibull e das funções densidade de probabilidade dos MRFs, também denominado resistência à flexão, utilizando os parâmetros estatísticos da TAB. 11. Pode ser observado claramente o deslocamento das curvas de 72 h, 120 h e 240 h para módulos menores.

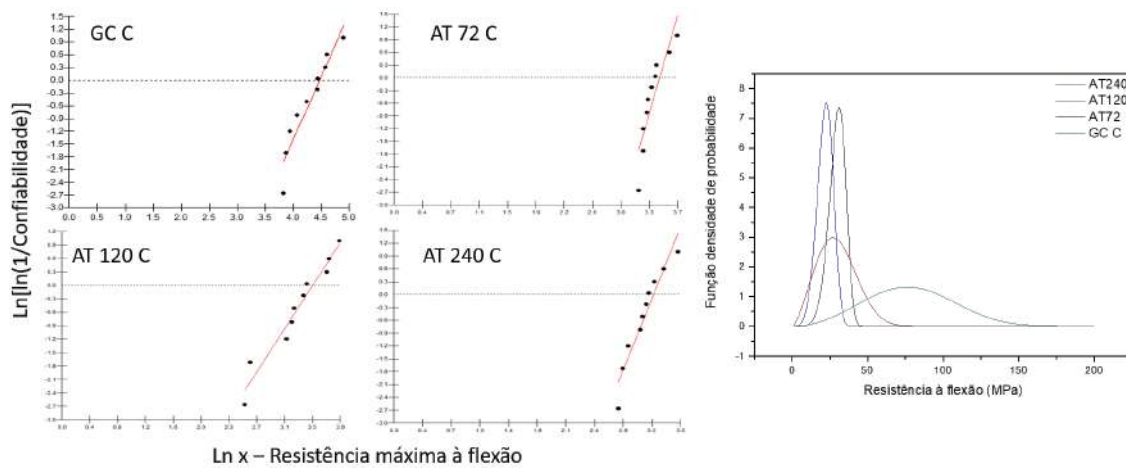


Figura 34 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e a função densidade de probabilidade para os compósitos não envelhecido e envelhecidos termicamente.

Foram também realizados a ANOVA e o teste Tukey para os compósitos e os resultados da análise estão presentes na FIG. 35. A partir da análise de variância, rejeita-se a hipótese de as médias serem iguais com nível de significância de 5%. Em outras palavras, a diferença entre as médias de alguns grupos foi grande o suficiente para ser estatisticamente significativa. O valor-p foi igual a $4,88 \times 10^{-9}$, isso significa que a chance de erro é pequena, em torno de $4,9 \times 10^{-7} \%$. A estatística de teste F foi igual a 26,06, e também não está na faixa aceita de valor crítico de 95%. As médias dos pares x1-x2, x1-x3, x1-x4 são significativamente diferentes, ou seja, houve diferença significativa entre amostra sem e com envelhecimento térmico.

Nível de significância 0,05						Par	Diferença	Media critica	Valor-p
Causas de variação	GL	SQ	QM	F stat	Valor-p	x1-x2	49.54	19.882741	5.15897e-7
Tratamentos	3	20128,31359	6709,437862	26.060053	4.87692e-9	x1-x3	48.70	19.352439	4.23134e-7
Resíduo	35	9011,122387	257,460640			x1-x4	56.30	19.352439	1.89256e-8
Total	38	29139,43597	766.827262			x2-x3	0.84	19.882741	0.999452
						x2-x4	6.75	19.882741	0.796304
						x3-x4	7.60	19.352439	0.716178

CONCLUSÃO	
Rejeita-se a hipótese que as médias são iguais com nível de confiança de 95%	

Figura 35 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento térmico.

Uma das propostas mais enriquecedoras do estudo é a predição do comportamento do material no teste de flexão após os envelhecimentos. No caso do envelhecimento térmico, a partir da FIG. 36, para o MRF do compósito foi ajustada uma função de decaimento exponencial monofásico com parâmetro de tempo constante, com R^2 em torno de 0,82, e para o MRF do epóxi foi ajustada um polinômio de segunda ordem, com R^2 na ordem de 0,91.

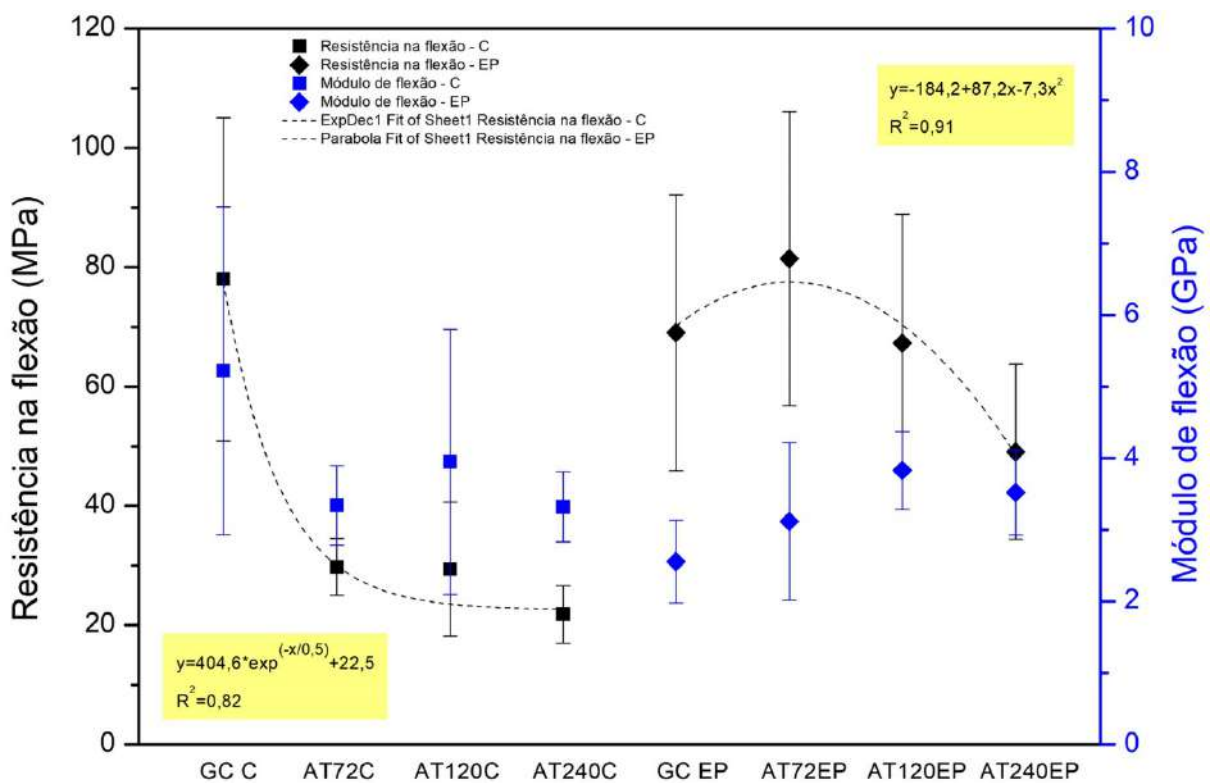


Figura 36 – Equacionamento do envelhecimento térmico observado para o compósito e o epóxi em função do MRF/resistência máxima na flexão.

5.2.2 Análises dinâmico-mecânicas

O efeito do tempo de envelhecimento térmico na $\tan \delta$ para o epóxi e o compósito é apresentado nas FIGs. 37(a) e FIG. 38(a). As curvas $\tan \delta$ mostram uma mudança de pico esperada para temperaturas mais baixas após o envelhecimento. Um aumento aparente na intensidade de pico é observado para AT72C, indicando mudança de conformação nas moléculas, com aumento na mobilidade das cadeias (143). Para amostras envelhecidas em tempos mais elevados, a tendência de alargamento e diminuição dos picos $\tan \delta$ sugere a fragilidade do material (144). Além disso, a heterogeneidade das redes macromoleculares com a formação de novos domínios reticulados é confirmada por picos extras em AT240C.

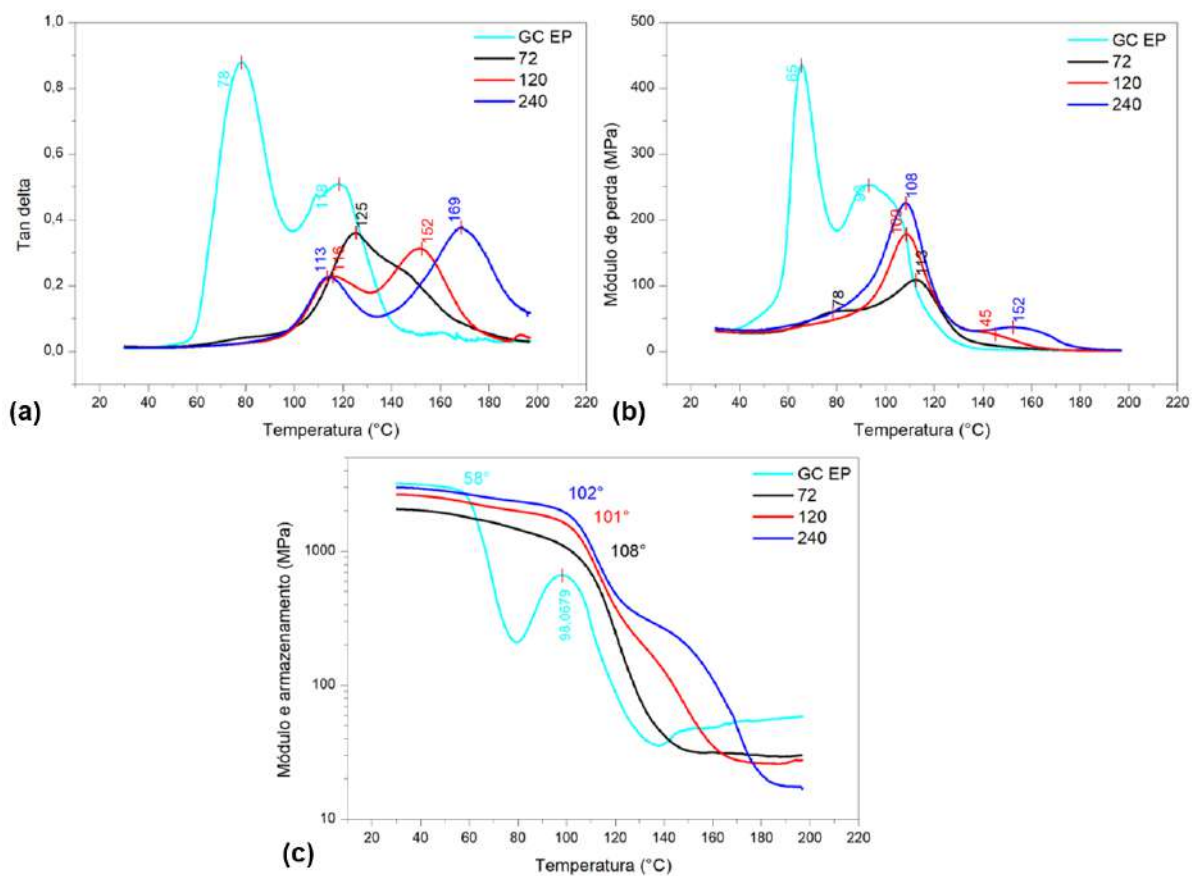


Figura 37 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o epóxi sem e com envelhecimento térmico.

As FIG. 37(b) e FIG. 38(b) mostram o módulo de perda (E'') para o epóxi e o compósito em diferentes tempos de envelhecimento. O valor máximo de E'' foi atribuído ao pico relaxamento α (55), que foi associado à mobilidade das cadeias poliméricas. Nestes gráficos, deve-se notar que os picos α são deslocados para temperaturas mais altas em comparação ao GC EP. Isso indica uma diminuição na flexibilidade das cadeias de epóxi causada pela incorporação do tecido de fique. Além disso, o alargamento deste pico para tempos de exposição mais elevados

denota a evolução da rede macromolecular na interface fibra/matriz e descolamento durante o envelhecimento, modificando os processos de relaxação associados à transição α (70).

A arquitetura molecular do epóxi influenciará diretamente sua capacidade de transportar carga e absorver energia. Em termos gerais, o grau de reticulação influencia a temperatura de transição vítrea do polímero, sua capacidade de sofrer deformação plástica localizada e, portanto, suas características de tenacidade a uma dada temperatura. Assim, epóxis que têm altas densidades de reticulação tendem a ter T_g altas, mas são frequentemente propensos a falhas frágeis. Uma baixa densidade de reticulação produz uma estrutura de rede menos rígida que é capaz de sofrer maiores quantidades de deformação plástica que, por sua vez, pode resultar em uma maior tenacidade à fratura (145).

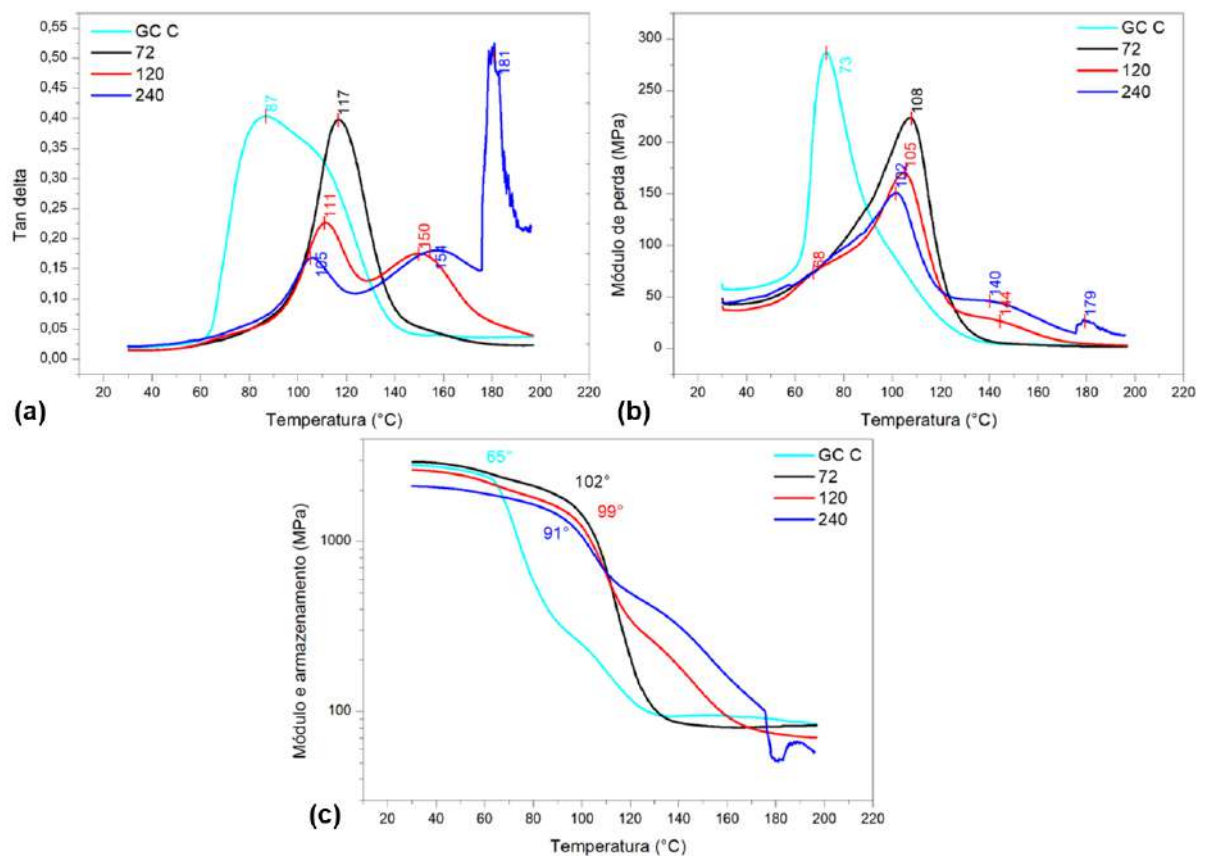


Figura 38 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o compósito sem e com envelhecimento térmico.

As FIG. 37(c) e FIG. 38(c) apresentam o módulo de armazenamento (E') para as amostras de epóxi e compósito sem e com envelhecimento a 170 °C em diferentes tempos de exposição. Observou-se que o tempo de exposição teve forte influência no comportamento de relaxamento desses materiais, o qual está associado à temperatura de transição vítrea (T_g) do estado sólido para o platô borrachoso (146). Para melhor identificação do platô vítreo no epóxi simples (não

envelhecido e envelhecido), foi adotado o eixo Y do módulo de armazenamento em escala logarítmica. Deve-se notar que o valor E' do AT72C foi o mais alto entre as condições devido a um aumento da mobilidade da cadeia durante a transição vítrea/borracha (144). Em contrapartida, o E' diminuiu para 240 h de envelhecimento (AT240C), o que foi associado à diminuição da rigidez viscoelástica do material (147), indicando a degradação na interface fibra-matriz, conforme verificado nas análises de MEV.

Além disso, vale a pena mencionar a presença de um pico amplo em torno de 98 °C para o epóxi não envelhecido. Isso pode ser atribuído à reação de pós-cura dada pela reticulação incompleta. Esse pico no valor de E' ocorreu na primeira execução do teste de DMA, que correspondeu ao procedimento experimental do presente trabalho. De fato, um trabalho anterior (147) usando a mesma matriz epóxi DGEBA/TETA reforçada com fibras de rami relatou um pico semelhante em torno de 100 °C que desapareceu na segunda execução do ensaio. Esse pico E' foi atribuído a um processo de conclusão de ligação cruzada adicional do polímero. Stark(148) também relatou um pico E' após 175 °C em um epóxi tipo 6376 da Hexcel, para aplicação de compósito de carbono/epóxi para aeronaves. Da mesma forma, o autor indicou que a reticulação seria a consequência esperada desse pico.

Os resultados indicaram um efeito mais pronunciado do tempo de exposição em amostras de compósitos envelhecidos em comparação com as de epóxi. Pode ter sido causado pelo enfraquecimento da interface fibra/matriz nos compósitos. No entanto, para ambos os compósitos e epóxi, um aumento de T_g foi observado para as amostras com exposição até 120 h. Os resultados revelaram um aumento de até 45 °C na T_g , o mesmo encontrado por Inamdar et al.(139). Outro ponto é que na FIG. 37(c) o início da queda repentina no valor de E' , após um platô vítreo, se estendeu bem abaixo da temperatura ambiente no trabalho de Stark(148). O autor mencionou que a vitrificação induzida por reticulação deve levar a um platô em E' . O envelhecimento a 170 °C estendeu significativamente o início da queda repentina para temperaturas acima de 100 °C, o que também pode ser atribuído à reticulação desencadeada pelo aquecimento acima da T_g . Isso forneceu a energia térmica para ativar os monômeros para reticulação adicional e, em seguida, o módulo de armazenamento atingiu um patamar associado às reações finais de reticulação (149).

5.2.3 Análises termogravimétricas

A FIG. 39 mostra os resultados da decomposição térmica do epóxi e do compósito envelhecidos e não envelhecidos a partir das curvas termogravimétricas e curvas da análise térmica diferencial (DTA). O momento representado pelo início da queda repentina da massa na curva TGA é fixado como a temperatura de estabilidade térmica. Pode-se perceber que a perda de massa para o epóxi é quase desprezível, em torno de 2% em peso, até aproximadamente 200 °C (FIG. 39(a)). A partir dos gráficos pode-se observar que a condição envelhecida por 240 h apresentou a menor perda de massa durante o início da brusca perda de massa, bem como a condição envelhecida por 72 h apresentou T_{onset} superior a do grupo controle. Ao

decorrer da queda, quatro picos podem ser visualizados nas DTAs (FIG. 39(b)) nas condições GC EP, AT240EP, e três picos para AT120EP e AT72EP. O primeiro, considerado um ombro, está relacionado a evaporação de umidade e oligômeros de baixo peso molecular. O segundo pico está relacionado a principal decomposição que ocorre no sistema DGEBA/TETA, ou seja, estão associadas a ruptura e degradação das cadeias poliméricas. O terceiro e quarto picos são decomposições secundárias. O quarto pico, em particular, pode ser um indicativo da complexidade da composição formada na amostra, seja por ser uma pós-cura, no caso do GC EP, ou prévia oxidação dos componentes para AT240EP.

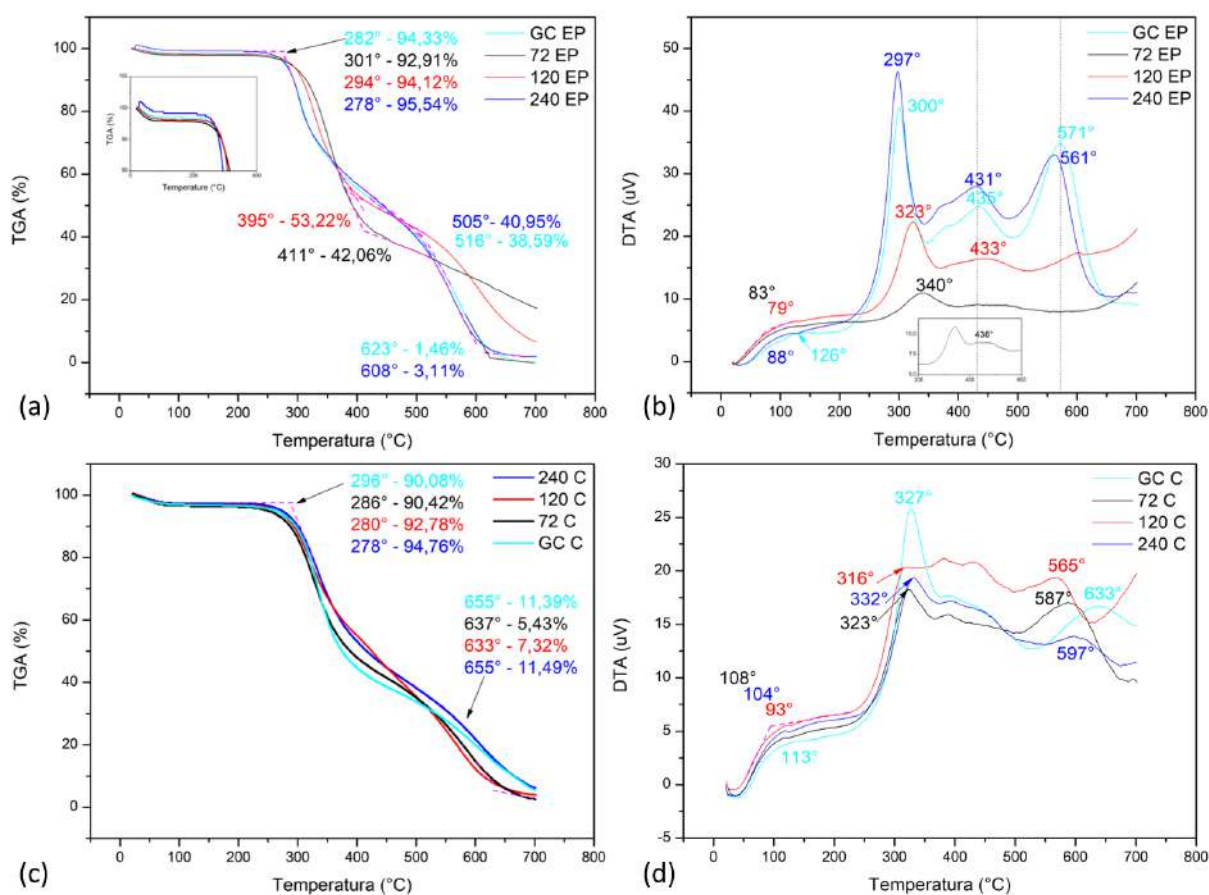


Figura 39 – Curvas TGA-DTA dos epóxis (a) e (b) e dos compósitos (c) e (d) sem e com envelhecimento térmico.

Para o compósito, os picos observados ocorrem quando a variação da massa é máxima, neste momento acontece a degradação de algum componente do material. O momento representado pelo início da queda repentina da massa na curva TGA (FIG. 39(c)) é fixado como a temperatura de estabilidade térmica. Pode-se perceber que a perda de massa é quase desprezível, em torno de 3% em peso, até aproximadamente 200 °C, e ocorre entre 296-278 °C.

Ao decorrer da queda, três picos podem ser visualizados nas curvas DTA (FIG. 39(d)) em todas as condições. O primeiro, entre 93-113 °C, ocorre de forma leve e está associado a

degradação da hemicelulose, o segundo, entre 327-316 °C, está associado a degradação das ligações glicosídicas que ocorrem em temperaturas mais elevadas. O terceiro e maior pico acontece entre 585-633 °C e está relacionado a degradação da resina e seus solventes (150). O epóxi costuma degradar a partir de 250 °C (151). É importante notar que os compósitos envelhecidos tiveram picos iniciais mais intensos, o que comprova a exposição da hemicelulose presente em sua estrutura. Dessa forma, há o aumento da rugosidade tanto do compósito quanto da fibra na superfície, e ainda porosidade na matriz epóxi, causando perda da ligação interfacial entre as fibras e a matriz.

5.2.4 Análises termomecânicas

O coeficiente de expansão térmica (CTE) linear dos materiais foi calculado medindo sua deformação dentro de uma faixa de temperatura específica ou útil. Essa faixa de temperatura foi considerada por ser antes do material iniciar qualquer processo de decomposição, ou ainda perda severa de massa, conforme visto na seção de TGA. A partir da FIG. 40 pode-se observar os perfis das curvas de TMA. A TAB. 13 apresenta os dados contidos na figura. Todos os materiais apresentaram dilatação térmica. Com isso, foram notados aumentos na CTEs antes e depois da T_g , tanto do epóxi quanto do compósito, após os três períodos de envelhecimento térmico. A temperatura de transição vítrea também aumentou após a exposição a alta temperatura. Esses aumentos podem estar relacionados ao enrijecimento do material, o que corrobora com os resultados obtidos de flexão e DMA.

Tabela 13 – Dados de TMA para o compósito e o epóxi envelhecidos termicamente.

	CTE antes da T_g	R^2	CTE depois da T_g	R^2	$T_{g1}; T_{g2}$
GC EP	0,383±0,001	0,95	1,090±0,000	0,99	35;101
AT72EP	0,638±0,005	0,96	1,254±0,013	0,98	54;140
AT120EP	0,641±0,005	0,96	1,299±0,004	0,99	62;125
AT240EP	0,685±0,002	0,96	1,359±0,002	0,99	59;125
GC C	0,428±0,006	0,93	3,448±0,031	0,98	38;129
AT72C	0,956±0,009	0,95	1,866±0,009	0,99	61;119
AT120C	0,814±0,009	0,94	1,681±0,011	0,98	43;113
AT240C	0,885±0,009	0,94	2,324±0,020	0,97	44;117

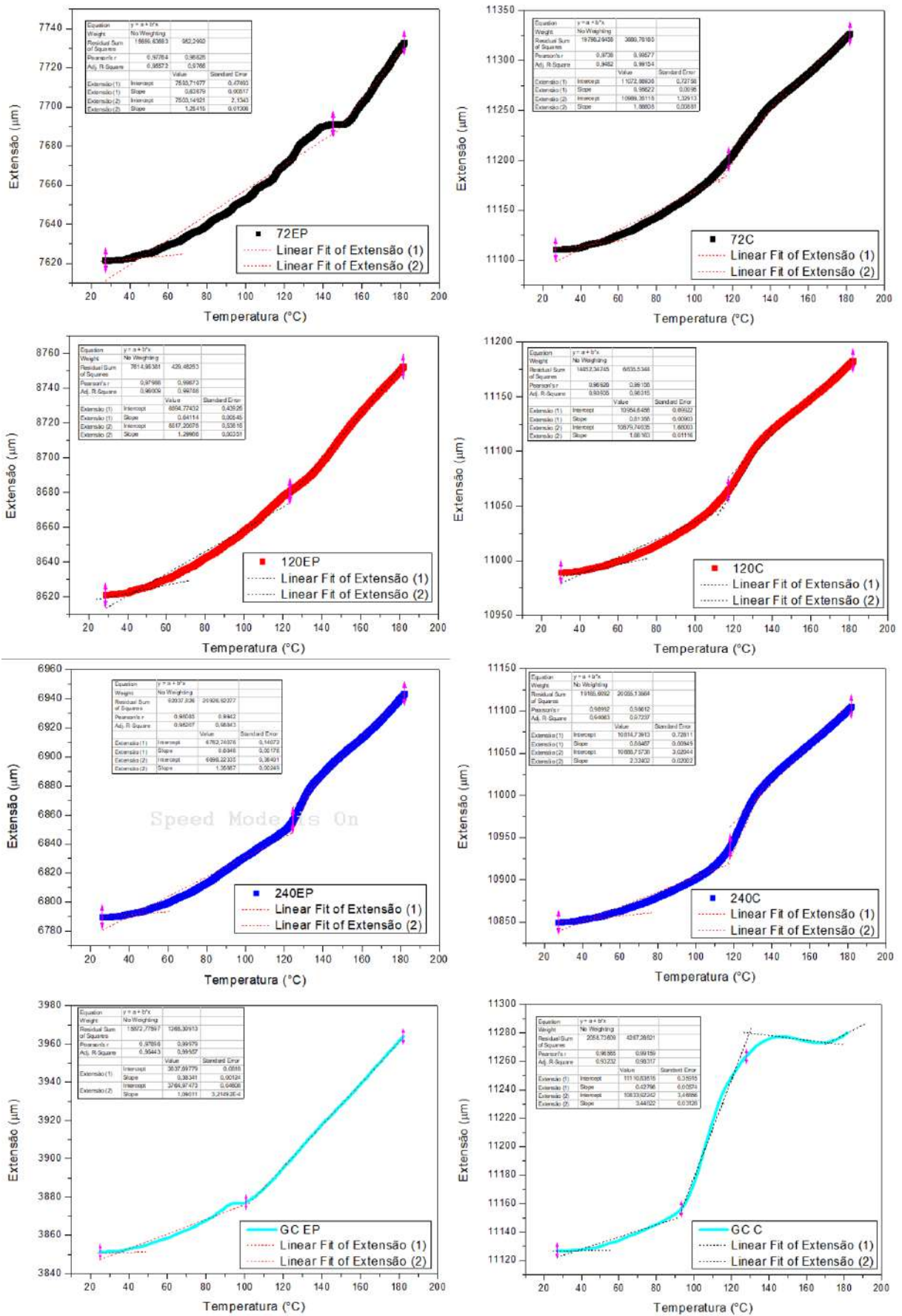


Figura 40 – Curvas da TMA e coeficientes de expansão térmica do epóxi e do compósito sem e com envelhecimento térmico.

Os compósitos são mais sensíveis a variações de temperatura como resultado de tensões térmicas induzidas entre as fibras e a matriz polimérica devido aos seus distintos coeficientes de expansão térmica. Em temperatura elevada, a expansão térmica diferencial da fibra e da matriz pode levar à formação de microfissuras na interface fibra/matriz. A interface fibra/matriz também se torna suscetível a reações agressivas sob exposição ao ambiente de alta temperatura, o que pode levar à degradação tanto das fibras quanto da matriz, como visto anteriormente. Isso, por sua vez, afeta a integridade dos compósitos, pois é a interface pela qual as cargas térmicas e mecânicas são transferidas da matriz para as fibras (13). Conforme Chee et al.(19) cada compósito demonstra contração e expansão em sua dimensão quando sujeito a mudanças de temperatura e é fortemente influenciado pela orientação e direção das fibras.

5.2.5 Calorimetria exploratória diferencial

As curvas de DSC do epóxi sem e com envelhecimento térmico estão ilustrados na FIG. 41. Foram observadas as seguintes temperaturas de transição vítrea: (i) 57 °C para o GC EP, (ii) 73 °C para o epóxi exposto a alta temperatura após de 72 h, (iii) 76 °C após 120 h e (iv) 98 °C após 240 h de exposição. O pico endotérmico, que variou de 50 a 64 °C, está relacionado a perda de umidade da amostra. É possível notar que o GC EP possui diversos alívios de tensão conforme aumento da temperatura, esses efeitos foram sendo diminuídos com a exposição a alta temperatura. Também foi observado pico exotérmico variando de 285 a 292 °C, a esse pico é atribuído o efeito da cura residual/adicional do epóxi.

Na condição AT240EP é bem evidente o deslocamento desse pico para temperatura de 349 °C. E ainda na condição de envelhecimento após 240 h de exposição é possível notar uma alta redução no fluxo de calor, aparecimento de um pico exotérmico em 389 °C atribuído a oxidação do epóxi e a ascensão final da curva indica a degradação da amostra. Jesuarockiam et al.(152) observaram o pico endotérmico inicial em torno de 60–70 °C e atribuíram a T_g do epóxi. A outra região endotérmica encontrada pelos autores, em torno de 350–380 °C foi relacionada a decomposição de epóxi aromático e endurecedor de amina alifática.

A FIG. 42 apresenta as curvas de DSC obtidas para o compósito envelhecido por 72 h, 120 h e 240 h em alta temperatura e o grupo controle. As T_g foram observadas nas temperaturas: (i) 57 °C para GC C, (ii) 109 °C após exposto por 72 h, (iii) 109 °C após 120 h e (iv) 115 após 240 h. O pico endotérmico entre 58 a 70 °C pode ser atribuído a perda de umidade das amostras. O primeiro pico exotérmico, em 252 a 284 °C, foi reduzido com a exposição a alta temperatura. O segundo pico exotérmico foi observado nas amostras GC C, AT120C e AT240C podendo este estar relacionado a oxidação da amostra. Diferentemente do epóxi, não foi possível observar a degradação do compósito, apontando para uma maior estabilidade sob alta temperatura. O fluxo de calor foi bastante aumentado na condição de AT72C.

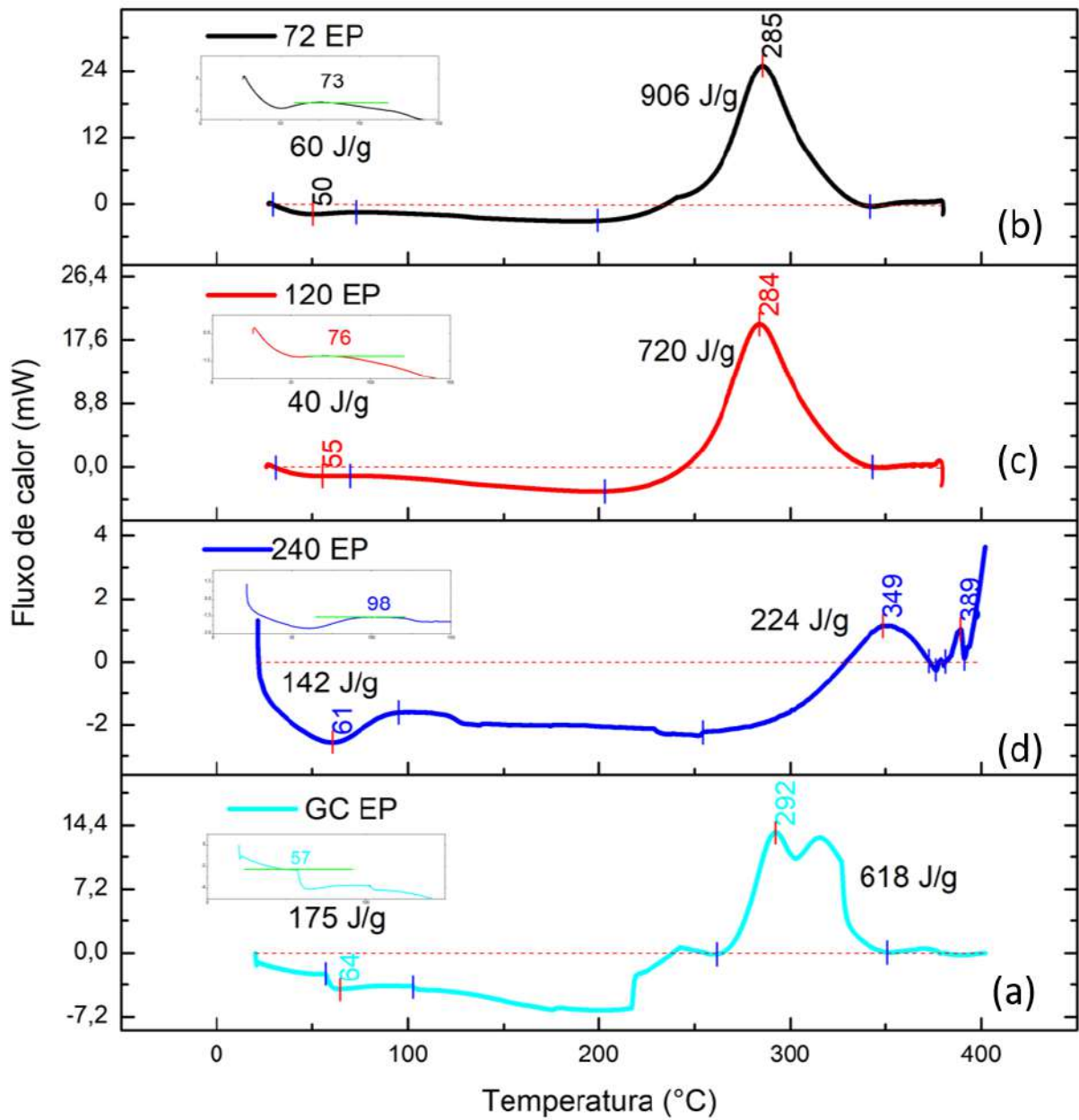


Figura 41 – Curvas de DSC para o epóxi não envelhecido (a) e envelhecidos termicamente por 72h (b), 120h (c) e 240h (d).

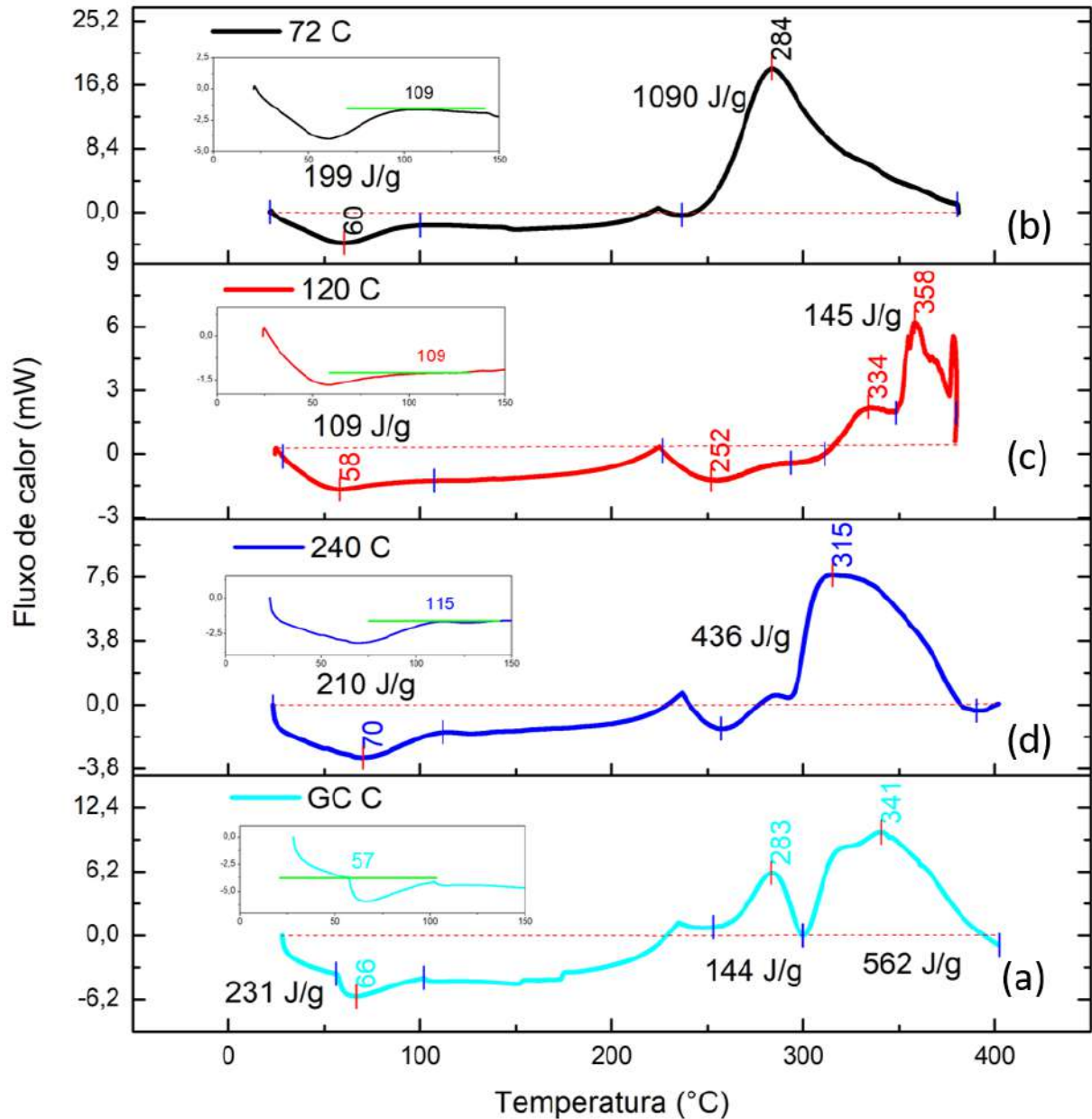


Figura 42 – Curvas de DSC para o compósito não envelhecido (a) e envelhecidos termicamente por 72h (b), 120h (c) e 240h (d).

5.2.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A literatura relata que o uso de altas temperaturas ($\geq 110^{\circ}\text{C}$) para acelerar ainda mais a oxidação pode alterar a química da oxidação por meio da ativação preferencial de mecanismos (67), por isso a importância do uso da técnica de FTIR. A FIG. 43 apresenta os espectros no infravermelho da amostra de epóxi sem e com exposição a alta temperatura.

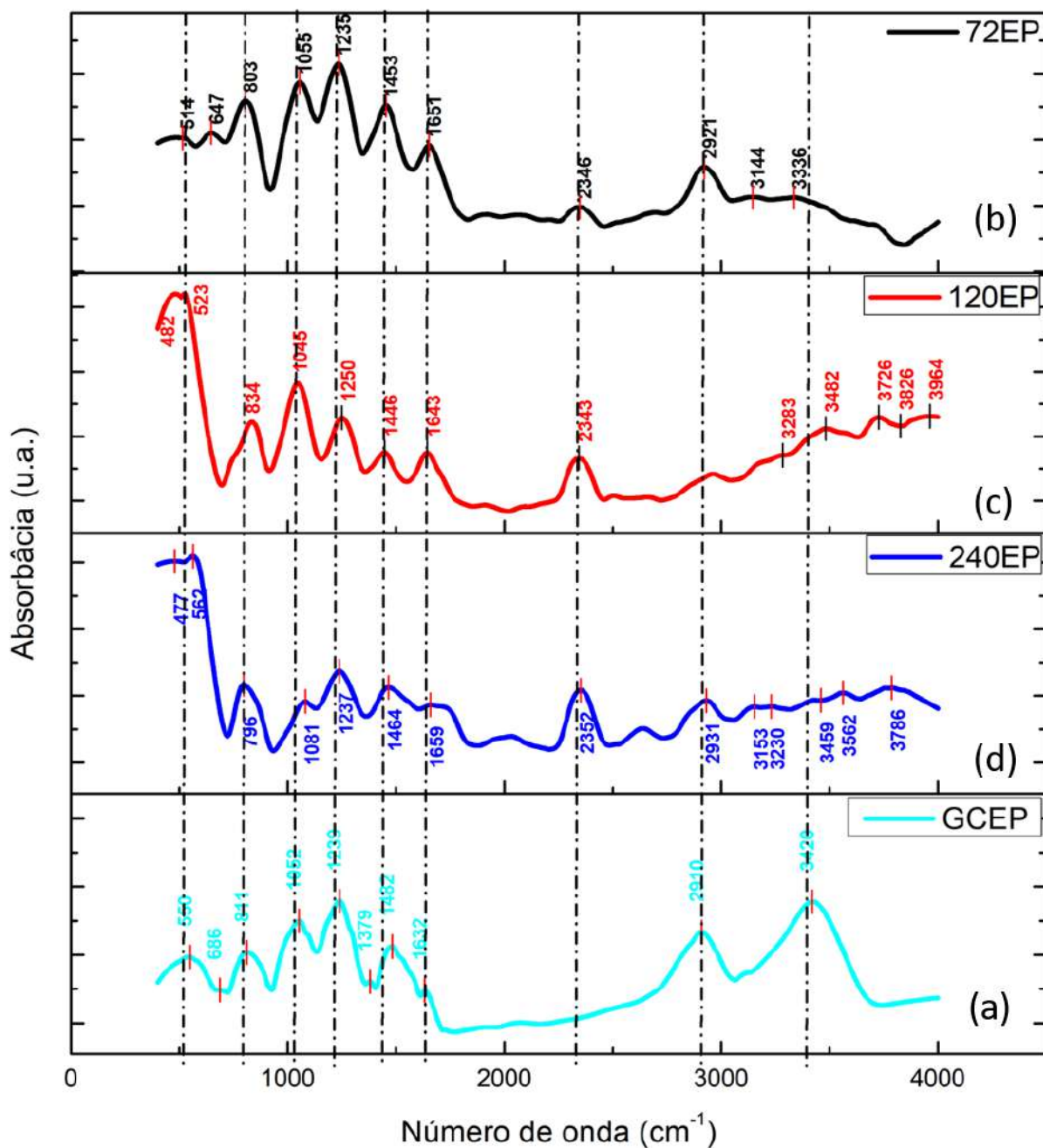


Figura 43 – Espectros do epóxi nas condições sem (a) e com envelhecimento em alta temperatura por 72 h (b), 120 h (c) e 240 h (d).

A redução da intensidade de pico e deslocamento do pico em direção a comprimentos de onda mais baixos, como no caso da exposição a 72 h, do grupo hidroxila em $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ indicaram a secagem da amostra. As principais mudanças ocorrem nas áreas espectrais relacionadas a éter, éster e ligação de hidrogênio (153). As intensidades das ligações éter do epóxi em 1040 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} mostraram uma diminuição, em comparação com o grupo controle, indicando cisão da cadeia e, portanto, degradação do polímero. Além disso, um aumento da intensidade de CH_3 para AT72EP e AT240EP em 2910 cm^{-1} também poderia apoiar a suposição

de ocorrência de cisão da cadeia, mostrando a decomposição do polímero. Temperaturas mais altas e maiores tempos de exposição ao calor levaram a uma formação mais rápida de ligações carbonila em 1660 cm^{-1} (153).

Morsch et al.(67) reportou que a oxidação da resina epóxi-amina é caracterizada pelo crescimento de duas bandas de absorção no infravermelho: a primeira, aparecendo a 1658 cm^{-1} , está associada à oxidação do reticulador de amina, a segunda, a 1738 cm^{-1} , é detectada apenas após um período de indução de 38 dias, e é sintomático do conhecido mecanismo de oxidação da parte DGEBA da resina. E ainda, os autores encontraram evidências de que a conhecida banda de oxidação de amina que aparece em 1658 cm^{-1} corresponde à formação de grupos azadieno estabilizados por conjugação.

Doblies, Boll e Fiedler(153) indicou que o processo de oxidação pareceu ser linearmente dependente do tempo para o período de tempo observado. Um modelo de regressão linear simples foi estabelecido pelos autores usando a oxidação do polímero e a cisão da cadeia como duas variáveis para prever as variáveis de temperatura e tempo. Com isso notou-se que os processos de oxidação são dependentes de espessura e velocidade de difusão de oxigênio, esses fatores são o grande desafio para que o modelo tenha alta precisão.

A FIG. 44 mostra os espectros obtidos para as amostras de compósito sem e com envelhecimento térmico. Da mesma forma que o epóxi, pode-se observar uma redução acentuada da intensidade de pico do grupo hidroxila em $\approx 3400\text{ cm}^{-1}$ indicando secagem da amostra. A banda em $\approx 1618\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a vibração do anel aromático, alongamento C=O, OH adsorvido tanto da hemicelulose quanto da lignina. Enquanto que bandas próximas a 1056 cm^{-1} podem estar relacionadas a vibração de alongamento C-OH, deformação C-O da fibra de fique, tanto celulose, como hemicelulose e lignina. A banda 1235 cm^{-1} pode ser influenciada pelo alongamento C-O da unidade de guaiacil da lignina e as bandas próximas 1457 cm^{-1} podem estar relacionadas com a deformação C-H também da lignina. Já a banda 2924 cm^{-1} também pode estar relacionada ao alongamento C-H dos componentes da fibra de fique (154). Pode-se observar a grande influência da fibra de fique no compósito reforçado com 40 vol% de tecido de fique. Observa-se um comportamento bem diferenciado quando comparados os espectros de compósito e epóxi. Com isso, nota-se redução na intensidade de várias bandas do espectro do compósito.

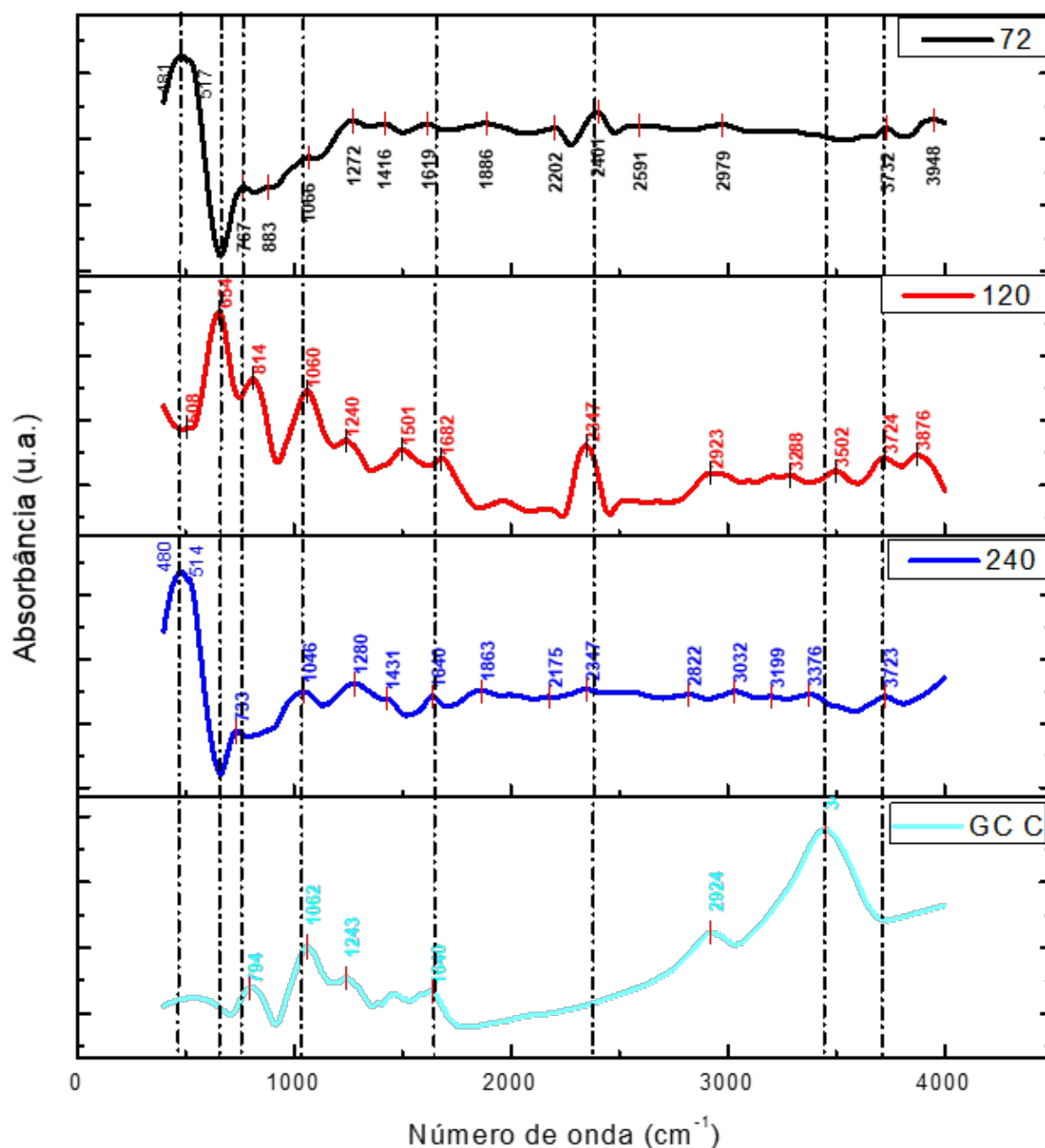


Figura 44 – Espectros do compósito nas condições sem (a) e com envelhecimento em alta temperatura por 72 h (b), 120 h (c) e 240 h (d).

5.2.7 UV visível

A espectroscopia UV-Visível tem sido usada para estudar o processo de degradação no UV, particularmente para polímeros e revestimentos transparentes (155, 156). A clareza ótica do epóxi sem e com o envelhecimento por alta temperatura mostrou baixa transmitância, abaixo de 25%, conforme mostrado na FIG. 45(a). A coloração da amostra é muito maior em termo-oxidação do que em experimentos de fotodegradação apresentados em sequência. O grupo

controle do epóxi transmitiu radiação em 312 nm, já quando exposto ao envelhecimento térmico após (i) 72 h começou a transmitir a partir de 533 nm, em (ii) 120 h começou a partir de 578 nm e (iii) após 240 h de exposição começou a transmitir em 584 nm.

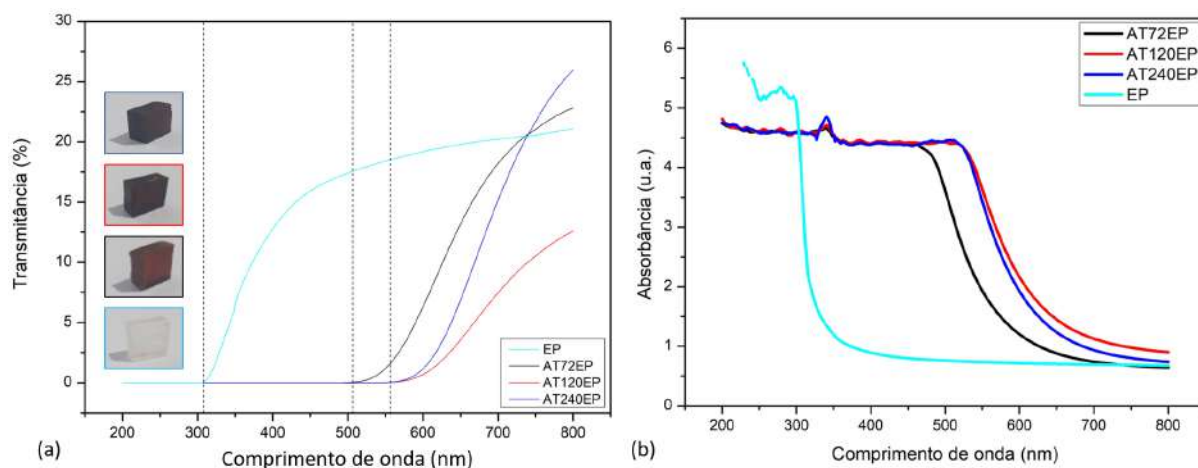


Figura 45 – Espectros de transmitância (a) e absorvância (b) ótica de epóxi sem e com envelhecimento em alta temperatura.

Devido à presença de vários grupos aromáticos na estrutura do epóxi, a intensidade de absorvância na faixa de UV (200–320 nm) foi alta, em torno de 5,8 u.a. para o GC EP e 4,8 u.a. para os epóxios envelhecidos termicamente. Como pode ser visto na FIG. 45(b), quando o revestimento de epóxi foi exposto à alta temperatura, a intensidade ultravioleta foi muito alta no início para o GC EP, tendo seu decréscimo a partir de 278 nm. No entanto, após 72 h de exposição a alta temperatura, o nível de absorvância foi reduzido porque os grupos aromáticos foram quebrados ou sofreram rearranjos, mudando bruscamente o comportamento. A absorção teve seu decréscimo a partir de 474 nm. Após 120 h e 240 h, a intensidade de absorvância, em comparação com 72 h, foi mantida, mas teve seu início de decréscimo estendido na ordem de 516 nm para ambos. O domínio da absorvância de UV foi estendido de 278 para 516 nm, o que ultrapassa absorvância na faixa de UV.

5.2.8 CIE LAB

A FIG. 46(a) mostra a redução de aproximadamente 35% da transparência do epóxi logo a partir das primeiras 72 horas de exposição a alta temperatura, se mantendo sem alterações significativas com a continuidade da exposição. Pode-se observar que ocorreu também aumento de 22,5 vezes no parâmetro a , indicando o avermelhamento das amostras. Do mesmo modo ocorreu para o parâmetro b , indicando o amarelamento das amostras, ambos em sentido positivo. A FIG. 46(b) mostra o aumento de aproximadamente 27% do escurecimento da amostra após as primeiras 72 horas de exposição. O segundo parâmetro que mais variou foi o b , decrescendo em torno de 20%. Ocorreu também redução de cerca de 3% do parâmetro a . A FIG. 46(c) ilustra a

alta variação de intensidade da cor ocorrida entre o grupo controle e a condição mais severa de exposição, que se mostrou em torno de 35% para o epóxi e o compósito. No estudo realizado por Masek e Latos-Brozio(157) com o polihidroxialcaonato (PHA) o parâmetro croma e brilho foram os mais afetados pelo envelhecimento. Mudanças significativas de cor foram observadas pelos autores após envelhecimento térmico combinado com oxidação e atribuíram esse fato a reação dos grupos OH durante a reação de oxidação.

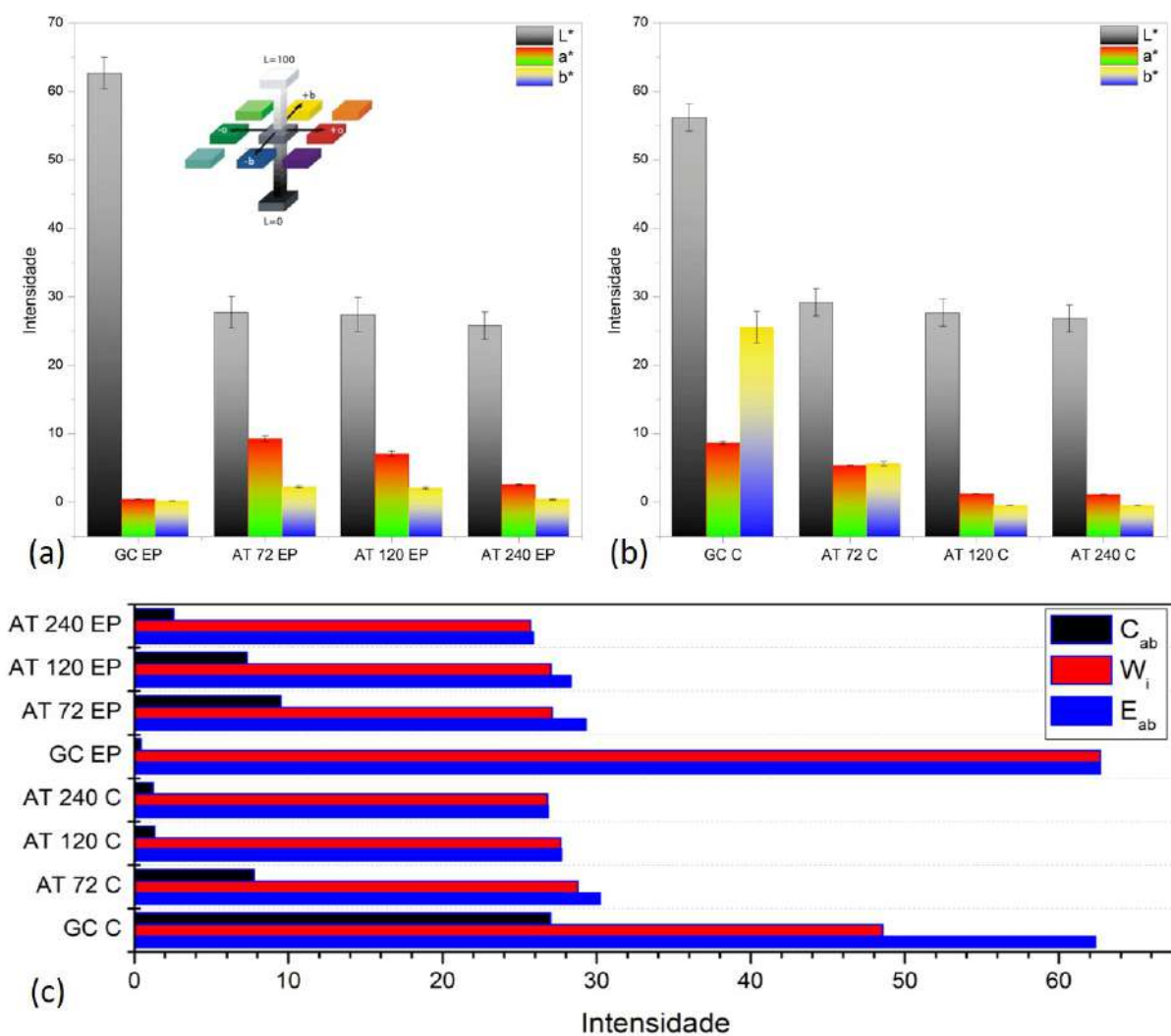


Figura 46 – Análise colorimétrica do (a) epóxi, do (b) compósito e (c) o croma (C_{ab}), o índice de brancura (W) e a mudança total de cor (E_{ab}), antes e após o envelhecimento térmico.

5.2.9 Variação de massa

A FIG. 47 mostra as variações de massa e espessura no compósito e no epóxi causadas pelo envelhecimento em alta temperatura. Nesta figura, pode-se notar um aumento de massa de 6% e 1% para o compósito e epóxi com 72 h de exposição, respectivamente. Hinkley e Connell(158) relataram que é comum verificar esse leve ganho de peso inicial dado pela formação

de produtos de oxidação. Em contraste, uma maior perda de massa de 14% (AT120C) e 13% (AT120EP) foi observada nas amostras expostas por 120 h. Além disso, após envelhecimento por 240h, o AT240C e o AT240EP também apresentaram uma perda de massa de 12% e 8%, respectivamente. Esta perda de massa acelerada (> 10%) pode indicar a fragilização do material e a ocorrência de fissuras, que aumentam a área de superfície de contato com o oxigênio. Com base nesse resultado, em relação à perda de massa, o compósito de tecido fique exposto por 120 h (AT120C) foi a condição mais instável. Além disso, um alto encolhimento de 15% também foi exibido pelo compósito AT120C, o que pode estar associado à liberação de gases de subprodutos da oxidação da resina.

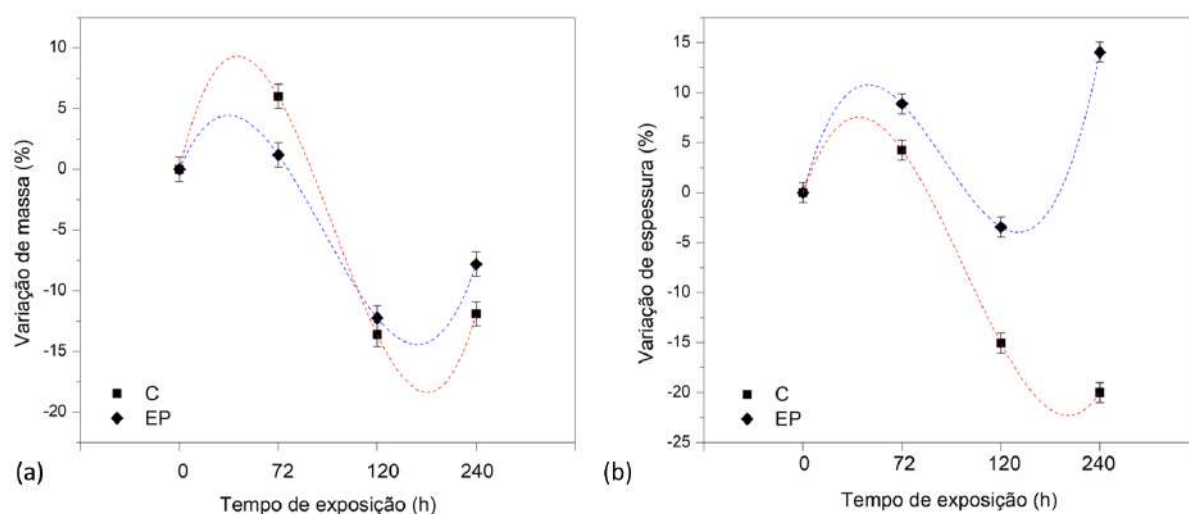


Figura 47 – Variações de massa (a) e espessura (b) do epóxi e compósito de matriz epóxi reforçado com tecido de fique durante o envelhecimento térmico

5.2.10 Análises balísticas

Os resultados dos impactos balísticos em diferentes níveis indicaram a capacidade de absorção de energia balística em função do projétil e resposta do alvo, efeito do envelhecimento e mecanismos de falha do compósito. Visto que a temperatura é um fator importante que leva a mudanças nas propriedades dos compósitos, e que existe uma relação inversa entre o aumento da temperatura e a quantidade de absorção de energia devido à diminuição da dureza e rigidez (159), é válido observar o comportamento do compósito fique/epóxi em diferentes níveis balísticos.

5.2.10.1 Nível I

A FIG. 48 mostra os impactos balísticos efetuados com calibre .22, em polegadas, nos compósitos sem e com envelhecimento térmico. Nota-se que mesmo após o envelhecimento térmico o compósito não se fragmentou, contudo também foi observado aumento de delaminação como mecanismo de fratura após a perfuração.

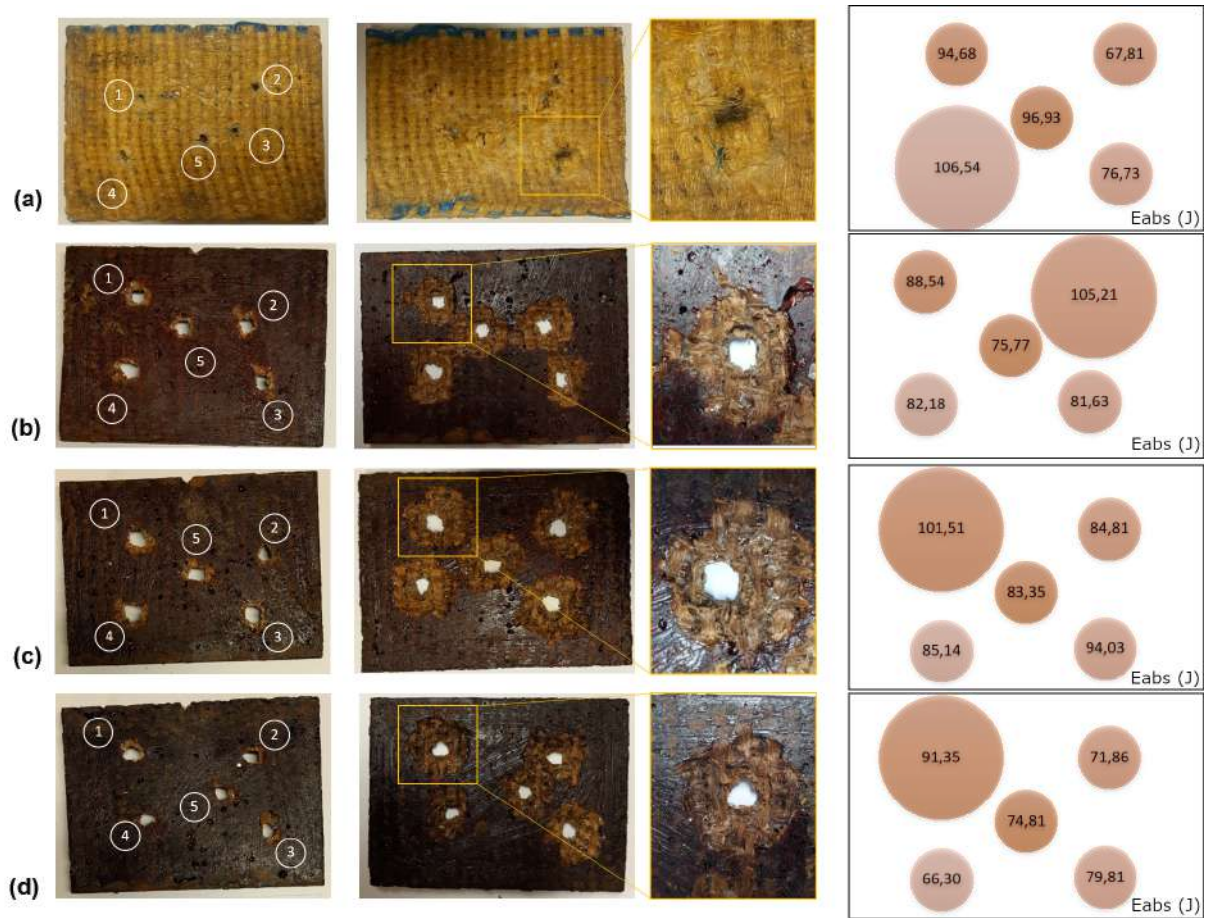


Figura 48 – Placas dos compósitos sem (a) e com envelhecimento térmico por 72 h (b), 120 h (c) e 240h (d) após ensaio balístico calibre .22.

Os valores dos parâmetros β , θ e R^2 para a E_{abs} no teste balístico são apresentados na TAB. 14. A FIG. 49 mostra as retas da distribuição de Weibull, bem como a função densidade de probabilidades para os compósitos.

Tabela 14 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível I em compósitos sem e com envelhecimento térmico.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC C	5,47	95,55	0,95	88,19	18,59
AT 72 C	7,52	91,92	0,82	86,30	13,56
AT 120 C	10,73	93,70	0,77	89,40	10,06
AT 240 C	8,26	81,05	0,92	76,45	11,01

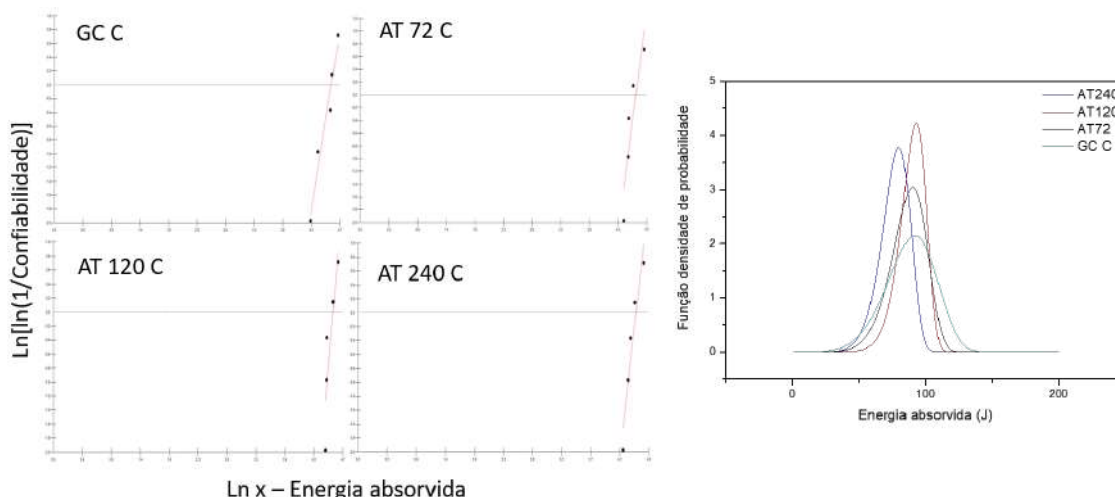


Figura 49 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido termicamente.

O compósito envelhecido por 72 h apresentou uma leve perda de absorção de energia quando comparado ao grupo controle, em torno de 2%. Após 120 h, o compósito absorveu 2% a mais de energia em comparação ao GC C. O grupo exposto por 240 h apresentou queda na absorção de energia por volta de 13%. Os valores de energia absorvida não foram considerados diferentes significativamente, conforme FIG. 50.

Nível de significância 0,05										
Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{calc}	$F_{crit (tab.)}$	GL (t)	q (tab.)	QMR	r	DMS
Tratamentos	3	520,16	173,39	1,31	3,24	16	4,56	132,22	5	23,45
Residuo	16	2115,50	132,22							
Total	19	2635,67								
COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS										
	A	B	C	D						
A	0,00	1,87	1,23	11,71						
B	1,87	0,00	3,10	9,84						
C	1,23	3,10	0,00	12,94						
D	11,71	9,84	12,94	0,00						

Figura 50 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento térmico após impacto balístico com .22.

O valor-p foi igual a 0,296, isso significa que se a hipótese de as médias serem iguais fosse rejeitada o erro seria muito alto (29,59%). A estatística de teste F foi igual 1,31 e está na faixa de 95% do valor crítico aceito. O teste Tukey ratificou o resultado da ANOVA uma vez que não há diferença significativa entre as médias de nenhum par. A TAB. 15 apresenta os valores obtidos para o epóxi sem e com envelhecimento térmico. A absorção máxima de energia foi observada para o epóxi exposto a alta temperatura por 240 h que absorveu 88% do impacto do projétil, seguido pelo grupo exposto por 72 h que absorveu 84%. O terceiro grupo que obteve

maior absorção de energia foi o grupo controle com 80%, seguido pelo epóxi envelhecido a alta temperatura por 120 h com absorção de $\approx 80\%$.

Tabela 15 – Energia absorvida após impacto balístico nível I em epóxi envelhecidos em alta temperatura.

	V_i	V_R	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$
GC EP	273,10	121,01	98,54	80,37
AT 72 EP	276,76	110,64	104,54	84,02
AT 120 EP	272,80	122,23	97,23	79,92
AT 240 EP	273,10	93,57	106,67	88,26

A FIG. 51 mostra o desempenho quanto a energia de absorção do epóxi e do compósito, sem e com envelhecimento térmico, após ensaio balístico com calibre .22. Pode-se observar que a função de decaimento exponencial monofásico possui um ajuste aceitável com relação aos dados obtidos para o compósito. Para descrever o comportamento obtido para o epóxi optou-se por uma função polinomial cúbica, não sendo possível observar um comportamento possível para maiores tempos de exposição.

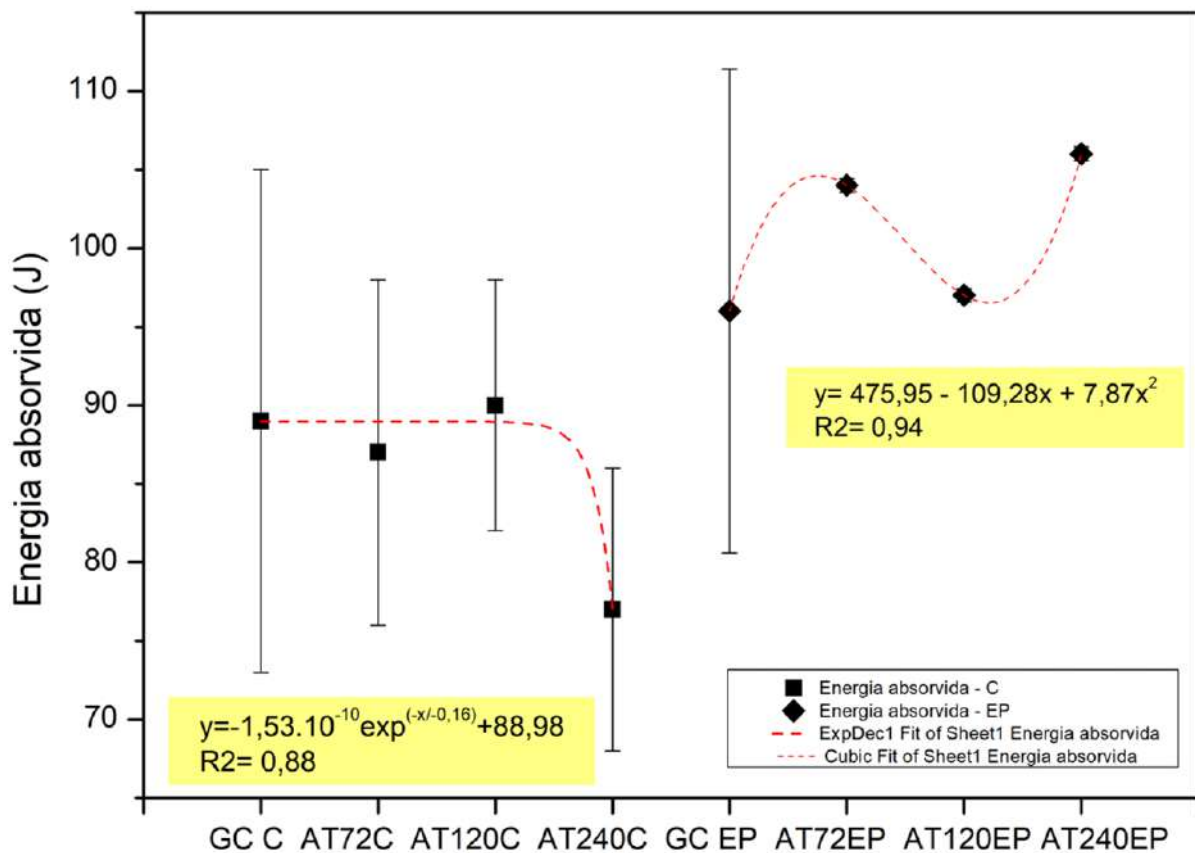


Figura 51 – Efeito do envelhecimento térmico no compósito e no epóxi após impacto balístico nível I.

5.2.10.2 Nível III

A FIG. 52 mostra os principais mecanismos de fratura observados no compósito sem e com envelhecimento térmico, e ainda nos laminados de aramida envelhecidos. É possível observar que a integridade do compósito passa a ser comprometida a partir da exposição acima de 120 h sob alta temperatura. O principal mecanismo observado foi a falha por delaminação em região próxima a perfuração. Nota-se também a presença de dissipação radial de energia para o compósito.

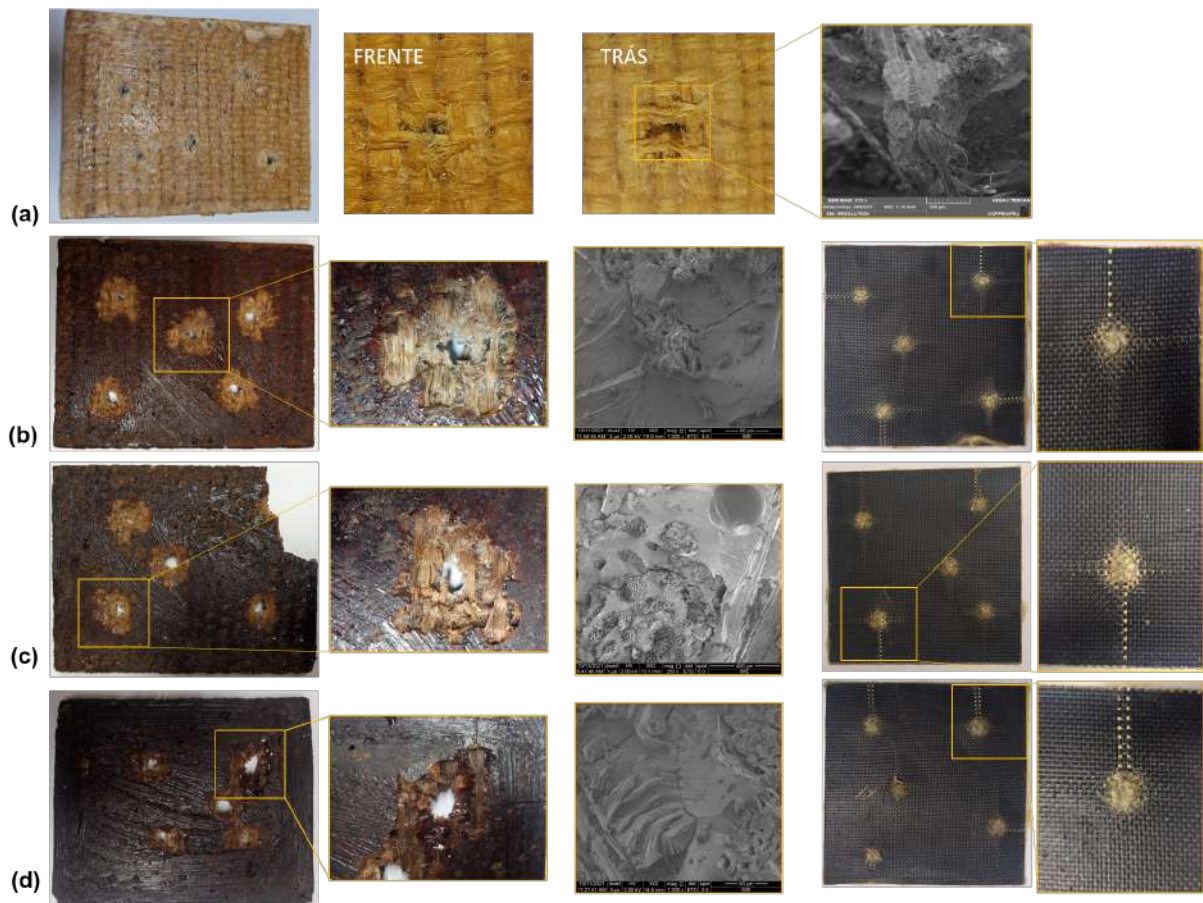


Figura 52 – Placas dos compósitos e laminados de aramida sem (a) e com envelhecimento térmico por 72h (b), 120h (c) e 240h (d) após ensaio balístico nível III.

A ruptura instantânea do compósito começa na face de impacto devido à alta tensão de contato aplicada pelo projétil e à onda de tensão transversal gerada (159, 45). Essa tensão é responsável pela quebra da matriz epóxi e liberação de fibras de fique e, no caso do laminado de aramida, do Kevlar após o contato com o projétil. Na velocidade de impacto mais alta, bem como com aumento de exposição a alta temperatura, as fibras do tecido foram quebrada, este estágio de falha é caracterizado pela fratura da fibra e é seguido de uma possível delaminação do compósito.

A FIG. 52 demonstra o aumento da área de deformação na face posterior em ambos os materiais. No caso do laminado de aramida, deve-se observar a deformação sequencial em direção à face posterior e o alargamento da área de deformação englobando a área do cone que será aumentada nas camadas externas. Geralmente, o modo de falha do mecanismo do cone está relacionado à configuração do formato do projétil (159). Vivas, Souto e Suarez(28) reportaram em seu estudo balístico com munição de 9 mm que quanto maior o aumento da temperatura (70 ° e/ou 120 °C) ou dose de radiação gama, maior a quantidade de degradação nas camadas do compósito. Em todas as placas testadas pelos autores, independentemente da condição ambiental, foi observada delaminação entre as camadas, e ainda, o número de camadas delaminadas aumenta com a intensidade do agente ambiental. Esse resultado foi atribuído à difusão de oxigênio entre as camadas, causada por aquecimento ou irradiação gama, produzindo degradação oxidativa que reduziu a resistência interfacial.

Para os ensaios balísticos realizados para nível III, com munição 7,62 mm, foram obtidos os dados elencados na TAB. 16. A absorção máxima da energia do projétil foi observada para os grupos exposto a alta temperatura por 72 h e 120 h, sendo na ordem de 8,2%. Esse resultado ratifica o observado no ensaio de DMA, de modo que sugere-se a ocorrência do aumento das ligações cruzadas na matriz, devido a alta temperatura, tornando o compósito mais rígido. O terceiro grupo que obteve maior absorção de energia foi o grupo controle com absorção na ordem de 7,1%. É possível observar que a partir de 240 h de exposição já ocorre um decréscimo na absorção na ordem de 5,2%.

Tabela 16 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos envelhecidos em alta temperatura.

	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$	F_{exerc} (kN)	V_L (m/s)
GC C	809 ± 36	780 ± 35	277 ± 44	7,1	289 ± 25	215 ± 21
AT 72 C	793 ± 33	760 ± 34	249 ± 34	8,2	277 ± 23	226 ± 16
AT 120 C	800 ± 40	767 ± 36	255 ± 94	8,2	283 ± 27	227 ± 41
AT 240 C	825 ± 9	803 ± 10	172 ± 18	5,2	284 ± 7	188 ± 15

A TAB. 17 apresenta os parâmetros de Weibull para compósitos sem e com envelhecimento sob alta temperatura. Observa-se que há valores altos de desvio padrão, como o caso da amostras exposta a 120 h em alta temperatura. Isso se reflete no parâmetro de forma e até mesmo no ajuste da reta. A FIG. 53 ilustra os dados obtidos na análise de Weibull.

Tabela 17 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos sem e com envelhecimento térmico.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC C	5,22	245,20	0,94	225,70	47,72
AT 72 C	6,84	265,10	0,89	247,70	42,53
AT 120 C	2,80	289,70	0,87	258,00	99,80
AT 240 C	5,88	185,20	0,84	171,60	33,90

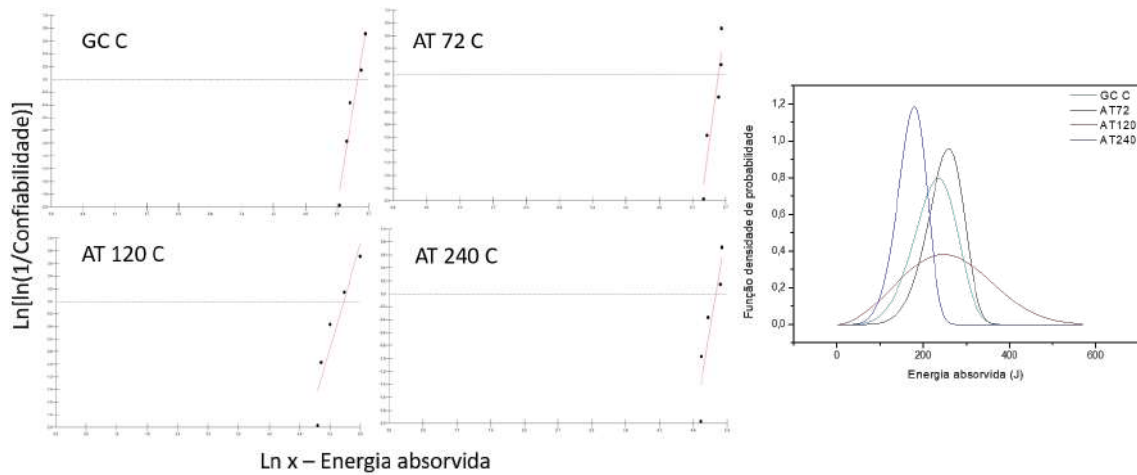


Figura 53 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido termicamente.

A FIG. 54 apresenta a ANOVA e o teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento sob alta temperatura. A partir da análise pode-se afirmar que as médias não são significativamente diferentes com nível de confiança de 95%. O valor p foi igual a 0,124, isso significa que se a hipótese fosse rejeitada o erro seria muito alta (12,42%). A estatística de teste *F* foi igual a 2,24 e está na faixa aceita de valor crítico de 95%. O teste Tukey confirmou que não há diferença significativa entre as médias de nenhum par.

Nível de significância 0,05					
Causas de variação	GL	SQ	QM	<i>F</i> _{calc}	<i>F</i> _{crit (tab.)}
Tratamentos	3	21425,55	7141,85	2,24	3,24
Residuo	16	50937,97	3183,62		
Total	19	72363,53			

GL (t)	q (tab.)	QMR	r	DMS
16	4,56	3183,62	5	115,06

COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS				
	A	B	C	D
A	0,00	22,20	28,92	54,39
B	22,20	0,00	6,72	76,59
C	28,92	6,72	0,00	83,31

CONCLUSÃO	
As médias não são significativamente diferentes com nível de confiança de 95%	

Figura 54 – ANOVA e teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento térmico após impacto balístico nível III

Os resultados obtidos para os laminados de aramida estão contidos na TAB. 18. Nota-se através da tabela que o envelhecimento sob alta temperatura teve grande impacto nos laminados de aramida (Painel de 8 camadas MENEOKV08 com dimensões 150x150x4 mm). Nota-se que houve uma redução bem acentuada na capacidade de absorção de energia do laminado de aramida após o envelhecimento térmico.

Tabela 18 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida envelhecidos em alta temperatura.

	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$	F_{exerc} (kN)	V_L (m/s)
GC A ¹	862 ± 6	835 ± 8	222 ± 18	6,2	328 ± 4	214 ± 9
AT 72 A	766 ± 3	758 ± 3	58 ± 11	2,0	259 ± 2	109 ± 10
AT 120 A	756 ± 7	749 ± 7	49 ± 6	1,8	252 ± 4	101 ± 6
AT 240 A	761 ± 3	754 ± 3	51 ± 8	1,8	255 ± 2	102 ± 8

A TAB. 19 e a FIG.55 mostram os resultados balístico após impacto balístico nível III para os laminados de aramida. A partir dos dados da tabela, por meio de extrapolação de equivalência de valores, pode-se estimar a redução da capacidade de absorção do laminado de aramida. Os percentuais de redução foram em torno de 74%, 78% e 77% após 72 h, 120 h, e 240 h de exposição a alta temperatura.

Tabela 19 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida sem e com envelhecimento térmico.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC A	12,84	230,10	0,99	221,00	20,98
AT 72 A	5,23	62,83	0,86	57,84	12,72
AT 120 A	8,47	52,12	0,87	49,22	6,92
AT 240 A	6,02	54,77	0,98	50,82	9,82

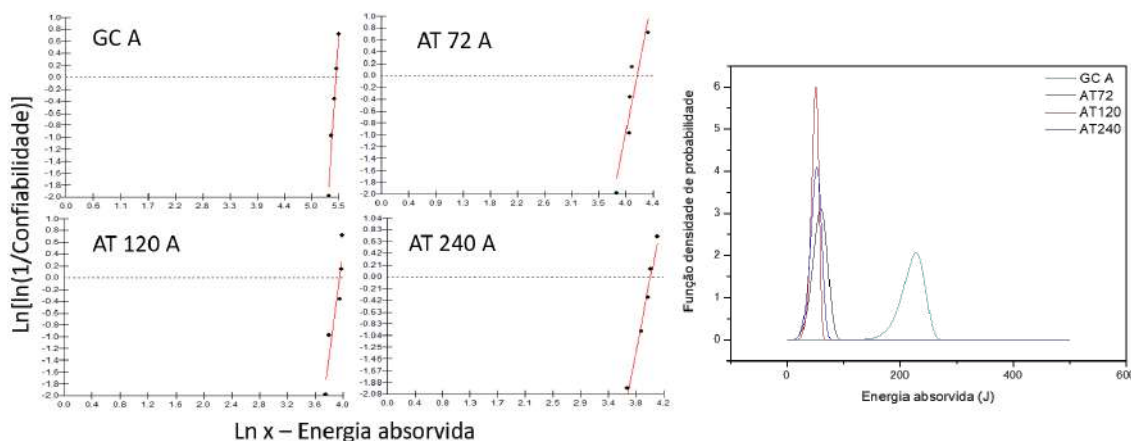


Figura 55 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os laminados de aramida sem e com envelhecimento térmico.

¹ Valores para o laminado de aramida com 16 camadas de tecido de Kevlar.



Figura 56 – ANOVA e teste Tukey para o laminado de aramida sem e com envelhecimento térmico após impacto balístico nível III.

A FIG. 56 ratifica que há diferença entre as médias do laminado não envelhecido e aqueles envelhecidos termicamente, havendo, portanto, influência do envelhecimento térmico sobre o laminado de aramida. Ali et al.(159) reportaram que laminado híbrido de Kevlar 29/fibra de rami reforçado com poliéster obtiveram suas resistências ao impacto balístico reduzidas devido a exposição a 103 °C por 15 minutos. Portanto, a temperatura é um fator importante que leva a mudanças nas propriedades dos compósitos, bem como da matriz. Existe uma relação inversa entre o aumento da temperatura e a quantidade de absorção de energia devido à diminuição da rigidez.

A FIG. 57 mostra as fraturas no epóxi após impacto balístico nível III. Um exame superficial da fratura do epóxi destaca a presença de uma série de regiões distintas exibindo diferentes características e texturas.

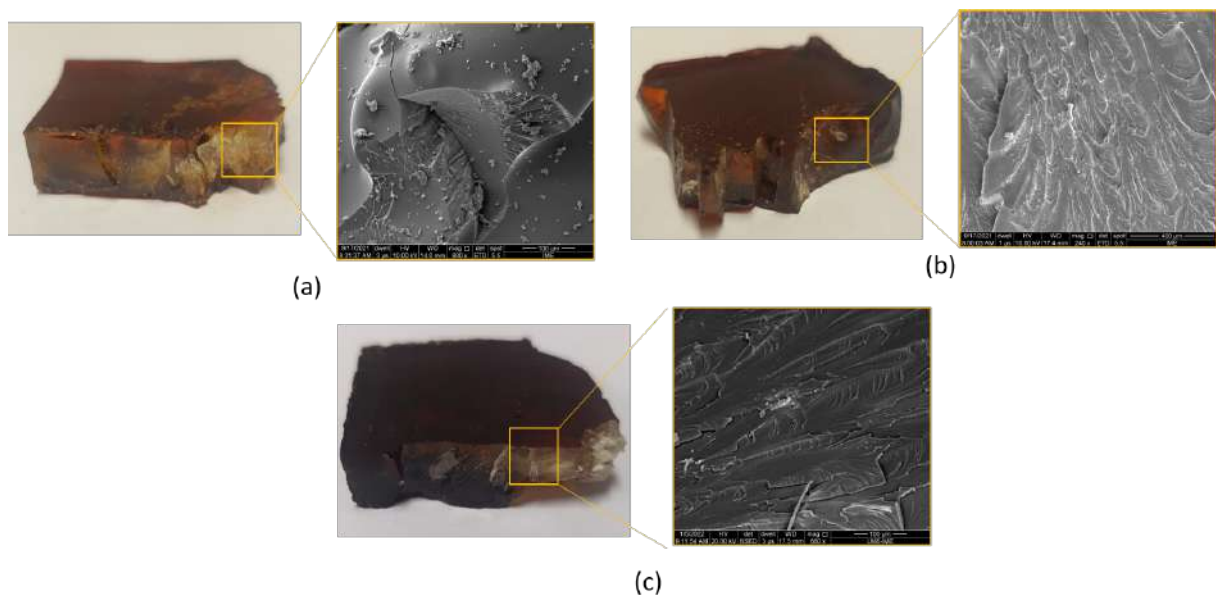


Figura 57 – Placas de epóxi com envelhecimento térmico por 72h (a), 120h (b) e 240h (c) após ensaio balístico nível III.

Percebe-se que há ramificação da trinca e, portanto, uma superfície de fratura tridimensional muito rugosa pois a trinca atingiu a velocidade máxima. Uma vez que qualquer excesso de energia dentro da amostra não pode ser dissipado acelerando ainda mais a trinca, a trinca deve bifurcar criando múltiplas superfícies de fratura e maior dissipação de energia (145). Sob certas condições, outras características podem ser proeminentes na superfície de fratura. Um exemplo são as marcas parabólicas semelhantes às apresentadas na FIG. 57(b). As marcas parabólicas estão associadas ao início de fissuras secundárias antes da fissura primária na região de rápida propagação da fissura instável. A forma precisa de tais marcações depende das velocidades relativas das frentes de trinca primária e secundária. Se ambas as frentes de fratura se moverem com a mesma velocidade, uma hipérbole é formada, enquanto uma elipse é criada se a trinca primária se propagar mais rapidamente do que a secundária (145, 160).

Cantwell e Kausch(145) reportou quatro principais zonas: (i) defeito que nem sempre está em evidência, (ii) região lisa semelhante a um espelho, (iii) área ligeiramente menos lisa e (iv) zona tridimensional rugosa. Verificou-se que a zona espelhada corresponde à região de crescimento lento da fissura. Linhas finas orientadas paralelamente à direção de propagação da trinca podem ser também observadas nesta zona. Essas linhas, também conhecidas como marcas de rio, ocorrem como resultado da propagação de trincas. As marcas de rio são úteis a medida que indicam a direção da lenta propagação da fissura.

Ainda conforme Cantwell e Kausch(145), além da região do espelho, estende-se outra zona plana exibindo marcas parabólicas. Essa região corresponde à zona sobre a qual a trinca acelera de forma instável, uma vez que a trinca atingiu sua velocidade limite (normalmente 400 a 500 m/s em um epóxi testado em temperatura ambiente) e, portanto, não mais capaz de acelerar, bifurcando-se e criando várias superfícies de fratura e uma zona de fratura rugosa. A zona rugosa não foi observada por Cantwell e Kausch(145) nas amostras testadas a 85 e 105 °C. O autor sugeriu que a trinca ou se estabilizou a uma velocidade abaixo do valor limite ou então que a zona de aceleração necessária era maior do que a amostra.

A TAB. 20 elenca os resultados obtidos para o epóxi após impacto balístico nível III. Pode-se notar que houve aumento de absorção de energia até o grupo com exposição a 120 h a alta temperatura. Contudo, o grupo com 240 h de exposição apresentou um decréscimo na absorção de energia.

Tabela 20 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi envelhecido em alta temperatura.

	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$	F_{exerc} (kN)	V_L (m/s)
GC EP	803 ± 35	776 ± 33	205 ± 32	6,6	285 ± 25	205 ± 16
AT 72 EP	789 ± 26	757 ± 26	236 ± 8	7,8	274 ± 18	221 ± 4
AT 120 EP	749 ± 38	718 ± 38	222 ± 14	8,2	248 ± 26	214 ± 7
AT 240 EP	828 ± 5	802 ± 5	203 ± 8	6,1	302 ± 3	204 ± 4

A TAB. 21 mostra os parâmetros de Weibull obtidos para energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi. O grupo AT120EP apresentou o menor ajuste da reta e a segunda maior a variação estatística. A FIG. 58 ilustram os dados apresentados na TAB. 21. Os aumentos observados para os grupos AT72EP e AT120EP foram na ordem de 15% e 8%, respectivamente. Um decréscimo na energia absorvida característica foi observada para o grupo AT240EP, na ordem de 1%.

Tabela 21 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi sem e com envelhecimento térmico.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC EP	6,38	219,40	0,99	204,20	37,42
AT 72 EP	30,26	240,00	0,96	235,70	9,76
AT 120 EP	14,13	229,60	0,77	221,30	19,16
AT 240 EP	26,11	206,40	0,92	202,10	9,67

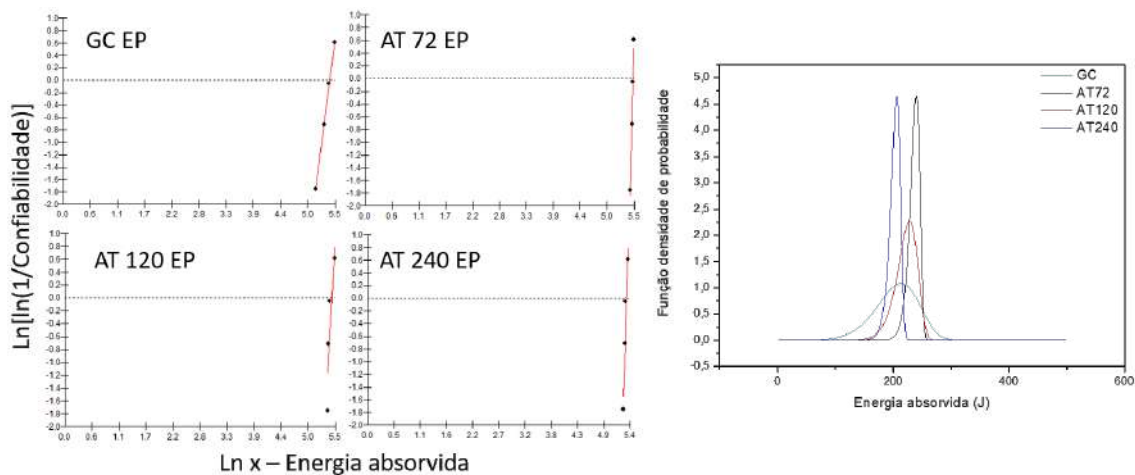


Figura 58 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para o epóxi sem e com envelhecimento térmico.

A ANOVA e o teste Tukey realizados nos valores das médias de energia absorvida para o epóxi sem e com envelhecimento a alta temperatura, conforme a FIG. 59, indicam que não houve diferença significativa entre as médias dos tratamentos.

Nível de significância 0,05										
Causas de variação	GL	SQ	QM	F calc	F crit (tab.)	GL (t)	q (tab.)	QMR	r	dms
Tratamentos	3	2956,75	985,58	2,97	3,49	12	4,75	331,96	4	43,27
Resíduo	12	3983,56	331,96							
Total	15	6940,31								

COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS				
	A	B	C	D
A	0,00	30,89	16,81	2,75
B	30,89	0,00	14,08	33,64
C	16,81	14,08	0,00	19,56
D	2,75	33,64	19,56	0,00

CONCLUSÃO	
As médias não são significativamente diferentes com nível de confiança de 95%	

Figura 59 – ANOVA e teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento térmico após impacto balístico nível III

A FIG. 60 mostra as funções ajustadas para os valores de energia absorvida após impacto balístico nível III obtidos para o compósito, epóxi e os laminados de aramida.

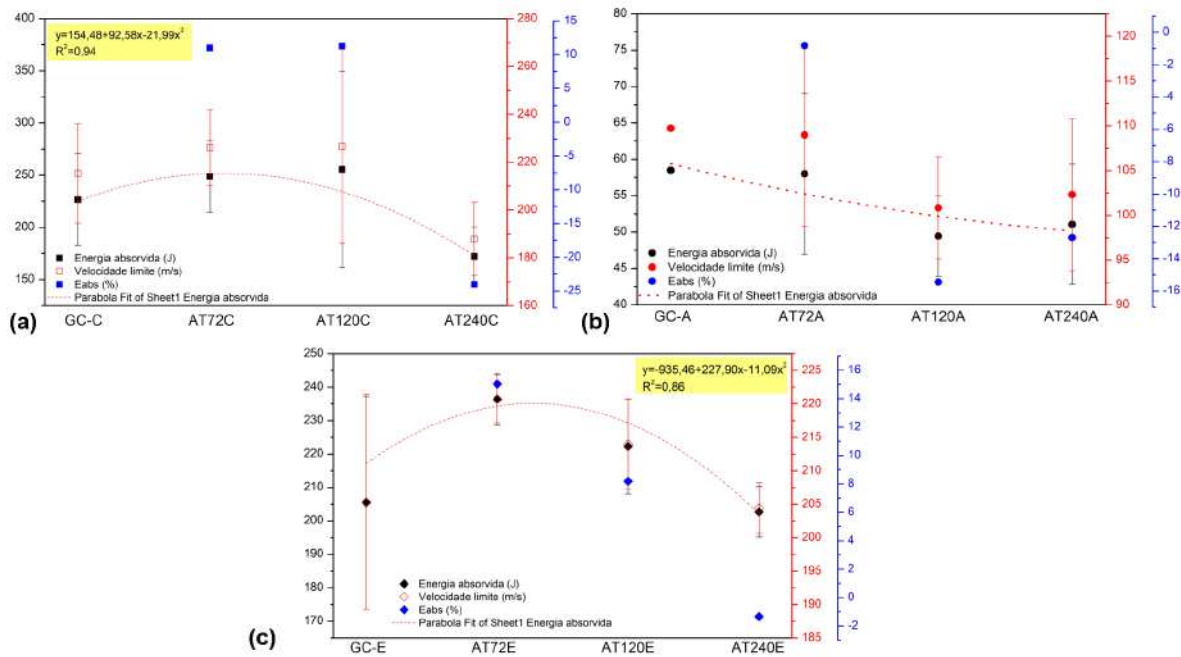


Figura 60 – Efeito do envelhecimento térmico no compósito (a), no laminado de aramida (b) e no epóxi (c) após impacto balístico nível III

5.3 Envelhecimento por imersão em água

5.3.1 Flexão em três pontos e aspecto visual

A FIG. 61 mostra a evolução da degradação no tecido de fique devido a imersão em água. Através das imagens de MEV pode-se notar que há o aparecimento de estruturas complexas de microfibrilas conforme se dá sequência ao envelhecimento. A absorção excessiva de água leva a um aumento na água absorvida ligada e uma diminuição na água livre. Assim, a água

pode penetrar na rede de celulose da fibra, nos capilares e espaços entre as fibrilas e áreas menos ligadas das fibrilas. A rigidez da estrutura da celulose é destruída pelas moléculas de água, na qual a água atua como um plastificante e permite que as moléculas de celulose se movam livremente. Conseqüentemente, a celulose é "amolecida", possuindo assim um caráter mais maleável, e pode alterar as dimensões da fibra facilmente com a aplicação de forças (74, 50).

Em seu estudo Wei e Meyer(86) observaram que as fibras com superfície intacta, que não receberam nenhum tratamento superficial, apresentaram melhor resistência à degradação. Enquanto que a fibras com defeitos superficiais são propensas a alta precipitação de hidróxido de cálcio nas paredes celulares, quando aplicadas com matriz cimentícia. A sugestão dos autores é que a lignina e a hemicelulose encontram facilmente a hidrólise alcalina, o que leva ainda mais à separação das microfibrilas de celulose.

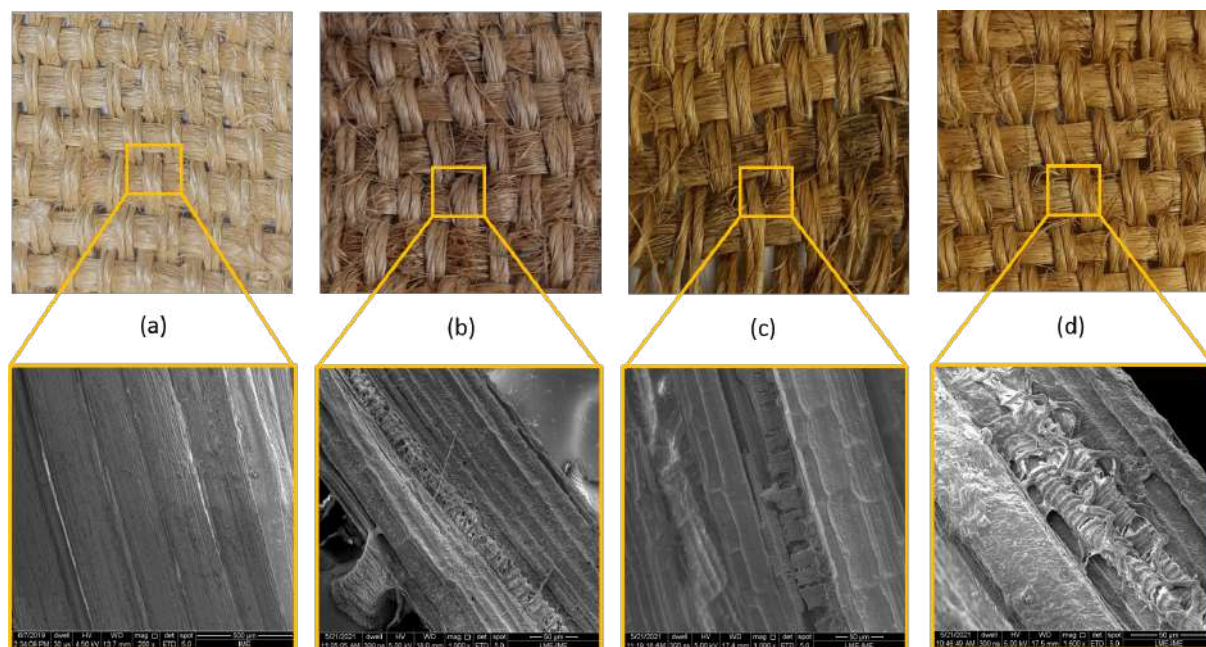


Figura 61 – Aspecto macro e microscópico do tecido de fique do grupo controle (a) e envelhecidos por imersão em água após 240h (b), 720h (c) e 1440h (d).

Hoyos e Vazquez(99) observou a mesma estrutura presente neste estudo para a fibra de fique após tratamento alcalino. Os autores consideraram que a remoção da hemicelulose e da lignina tornou as regiões interfibrilares menos densas e rígidas, permitindo que as fibrilas se reorganizem ao longo da direção da tensão, resultando em melhor distribuição de carga.

A FIG. 62 mostra os efeitos da degradação por imersão em água da resina epóxi. As imagens de MEV evidenciam que a superfície do epóxi foi bastante danificada, com isso é possível observar microvasos, espécies de infiltração, por onde a água pode ser percolada. Além disso foi observado um leve amarelamento das amostras, bem como aumento da quantidade de poros. A natureza da interação da água sorvida com epóxi há muito é debatida na literatura.

Embora seja bem aceito que a água sorvida plastifica a resina, resultando na alteração da temperatura de transição vítrea, módulo e resistência ao cisalhamento do polímero, o mecanismo exato da interação água/epóxi adsorvida ainda não foi compreendido em sua totalidade.

As TABs. 22 e 23 elencam os resultados obtidos para o MRF e o MEF do epóxi após envelhecimento em água e o grupo controle. O decréscimo na propriedade foi observado somente após exposição por 1440 h, com cerca de 36% de perda. O MEF também decresceu somente após 1440 h em torno de 25% em comparação ao grupo controle. Isso é explicado pelo fato de a plastificação do epóxi ter efeitos deletérios no MEF (13).

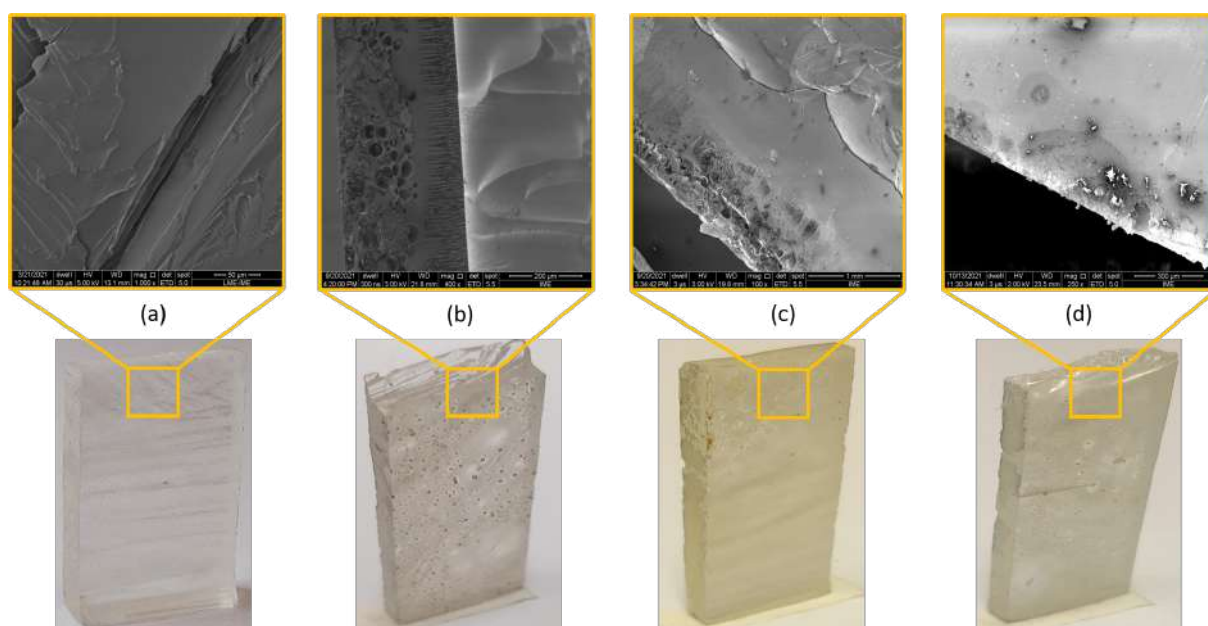


Figura 62 – Aspecto macro e microscópico do epóxi do grupo controle (a) e envelhecidos por imersão em água após 240h (b), 720h (c) e 1440h (d).

Tabela 22 – Tensão máxima na flexão para resina epóxi envelhecida por imersão em água.

	β	θ	R^2	Tensão máxima na flexão (MPa)	Desvio padrão
GC EP	2,74	78,21	0,96	69,59	27,40
IA 240 EP	2,39	85,38	0,98	75,68	33,73
IA 720 EP	2,95	82,50	0,96	73,61	27,19
IA 1440 EP	2,21	50,55	0,95	44,77	21,41

Tabela 23 – Módulo de elasticidade na flexão para resina epóxi envelhecida por imersão em água.

	β	θ	R^2	MEF (GPa)	Desvio padrão
GC EP	4,62	2,79	0,91	2,55	0,63
IA 240 EP	1,88	3,31	0,92	2,94	1,62
IA 720 EP	3,52	3,68	0,95	3,31	1,04
IA 1440 EP	1,79	2,14	0,95	1,91	1,10

A FIG. 63 ilustra os dados apresentados na TAB. 22. Todas as condições apresentam bom ajuste apesar da alta variação estatística observada. A reprodutibilidade dos dados, relacionada ao módulo de Weibull, foi baixa, o que explica a grande variância dos dados. Os dados apontam que a condição mais severa entre os grupos de envelhecimento por imersão em água é o exposto por 1440 h.

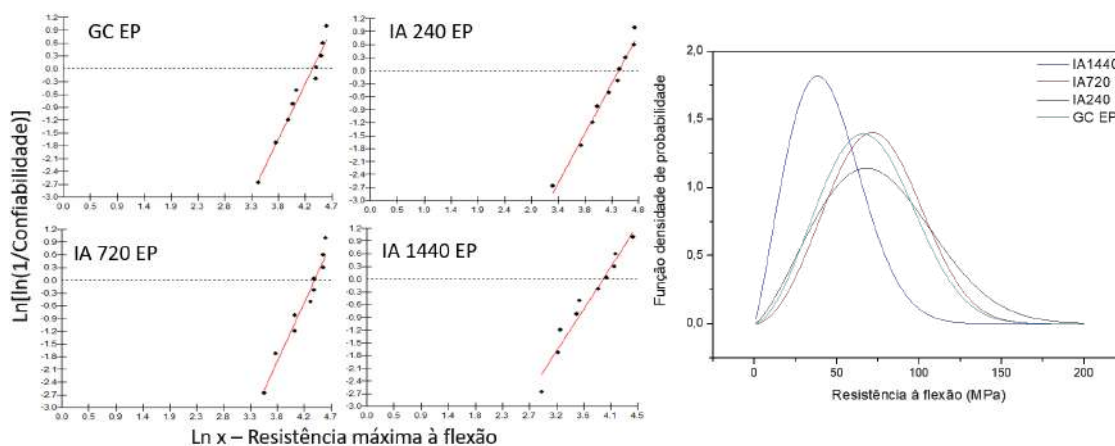


Figura 63 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e função densidade de probabilidade para os epóxis não envelhecido e envelhecido por imersão em água.

A FIG. 64 apresenta a análise de variância das médias e o teste Tukey para amostras envelhecidas por imersão em água. Com base na figura, a hipótese de que as amostras são iguais é rejeitada com nível de significância de 5%. O valor-p foi igual a 0,034, isso significa que a chance de erro é pequena (3,37%). O teste Tukey identificou que as amostras IA240EP e IA1440EP possuem médias diferentes entre si.

Nível de significância 0,05						Par	Diferença	Media crítica	Valor-p
C	1019099,675					x1-x2	5.600000	29.892799	0.957480
Causas de variação	GL	SQ	QM	F _{stat}	Valor-p	x1-x3	4.000000	29.892799	0.983717
Tratamentos	3	5962.700000	1987.566667	3.226744	0.0337303	x1-x4	24.600000	29.892799	0.138120
Resíduo	36	22174.79979	615.966661			x2-x3	1.600000	29.892799	0.998911
Total	39	28137.49979	721.474354			x2-x4	30.200000	29.892799	0.0469152
						x3-x4	28.600000	29.892799	0.0650204
CONCLUSÃO									
Rejeita-se a hipótese que as médias são iguais com nível de confiança de 95%									

Figura 64 – ANOVA e Teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento por imersão em água.

Um diagrama esquemático foi proposto por Sindhu et al.(161) para representar a natureza

da interação água/epóxi no qual as moléculas de água são mostradas não apenas como ligadas por hidrogênio às do epóxi, mas também ligadas por hidrogênio a si mesmo, resultando na formação de água intersticial livre. A variação do teor de umidade pode provocar uma rede de microfaturas na superfície, como observado na FIG. 62, do epóxi e do compósito, sendo uma provável explicação para as alterações em suas propriedades mecânicas. A FIG. 65 mostra que um dos principais impactos observados nessa condição foi o descolamento da fibra e matriz epóxi.

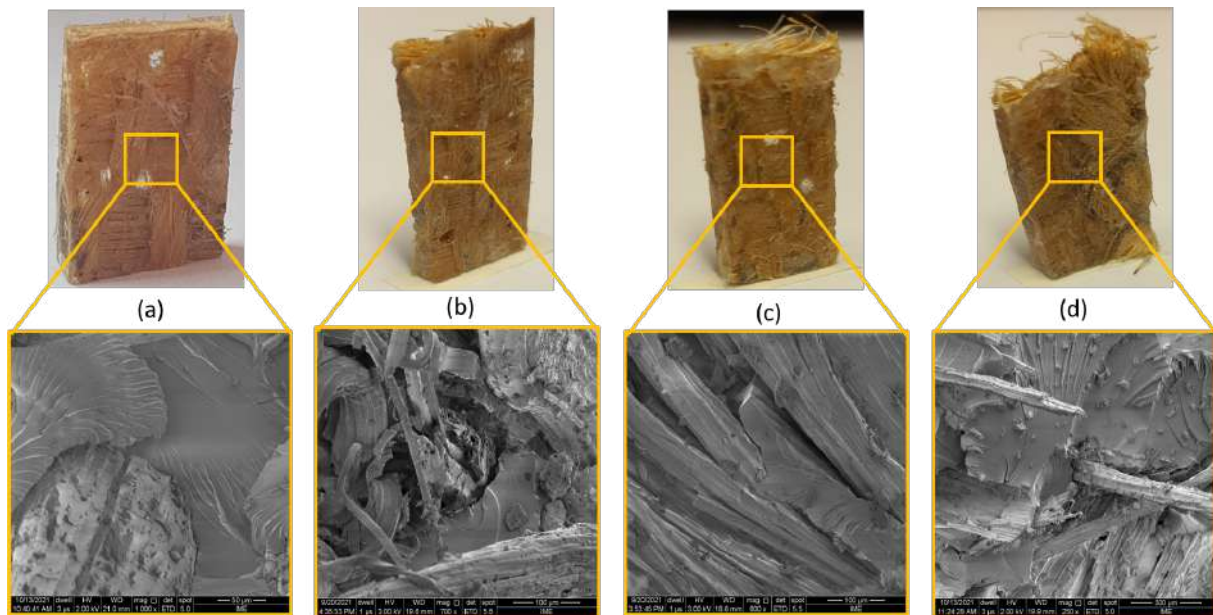


Figura 65 – Aspecto macro e microscópico do compósito do grupo controle (a) e envelhecidos por imersão em água após 240h (b), 720h (c) e 1440h (d).

Quando o compósito é exposto à umidade, a fibra natural hidrofílica aumenta de volume. Como resultado do intumescimento da fibra, ocorre microfissuração da resina termofixa frágil (74), condição essa ratificada pelas amostras de epóxi. O alto teor de celulose na fibra contribui ainda mais para que mais água penetre na interface através das microfissuras induzidas pelo intumescimento das fibras, criando tensões que levam à falha do compósito (74). À medida que o compósito fatura e se danifica, a capilaridade e o transporte por meio de microfissuras tornam-se ativos. Uma vez que o mecanismo de capilaridade envolve o fluxo de moléculas de água ao longo das interfaces fibra/matriz e um processo de difusão através da matriz. As moléculas de água degradam ativamente a interface, resultando no descolamento entre a fibra e a matriz (74, 95).

Como já mencionado, a difusão pode ocorrer devido à ação capilar, também conhecida como absorção de água (FIG. 164), e é predominante nos sistemas compósitos em que a molhabilidade da fibra pela matriz é incompleta. O comportamento de transporte dos vazios da matriz e da interface fibra/matriz pode ter um efeito substancial na difusividade geral dos materiais compósitos (13). A umidade induzida tem efeitos prejudiciais sobre o desempenho de

materiais compósitos, levando-os à plastificação da matriz, degradação química e mecânica.

A degradação mecânica do compósito foi achada pela literatura (13, 43) como uma função da tensão de inchamento da matriz. Durante a exposição do compósitos à água, danos significativos podem ocorrer na forma de vazios e microfissuras interfaciais. Essas microfissuras aceleram ainda mais o acúmulo de água e resultam em considerável mudança de peso dos compósitos. Nos estágios iniciais, a água pode dissolver as substâncias interfásicas e o acúmulo posterior de água pode substituir esses componentes dissolvidos. As degradações induzidas pela umidade nos compósitos podem ser atenuada através de melhor umedecimento entre fibra e matriz, obstruindo assim o caminho de difusão da umidade (13).

As TABs. 24 e 25 apresentam os dados obtidos para MRF e MEF do compósito envelhecido por imersão em água. Como esperado, os valores de declínio do MEF são diretamente proporcionais à evolução da exposição à água. Pode-se observar que o houve decréscimo no MRF em torno de 30% a 57% em relação ao grupo controle. O MEF reduziu entre 38% a 72%.

Tabela 24 – Módulo de ruptura na flexão para compósitos envelhecidos por imersão em água.

	β	θ	R^2	MRF (MPa)	Desvio padrão
GC C	2,96	87,76	0,91	78,32	28,82
IA 240 C	3,43	60,85	0,94	54,59	17,62
IA 720 C	2,95	37,89	0,89	33,81	12,48
IA 1440 C	2,47	40,29	0,94	35,74	15,44

Tabela 25 – Módulo de elasticidade na flexão para compósitos envelhecidos por imersão em água.

	β	θ	R^2	MEF (GPa)	Desvio padrão
GC C	2,12	5,98	0,97	5,30	2,64
IA 240 C	2,06	3,68	0,97	3,26	1,66
IA 720 C	2,04	1,78	0,93	1,58	0,81
IA 1440 C	2,31	1,66	0,91	1,47	0,68

Os dados na FIG. 66 ilustram os números constantes na TAB. 24. O menor ajuste encontrado foi para a reta de Weibull do grupo IA720C, este fato está diretamente relacionado a um corpo de prova (1/10) bem abaixo da média do grupo. Isto é ratificado pelo módulo de Weibull (β) que é inferior aos demais, apontando para baixa reprodutibilidade desse valor encontrado. A FIG. 67 indica que a hipótese de que as médias são iguais é rejeitada com nível de significância de 5%. O valor-p foi igual a $7,5 \times 10^6$, isso significa que a chance de erro é pequena, em torno de 0,00075%. Pelo teste Tukey pode-se afirmar que a média do grupo controle é diferente das médias referentes ao envelhecimento por imersão em água. Assim, sugere-se que o envelhecimento por imersão em água aplicado afetou significativamente a propriedade mecânica sob flexão do compósito.

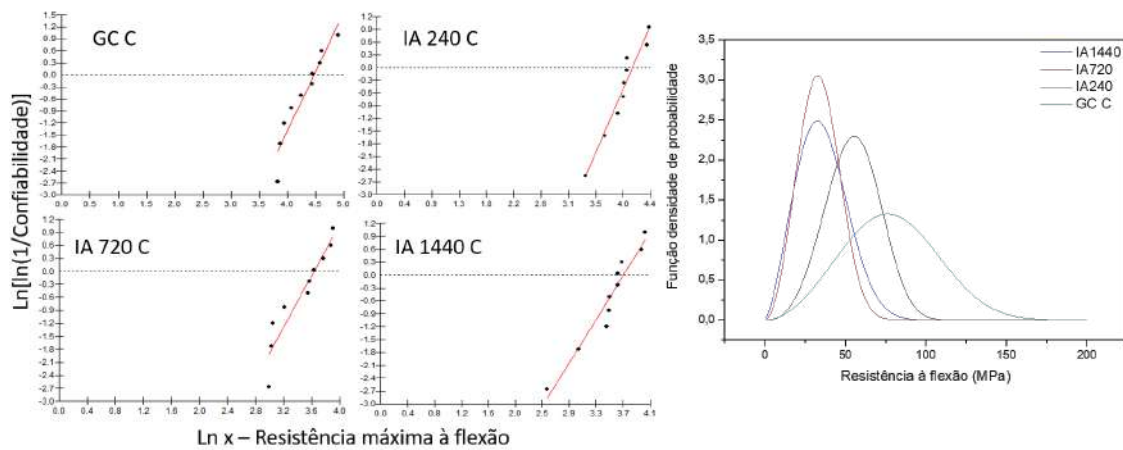


Figura 66 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e distribuição de probabilidades de fratura para os compósitos não envelhecido e envelhecido por imersão em água.

Nível de significância 0,05						Par	Diferença	Media crítica	Valor-p
C	1019099,675					x1-x2	23.600000	22.145960	0.0330249
Causas de variação	GL	SQ	QM	F stat	Valor-p	x1-x3	44.500000	22.145960	0.000024488 6
Tratamentos	3	13004.07500	4334.691667	12.821686	0.00000748460	x1-x4	43.000000	22.145960	0.000042715 2
Resíduo	36	12170.70003	338.075001			x2-x3	20.900000	22.145960	0.0702464
Total	39	25174.77503	645.507052			x2-x4	19.400000	22.145960	0.103614
						x3-x4	1.500000	22.145960	0.997804
CONCLUSÃO									
Rejeita-se a hipótese que as médias são iguais com nível de confiança de 95%									

Figura 67 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento por imersão em água.

A FIG. 68 é uma tentativa de equacionamento do envelhecimento por imersão em água observado para o compósito e o epóxi em função da resistência à flexão. Ambas as curvas foram ajustadas na função quadrática.

Os resultados experimentais de Chaudhary et al.(52) mostraram claramente a redução percentual nas propriedades correspondentes à amostra após um ano de imersão em água em comparação com a amostra seca. O compósito híbrido juta/linho/epóxi teve perda de 33,6% na resistência à flexão, enquanto o MEF foi reduzido em 45,1%. Isso é baseado no fato de a fibra natural consistir em uma estrutura celulósica que possui grupos hidroxila. As ligações de hidrogênio formadas após a imersão em água reagem com a hidroxila criando mais ligações de hidrogênio que enfraquecem a adesão interfacial entre fibra e matriz, reduzindo a resistência geral do compósito.

Hoyos e Vazquez(99) também reportaram perda nas propriedades de flexão de compósitos após exposição à água e/ou hidróxido de cálcio. Os autores sugeriram que as propriedades diminuíram após um baixo valor de absorção, pois as moléculas de água ou de hidróxido de cálcio alteram a estrutura e as propriedades das fibras, da matriz e da interface. Para vários compósitos de fibras naturais com polipropileno, poliéster insaturado e matrizes epóxi têm sido relatados que, uma vez que a água ou as moléculas se difundem na matriz, sua temperatura de transição vítrea diminui e aumenta a taxa de difusão.

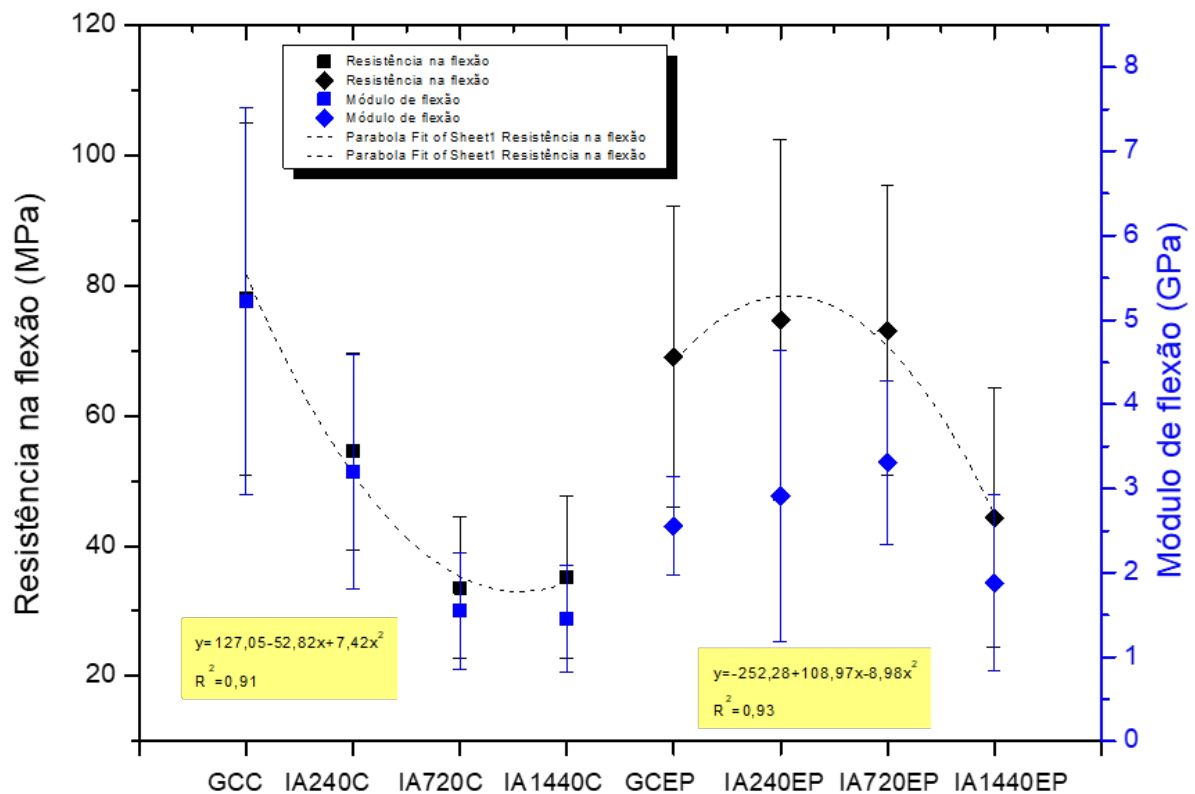


Figura 68 – Equacionamento do envelhecimento por imersão em água observado para o compósito e o epóxi em função do módulo de ruptura na flexão.

5.3.2 Análises dinâmico-mecânicas

As curvas de DMA com $\tan \delta$, E'' e $\log E'$ na zona de transição- α do epóxi envelhecidos por imersão em água são mostrados na FIG. 69. Pode-se observar que o grupo envelhecido por 1440 h teve uma diminuição no módulo de armazenamento. As T_g relacionada aos picos observados de $\tan \delta$ apresentaram leve decréscimo conforme exposição a água, ou seja, houve aumento da temperatura em que ocorre a transição de um estado vítreo, no qual as moléculas da fase amorfa não possuem mobilidade, para um estado borrachoso, em que as moléculas da fase amorfa passam a ter mobilidade. Isso acontece possivelmente devido à presença da molécula de água ligada à rede epóxi. A plastificação é geralmente definida como o aumento da mobilidade de segmentação das cadeias poliméricas, contudo, foi observado aumento da

restrição da movimentação das moléculas do epóxi com base no aumento do pico em E'' . A dissipação de energia pode ter sido aumentada devido ao aumento dos vazios no epóxi.

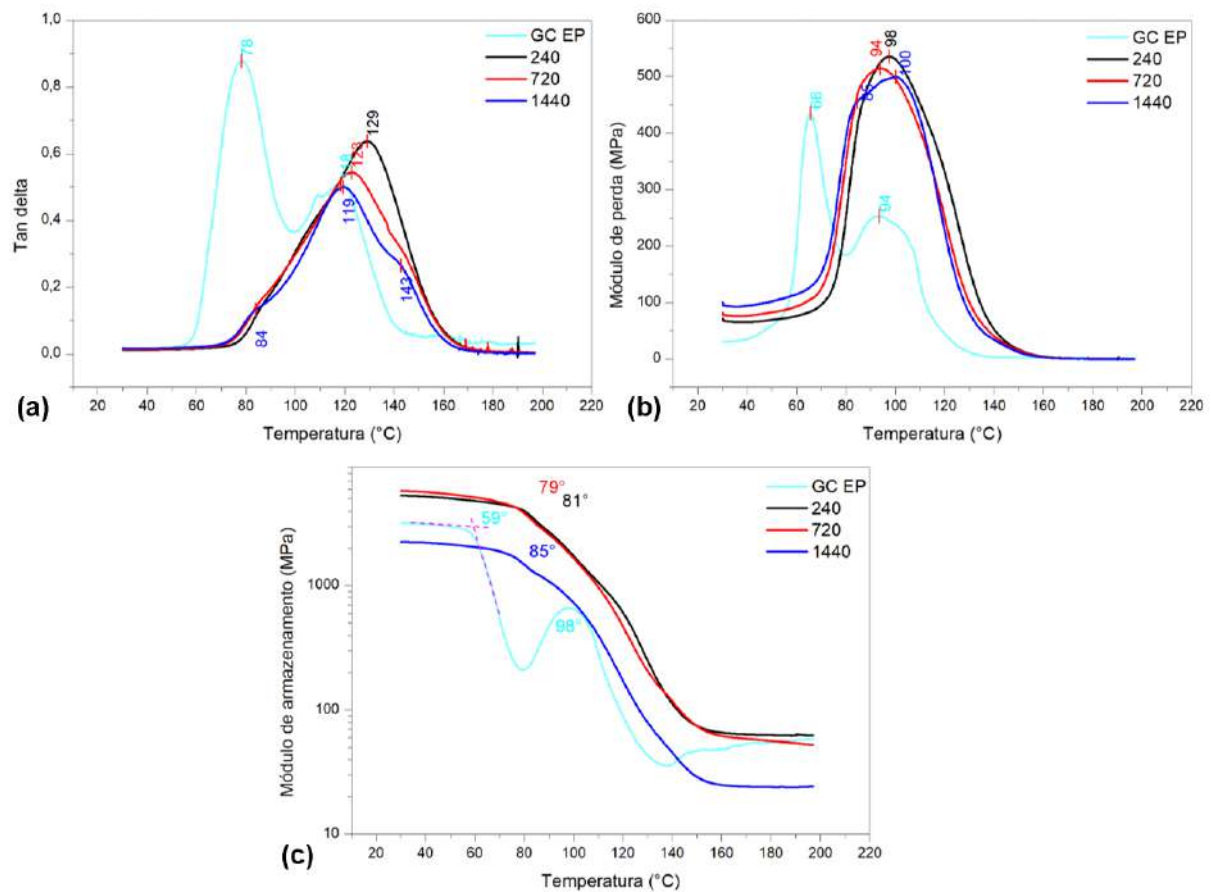


Figura 69 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o epóxi sem e com envelhecimento por imersão em água.

Arias et al.(162) também observaram que os valores da transição vítrea e do módulo de armazenamento diminuíram com a hidrólise. Segundo os autores, o valor da T_g foi a propriedade mais afetada neste processo, devido à existência de grupos -OH secundários na rede. Este também é um dos principais motivos da degradação do epóxi. A água atua como ponte entre os grupos -OH na rede epóxi e atua como lubrificante, produzindo maior mobilidade dessas cadeias. Os autores observaram a existência de dois picos, indicando comprimentos de cadeia bimodal. No presente estudo também foi observado dois picos a partir do envelhecimento por 720 h, tornando-se mais aparente após 1440 h de exposição. Foi reportado que essas pontes -OH são a razão para o módulo de armazenamento mais estável do epóxi, conforme observado nas exposições por 240 h e 720 h. A altura do $\tan \delta$ também diminuiu, indicando uma rede mais rígida após a imersão devido as suas pontes de hidrogênio com água (162, 163). A FIG. 70 apresenta os principais parâmetros de DMA para o compósito sem e com envelhecimento por imersão em água.

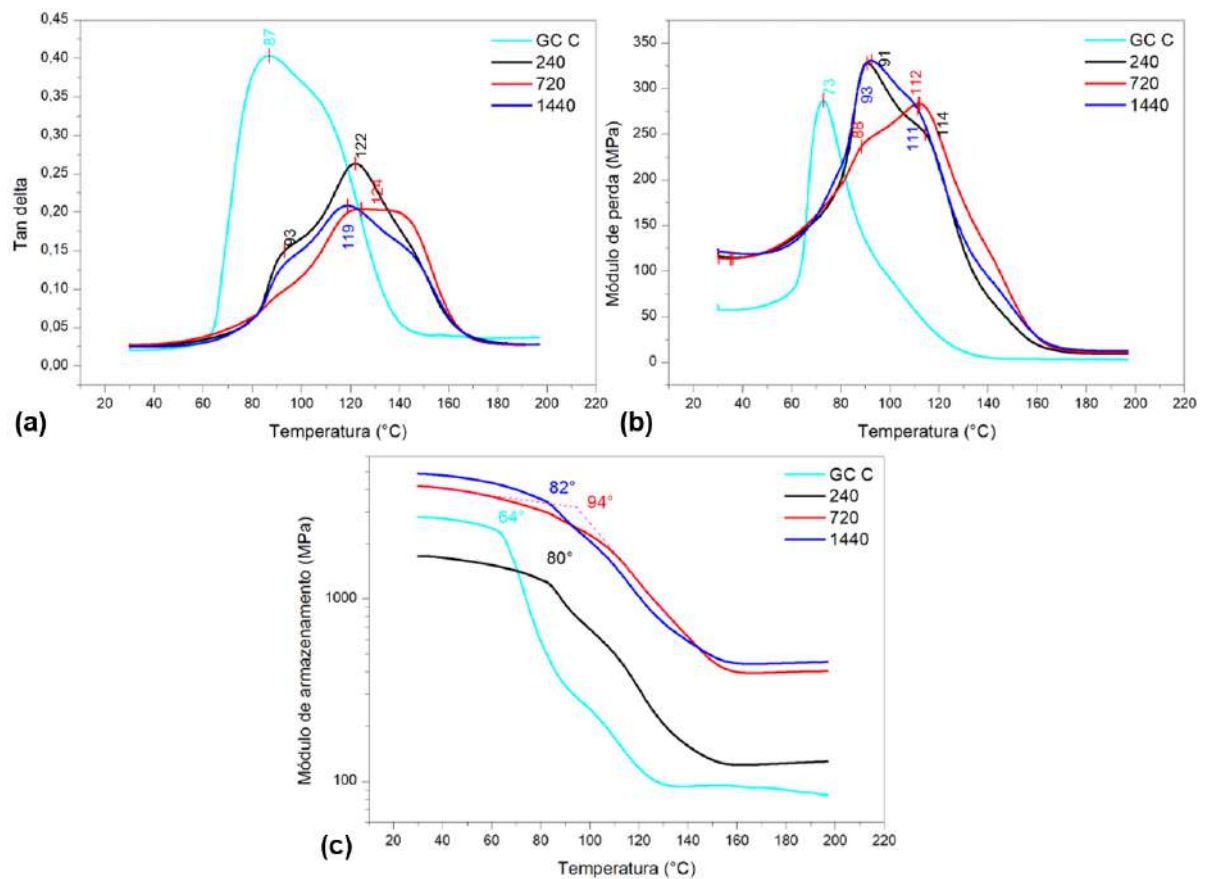


Figura 70 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o compósito sem e com envelhecimento por imersão em água.

O módulo de armazenamento do compósito exposto por 240 h apresentou uma significativa queda. Já os E' dos grupos 720 h e 1440 h foram superiores quando comparado ao grupo controle. O módulo de perda dos grupos 240 h e 1440 h também foram superiores ao do grupo controle. E ainda, a T_g teve acréscimo, quando comparado ao GC C. Após 1440 h a T_g teve uma redução de 4% em relação ao atingido no envelhecimento por 720 h, isso foi observado também por Uthaman et al.(163). Os autores reportaram que a T_g dos compósitos primeiro aumentou e depois foi semelhante às amostras do grupo controle, permanecendo estável em todas as condições de imersão. Quanto à redução final, os autores atribuíram ao efeito de plastificação para os materiais imersos por um longo período de tempo. Além disso, as alturas dos picos de $\tan \delta$ para os compósitos imersos diminuíram em torno da metade.

5.3.3 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas e as análises térmicas diferenciais para o epóxi são apresentadas na FIG.71. Sobre as amostras analisadas, até 250 °C, todas as curvas permanecem constantes e não há variação significativa de peso, ou seja, as amostras são termicamente estáveis

até esta temperatura. Porém, para as amostras do grupo controle e envelhecida por 240 h, bem como para envelhecidas por 720 h e 1440 h, pode-se observar que existem duas etapas de perda de massa bastante similares. Observa-se um segundo estágio de decomposição, muito mais curto que o primeiro. Para os envelhecimentos por 720 h e 1440 h essa segunda perda de massa ocorre em temperaturas mais baixas (FIG.71(a)).

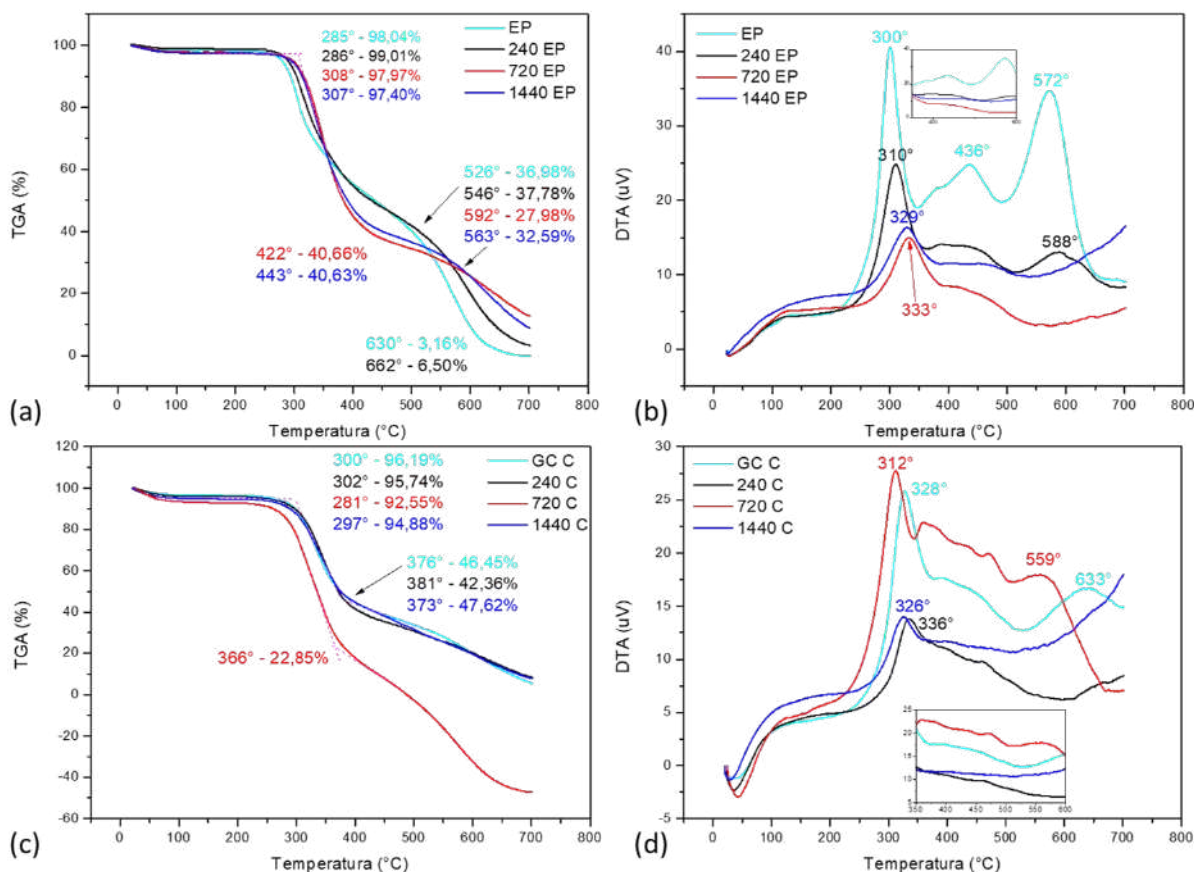


Figura 71 – Curvas TGA-DTA dos epóxis (a) e (b) e dos compósitos (c) e (d) sem e com envelhecimento por imersão em água.

Nota-se que as curvas DTA mostram um pico na faixa de 300-333 °C, que corresponde à temperatura de degradação mais acentuada do epóxi. Esse pico surge em temperaturas mais altas para amostras envelhecidas por 720 h e 1440 h, isso pode ser explicado pelo efeito da água na estrutura do polímero (164). Há quatro eventos observados nas curvas DTA para o GC EP e IA240EP, sendo reduzido apenas para dois eventos nas condições envelhecidas IA720EP e IA1440EP (FIG.71(b)).

A FIG. 71 mostra as curvas de TGA e DTA para os compósitos sem e com envelhecimento por imersão em água. A partir da FIG.71(c) pode-se observar que há estabilidade térmica até em torno de 250 °C para todas as condições. Foram observadas dois estágios de perda de massa para o grupo controle e para a amostra envelhecida por 720 h. As amostras envelhecidas por 240 h e

1440 h apresentaram apenas uma grande perda de massa. As curvas DTA (FIG.71(d)) ratificam esse fenômeno, visto que há um pico que surge na faixa de 312-336 °C para todas as condições e outro 633 e 559 °C para o GC C e IA720C. O ombro observado em baixas temperaturas (≤ 200) nas curvas de DTA estão relacionados a secagem das amostras. Jemii et al.(164) observaram que a diminuição da estabilidade térmica do PVC após longa imersão em água foi atribuída à alteração da estrutura da rede, impulsionada pela plastificação que permite a migração dos estabilizadores.

5.3.4 Análises termomecânicas

A TAB. 26 apresenta os dados de CTE e T_g do compósito e do epóxi após envelhecimento por imersão em água.

Tabela 26 – Dados de TMA para o compósito e o epóxi envelhecidos por imersão em água.

	CTE antes da T_g	R^2	CTE depois da T_g	R^2	$T_{g1}; T_{g2}$
GC EP	0,383±0,001	0,95	1,090±0,000	0,99	35;101
IA240EP	0,514±0,006	0,94	1,434±0,006	0,99	51;102
IA720EP	0,264±0,002	0,95	0,496±0,009	0,92	53;100
IA1440EP	0,486±0,001	0,97	1,365±0,002	0,99	45;129
GC C	0,428±0,006	0,93	3,448±0,031	0,98	38;129
IA240C	0,042±0,000	0,68	-0,652±0,003	0,89	50;91
IA720C	0,583±0,006	0,94	1,512±0,023	0,95	51;115
IA1440C	0,492±0,002	0,95	1,854±0,005	0,97	47;95

Pode-se observar que após 35 °C ocorre o processo de expansão no epóxi, esse comportamento é bem similar ao observado para o compósito (38 °C). A presença da primeira transição foi observada na faixa de temperatura de aproximadamente 35 a 53 °C. Foi também observado uma segunda transição, na faixa entre 91 a 129 °C. Essa segunda transição acentua a expansão térmica tanto do compósito, quanto do epóxi. A FIG. 72 mostra os perfis das curvas de TMA obtidos para o compósito e o epóxi após o envelhecimento por imersão em água. O comportamento que se destaca é do grupo IA240C que apresentou um encolhimento acentuado em sua estrutura, o único material que apresentou CTE ligeiramente negativo. Isso pode ser explicado pela presença de água livre que entrou na estrutura do compósito, deixando essa estrutura após a retirada do compósito à exposição por imersão em água.

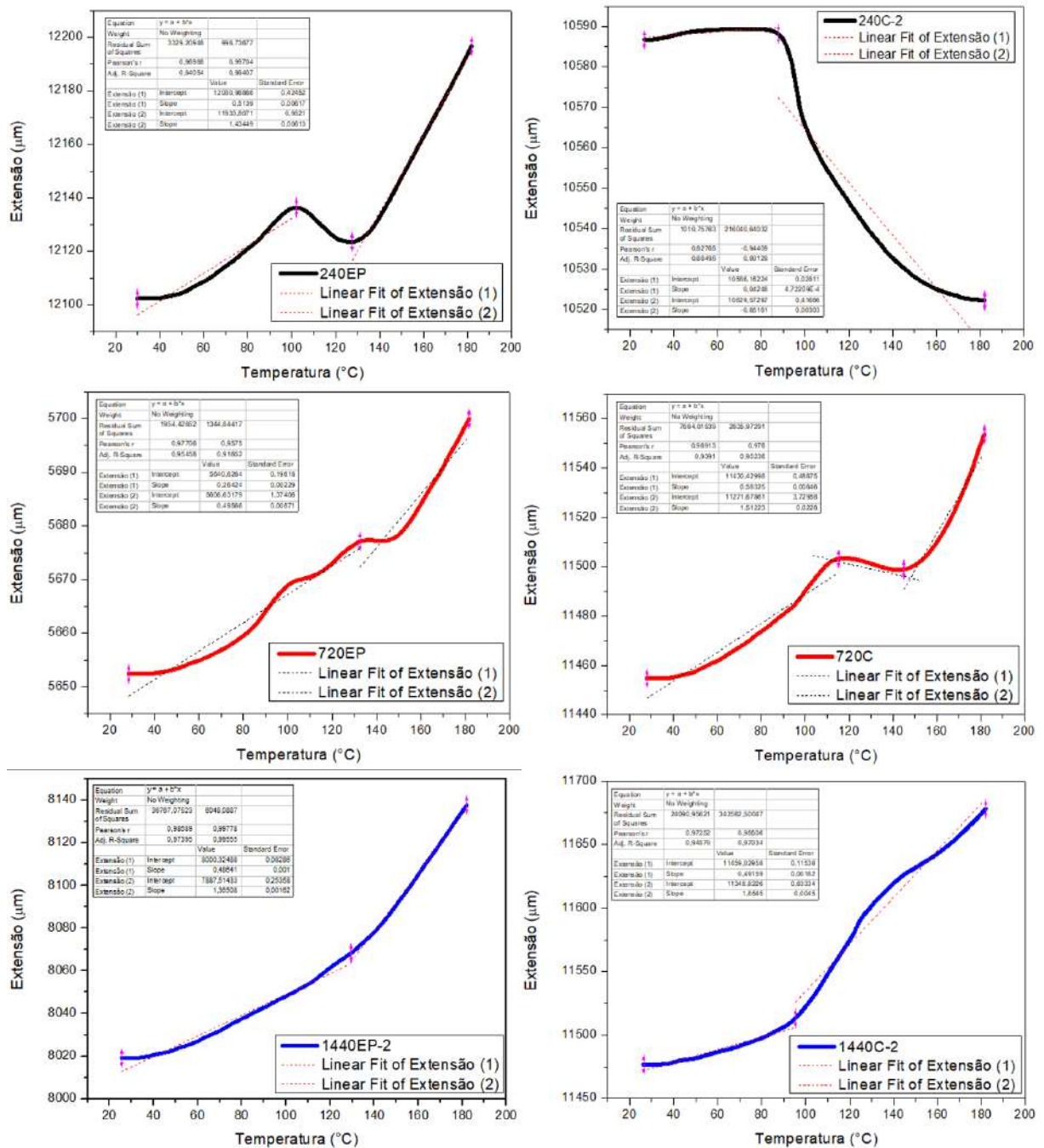


Figura 72 – Curvas de TMA e coeficientes de expansão térmica do epóxi e do composto sem e com envelhecimento por imersão em água.

A literatura defende que como a umidade interage com os grupos hidroxila da resina, os quais influenciam o comportamento da expansão térmica, entretanto, a determinação dos valores de expansão térmica não é uma questão simples. Adamson(165) reporta um fenômeno chamado efeito térmico reverso, que envolve maior absorção de água em temperaturas mais baixas, ou seja, o volume livre em um polímero reticulado vítreo aumenta à medida que a temperatura diminui. Em concordância ao observado neste trabalho, o autor encontrou um coeficiente de

expansão térmica do epóxi saturado em água maior do que o epóxi não saturado.

5.3.5 Calorimetria exploratória diferencial

A FIG. 73 mostra os termogramas de DSC obtidos para o epóxi envelhecido por imersão em água. Pode-se observar que a T_g do epóxi varia de 57 a 161 °C. Há um aumento de 2,8 vezes na T_g dos grupos AT72EP e AT120EP. Para AT240EP o acréscimo foi na ordem de 39%. O pico endotérmico em 59 a 61 °C é diminuído com a continuidade da exposição e pode ser atribuído a perda de umidade, isso se deve ao volume livre da água no epóxi. O pico exotérmico variando em 361 °C a 370 °C foi observado em todas as amostras. O pico em 292 °C somente voltou a aparecer a partir de 1440 h de exposição. Visto que o pico em 361 °C foi diminuído nessa condição e o pico em 284 °C aumentado, pico este relacionado a uma pseudorreticulação, pode-se inferir que a água livre presente nas condições anteriores agora já faz parte da rede epóxi, conforme reportado pela literatura. Nota-se que os alívios de tensão, caracterizado por desvios abruptos na curva, estão presentes nos grupos GC EP e IA240EP.

Considerando que as moléculas de água não ligadas são caracterizadas por uma maior mobilidade, isto é devido à baixa interação com a rede polimérica. E ainda, as moléculas ligadas são imobilizadas, uma vez que uma barreira de alta energia deve ser superada e espera-se que seja a responsável pela plastificação. Esse último efeito é atribuído principalmente à formação de ligações simples de hidrogênio com a água. Por outro lado, moléculas duplamente ligadas por hidrogênio (161) não contribuem significativamente para a plastificação, de modo a produzirem efeitos opostos como consequência da pseudorreticulação resultante da ponte secundária que formam entre os segmentos da cadeia (166).

Strzelec et al.(167) reportaram que as transições endo/exotérmicas abaixo das temperaturas de transição vítrea observadas para todas as amostras de epóxi foram na faixa de 50-85 °C, e provavelmente indicam fusão e decomposição exotérmica da fração do catalisador que não está covalentemente ligada à rede de epóxi curada. Lettieri e Frigione(166) observaram um aumento na T_g para o epóxi imerso. As autoras relacionaram o ocorrido a retomada das reações de cura junto com a pseudorreticulação provocada pelas moléculas de água que formam a ponte entre os segmentos da cadeia, ou seja, a medida que o teor de água aumenta, há a ocorrência de uma estrutura molecular mais rígida, causada tanto pelo processo de pós-cura quanto pelas moléculas de água duplamente ligadas por hidrogênio, sendo capaz de neutralizar a diminuição da T_g devido à plastificação.

Moléculas de água absorvidas formando duas ligações de hidrogênio causam, de fato, um aumento na T_g . Isso explica o aumento percebido entre o grupo controle e os envelhecidos. Apesar de ter sido observada uma redução no fluxo de calor de reação entre os grupos expostos por 240 e 720 h. E ainda, os valores de T_g foram diminuindo com a continuidade da exposição. Esse resultado sugere que a plastificação sem dúvida prevaleceu.

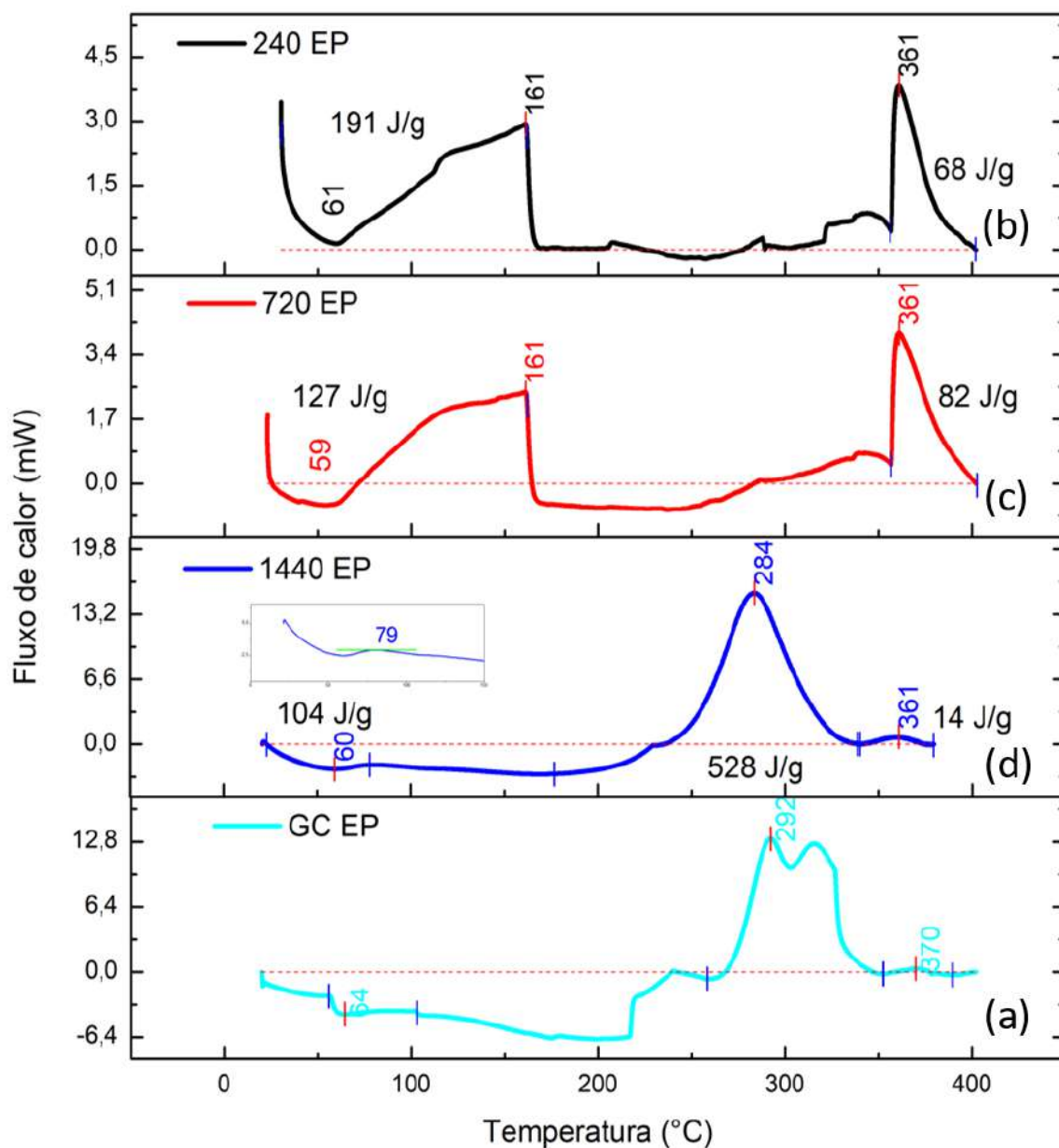


Figura 73 – Curvas de DSC para o epóxi não envelhecido (a) e envelhecidos em água por 240h (b), 720h (c) e 1440h (d).

A FIG. 74 mostra os termogramas de DSC obtidos para o compósito envelhecido por imersão em água. O grupo IA240C teve comportamento bem similar ao IA240EP. O pico endotérmico em 50 a 65 °C foi novamente diminuindo com a continuidade da exposição. A partir do grupo IA720C é possível observar o aumento no pico exotérmico em 286 °C, atribuído a pseudoreticulação da matriz. O segundo pico exotérmico em 342-345 °C, presente no GC C, volta a aparecer nas condições de exposição por 720 h e 1440 h.

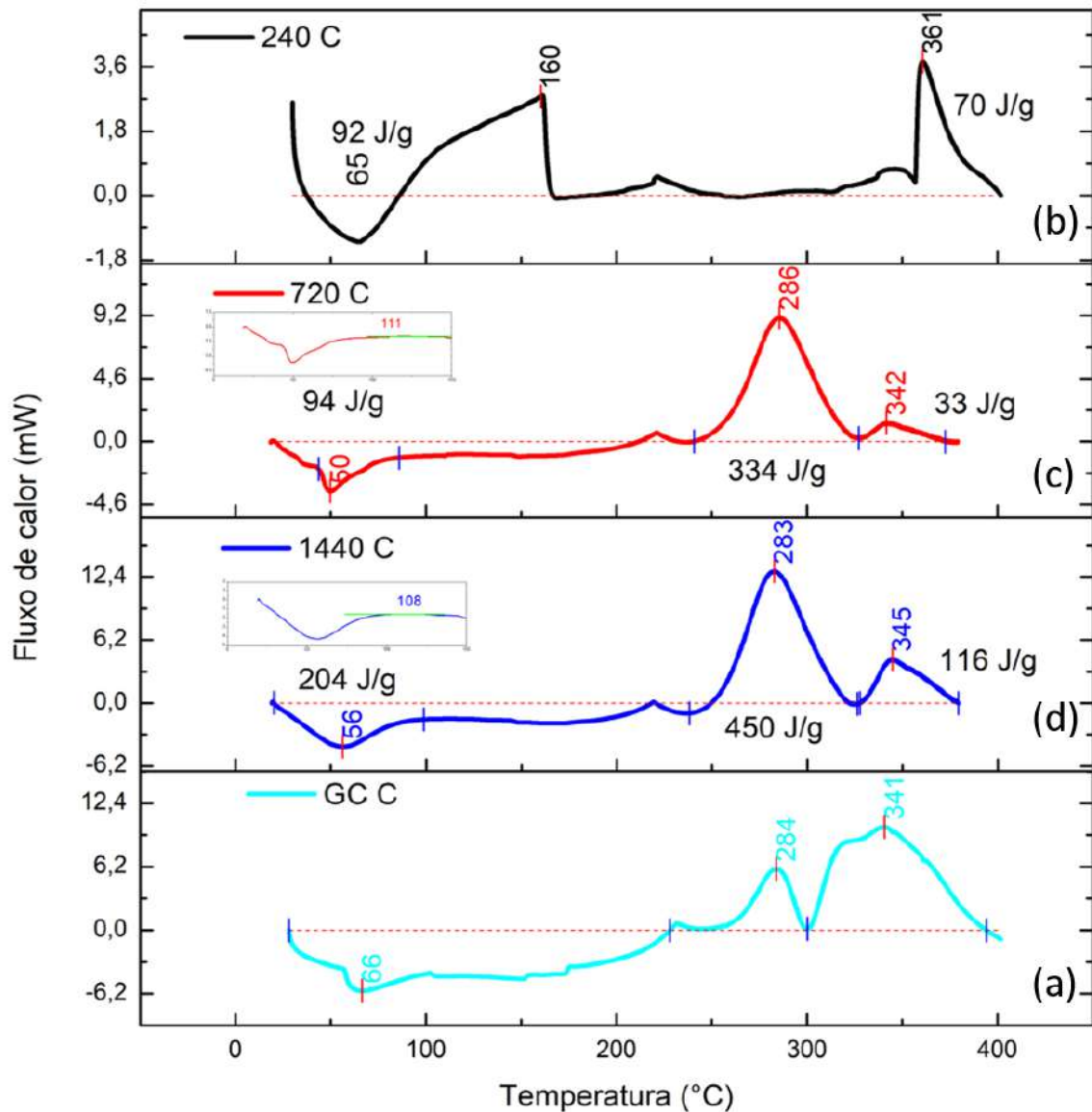


Figura 74 – Curvas de DSC para compósito não envelhecido (a) e envelhecido por 240 h (b), 720 h (c), 1440 h (c) em água.

Chakraverty et al.(168) observaram que os valores da T_g diminuíram com o aumento do período de exposições higrotérmicas e hidrotérmicas. Cerca de 8% de redução na T_g foi observada após 90 dias de condicionamento higrotérmico e 6% após 120 dias de imersão hidrotérmica das amostras de compósito epóxi/fibra de vidro. Os autores se basearam no fato de que a T_g de materiais poliméricos depende da extensão da densidade de reticulação, e que devido à cura/reticulação imperfeita do polímero, alguns vazios podem ser criados no polímero. Esses vazios, chamados de volume livre, ocupam aproximadamente 1/40 do volume total do polímero abaixo da temperatura de transição vítrea. A deterioração da T_g é afetada quando a extensão do volume de vazios aumenta. Assim, pode-se inferir que, em tratamento higrotérmico ou hidrotérmico prolongado, a matriz polimérica pode ser afetada pela plastificação levando à quebra da cadeia pela ação do estresse de intumescimento higroelástico. Isso pode levar ao

aumento dos vazios internos na estrutura do polímero, dando origem ao processo de transição vítrea precoce.

5.3.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A FIG. 75 mostra os espectros obtidos por FTIR do epóxi envelhecido por imersão em água.

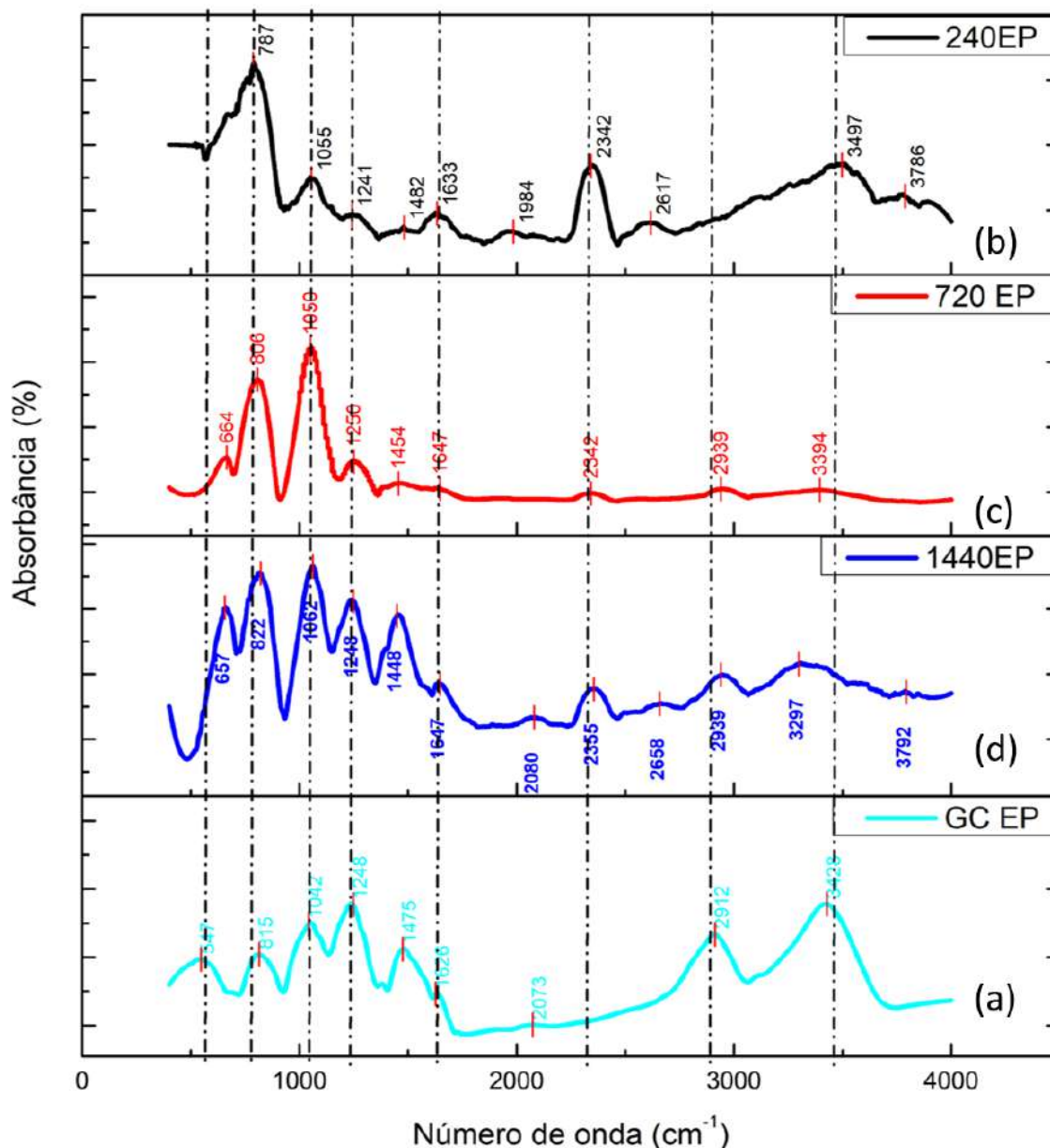


Figura 75 – Espectros da resina epóxi nas condições sem (a) e com envelhecimento por imersão em água: 240 h (b), 720 h (c), 1440 h (c).

Diferentemente do esperado, não foi observado durante a exposição um aumento contínuo da absorbância em torno de 3423 cm^{-1} . Essa banda é atribuída ao alongamento -OH dos grupos

hidroxila ($3650\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ [livre] e $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ [ligação de hidrogênio]), que comumente é incrementada devido à reação de hidrólise. As ligações éter ($\text{C-O} \Rightarrow 1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) são as ligações mais sensíveis à hidrólise na rede epóxi e explicam a falta da banda em 3400 cm^{-1} (162). O acréscimo bem significativo na banda 1040 cm^{-1} da condição de envelhecimento por 720 h pode estar relacionado a vibrações de dobramento do C-H no plano. A FIG. 76 mostra os espectros de FTIR para amostras de compósito envelhecidas por imersão em água.

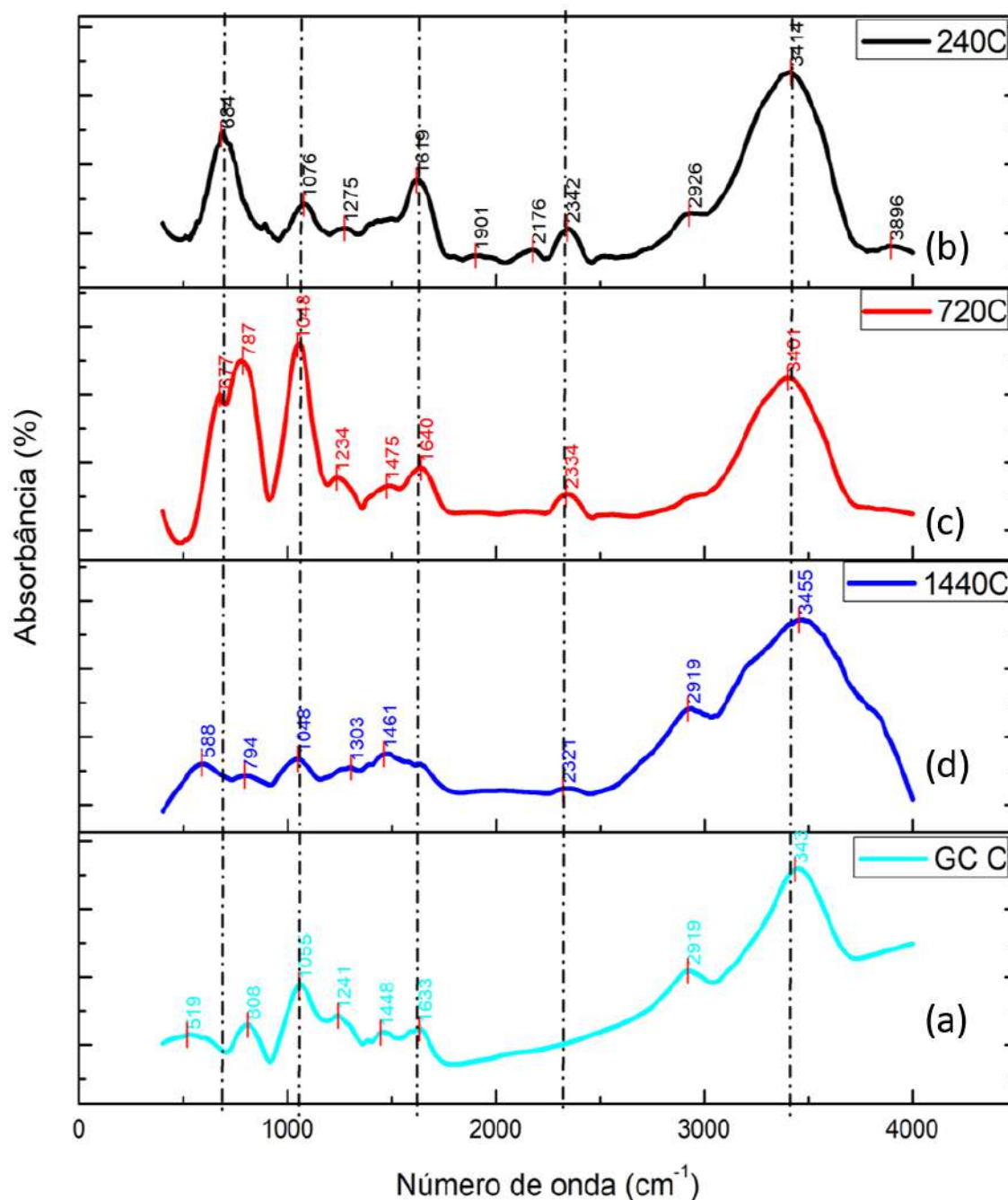


Figura 76 – Espectros do compósito nas condições sem (a) e com envelhecimento por imersão em água: 240 h (b), 720 h (c), 1440 h (c).

Verificou-se que o pico em torno de 2919 cm^{-1} foi apresentado em todos os espectros, correspondendo a vibrações de estiramento assimétrico dos grupos metil e metileno nas hemi-celuloses de celulose e lignina (99). A banda observada em 1040 cm^{-1} também foi bastante significativa para o grupo IA720C, assim como foi para o grupo IA720EP. A degradação química do compósito inclui a hidrólise da ligação na interface entre epóxi/fique (13).

5.3.7 CIE LAB

A FIG. 77(a) apresenta um acréscimo dos parâmetros L e b conforme aumenta a exposição em água.

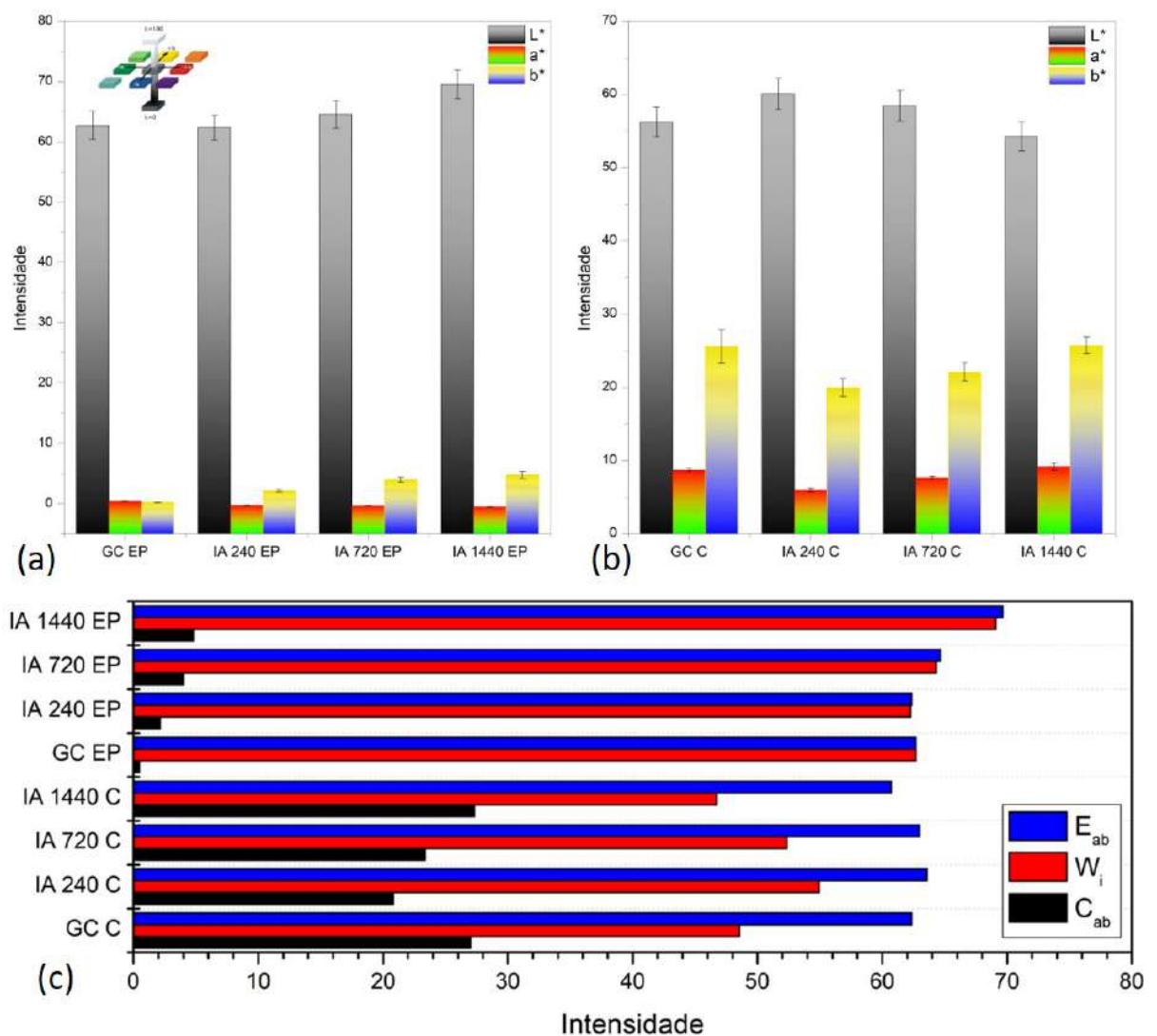


Figura 77 – Análise colorimétrica do (a) epóxi, do (b) compósito e (c) o croma (C_{ab}), o índice de brancura (W) e a mudança total de cor (E_{ab}), antes e após o envelhecimento por absorção de água.

O parâmetro a se apresentou estável, ou seja, sem mudanças significativas. A FIG. 77(b),

referente ao compósito, apresentou maior variação nos parâmetros, mas quando comparados o grupo controle e a condição mais severa de exposição, não foi encontrado grande alteração da intensidade de L , a e b . A FIG. 77(c) mostra que a maior mudança de cor foi obtida para o grupo IA 1440 EP, aumentando também o índice de brancura, isso se deve a uma película mais esbranquiçada observada na superfície do epóxi após a exposição a água.

5.3.8 Variação de massa

Foi observado um aumento inicial de massa principalmente associado ao processo de difusão de água no compósito (FIG. 78) seguido por um segundo aumento de massa que atinge um valor máximo, em torno de 23%. A exposição por 1440 h registrou uma perda de massa na ordem de 20%. O aumento da massa é baseado no fato de que as fibras naturais normalmente têm alta capacidade de absorção de umidade, o que pode levar ao inchaço da fibra e perda de estabilidade dimensional. Além disso, as fibras inchadas diminuem a adesão fibra/matriz e, portanto, as propriedades mecânicas de seus compósitos Balla et al.(51).

Quanto ao epóxi, o processo de degradação hidrolítica no polímero é caracterizado pela diminuição da densidade da reticulação, aumento da hidroflicidade da rede e lixiviação de produtos de baixo peso molecular (93).

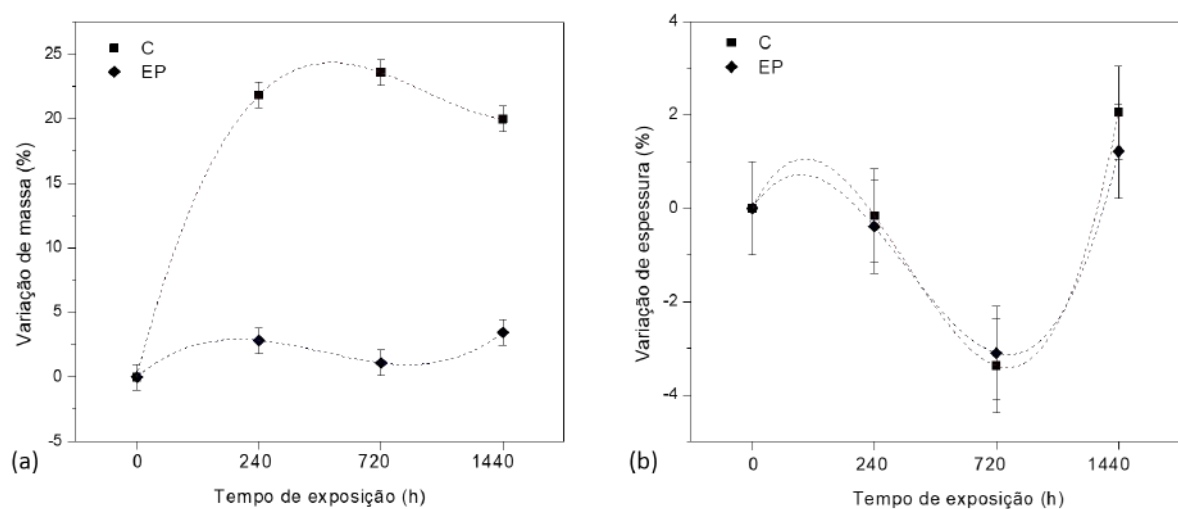


Figura 78 – Variações de massa (a) e espessura (b) do epóxi e compósito de matriz epóxi reforçado com tecido de fique durante o envelhecimento por absorção de água.

Existem três tipos de lixiviação que são potencialmente possíveis: (1) Lixiviação do endurecedor; (2) lixiviação de compostos epóxi; e (3) lixiviação de impurezas ou aditivos (93). Em teoria, é possível que alguma quantidade de endurecedor que não reagiu, uma vez que solúvel em água, seria lavado da rede de polímero reticulado ou seria usado em reticulação adicional. A resina epóxi não curada inicial, e até mesmo o endurecedor tipo TETA, é de cor amarelada, o

que poderia explicar o amarelecimento do produto ao longo do tempo, bem como o aumento da resistência à flexão do epóxi até 720 h. A reticulação residual também pode causar a diminuição na concentração do grupo amina que não reagiu causando a mudança na cor.

5.3.9 Análises balísticas

Ali et al.(159) sugeriu em seu estudo que o teor de umidade auxilia no aumento da adesão das partículas, especialmente entre as fibras, implicando em uma melhoria das taxas de absorção de energia. O autor reportou que existe uma relação direta entre o aumento da umidade e a absorção de energia.

5.3.9.1 Nível I

A FIG. 79 os compósitos envelhecidos por imersão em água após impactos balísticos com calibre .45, em polegadas. Apesar do impacto e do envelhecimento, a placa de compósito se manteve completa, sem ser fragmentada em partes. Pode-se observar principalmente o mecanismo de *pullout* da fibra na matriz e ainda um caminho preferencial de fratura devido a disparos próximos.

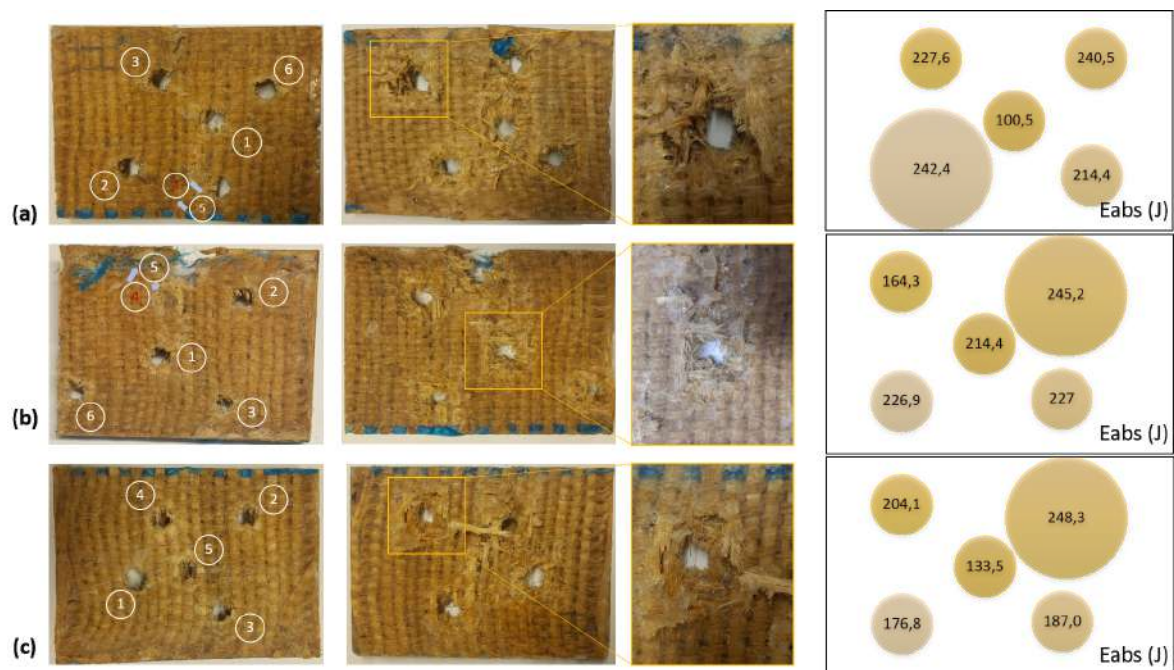


Figura 79 – Placas dos compósitos com envelhecimento por imersão em água por 240 h (a), 720 h (b) e 1440 h (c) após ensaio balístico calibre .45.

A TAB. 27 apresenta os parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico com calibre .45 para os compósitos envelhecidos por imersão em água. O compósito envelhecido por 240 h demonstrou 1% de aumento na absorção de energia. O IA720C aumentou

apenas 2% quando exposto por 720 h, e uma perda de 10% no desempenho de absorção de energia após 1440 h exposto a água.

Tabela 27 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível I em compósitos sem e com envelhecimento por imersão em água.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC C	8,91	223,20	0,96	211,30	28,33
IA 240 C	2,40	240,00	0,75	212,80	94,43
IA 720 C	6,30	231,00	0,88	214,90	39,79
IA 1440 C	4,52	207,60	0,97	189,5	47,60

A FIG. 80 ilustra os dados contidos na TAB. 27. Os menores ajustes foram encontrados para os grupos IA240C e IA720C, isso corrobora com o alto desvio padrão encontrado para esses grupos. Com isso, a curva de função densidade de probabilidade para o grupo exposto por 240 h é a com maior amplitude.

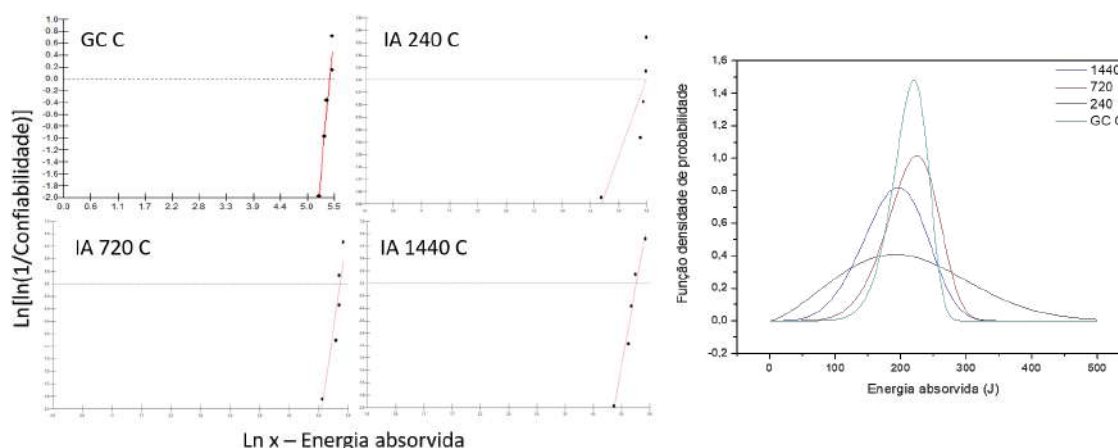


Figura 80 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido por imersão em água.

A FIG. 81 apresenta os dados da ANOVA e teste Tukey para o compósito envelhecido por imersão em água. A partir da análise pode-se afirmar que as médias não são significativamente diferentes com nível de confiança de 95%. O valor-p foi igual a 0,768, isso significa que se a hipótese de que das médias serem iguais fosse rejeitada a chance de erro seria muito alta (76,81%). A estatística de teste F foi igual a 0,381 e este valor se encontra na faixa de valor crítico de 95%. Apesar de ter sido apresentado diferença percentual nas energias absorvidas, o teste Tukey não constatou diferença significativa entre as médias, conforme já mencionado.

Nível de significância 0,05										
Causas de variação	GL	SQ	QM	F calc	F crit. (tab.)	GL (t)	q (tab.)	QMR	r	dms
Tratamentos	3	1944,39	648,13	0,38	3,24	16	4,56	1697,09	5	84,01
Resíduo	16	27153,48	1697,09							
Total	19	29097,87								
COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS										
	A	B	C	D						
A	0,00	7,19	3,30	22,31						
B	7,19	0,00	10,49	15,12						
C	3,30	10,49	0,00	25,62						
D	22,31	15,12	25,62	0,00						

CONCLUSÃO	
As médias não são significativamente diferentes com nível de confiança de 95%	

Figura 81 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento por imersão em água após impacto balístico com .45.

A TAB. 28 mostra os dados obtidos após o impacto balístico calibre .45 para o epóxi envelhecido por imersão em água. A partir da tabela nota-se que houve redução no desempenho de absorção de energia na ordem de 8% para a amostra exposta até 240 h, 3% para o exposto até 720 h e 15% para amostra exposta até 1440 h.

Tabela 28 – Energia absorvida após impacto balístico com .45 em epóxi envelhecidos por imersão em água.

	V_i	V_R	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$
GC EP	254 ± 15	180 ± 29	223 ± 22	49,77
IA 240 EP	247 ± 43	175 ± 29	205 ± 60	49,67
IA 720 EP	242 ± 34	161 ± 32	216 ± 31	55,59
IA 1440 EP	220 ± 49	137 ± 52	190 ± 42	61,03

A FIG. 82 mostra um delineamento para o efeito do envelhecimento por imersão em água no compósito e no epóxi. O melhor ajuste para os dados obtidos tanto para o compósito quanto para o epóxi foi uma função de decaimento exponencial monofásico.

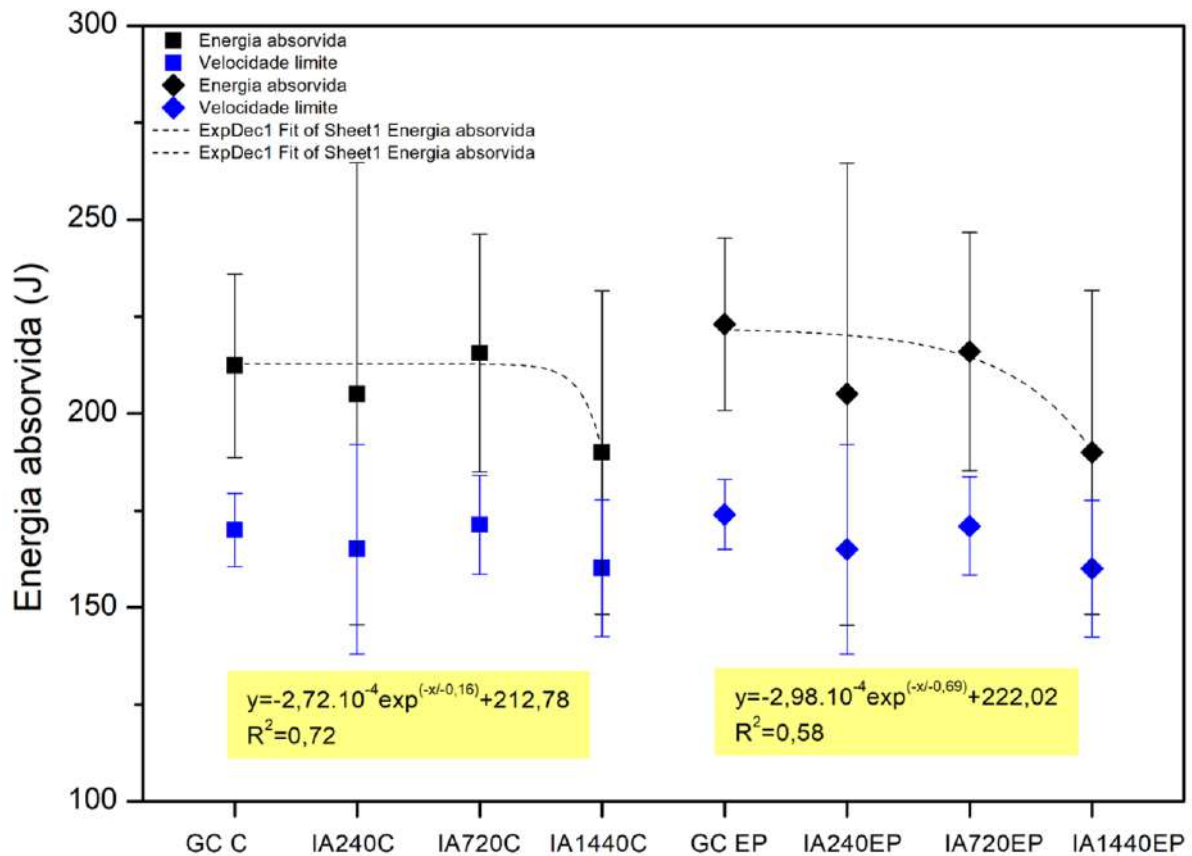


Figura 82 – Efeito do envelhecimento por imersão em água no compósito e no epóxi após impacto balístico nível I.

5.3.9.2 Nível III

A FIG. 83 mostra os corpos de prova de compósito e laminado de aramida envelhecidos por imersão em água após impacto balístico nível III. Para o compósito, é possível notar que houve falha/descolamento da interface fibra/matriz, bem como *pullout* da fibra após o disparo. Na amostra envelhecida por 1440 h evidencia-se a plastificação da matriz. É válido mencionar que não ocorreu fragmentação da placa balística mesmo após envelhecimento. Para a aramida o principal mecanismo de fratura foi o cone de deformação. A aparência física da aramida não foi muito alterada após o envelhecimento por imersão em água.

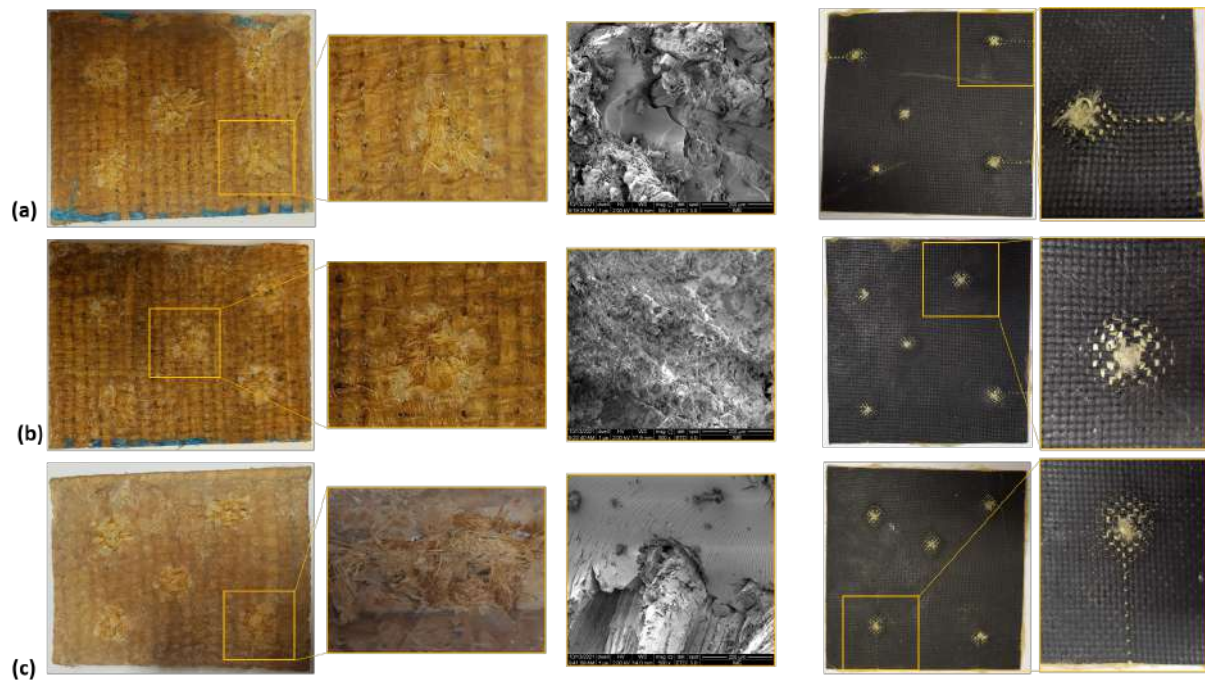


Figura 83 – Placas dos compósitos e laminados de aramida com envelhecimento por imersão em água por 240 h (a), 720 h (b), 1440 h (c) após ensaio balístico nível III.

A superfície de impacto dos laminados de aramida apresentou ruptura por cisalhamento enquanto a camada inferior apresentou modo de ruptura por tração. Os laminados falharam por meio de uma combinação de tamponamento por cisalhamento, delaminação e fratura por tração (5). Por outro lado, os compósitos falharam por uma combinação de descolamento fibra/matriz e fratura da fibra. O mecanismo de dissipação de energia desempenha um papel vital no desempenho balístico dos compósitos, sendo identificado dissipação radial de energia. A energia cinética do projétil atua sobre uma pequena área e penetra nos compósitos e laminados de aramida. A absorção de energia do compósito é o fator mais importante no sistema de blindagem, pois protege o usuário de traumas contusos (5). Assim, a TAB. 29 relaciona os dados obtidos para o compósito envelhecido por imersão em água após impacto balístico nível III.

Tabela 29 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos envelhecidos por imersão em água.

	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$	$F_{exerc}(kN)$	V_L (m/s)
GC C	809 ± 36	780 ± 35	277 ± 44	7,1	289 ± 25	215 ± 21
IA 240 C	769 ± 6	749 ± 7	148 ± 21	5,2	261 ± 4	175 ± 13
IA 720 C	762 ± 12	749 ± 13	153 ± 29	5,4	256 ± 8	117 ± 17
IA 1440 C	760 ± 14	740 ± 17	147 ± 17	5,2	255 ± 9	174 ± 10

A TAB. 30 mostra os parâmetros de Weibull para a energia absorvida dos compósitos envelhecidos por imersão em água após impacto balístico nível III. Os dados obtidos foram bem

ajustados a reta, contudo o módulo de Weibull foi relativamente baixo para o grupo controle e para o IA720C, indicando a alta variação estatística do grupo. Observou-se uma redução de 35% da capacidade de absorção de energia do compósito após exposição por 240 h a água. Para o compósito envelhecido por até 720 h a redução foi em torno de 32% e para o exposto por 1440 h obteve-se em torno de 35%. A FIG. 84 ilustra os dados da análise de Weibull apresentados na TAB. 30. O grupo que possui um índice de maior replicabilidade é o envelhecido por 1440 h.

Tabela 30 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos sem e com envelhecimento por imersão em água.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC C	5,22	245,20	0,94	225,70	47,72
IA 240 C	6,91	158,00	0,96	147,70	25,11
IA 720 C	4,99	166,00	0,92	152,40	34,97
IA 1440 C	8,56	154,30	0,99	145,80	20,30

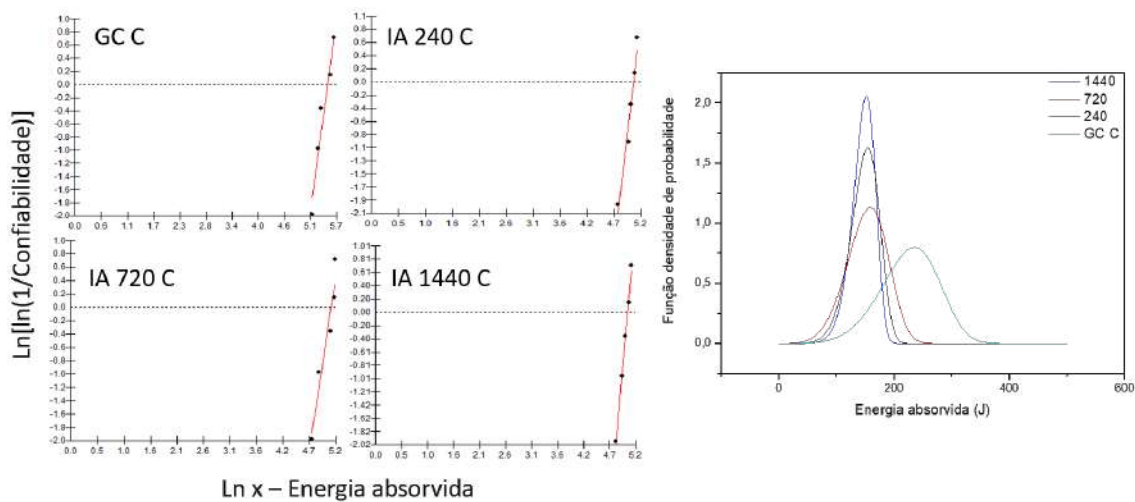


Figura 84 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido por imersão em água.

A FIG. 85 apresenta a ANOVA e o teste Tukey realizado para as médias obtidas de energia absorvida dos compósitos envelhecidos por imersão em água. Como pode-se perceber já pela função densidade de probabilidade, é possível a partir da ANOVA afirmar que as médias são diferentes com nível de significância de 5%.

Nível de significância 0,05																																			
C	568218,0455																																		
Causas de variação	GL	SQ	QM	F calc	F crit (tab.)																														
Tratamentos	3	22526,39	7508,80	8,62	3,24																														
Resíduo	16	13942,68	871,42																																
Total	19	36469,07																																	
<table border="1"> <thead> <tr> <th>GL (t)</th> <th>q (tab.)</th> <th>QMR</th> <th>r</th> <th>dms</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>16</td> <td>4,56</td> <td>871,42</td> <td>5</td> <td>60,20</td> </tr> </tbody> </table>						GL (t)	q (tab.)	QMR	r	dms	16	4,56	871,42	5	60,20																				
GL (t)	q (tab.)	QMR	r	dms																															
16	4,56	871,42	5	60,20																															
<p>CONCLUSÃO</p> <p>Rejeita-se a hipótese que as médias são iguais com nível de confiança de 95%</p>																																			
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="5">COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS</th> </tr> <tr> <th></th> <th>A</th> <th>B</th> <th>C</th> <th>D</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>0,00</td> <td>78,17</td> <td>73,75</td> <td>80,04</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>78,17</td> <td>0,00</td> <td>4,39</td> <td>1,87</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>73,75</td> <td>4,39</td> <td>0,00</td> <td>6,26</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>80,04</td> <td>1,87</td> <td>6,26</td> <td>0,00</td> </tr> </tbody> </table>						COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS						A	B	C	D	A	0,00	78,17	73,75	80,04	B	78,17	0,00	4,39	1,87	C	73,75	4,39	0,00	6,26	D	80,04	1,87	6,26	0,00
COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS																																			
	A	B	C	D																															
A	0,00	78,17	73,75	80,04																															
B	78,17	0,00	4,39	1,87																															
C	73,75	4,39	0,00	6,26																															
D	80,04	1,87	6,26	0,00																															

Figura 85 – ANOVA e teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento por imersão em água após impacto balístico nível III

O valor-p foi igual a 0,00125, isso significa que a chance de erro na adoção da hipótese de as médias serem iguais é pequena (0,13%). A estatística de teste *F* é igual a 8,62 e não está na faixa aceita de valor crítico e 95%. Com essa análise estatística pode-se afirmar que houve influência do envelhecimento sobre os compósito. A TAB. 31 apresenta os dados obtidos para o laminado de aramida envelhecido por imersão em água após impacto balístico nível III.

Tabela 31 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida envelhecidos por imersão em água.

	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$	$F_{exerc}(kN)$	V_L (m/s)
GC A²	862 ± 6	835 ± 8	222 ± 18	6,2	328 ± 4	214 ± 9
IA 240 A	764 ± 2	751 ± 3	94 ± 24	3,3	257 ± 1	138 ± 18
IA 720 A	769 ± 13	758 ± 13	78 ± 13	2,7	261 ± 9	126 ± 10
IA 1440 A	771 ± 7	759 ± 5	88 ± 31	3,1	262 ± 5	133 ± 22

A TAB. 32 mostra os valores obtidos pela análise de Weibull para a absorção de energia do laminado de aramida envelhecido por imersão em água. O grupo IA1440A apresentou baixo ajuste a reta, alta variação estatística e baixo módulo de Weibull. O grupo IA240A também apresentou baixo módulo de Weibull, ligado ao alto desvio padrão obtido. Após a exposição por 240 h houve uma redução de desempenho na absorção de energia em torno de 57%, para o exposto por 720 h e 1440 h essa redução caiu para 65% e 59%, respectivamente.

Tabela 32 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida sem e com envelhecimento por imersão em água.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC A	12,84	230,10	0,99	221,00	20,98
IA 240 A	3,64	104,10	0,92	93,86	28,69
IA 720 A	6,11	83,38	0,98	77,43	14,76
IA 1440 A	2,67	101,90	0,58	90,58	36,54

² Valores para o laminado de aramida com 16 camadas de tecido de Kevlar.

A FIG. 86 ilustra os dados apresentados na TAB. 32. Pode-se notar que os valores obtiveram grande deslocamento para absorção de energia menores através das curvas função de densidade de probabilidade. A FIG. 87 ratifica a redução do desempenho balístico do laminado de aramida após o envelhecimento por imersão, apresentando a influência do envelhecimento em todos os tempos de exposição.

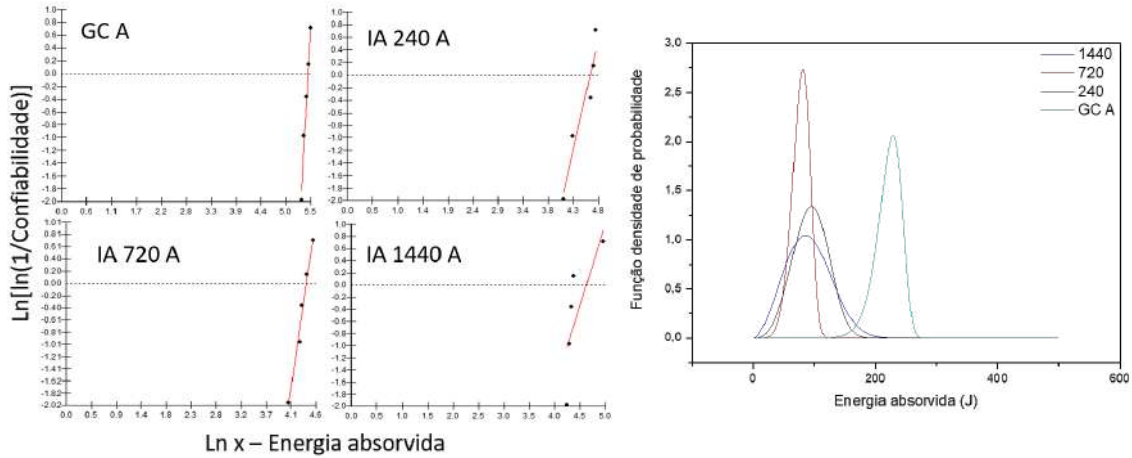


Figura 86 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os laminados de aramida sem e com envelhecimento por imersão em água.



Figura 87 – ANOVA e teste Tukey para o laminado de aramida sem e com envelhecimento por imersão em água após impacto balístico nível III.

A FIG. 88 mostra as fraturas do epóxi após o impacto balístico nível III. Através dos MEVs apresentados pode observar que os principais mecanismos de fratura foram marcas de rio, marcas parabólicas e fratura tipo espelho. A TAB. 33 apresenta os dados obtidos para o epóxi envelhecido por imersão em água após impacto balístico nível III.

Tabela 33 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi envelhecido por imersão de água.

	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$	F_{exerc} (kN)	V_L (m/s)
GC EP	803 ± 35	776 ± 33	205 ± 32	6,6	285 ± 25	205 ± 16
IA 240 EP	760 ± 2	737 ± 3	169 ± 11	6,0	285 ± 25	205 ± 16
IA 720 EP	754 ± 8	730 ± 6	177 ± 20	6,4	251 ± 5	191 ± 11
IA 1440 EP	761 ± 8	736 ± 8	179 ± 23	6,4	255 ± 6	192 ± 12

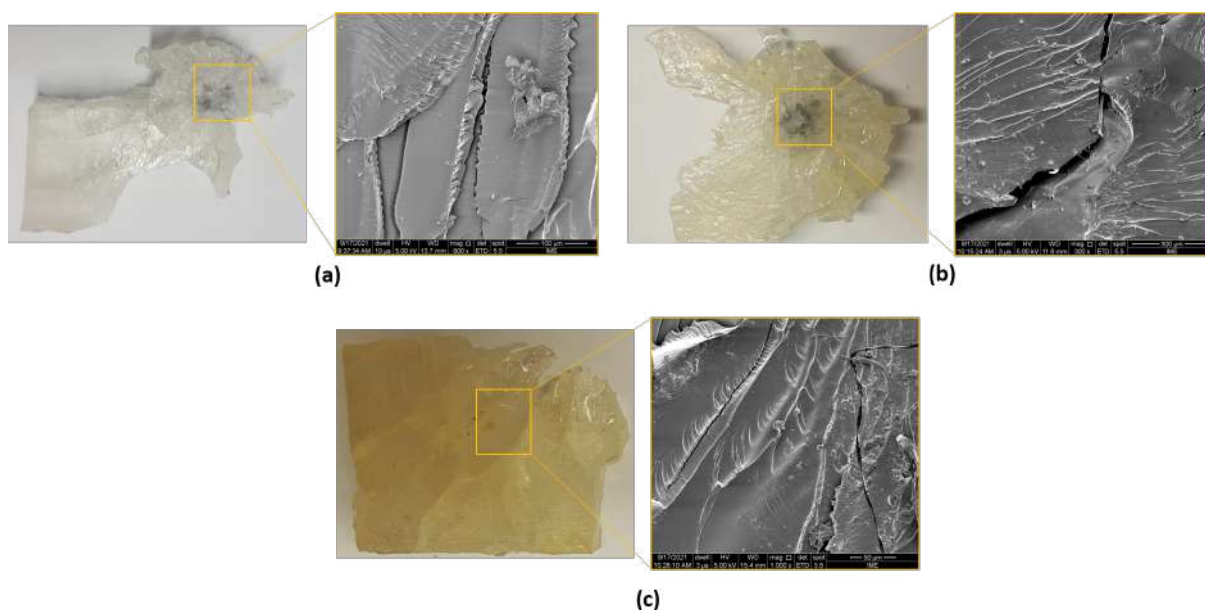


Figura 88 – Placas de epóxi com envelhecimento por imersão em água por 240 h (a), 720 h (b), 1440 h (c) após ensaio balístico nível III.

A TAB. 34 mostra os parâmetros de Weibull obtidos para a absorção de energia do epóxi envelhecido por imersão em água após impacto balístico nível III. O menor ajuste observado foi para o grupo IA720EP, contudo, o menor valor de módulo de Weibull foi para o grupo controle, sendo refletido na variação estatística. Por meio dos valores apresentados nota-se que houve redução em todos os grupos. A redução de energia absorvida após 240 h, 720 h e 1440 h de imersão em água foi de 18%, 14% e 13%, respectivamente.

Tabela 34 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi sem e com envelhecimento por imersão em água.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC EP	6,38	219,40	0,99	204,20	37,42
IA 240 EP	14,76	174,10	0,92	168,00	13,96
IA 720 EP	8,23	186,40	0,87	175,80	25,41
IA 1440 EP	7,70	189,50	0,99	178,10	27,4

A FIG. 89 ilustra os valores apresentados na TAB. 34. Nota-se com base na função densidade de probabilidade que o grupo IA240EP apresentou maior replicabilidade de valores característicos de absorção de energia.

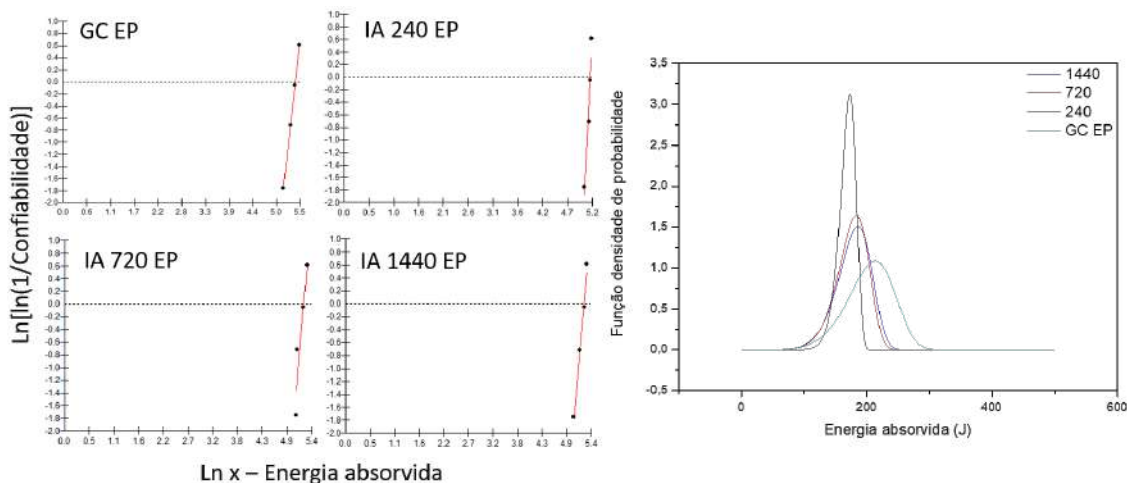


Figura 89 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para o epóxi sem e com envelhecimento por imersão em água.

A FIG. 90 apresenta a ANOVA e o teste Tukey realizado para a absorção de energia do epóxi envelhecido por imersão em água. A partir da análise pode-se afirmar que a diferença entre as médias de todos os grupos não é grande o suficiente para ser estatisticamente significativa. O valor-p foi igual a 0,1792, isso significa que a hipótese acima fosse rejeitada, a chance de erro seria muito alta (17,92%). A estatística de teste *F* foi igual a 1,97 e está na faixa aceita de valor crítico de 95%. Não se aplica aqui o teste Tukey, uma vez que não há diferença significativa entre as médias de nenhum par.

Nível de significância 0,05					
Causas de variação	GL	SQ	QM	F calc	F crit (tab.)
Tratamentos	3	3035,25	1011,75	1,97	3,49
Resíduo	12	6174,89	514,57		
Total	15	9210,14			

COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS					
	A	B	C	D	DMS
A	0,00	36,64	28,74	26,30	
B	36,64	0,00	7,90	10,34	53,88
C	28,74	7,90	0,00	2,44	
D	26,30	10,34	2,44	0,00	

CONCLUSÃO	
As médias não são significativamente diferentes com nível de confiança de 95%	

Figura 90 – ANOVA e teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento por imersão de água após impacto balístico nível III

A FIG. 91 apresenta um ajuste dos valores obtidos para a análise da absorção de energia após impacto balístico nível III para o compósito, o laminado de aramida e o epóxi. Contudo, so-

mente foi possível o ajuste mais confiável para o compósito. A função de decaimento exponencial monofásico é mostrada na figura.

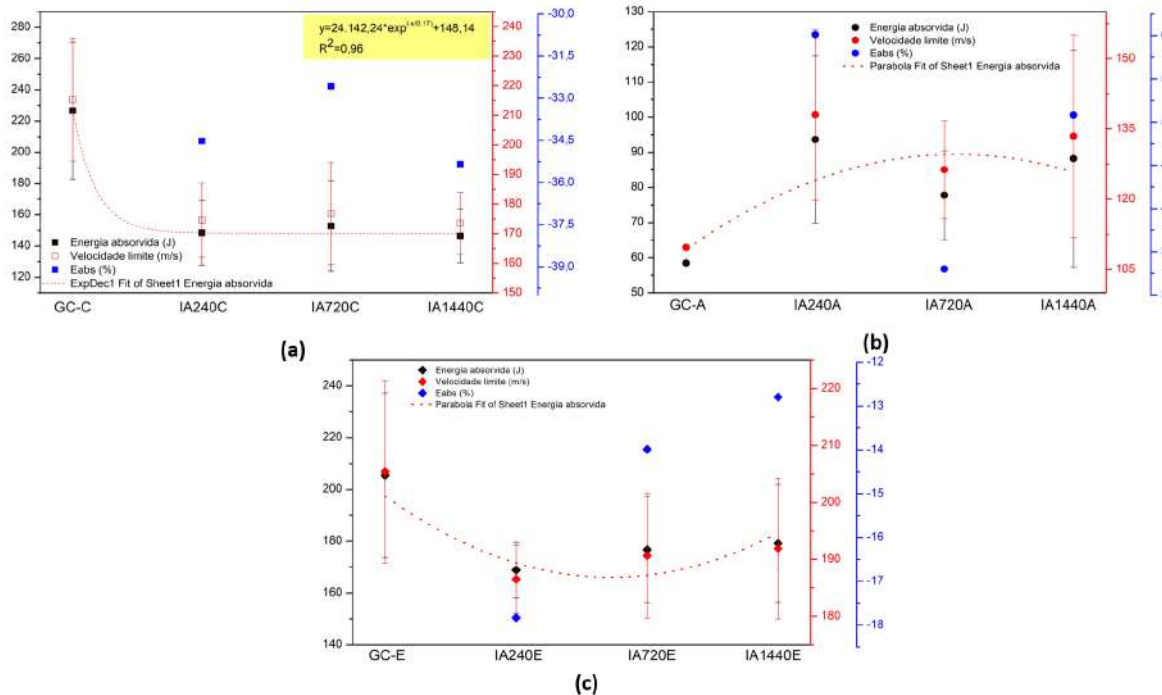


Figura 91 – Efeito do envelhecimento por imersão em água no compósito (a), no laminado de aramida (b) e no epóxi (c) após impacto balístico nível III.

5.4 Envelhecimento em radiação ultravioleta

5.4.1 Flexão em três pontos e aspecto visual

A principal razão para a destruição das ligações moleculares dos polímeros sob exposição aos raios UV é sua energia de ligação intermolecular, que é menor que a da luz UV (169). A energia incidente nas amostras foi calculada a partir das EQs. 4.10 e 4.11, tanto de epóxi quanto de compósito. Assim, com dimensões de 12 x 15 cm foi na ordem de 11,7; 23,4 e 35,0 kJ/s após 250 h, 500 h e 750 h, respectivamente. Para os corpos de prova de flexão (12,7 x 1,3 cm) a energia incidente foi de 1,1 kJ/s; 2,1 kJ/s e 3,2 kJ/s após 250 h, 500 h e 750 h, respectivamente.

Na FIG. 92 são mostrados os resultados após exposição à radiação ultravioleta do tecido de fique. A partir da análise de MEV percebe-se que a superfície da fibra de fique fica mais rugosa/irregular com a continuidade da exposição. A descoloração e amarelecimento das superfícies resultam da perda do conteúdo de metoxila da lignina, fotodissociação das ligações C-C e formação de grupos cromóforos, responsáveis por absorver 80-95% da radiação ultravioleta, tais como ácidos carboxílicos, quinonas e radicais hidroperóxido (19, 170).

Sørensen et al.(171) estudaram o efeito da radiação UV em fibras sintéticas e natural. Os autores reportaram que após a exposição aos raios UV as fibras de poliamida (PA) e poliéster do tipo tereftalato de polietileno (PET) exibiram claramente a formação de orifícios ou corrosão em suas superfícies, embora isso fosse muito mais pronunciado no poliamida do que nas fibras de poliéster. As mudanças de superfície puderam ser observadas já após 336 h (14 dias) e não houve aumento claro na degradação da superfície com o aumento do tempo de exposição até 1344 h (56 dias). Uma forma diferente de degradação foi observada para as fibras de lã, onde as fibrilas da superfície pareceram ser alisadas durante a exposição aos raios UV. Em contraste com as fibras sintéticas de PA e PET, a degradação da superfície tornou-se mais pronunciada ao longo dos 1344h de duração do experimento. Os autores sugeriram que a provável degradação por UV das fibras de poliéster e lã que contribuíram para a fragmentação e a formação de fibras menores.

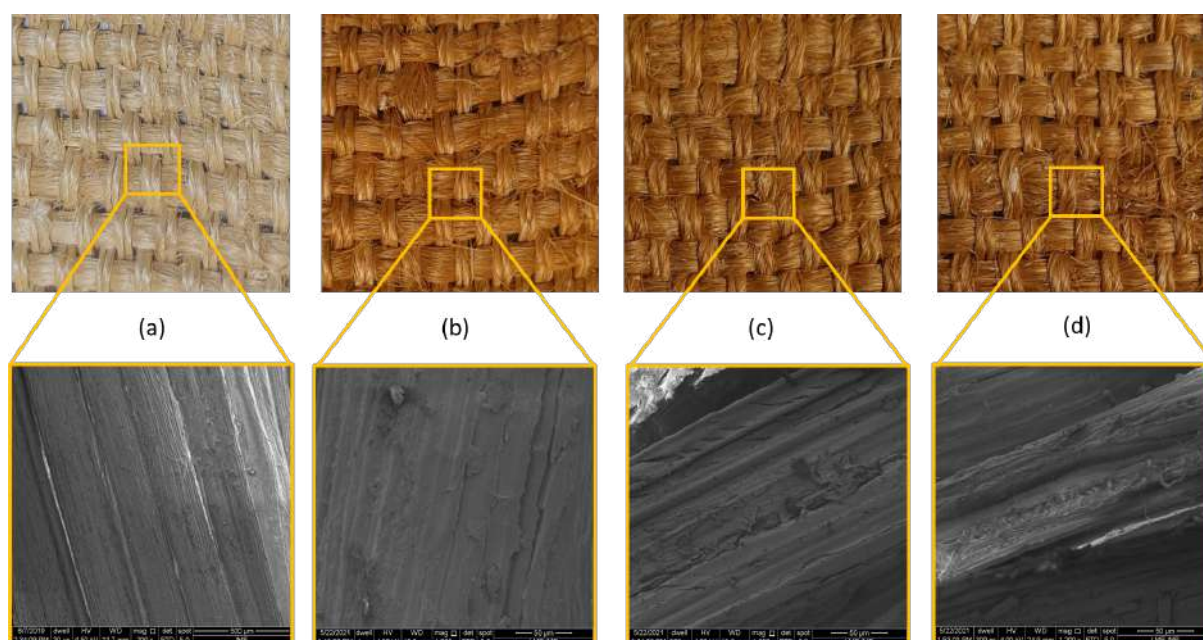


Figura 92 – Aspecto macro e microscópico do tecido de fique do grupo controle (a) e envelhecidos por raios ultravioleta após 250h (b), 500h (c) e 750h (d).

A radiação ultravioleta tem comprimento de onda entre 290 e 400 nm. A energia associada a esses comprimentos de onda é equivalente ou superior à energia de ligação dos materiais poliméricos. Assim, esses comprimentos de onda podem dissociar as ligações moleculares em polímeros e podem levar à degradação desses materiais (13). A FIG. 93 mostra as alterações no aspecto visual do epóxi com o decorrer da exposição à radiação UVB. Através da análise visual nota-se uma alteração de cor já nas primeiras 250 h, sugerindo modificação química da matriz (27, 105). Na superfície pode-se observar a presença de microfissuras que tornam suscetível a entrada de umidade.

A literatura relata que a degradação começa na superfície externa dos materiais poliméricos que são expostos à luz UV. Assim, se a penetração da luz for limitada apenas à superfície,

pode resultar apenas na descoloração da superfície, mas se a degradação penetrar na maior parte interna do material, pode resultar na degradação das propriedades mecânicas dos materiais poliméricos correspondentes (13, 27, 105). De modo que a exposição à radiação UV causa abstração de hidrogênio das moléculas do polímero, o que gera radicais livres e esses radicais livres podem iniciar outras reações causando fragilidade e, posteriormente, diminuir os pesos moleculares e perda de difusividade térmica e capacidade de carga (13). A extensão da degradação do material sob a exposição à radiação UV depende do tipo de polímero e da duração da exposição. As radiações UV podem causar cisão aleatória da cadeia ou aumento na densidade de reticulação nos polímeros e, conseqüentemente, levar a variações na fragilidade e redução na resistência do material (13).

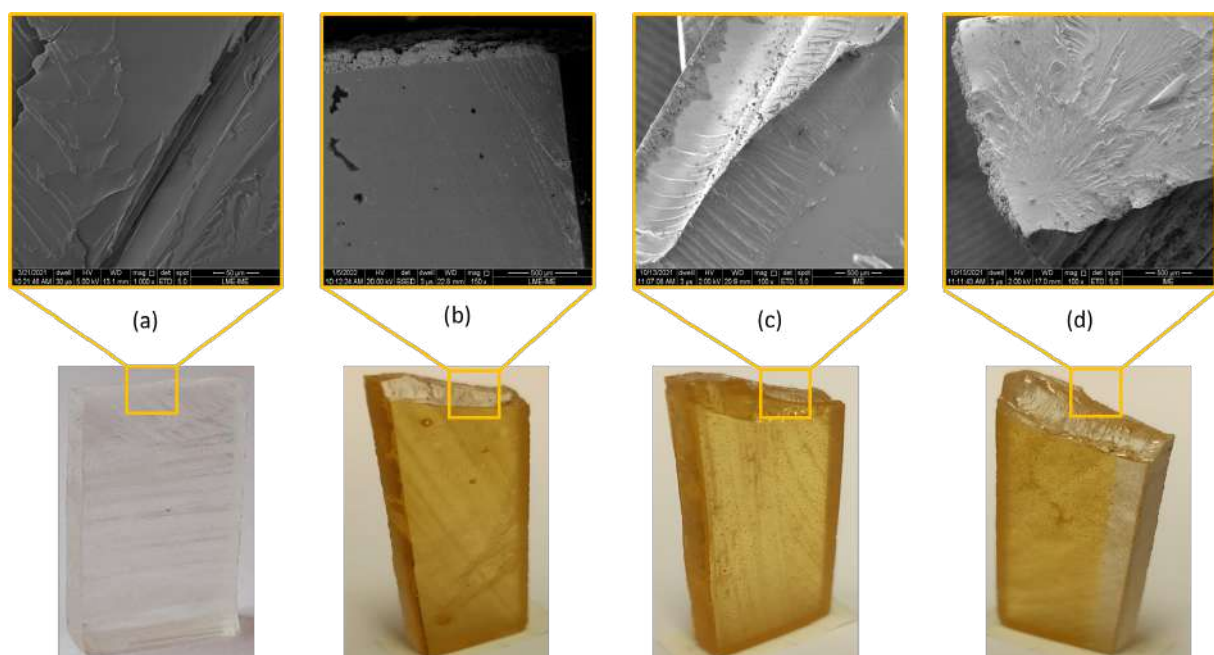


Figura 93 – Aspecto macro e microscópico do epóxi do grupo controle (a) e envelhecidos por raios ultravioleta após 250h (b), 500h (c) e 750h (d).

Conforme relatado por Al-Turaif(172), a radiação UV causa a geração de fissuras características denominadas "trincas de prata". Pode-se observar que quanto maior a exposição aos raios ultravioleta, as trincas de prata se tornam mais profundas e em maior número. Este tipo de fissura é resultado da formação de poros nos revestimentos orgânicos.

A TAB. 35 mostra os parâmetros de Weibull para o MRF do epóxi envelhecido por radiação ultravioleta. Após exposição por 250 h o epóxi teve um aumento de 34% o MR, esse valor tornou a crescer após 500 h de exposição, saltando para 46%. Contudo, após 750 h de exposição o aumento no desempenho quando comparado ao grupo controle foi de 22%, indicando um possível limite de exposição para o epóxi.

Tabela 35 – Módulo de ruptura na flexão para resina epóxi envelhecida por radiação ultravioleta.

	β	θ	R^2	MRF (MPa)	Desvio padrão
GC EP	2,74	78,21	0,96	69,59	27,40
UV 250 EP	3,57	103,60	0,97	93,32	28,00
UV 500 EP	4,16	111,80	0,97	101,60	27,50
UV 750 EP	4,71	92,85	0,99	84,96	20,53

A TAB. 36 apresenta os dados obtidos para o MEF do epóxi envelhecido por radiação UV. Com isso, pode-se observar que o MEF do epóxi aumentou cerca de 64% após a exposição por 250 h, chegando a ser superior que o dobro após a exposição por 500 h, quando comparado ao grupo controle. Já após 750 h de exposição, o módulo foi acrescido em 75% em relação ao GC EP. Houve grande variação estatística nas condições UV500EP e UV750EP. O módulo de Weibull apresentado ratifica a alta variação do desvio padrão. A condição UV250EP foi a condição que obteve o menor ajuste da reta de Weibull.

Tabela 36 – Módulo de elasticidade na flexão para resina epóxi envelhecida por radiação ultravioleta.

	β	θ	R^2	MEF (GPa)	Desvio padrão
GC EP	4,62	2,79	0,91	2,55	0,63
UV 250 EP	3,56	5,13	0,84	4,17	1,44
UV 500 EP	2,29	5,97	0,88	5,29	2,45
UV 750 EP	2,30	5,06	0,90	4,48	2,07

A FIG. 94 ilustra os dados contidos na TAB. 35. Apesar de todos os módulos de Weibull serem relativamente baixos, apontando para a alta variância estatística dos grupos, todas as retas de Weibull apresentaram bom ajuste aos valores do MRF.

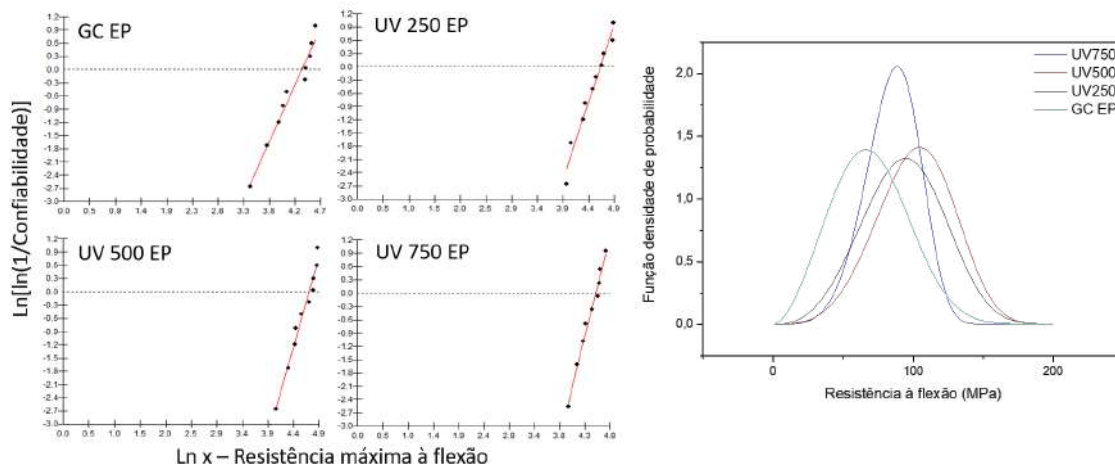


Figura 94 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e distribuição de probabilidades de fratura para os epóxis não envelhecido e envelhecido por radiação ultravioleta.

A FIG. 95 apresenta os resultados obtidos da ANOVA e do teste Tukey para o MRF do epóxi envelhecido por radiação ultravioleta. A partir da análise rejeita-se a hipótese que as médias são iguais com nível de significância de 5%. O valor-p apresentado foi igual a 0,0294, isso significa que a chance de erro é pequena (2,94%). A estatística de teste F foi igual a 3,35 e não está na faixa aceita e valor crítico de 95%. O teste Tukey identificou que as médias dos grupos GC EP e UV500EP foram diferentes entre si, atestando que houve influência do envelhecimento por UV na condição de exposição por 500 h.

Nível de significância 0,05						Par	Diferença	Media crítica	Valor-p
Causas de variação	GL	SQ	QM	F stat	Valor-p	x1-x2	24.20	28.741500	0.124804
Tratamentos	3	5728,800000	1909,600000	3,353509	0,0294104	x1-x3	32.40	28.741500	0.0220170
Resíduo	36	20499,59987	569,433330			x1-x4	16.20	28.741500	0.437589
Total	39	26228,39987	672,523074			x2-x3	8.20	28.741500	0.868131
						x2-x4	8.00	28.741500	0.876213
						x3-x4	16.20	28.741500	0.437589
CONCLUSÃO									
Rejeita-se a hipótese que as médias são iguais com nível de confiança de 95%									

Figura 95 – ANOVA e Teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.

Portanto, as microfissuras são causadas pela quebra da matriz polimérica devido ao aumento da reticulação resultante da reação de foto-oxidação induzida pela radiação UV (80). A FIG. 96 mostra o aspecto visual do compósito após envelhecimento por radiação UV. Notou-se que a partir das primeiras 250 h de exposição, assim como para o epóxi, ocorreu o amarelamento dos corpos de prova. As imagens de MEV indicam que o principal mecanismo observado foi o descolamento fibra/matriz. Ashrafi et al.(173) também observaram que o efeito combinado de fibras e fratura de matriz controlou a falha de flexão do polímero reforçado com fibra de vidro envelhecido por UV.

Pickering, Efendy e Le(6) reportou que a lignina atua como antioxidante natural através da sua coloração/escurecimento conforme a continuidade da exposição, de modo a aumentar a proteção contra os raios UV. Quanto a matriz polimérica, a exposição melhora a adesão devido à oxidação, proporcionando estabilidade nos compósitos. A TAB. 37 apresenta os parâmetros de Weibull obtidos para o MRF do compósito envelhecido por radiação ultravioleta. O módulo teve um decréscimo de 69% na condição de exposição por 250 h, de 54% após 500 h e 49% após 750 h.

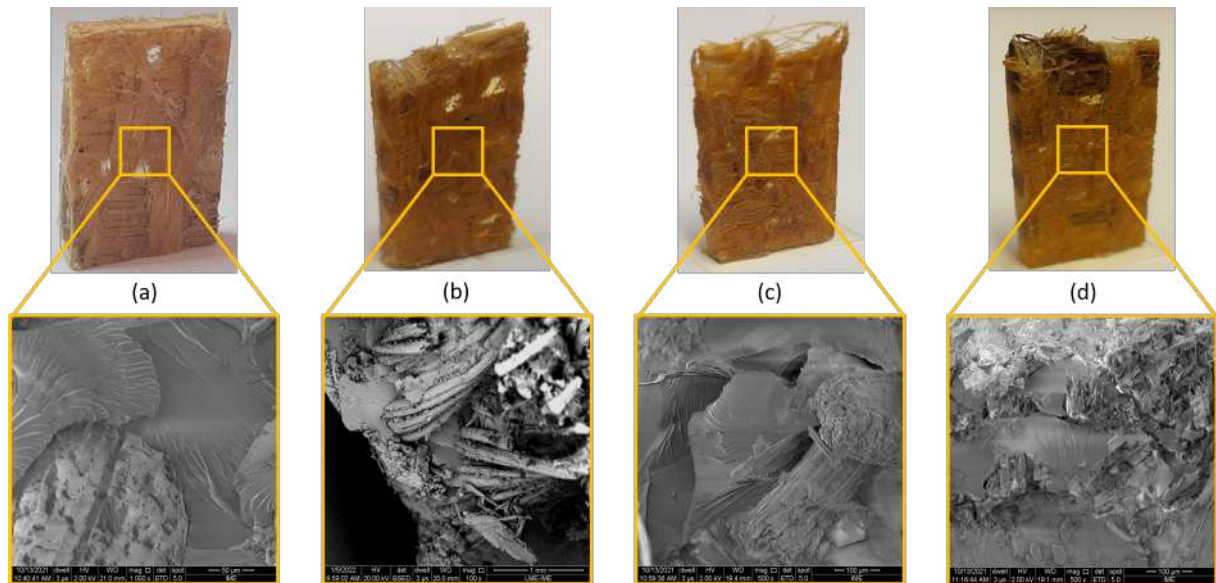


Figura 96 – Aspecto macro e microscópico do compósito do grupo controle (a) e envelhecidos por raios ultravioleta após 250h (b), 500h (c) e 750h (d).

Tabela 37 – Módulo de ruptura na flexão para compósitos envelhecidos por radiação ultravioleta.

	β	θ	R^2	MRF (MPa)	Desvio padrão
GC C	2,96	87,76	0,91	78,32	28,82
UV 250 C	3,21	27,07	0,83	24,25	8,31
UV 500 C	2,19	40,93	0,80	36,25	17,49
UV 750 C	2,69	45,31	0,95	40,29	16,15

Em concordância ao reportado por Ashrafi et al.(173), no presente estudo a perda de resistência foi maior nas primeiras horas de exposição à radiação UV, sendo bem significativa. Os autores observaram que a resistência à flexão do compósito epóxi/vidro geralmente diminuiu com o aumento do tempo de exposição, sendo a perda máxima de 17%. Além disso, o aumento do tamanho dos corpos de prova reduz a degradação testada por sua resistência à flexão.

A TAB. 38 apresenta os parâmetros de Weibull obtido para o MEF do compósito envelhecido sob radiação UV. Nota-se que, assim como o MRF, há um decréscimo alto após as primeiras 250 h, sendo este reduzido com a continuidade da exposição. A redução máxima do MEF foi de 79%.

Tabela 38 – Módulo de elasticidade na flexão para compósitos envelhecidos por radiação ultravioleta.

	β	θ	R^2	MEF (GPa)	Desvio padrão
GC C	2,12	5,98	0,97	5,30	2,64
UV 250 C	1,92	1,27	0,90	1,13	0,61
UV 500 C	1,93	1,77	0,81	1,57	0,85
UV 750 C	1,69	2,11	0,92	1,88	1,14

A FIG. 97 ilustra os dados contidos na TAB. 37. O menor ajuste da reta de Weibull foi para as condições UV500C e UV250C. Para o grupo com exposição por 500 h foi observado alta variação estatística, o que explica o baixo ajuste da reta. Todas as condições apresentaram baixos valores para o módulo de Weibull, sendo obtido curvas de função densidade de probabilidade mais largas.

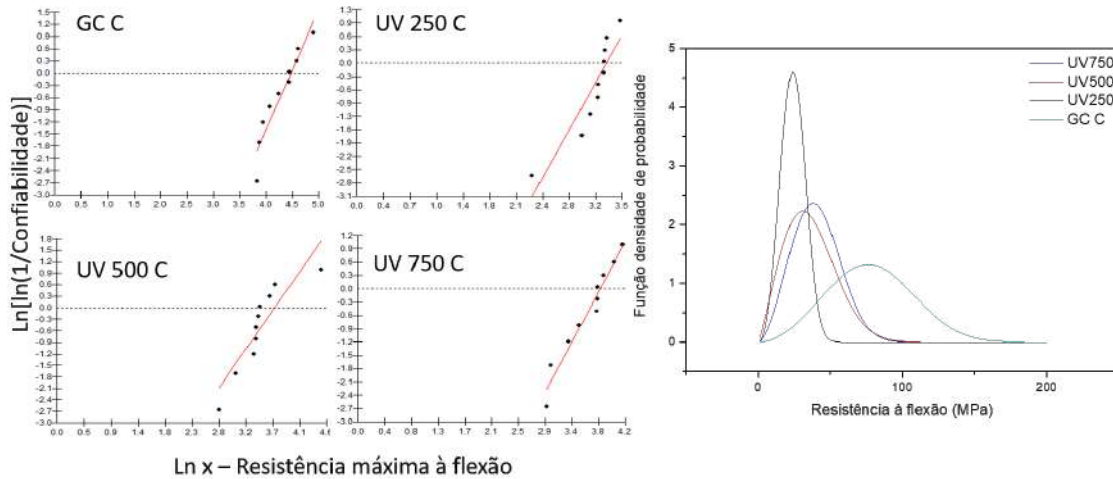


Figura 97 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima à flexão e distribuição de probabilidades de fratura para os compósitos não envelhecido e envelhecido por radiação ultravioleta.

A FIG. 98 mostra os resultados da ANOVA e do teste Tukey para a resistência à flexão dos compósitos envelhecidos por radiação UV. A partir da análise, rejeita-se a hipótese de que as médias são iguais com nível de significância de 5%.

Nível de significância 0,05					Par	Diferença	Media crítica	Valor-p	
Causas de variação	GL	SQ	QM	F stat	Valor-p				
Tratamentos	3	16431,87500	5477,291667	14,522312	0,00000233135	x1-x2	54.200000	23.391229	0.00000193902
Resíduo	36	13577,90030	377,163897			x1-x3	42.100000	23.391229	0.000135899
Total	39	30009,77530	769,481418			x1-x4	37.800000	23.391229	0.000593260
CONCLUSÃO Rejeita-se a hipótese que as médias são iguais com nível de confiança de 95%						x2-x3	12.100000	23.391229	0.511698
						x2-x4	16.400000	23.391229	0.250960
						x3-x4	4.300000	23.391229	0.959673

Figura 98 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.

O valor-p foi igual a $0,23 \times 10^{-5}$, isso significa que a chance de erro é pequena (0,00023%). A estatística de teste *F* foi igual a 14,52 e não está na faixa aceita de valor crítico de 95%. O teste Tukey indicou que as médias entre o GC EP e os grupos envelhecidos são diferentes, mostrando que houve influência dos tratamentos de envelhecimento sobre a resistência à flexão.

Kuram(14) observou aumento dos valores de resistência à flexão do polipropileno (PP) e de todos os compósitos verdes com o envelhecimento UV por 72 h. O MEF dos compósitos de matriz de PP reforçados com farinha de casca de avelã melhorou com o envelhecimento UV. A FIG. 99 apresenta o ajuste com funções de 2º tanto para o compósito quanto para o epóxi. Os comportamentos foram bastante diferentes, não podendo ser observado um limite de desempenho.

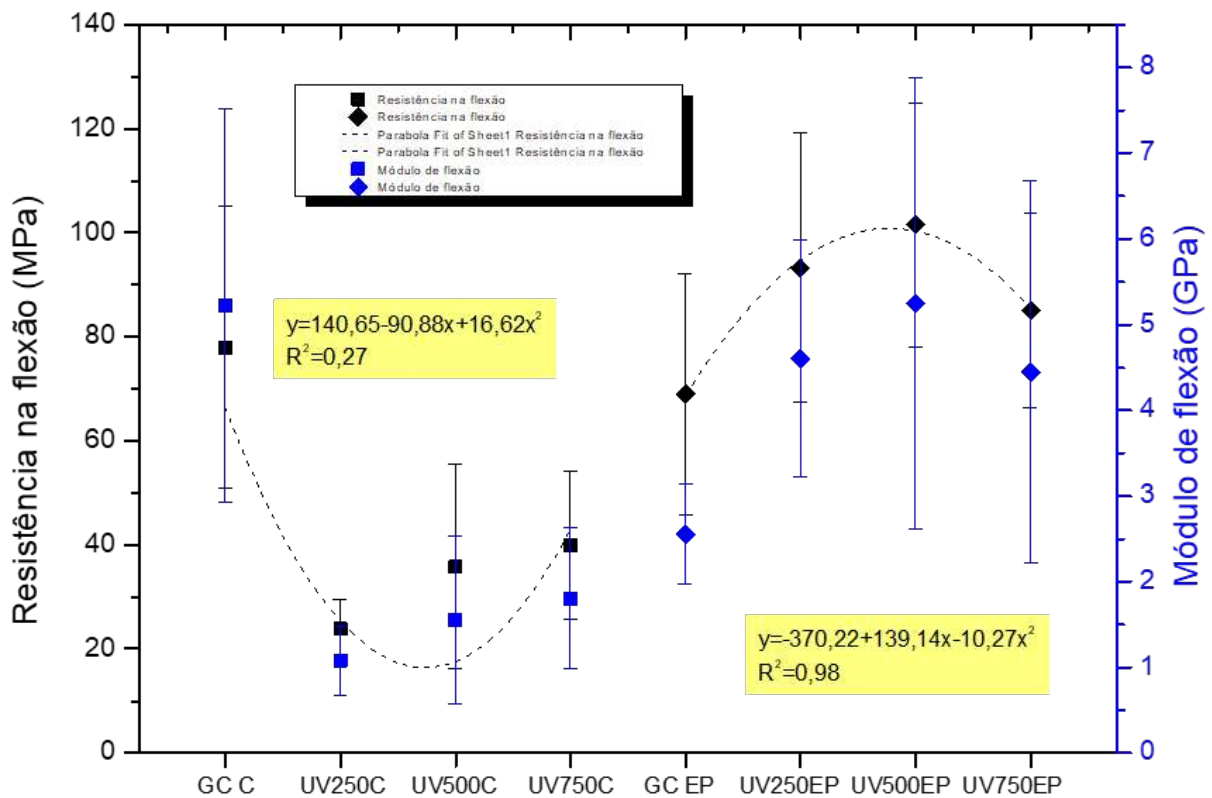


Figura 99 – Equacionamento do envelhecimento por radiação ultravioleta observado para o compósito e o epóxi em função do MRF/resistência máxima na flexão.

5.4.2 Análises dinâmico-mecânicas

Na FIG. 100 é possível notar que o módulo de armazenamento do epóxi após o envelhecimento foi reduzido, bem como o platô foi estendido para temperaturas mais altas, indicando que o polímero se tornou mais reticulado. Isso pode ter ocorrido devido a radiação UV ter induzido ligações cruzadas residuais. A T_g do epóxi foi sendo ligeiramente aumentada conforme a continuidade da exposição, bem como o pico da $\tan \delta$ foi reduzido, em torno de 34, 33 e 26%, quando comparado ao GC EP, para exposição com duração de 250 h, 500 h e 750 h, respectivamente. Nota-se que as condições UV250EP e UV500EP obtiveram baixo módulo de perda, cerca de 163 MPa. Em contraste a esses grupos, o UV750EP teve seu módulo aumentado na ordem de 2,3 vezes o valor observado para o envelhecimento após 250 h e 500 h.

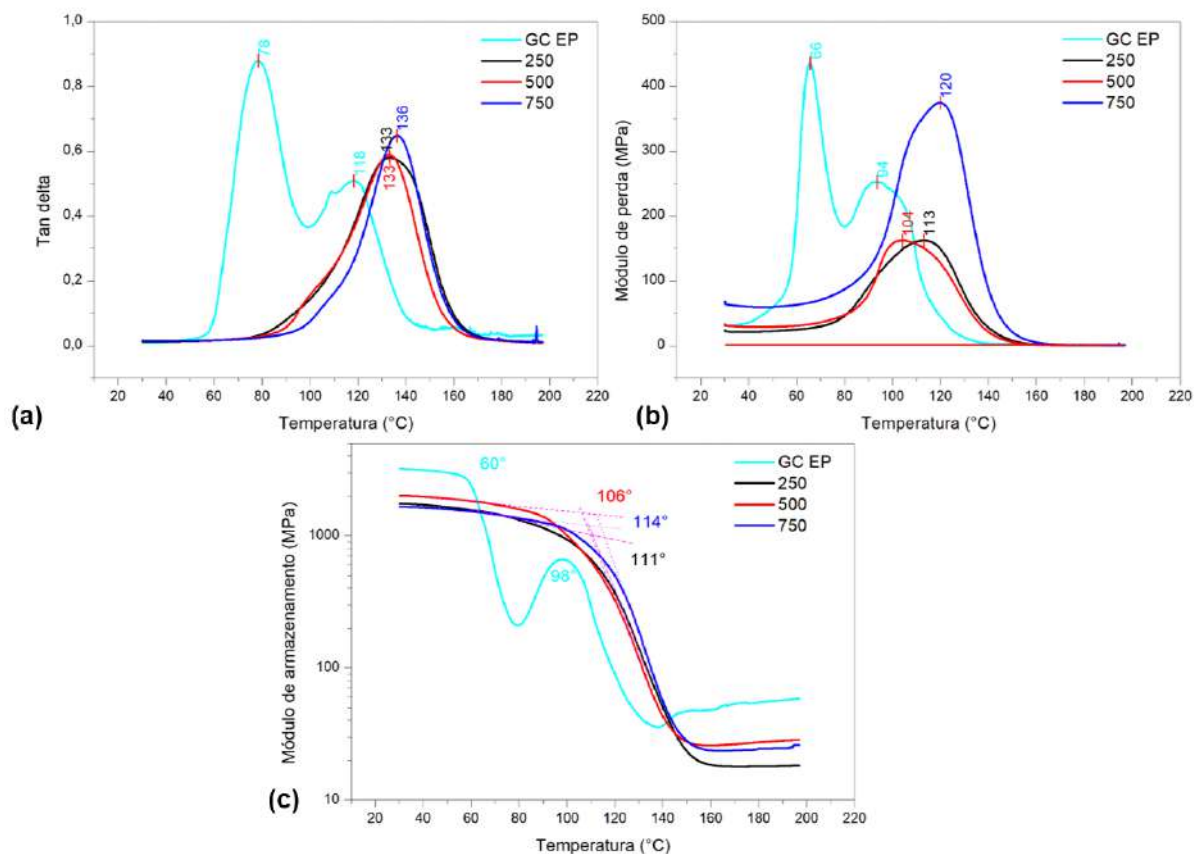


Figura 100 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o epóxi sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.

Segundo Nikafshar et al.(155), o aumento da T_g após exposição à radiação UV pode estar relacionado à formação de grupos polares que podem dificultar os movimentos da cadeia e atuar como um plastificante interno. Assim, fundamentando o fato de que o aumento da T_g reduziu a mobilidade das cadeias poliméricas (FIG. 100(b)).

A FIG. 101 mostra as curvas de DMA obtidas para o compósito envelhecido por raios UV. Nota-se que houve um aumento da T_g do compósito envelhecido em relação ao grupo controle, bem como a diminuição do pico da $\tan \delta$, indicando a maior elasticidade do material. O módulo de perda reduziu substancialmente em relação ao grupo controle, na ordem de 43, 56 e 73% para a exposição por 250 h, 500 h e 750h, respectivamente. É possível observar claramente a redução do módulo de armazenamento dos grupos envelhecidos, chegando a 60%. Contudo, devido ao alargamento do platô, considera-se que ocorreu ganho de resiliência da matriz do compósito.

Nos estudos de Shahrizan et al.(174), o valor do E' das amostras do compósito de polipropileno/casca de arroz também diminuiu quando expostas a radiação ultravioleta. Esta perda no módulo de armazenamento, e consequentemente ganho da viscosidade do material, torna o material quebradiço com subsequente quebra na aplicação de força externa. Os autores

notaram que o valor máximo de E'' da amostra não irradiada é maior do que para as amostras que foram expostas ao ultravioleta até 20.000 h. Esses resultados foram atribuídos à interação interfacial entre o polipropileno/casca de arroz que reagiu a irradiação da exposição ultravioleta. O fator de amortecimento levou à redução do atrito da cadeia intermolecular com a presença do reforço, o que também gerou redução no pico $\tan \delta$.

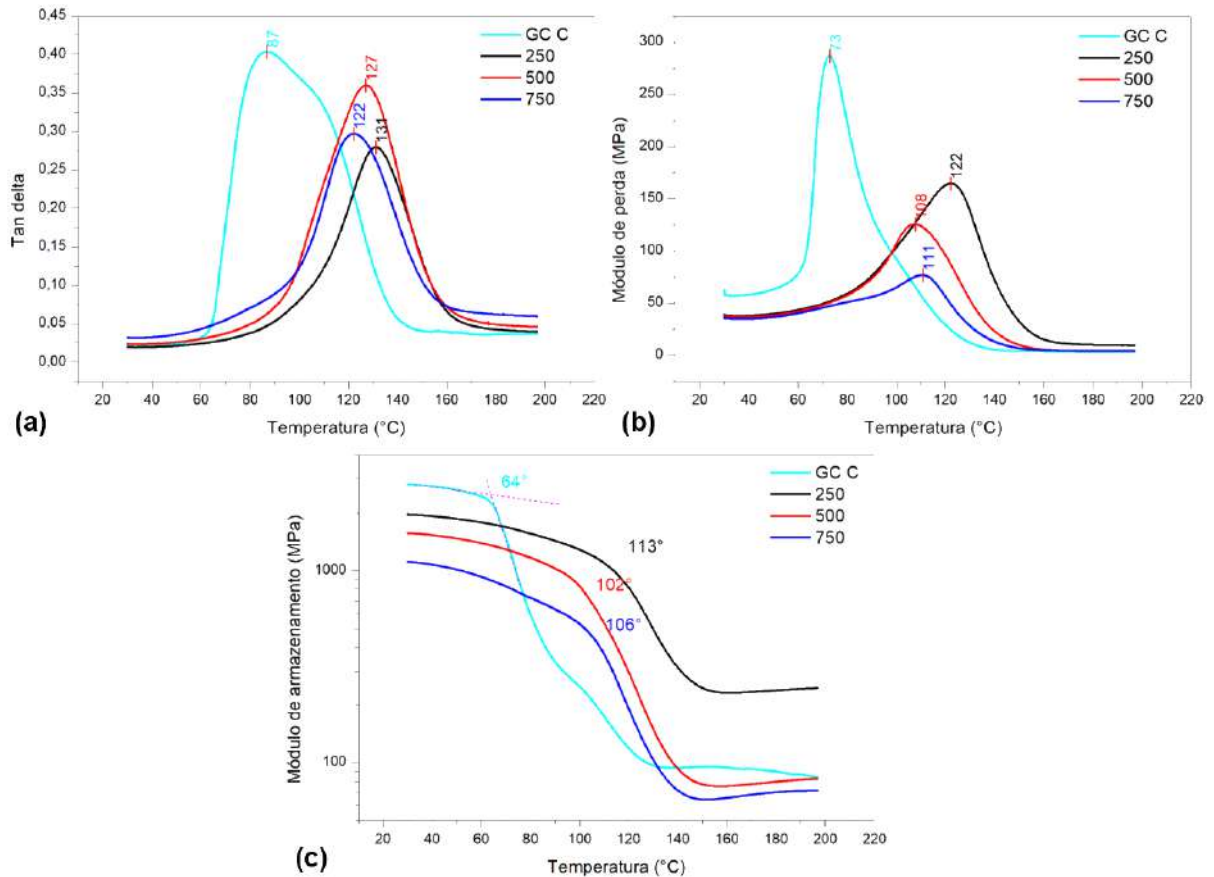


Figura 101 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o compósito sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.

5.4.3 Análise termogravimétrica

A FIG. 102 mostra as curvas de TGA e DTA para o epóxi e compósito envelhecidos por radiação UV. A maioria das amostras se degradam em três diferentes etapas, exceto a condição UV250EP. O primeiro pico de decomposição é observado no intervalo de 290-336 °C, o segundo entre 378-436 °C e o terceiro entre 572-610 °C (FIG. 102(b)). O ombro em 118-159 °C está relacionado a secagem das amostras. A primeira grande perda de massa foi em torno de 65% está relacionado ao pico de maior decomposição. Pode-se observar através do gráfico de TGA (FIG. 102(c)) que há dois eventos principais de decomposição que causam relevante queda na porcentagem de massa. A primeira decomposição causa perda de cerca de 60% da amostra e está

relacionada ao pico entre 310-332 °C. Um segundo pico observado em 392 °C apareceu apenas na curva da amostra exposta por 750 h. O último evento de degradação foi entre 569-639 °C, não sendo este observado para o grupo exposto por 250 h.

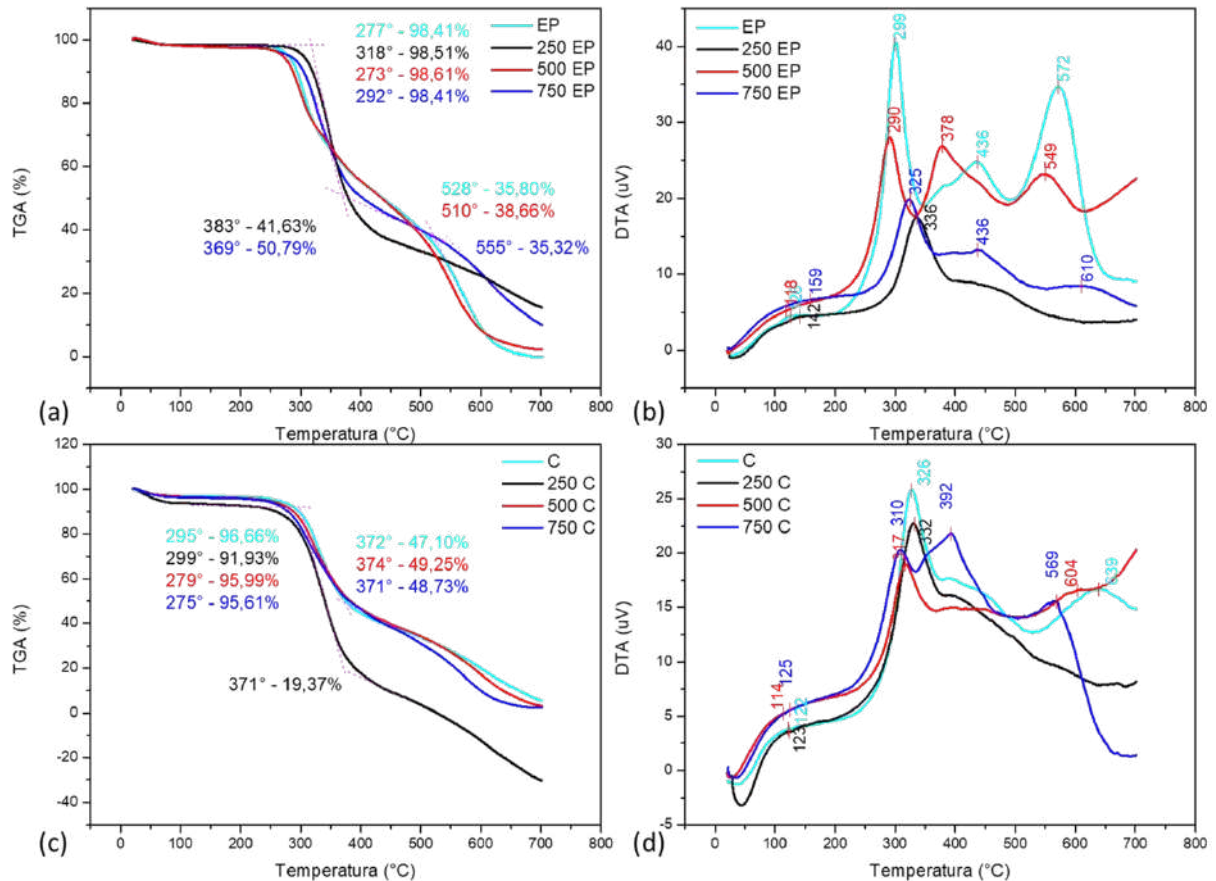


Figura 102 – Curvas TGA-DTA dos epóxis (a) e (b) e dos compósitos (c) e (d) sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.

Tcherbi-Narteh et al.(175) reportou que o perfil de decomposição do DGEBA envolve decomposição em duas etapas, com temperatura de decomposição principal em 368 °C. A decomposição ocorreu com perda de 14% em massa. Como as amostras foram expostas à radiação UV, a energia de ativação da decomposição diminuiu para o sistema epóxi em quase 9%. A energia de ativação para as amostras condicionadas à radiação UV em comparação com suas respectivas contrapartes não condicionadas indicou que a força das ligações químicas foi se tornando relativamente mais fraca com a exposição. Os autores relataram também o início da degradação do material devido à exposição por 500 h à radiação UV.

5.4.4 Análises termomecânicas

A TAB. 39 resume os coeficientes de expansão linear para o compósito e o epóxi envelhecidos por radiação ultravioleta. As inclinações antes e depois da T_g mostram claramente

a mudança no comportamento dimensional dos materiais em diferentes faixas de temperatura. A amostra UV500EP teve um aumento bem significativo no primeiro seguimento de reta, com CTE 2,7 vezes maior que o grupo controle. Após a T_g o CTE teve alto decréscimo, isso pode estar relacionado a fraturas ocorridas durante o ensaio, uma vez que há aplicação de carga na superfície do material.

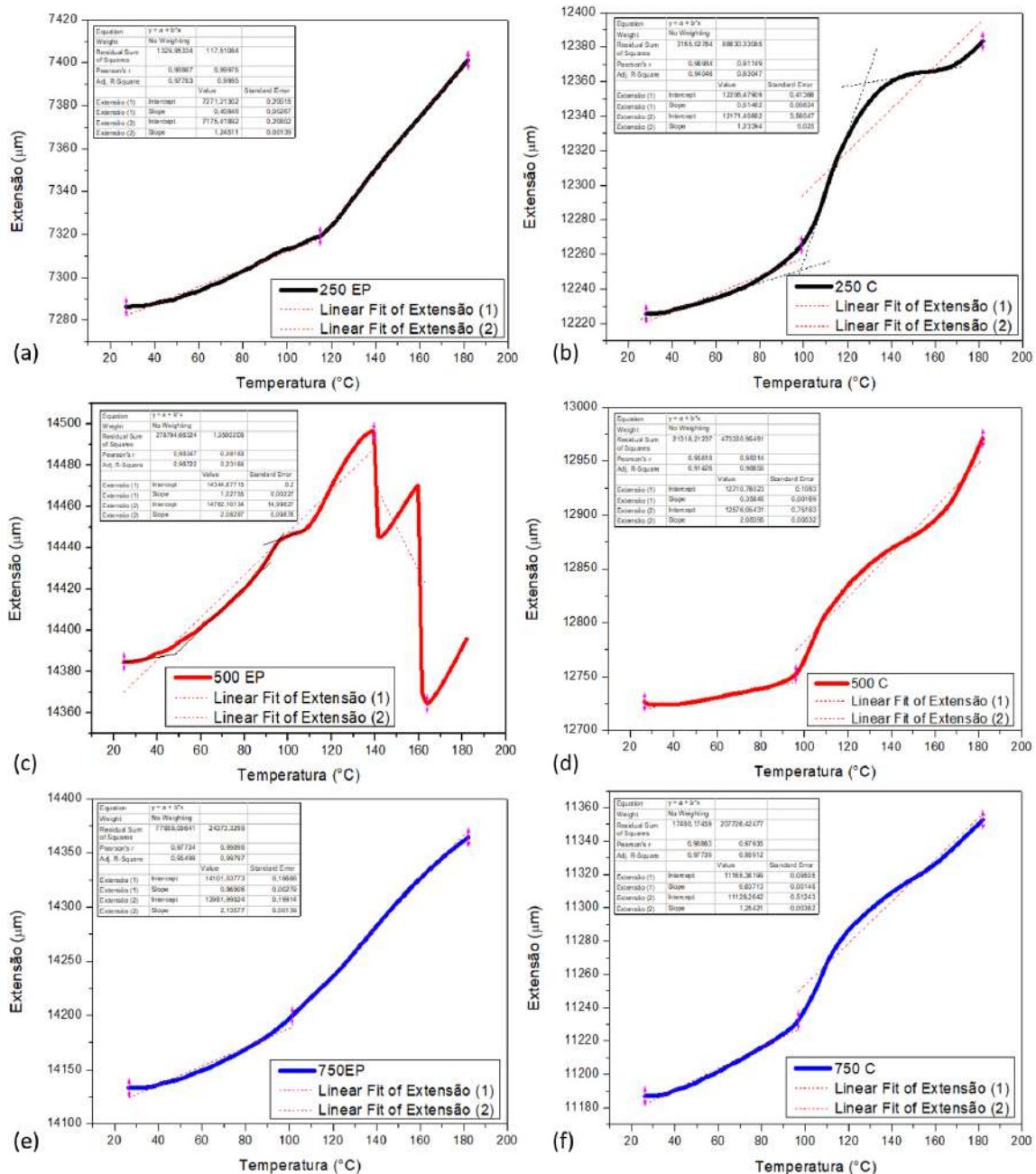


Figura 103 – Curvas de TMA e coeficientes de expansão térmica do epóxi e do compósito sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.

Tabela 39 – Dados de TMA para o compósito e o epóxi envelhecidos por radiação ultravioleta.

	CTE antes da T_g	R^2	CTE depois da T_g	R^2	$T_{g1};T_{g2}$
GC EP	0,383±0,001	0,95	1,090±0,000	0,99	35;101
UV250EP	0,408±0,003	0,98	1,245±0,001	0,99	47;115
UV500EP	1,028±0,002	0,97	-2,083±0,098	0,23	48;97
UV750EP	0,865±0,003	0,95	2,136±0,001	0,99	41;101
GC C	0,428±0,006	0,93	3,448±0,031	0,98	38;129
UV250C	0,515±0,006	0,94	1,234±0,025	0,83	99;128
UV500C	0,358±0,002	0,91	2,064±0,005	0,97	96;116
UV750C	0,637±0,001	0,98	1,254±0,004	0,96	97;118

Conforme Tcherbi-Narteh et al.(175), CTE inferior indica uma retração volumétrica devido à formação de uma ligação mais forte em comparação com suas respectivas amostras não envelhecidas. Os autores reportaram uma diminuição de 2% do CTE para o epóxi puro pós-condicionado a radiação UV, indicando que a exposição à radiação UV teve pouco efeito na estrutura do sistema. Ainda segundo os autores, a exposição adicional à radiação ultravioleta além deste ponto (500 h) poderia iniciar os efeitos destrutivos da radiação ultravioleta no sistema. A FIG. 103 mostra os perfis das curvas de TMA após envelhecimento por radiação ultravioleta.

5.4.5 Calorimetria exploratória diferencial

A FIG. 104 mostra os termogramas de DSC do epóxi após irradiação ultravioleta. Nota-se que após as primeiras 250 h de exposição o epóxi teve aumento de 50% na T_g e no fluxo de calor. À medida que ocorre a continuidade da exposição o valor da T_g começa a diminuir, assim como o fluxo de calor na amostra, mas ainda acima do observado para o grupo controle. O aumento da T_g foi na ordem de 33% após 500 h e 35% após 750 h. O evento endotérmico entre 54 a 58 °C pode estar relacionado a perda de umidade da amostra. Acredita-se que o evento exotérmico entre 282 a 284 °C esteja relacionado a cura final ou ainda seja a oxidação do epóxi, limitando a apenas um pico do evento exotérmico.

Amorim et al.(176) observou um acréscimo de 8% na T_g do epóxi quando exposto a UV por 6 meses. Os autores notaram que ocorreu uma redução significativa na temperatura de fusão, cerca de 17%. Os autores sugerem que como o processo de degradação aquece lentamente a amostra, ele contribuirá para aumentar a mobilidade da cadeia polimérica, influenciando assim no processo de pós cura.

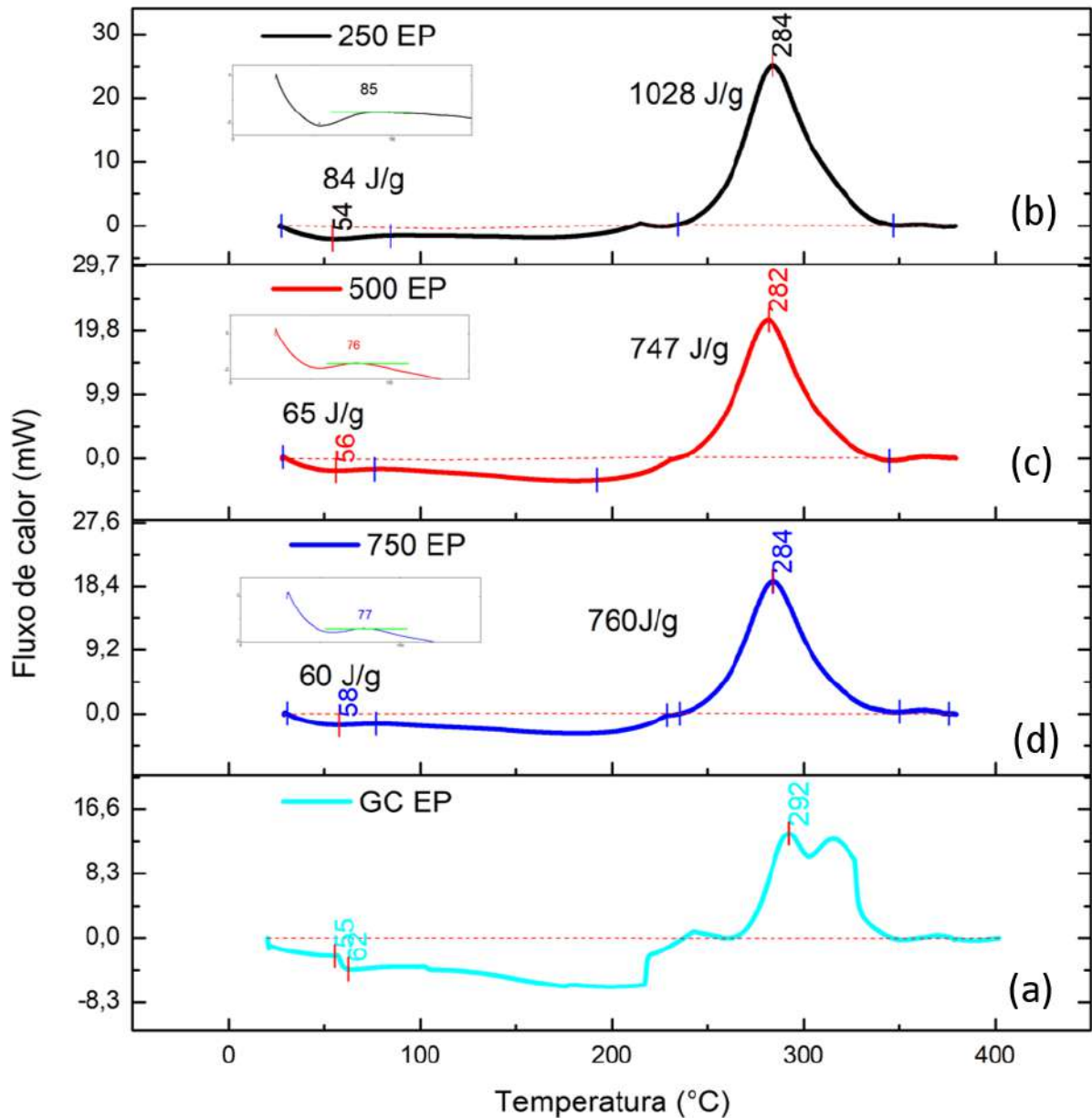


Figura 104 – Curvas de DSC para epóxi não envelhecido (a) e envelhecido em radiação ultravioleta por 250 (b), 500 h (c) e 750 h (d).

A FIG. 105 mostra os termogramas de DSC obtidos para o compósito submetido ao envelhecimento por radiação UV. A T_g do compósito apresentou alta variação, tendo acréscimo de 51% para a condição de exposição por 250 h, 75% após 500 h e 60% após 750 h. Há a presença de pico endotérmico (50 a 54 °C) relacionado a perda de massa da amostra e dois picos exotérmicos. O primeiro pico exotérmico (279 a 285 °C) pode ser atribuído a cura residual no compósito. O segundo pico exotérmico pode estar ligado a oxidação (339 a 344 °C) do compósito.

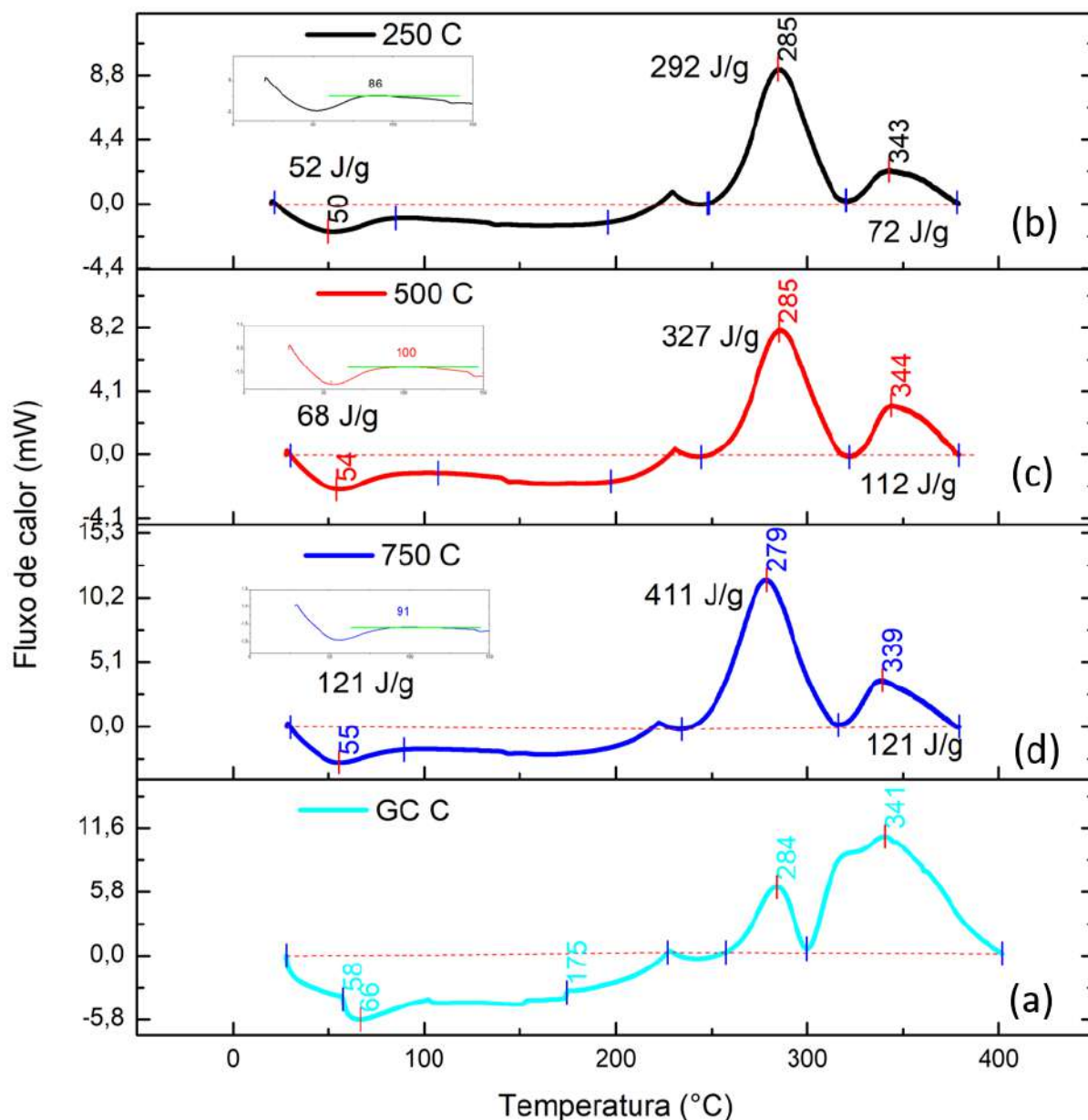


Figura 105 – Curvas de DSC para compostos não envelhecido (a) e envelhecido em radiação ultravioleta por 250 h (b), 500 h (c) e 750 h (d).

5.4.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A FIG. 106 mostra os espectros de FTIR obtidos para o epóxi após envelhecimento por radiação UV. Sabe-se que as resinas epóxi possuem grupos aromáticos com forte absorção na faixa de UV (cerca de 300 nm), isso torna as estruturas epóxi vulneráveis à degradação por UV.

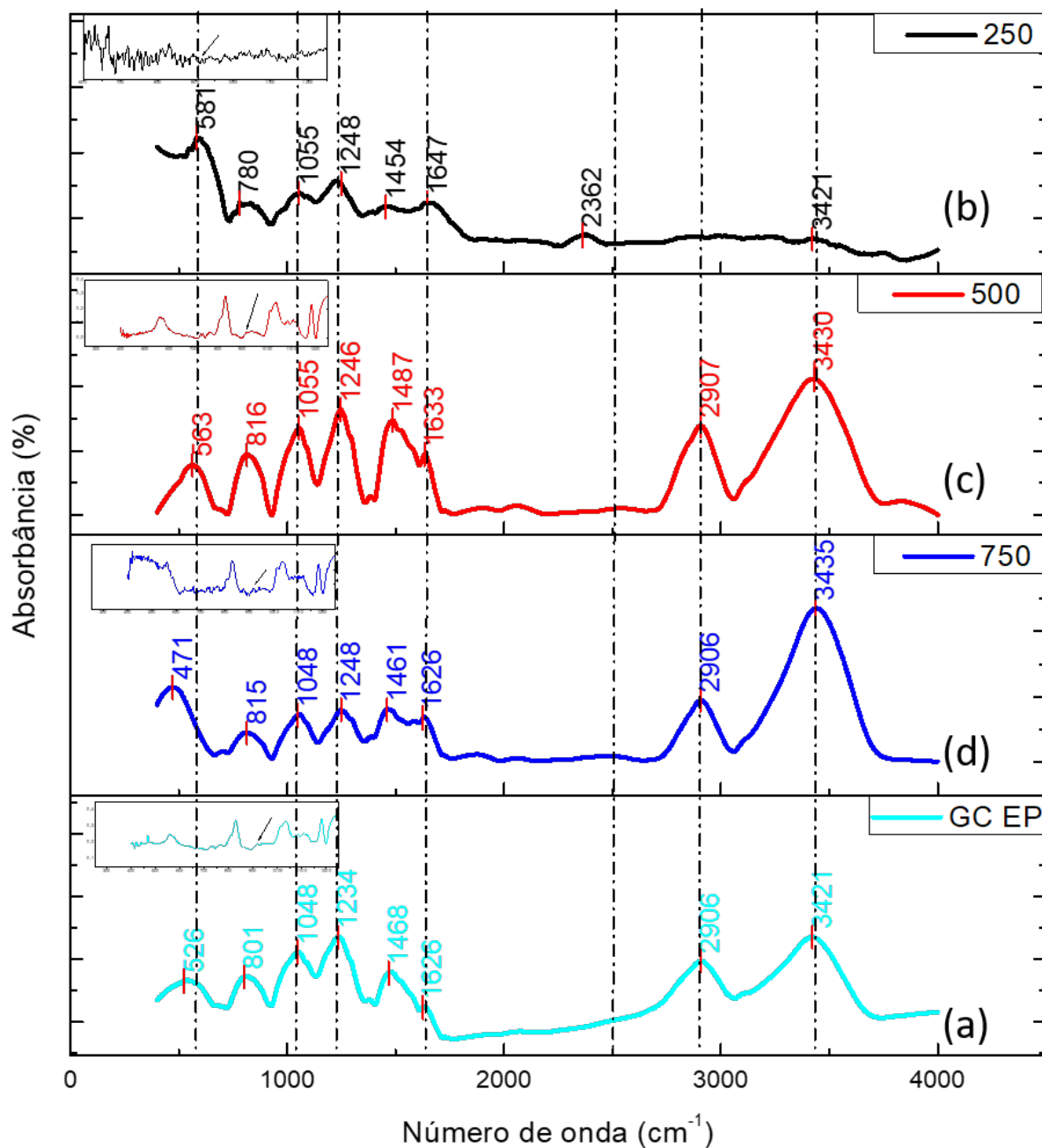


Figura 106 – Espectros da resina epóxi nas condições sem (a) e com envelhecimento por radiação ultravioleta durante 250 h (b), 500 h (c) e 750 h (d).

Quando as moléculas de oxigênio no ar são expostas à radiação ultravioleta, radicais de oxigênio são produzidos. Os radicais também são formados a partir de ligações rompidas, que são altamente reativas e têm uma vida útil muito curta. Esses radicais formados atacam a superfície dos revestimentos de epóxi e reagem com eles. Existem vários mecanismos propostos pela literatura (155) para a degradação por UV do éter diglicídico bisfenol A curado (DGEBA).

A foto-oxidação do sistema epóxi/amina envolve a oxidação da parte DGEBA e das reticulações da amina. Os produtos moleculares resultantes das cisões das cadeias principais

e/ou das reticulações são voláteis ou ficam na superfície. Ácidos de baixo peso molecular, como o ácido fórmico e o carboxílico, podem ser perdidos por meio da migração ou ainda nem são formados (177).

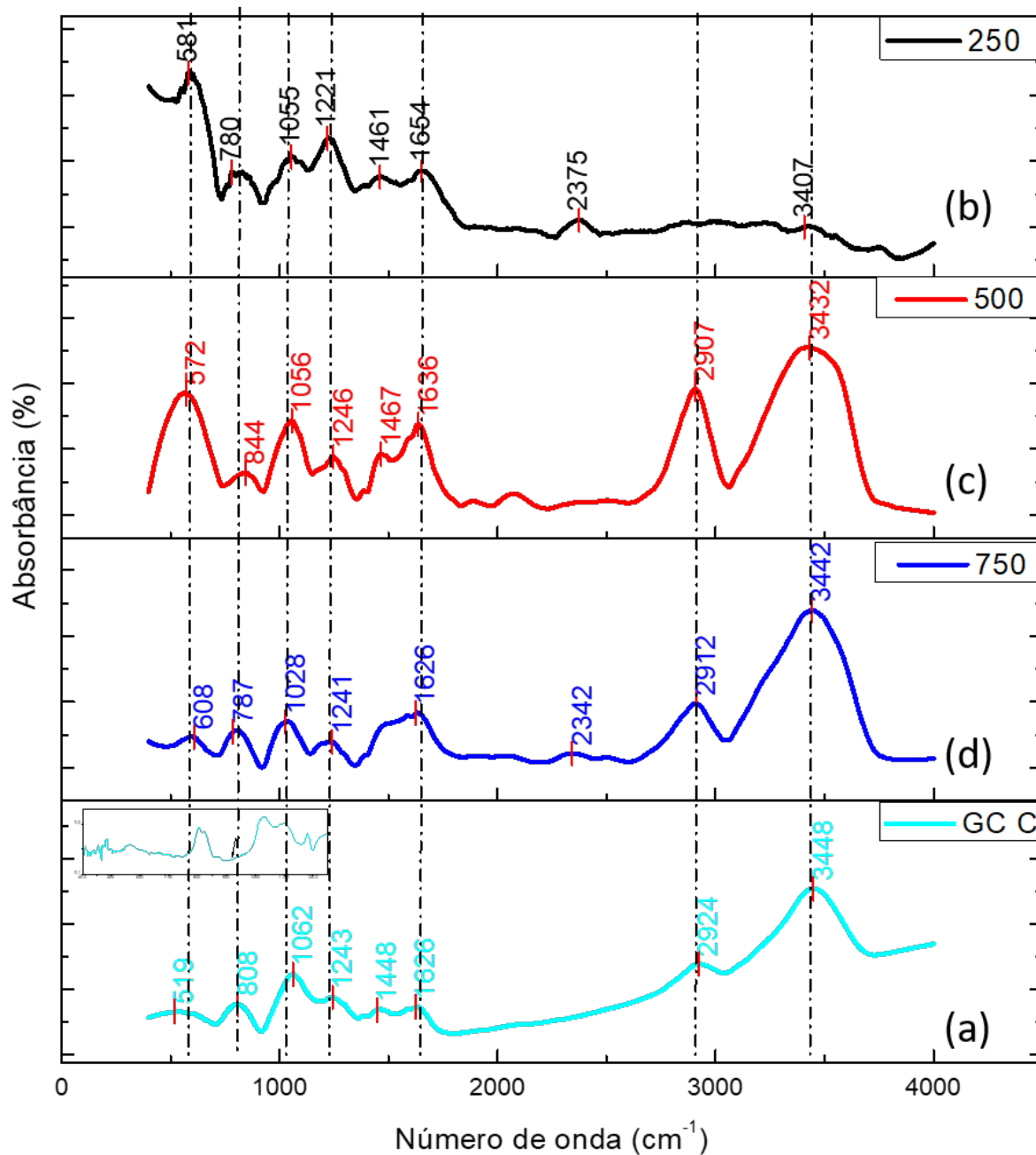


Figura 107 – Espectros do compósito nas condições sem (a) e com envelhecimento por radiação ultravioleta durante 250 (b), 500 h (c) e 750 h (d).

A FIG. 106 mostra uma diminuição da banda em 3421 cm⁻¹ da condição de exposição pro 250 h. Esta diminuição pode corresponder ao fim da reação entre o epóxi e a amina com a perda de N-H e/ou a secagem (O-H) da superfície da amostra (177). Observa-se a partir da figura um grande aumento na banda positiva em torno de 816, 1055 e 1633 cm⁻¹ no espectro do grupo

exposto por 500 h. Essas bandas podem ser atribuídas ao alongamento C-O-C do grupo oxirano (óxido de etileno), ao alongamento C-O-C de éteres e ao alongamento C=C dos anéis aromáticos, respectivamente, ambas da resina DGEBA. Além dessas duas bandas, pode-se destacar as bandas em 1487 e 1246 cm^{-1} , podendo elas serem relacionadas ao alongamento simétrico CH_2 e às ligações C-O-C, respectivamente, ambas do sistema DGEBA/TETA. A FIG. 107 os espectros de FTIR para o compósito envelhecido sob radiação UV. Após 250 h de exposição destaca-se a banda em 1221 e 3407 cm^{-1} , podendo ser atribuída ao alongamento C-O da unidade de guaiacil (álcoois coniferílico) da lignina e baixo alongamento O-H, respectivamente.

As principais bandas após 500 h de exposição foram 844 , 1056 e 1636 cm^{-1} . Essas bandas estão relacionadas ao C-H aromático fora do plano de flexão (lignina), ao alongamento de éteres (DGEBA) + vibração de alongamento C-OH (fibra), e alongamento C=C dos anéis aromáticos (DGEBA) + alongamento C=O, O-H adsorvido, respectivamente. As bandas 2907 e 2912 cm^{-1} , para 500 e 750 h, podem estar relacionadas aos alongamentos simétrico CH_2 e assimétrico CH_3 , respectivamente, ambas referentes ao sistema DGEBA/TETA.

5.4.7 UV visível

Devido à presença de vários grupos aromáticos na estrutura do epóxi, a intensidade de absorvância na faixa de UV ($200\text{--}320\text{ nm}$) foi alta. Como pode ser visto na FIG. 108, quando o revestimento de epóxi foi exposto à radiação ultravioleta, a intensidade ultravioleta foi muito alta no início. No entanto, após 750 e 500 h de radiação UV, o nível de absorvância foi reduzido porque os grupos aromáticos foram eliminados ou sofreram rearranjos. Após 150 h, a intensidade de absorvância, em comparação com 750, 500 h e GC EP, foi aumentada devido à formação de ácidos carboxílicos (155). O amarelamento forte observado resulta de produtos de absorção de UV visível, como a estrutura do meteto de quinona e de outros produtos conjugados resultantes, por exemplo, de reações de secagem (177).

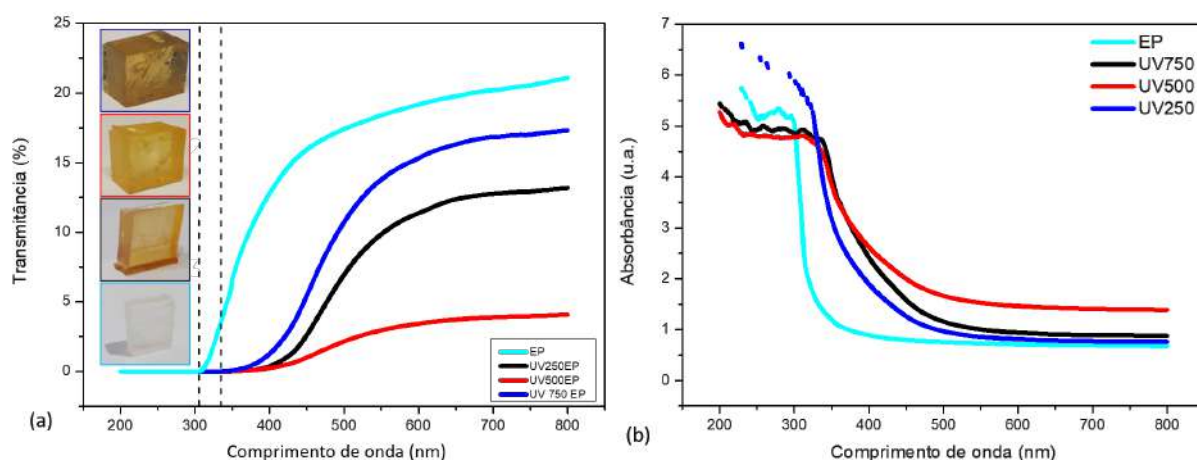


Figura 108 – Espectros de transmitância (a) e absorvância (b) ótica de epóxi sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.

5.4.8 CIE LAB

A partir da FIG. 109(a) nota-se que os parâmetros a e, principalmente, b foram os que mais variaram, indicando o tom alaranjado da superfície obtida após a exposição. A FIG. 109(b) mostra a influência do reforço sobre o parâmetro a , e a influência da radiação ultravioleta sobre o parâmetro b , em conformidade com o observado para o epóxi. A FIG. 109(c) ilustra que a maior mudança de cor foi observada para o grupo UV 750 EP, bem como o aumento do croma para o epóxi.

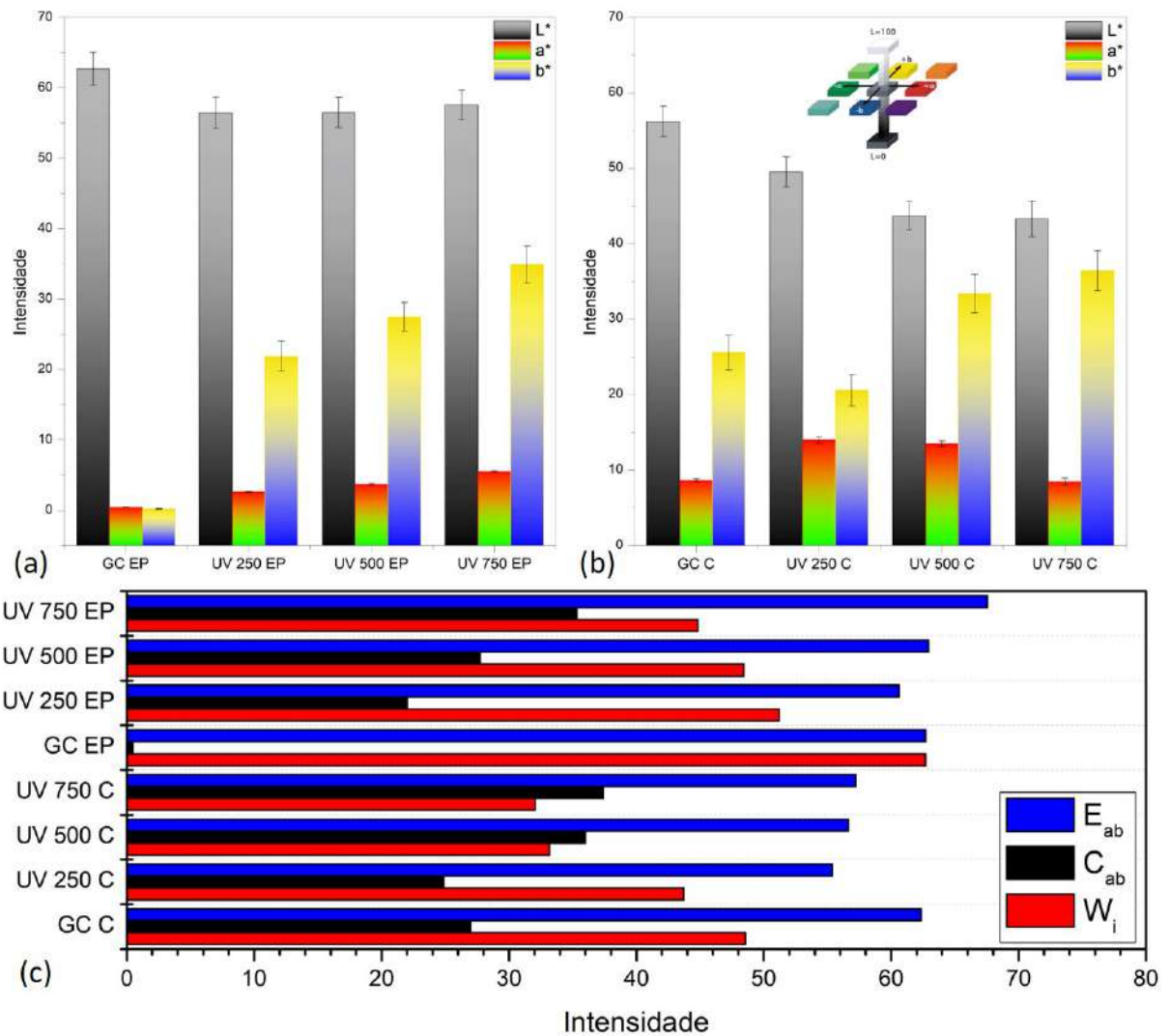


Figura 109 – Análise colorimétrica do (a) epóxi, do (b) composto e (c) o croma (C_{ab}), o índice de brancura (W) e a mudança total de cor (E_{ab}), antes e após o envelhecimento por radiação ultravioleta.

5.4.9 Absorção de água após o envelhecimento

A TAB. 40 mostra a influência da exposição a radiação UV na absorção de água. O epóxi teve aumento de mais de 7 vezes no valor da difusão de água após a exposição por 250 h e 750

h. Após 500 h de exposição mostrou difusão aumenta em quase 10 vezes quando comparado ao grupo controle, sendo essa a condição mais severa observada para a difusão de água no epóxi. Já o compósito teve aumento de 6 vezes após as primeiras 250 h, sendo essa a condição mais severa observada para difusão de água no compósito. As condições de exposição por 500 h e 750 h obtiveram um decréscimo na difusão de água quando comparado ao primeiro grupo de envelhecimento, apresentando 5 e 2 vezes maior quando comparado ao grupo controle, respectivamente. A FIG. 110 ilustra os dados apresentados na TAB. 40.

Tabela 40 – Absorção de água para compósitos e epóxi envelhecidos por radiação ultravioleta.

	$D(mm^2h^{-1})x10^{-4}$	k	n
GC EP	0,006	0,999	0,001
UV 250 EP	0,046	0,997	0,002
UV 500 EP	0,059	0,997	0,002
UV 750 EP	0,042	0,998	0,001
GC C	3,044	0,976	0,011
UV 250 C	19,673	0,948	0,028
UV 500 C	14,260	0,948	0,025
UV 750 C	7,347	0,964	0,018

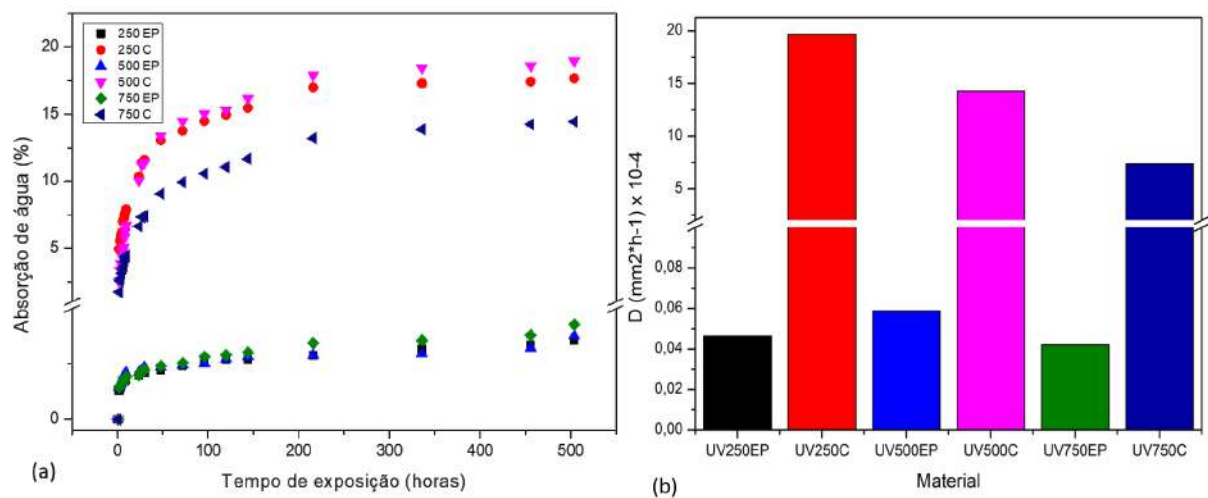


Figura 110 – Absorção de água (a) e coeficiente de difusão (D) (b) após envelhecimento por exposição a radiação ultravioleta.

5.4.10 Variação de massa

A FIG. 111 mostra os percentuais de perda de massa e espessura. O compósito, após as primeiras 250 h, apresentou ganho de massa e espessura na ordem de 12% e 13%, respectivamente. Já após 500 h houve redução de 10% na massa e 3% na espessura. Em 750 h a amostra apresentou perda de 12% na massa e 11% na espessura (105, 108, 103). O epóxi, como pode ser percebido na figura, teve comportamento oposto, ou seja, nas primeiras 250 h apresentou perda

de 15% da massa e 11% da espessura. Devido a continuidade da exposição o epóxi, após 500 h, apresentou ganho de 13% em massa e 10% em espessura, sendo esse valor aumentado para 17% em massa e 14% em espessura após exposição por 750 h.

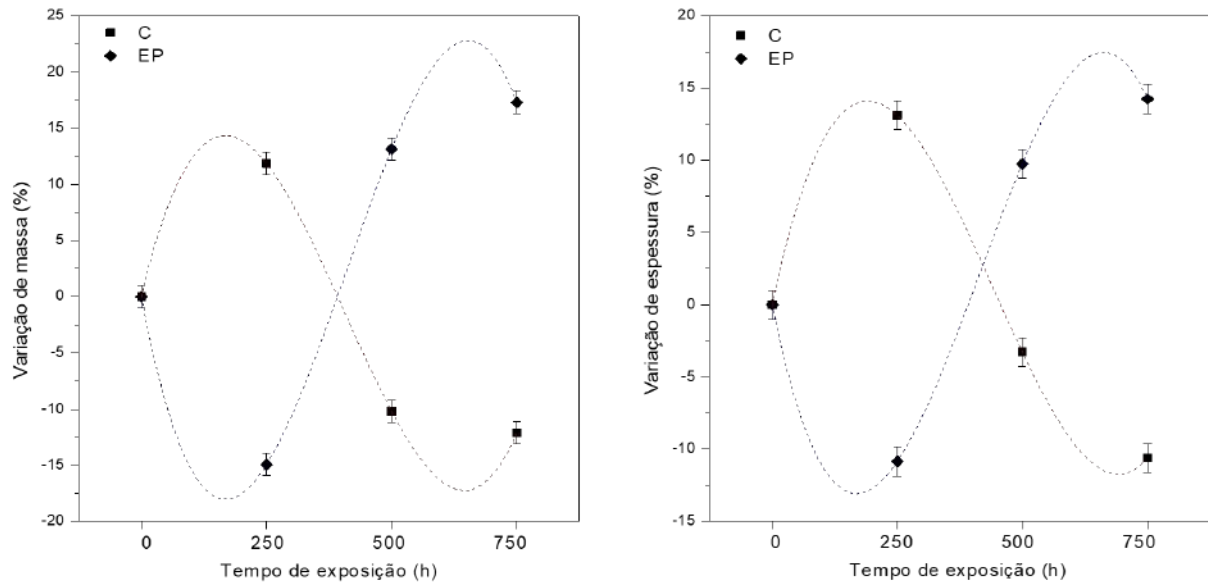


Figura 111 – Variações de massa (a) e espessura (b) do epóxi e compósito de matriz epóxi reforçado com tecido de fique durante o envelhecimento por exposição a radiação ultravioleta.

Singh et al.(178) observaram um ganho de massa nas amostras de epóxi e compósito, durante as primeiras 100–500 h, devido à absorção de umidade pelo epóxi. Segundo os autores, as amostras começaram a perder massa por um processo de erosão do epóxi. Esse processo foi demonstrado pela primeira vez por Kumar, Singh e Nakamura(80), embora para epóxi diferente. A perda de massa está relacionada à degradação físico-química sinérgica do epóxi após a exposição à radiação UV combinada à condensação. Em contraste ao exposto no presente trabalho, as amostras de compósito exibiram maior perda de massa, em comparação ao epóxi puro. Isso poderia indicar uma degradação maior para o último material devido à erosão sinérgica da matriz epóxi. No entanto, isso não foi prontamente observado, dados os resultados de absorção de umidade obtidos para a exposição a um ambiente de umidade relativa constante. Durante a exposição à radiação UV e condensação combinadas, existem dois mecanismos concorrentes que governam a variação da massa do espécime: diminuição da massa devido à perda da matriz epóxi e aumento da massa devido à absorção de umidade. Portanto, o aumento da perda de massa para os compósitos pode indicar o aumento da erosão da matriz epóxi ou uma diminuição da absorção de umidade.

5.4.11 Análises balísticas

5.4.11.1 Nível I

A FIG. 112 mostra os compósitos envelhecidos por radiação UV após impacto balístico com calibre .45, em polegadas. Nota-se que ocorreu aumento da delaminação na parte de trás da placa, justamente a face que foi exposta a radiação. O arrancamento da fibra é bastante evidente até 500 h, já na condição de 750 h é possível observar não tanta evidência, isso pode ser devido ao enfraquecimento da fibra nessa condição.

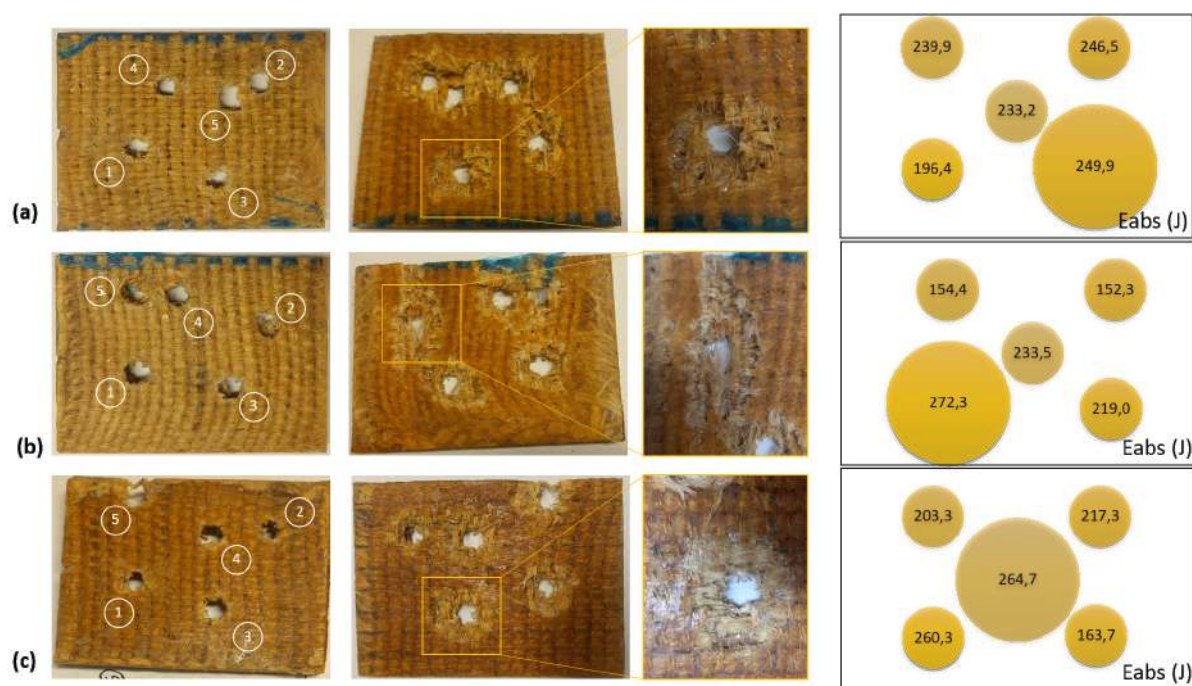


Figura 112 – Placas dos compósitos sem (a) e com envelhecimento por radiação ultravioleta por 250 h (b), 500 h (c) e 750 h (d) após ensaio balístico calibre .45.

A TAB. 112 apresenta os parâmetros de Weibull para a energia absorvida após impacto balístico com calibre .45. Com isso, notou-se após as primeiras 250 h que a absorção de energia aumentou na ordem de 10% em relação ao grupo controle. Foi registrado uma redução na energia absorvida característica do grupo exposto por 500 h na ordem de 2%. E para o grupo exposto por 750 h o aumento registrado foi de 5%. Portanto, em todas as condições foi possível observar aumento na absorção de energia pelo compósito, destacando-se mais uma vez o comportamento após 500 h de exposição o qual obteve menor aumento de absorção.

Tabela 41 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível I em compósitos sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC C	8,91	223,20	0,96	211,30	28,33
UV 250 C	9,91	244,20	0,87	232,20	28,18
UV 500 C	3,76	229,00	0,88	206,80	61,35
UV 750 C	5,16	240,40	0,96	221,10	49,23

A FIG. 113 ilustra os dados apresentados na TAB. 112. Observa-se que o menor ajuste foi obtido para o grupo exposto por 250 h, isso é devido ao disparo 1 que obteve 35,8 J inferior a média obtida, esse valor é maior que o desvio padrão do grupo. Já o grupo exposto por 500 h foi registrado a maior variação estatística, sendo o segundo menor ajuste. O módulo de Weibull do grupo UV500C (3,76) aponta para o grande desvio padrão obtido.

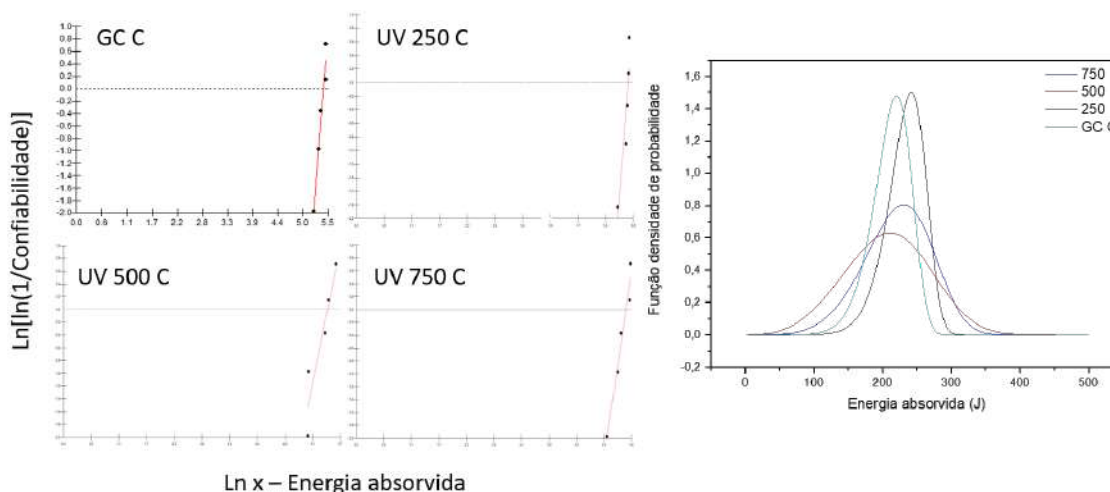


Figura 113 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido por radiação ultravioleta.

A FIG. 114 mostra os dados obtidos a partir da ANOVA. Baseado na análise, é possível afirmar que as médias não são significativamente diferentes com nível de confiança de 95%. O valor-p é igual a 0,6870, isso significa que se a hipótese de as médias serem iguais fosse rejeitada a chance de erro seria muito alta (68,70%). A estatística de teste F foi igual a 0,50 e está na faixa aceita de valor crítico de 95%. O teste Tukey confirmou que não há diferença significativa entre as médias.

Nível de significância 0,05										
Causas de variação	GL	SQ	QM	F calc	F crit (tab.)	GL (t)	q (tab.)	QMR	r	dms
Tratamentos	3	2071,90	690,63	0,50	3,24	16	4,56	1377,29	5	75,68
Resíduo	16	22036,64	1377,29							
Total	19	24108,54								
CONCLUSÃO As médias não são significativamente diferentes com nível de confiança de 95%						COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS				
							A	B	C	D
						A	0,00	20,93	5,95	9,59
						B	20,93	0,00	26,88	11,34
						C	5,95	26,88	0,00	15,53
D	9,59	11,34	15,53	0,00						

Figura 114 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta após impacto balístico com .45.

A TAB. 42 mostra os valores do impacto balístico com calibre .45 do epóxi envelhecido sob radiação UV. A partir da tabela pode-se observar uma aumento de 4% na absorção de energia do epóxi após 250 h de exposição ao UV. Novamente é registrado uma queda para a condição de 500 h, em torno de 8%. Quando comparado ao grupo controle, o epóxi exposto a radiação após 750 h apresentou um decréscimo de absorção não significante, cerca de 0,44%.

Tabela 42 – Energia absorvida após impacto balístico com .45 em epóxi envelhecidos por radiação ultravioleta.

	V_i	V_R	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$
GC EP	254 ± 15	180 ± 29	223 ± 22	49,77
UV 250 EP	235 ± 52	177 ± 18	233 ± 22	43,55
UV 500 EP	233 ± 48	151 ± 48	206 ± 32	57,87
UV 750 EP	242 ± 36	158 ± 39	222 ± 42	57,21

A FIG. 115 mostra os dados do epóxi e do compósito envelhecidos por radiação ultravioleta após impacto balístico com calibre .45. O ajuste realizado para o compósito foi uma função cúbica. Observa-se que em ambos os materiais houve um aumento da absorção de energia após 250 h de exposição, isso pode estar relacionado ao aumento da rigidez dos materiais devido a uma pós-cura aplicada pela radiação UV.

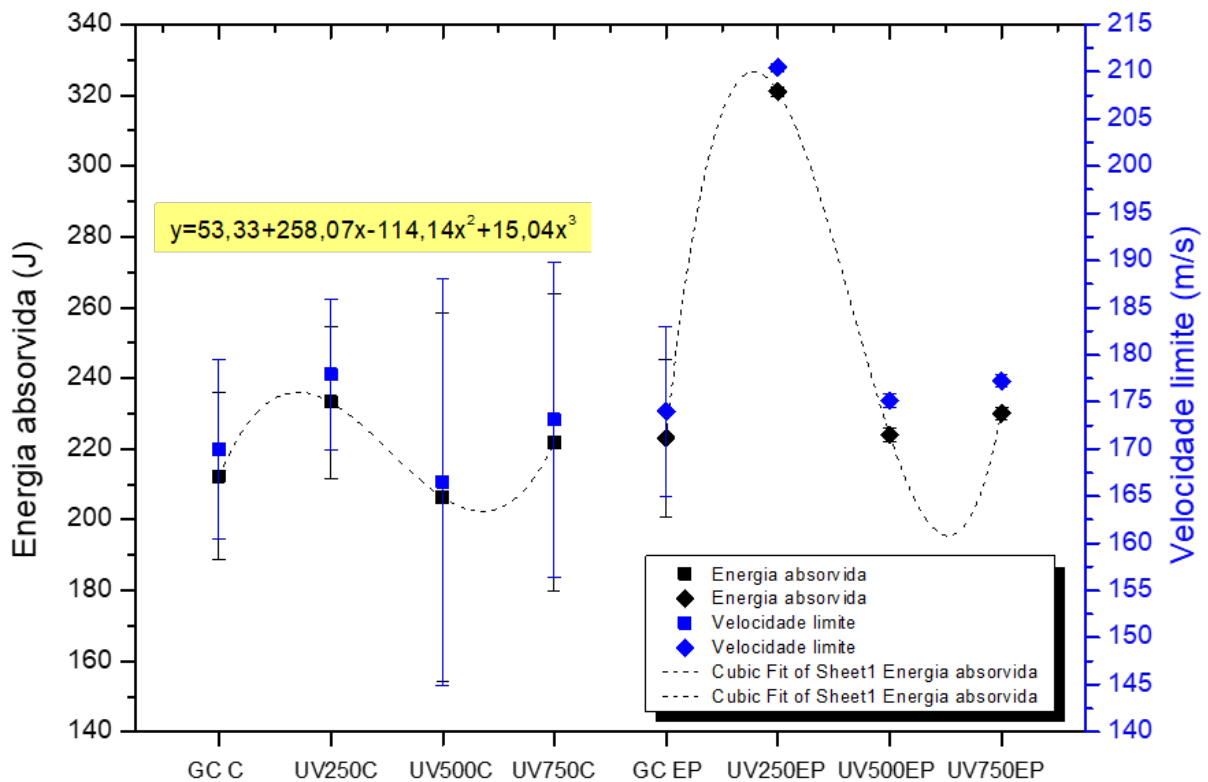


Figura 115 – Efeito do envelhecimento por radiação ultravioleta no compósito e no epóxi após impacto balístico nível I.

5.4.11.2 Nível III

A FIG. 116 mostra o compósito e o laminado de aramida envelhecidos por radiação UV após terem sido submetidos ao impacto balístico nível III. Assim como observado para o impacto balístico com calibre .45, nota-se como principal mecanismo de fratura o arrancamento da fibra de fique até a condição de envelhecimento por 500 h. As imagens de MEV indicam fragilização da fibra já nas primeiras 250 h de exposição, seguido de trinca com caminho preferencial na interface fibra-matriz, e após 750 h a fragilização tanto da fibra, quanto da matriz e da interface. Foi observada uma forma de dissipação radial de energia para o compósito.

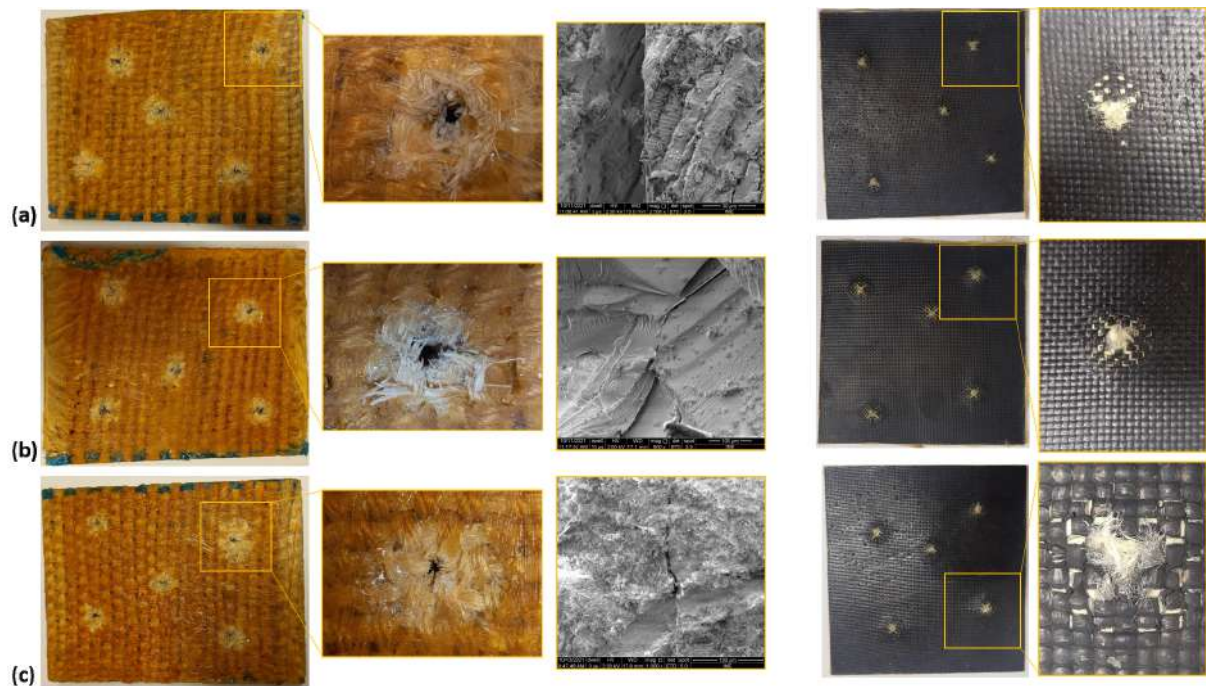


Figura 116 – Placas dos compósitos e laminados de aramida com envelhecimento por radiação ultravioleta durante 250 h (a), 500 h (b) e 750 h (c) após ensaio balístico nível III.

Quanto ao laminado de aramida, após o envelhecimento por radiação apenas um pequeno amarelamento foi notado nas camadas de aramida, não muito significantes. O principal mecanismo de fratura mais uma vez é o formato de cone. Nascimento et al.(27) mostraram imagens dos efeitos balísticos (calibre .38) em poliaramida após condições de degradação por radiação ultravioleta (310 h), imersão em água (lavagem por 1565 min) e as condições somadas. Nas imagens, as faces frontais dos alvos apresentam evidências de ruptura dos fios primários do tecido, deformações nos fios secundários ao redor dos pontos de impacto e depressões concavas semiesféricas no ponto de impacto. Já as faces traseiras mostram deformações plásticas salientes devido ao impacto balístico sem perfuração, o chamado efeito cônico.

A TAB. 43 apresenta os dados obtidos após ensaio balístico nível III para o compósito envelhecido por radiação UV.

Tabela 43 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos envelhecidos por radiação ultravioleta.

	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$	F_{exerc} (kN)	V_L (m/s)
GC C	809 ± 36	780 ± 35	277 ± 44	7,1	289 ± 25	215 ± 21
UV 250 C	757 ± 9	731 ± 7	211 ± 33	6,8	253 ± 6	208 ± 16
UV 500 C	757 ± 11	725 ± 7	229 ± 50	8,2	253 ± 7	216 ± 25
UV 750 C	761 ± 3	735 ± 5	185 ± 23	6,6	255 ± 2	195 ± 12

Após 250 h de exposição foi registrado uma queda de 24% em relação ao grupo controle,

e apenas 7% da energia do projétil. A absorção em 500 h teve redução de apenas 17% em comparação ao GC C, influenciando assim na porcentagem absorvida da energia do projétil, em torno de 8%. Após 750 h o compósito experimentou a maior queda de absorção, cerca de 33%, contudo, obteve a mesma porcentagem de absorção da energia do projétil do grupo UV250C. A TAB. 44 mostra os parâmetros de Weibull obtido para o compósito envelhecido por radiação UV após impacto balístico nível III.

Tabela 44 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC C	5,22	245,20	0,94	225,70	47,72
UV 250 C	7,57	223,60	0,97	210,00	32,79
UV 500 C	4,78	249,70	0,91	228,70	54,54
UV 750 C	7,35	196,40	0,69	184,20	29,57

A condição de envelhecimento por 500 h obteve o menor módulo de Weibull (4,78), sendo este diretamente relacionado ao mais alto desvio padrão observado na tabela (54,54). Destaca-se também que o menor ajuste na reta de Weibull foi obtido para o grupo de UV750C, esse valor está relacionado a um disparo que se mostrou inferior a média, conforme observado na FIG. 117.

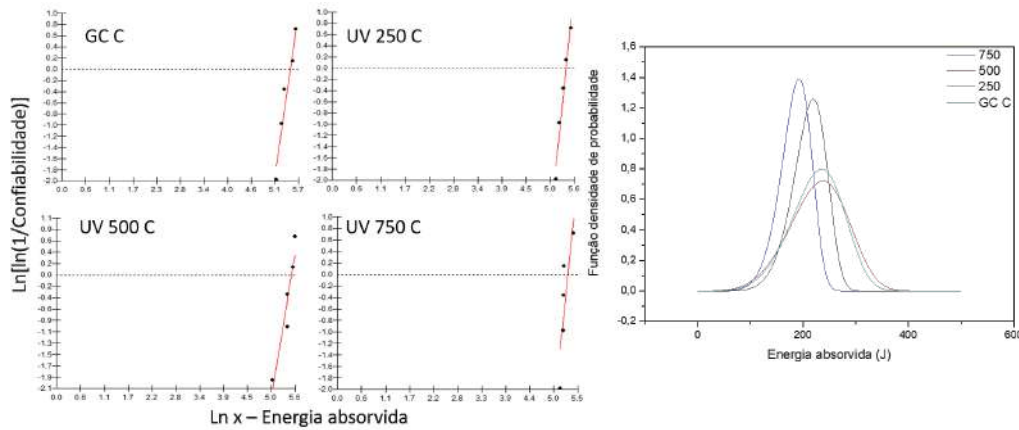


Figura 117 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido por radiação ultravioleta.

A FIG. 118 mostra os dados retirados da ANOVA e teste Tukey realizados para as médias de energia absorvida do compósito envelhecido por radiação UV. A análise mostrou que não há diferença significativa entre as médias com nível de confiança de 95%.

Nível de significância 0,05										
Causas de variação	GL	SQ	QM	F calc	F crit (tab.)	GL (t)	q (tab.)	QMR	r	dms
Tratamentos	3	6200,92	2066,97	1,62	3,24	16	4,56	1277,74	5	72,90
Resíduo	16	20443,79	1277,74							
Total	19	26644,71								

COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS				
	A	B	C	D
A	0,00	15,47	2,44	41,79
B	15,47	0,00	17,91	26,32
C	2,44	17,91	0,00	44,23
D	41,79	26,32	44,23	0,00

CONCLUSÃO	
As médias não são significativamente diferentes com nível de confiança de 95%	

Figura 118 – ANOVA e teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta após impacto balístico nível III.

O valor-p foi igual a 0,2473, isso significa que se a hipótese de as médias não serem iguais fosse rejeitada o erro seria relativamente alto (24,73%). A estatística de teste F foi igual a 1,62 e está na faixa aceita de valor crítico de 95%. O teste Tukey ratificou a não diferença significativa entre as médias. A TAB. 45 mostra os dados obtidos para os laminados de aramida envelhecidos por radiação ultravioleta e submetidos a impacto balístico nível III. Nota-se uma queda abrupta na absorção de energia já nas primeiras 250 h de exposição, com redução de 54%. Essa redução aumenta para 66 e 67% para os grupos expostos por 500 e 750 h, respectivamente.

Tabela 45 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida envelhecidos por radiação ultravioleta.

	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$	F_{exerc} (kN)	V_L (m/s)
GC A	862 ± 6	835 ± 8	222 ± 18	6,2	328 ± 4	214 ± 9
UV 250 A	767 ± 2	753 ± 2	103 ± 17	3,6	259 ± 1	145 ± 13
UV 500 A	765 ± 11	755 ± 10	75 ± 12	2,6	258 ± 7	124 ± 10
UV 750 A	759 ± 7	749 ± 6	73 ± 10	2,6	254 ± 4	122 ± 9

A TAB. 46 elenca os parâmetros de Weibull obtidos para o laminado de aramida envelhecido sob radiação UV após serem submetidos a impactos balístico nível III. O menor ajuste foi obtido para a condição UV750A, que conforme a FIG. 119, apresenta um dados inferior à média. De igual modo, o ajuste da amostra UV250A foi o segundo menor, sendo observado um valor de absorção superior a média. A FIG. 120 ratifica a influência do envelhecimento por radiação ultravioleta sobre os laminados de aramida em todas as condições de exposição.

Tabela 46 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC A	12,84	230,10	0,99	221,00	20,98
UV 250 A	5,20	111,80	0,87	102,9	22,72
UV 500 A	6,50	80,13	0,93	74,67	13,43
UV 750 A	6,75	77,42	0,80	72,28	12,56

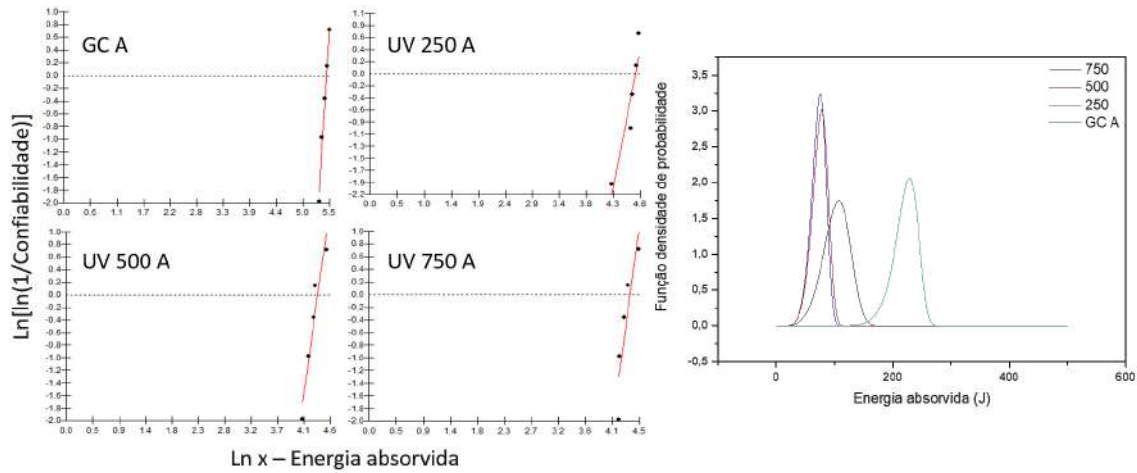


Figura 119 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os laminados de aramida sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.



Figura 120 – ANOVA e teste Tukey para o laminado de aramida sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta após impacto balístico nível III.

A FIG. 121 mostra o epóxi envelhecidos por radiação UV após impacto balístico nível III. Alguns mecanismos observados nas amostras foram as marcas de rio, regiões lisas tipo espelho e marcas parabólicas. Esse último relatado por Cantwell e Kausch(145) como a zona sobre a qual a trinca estava se acelerando de forma instável.

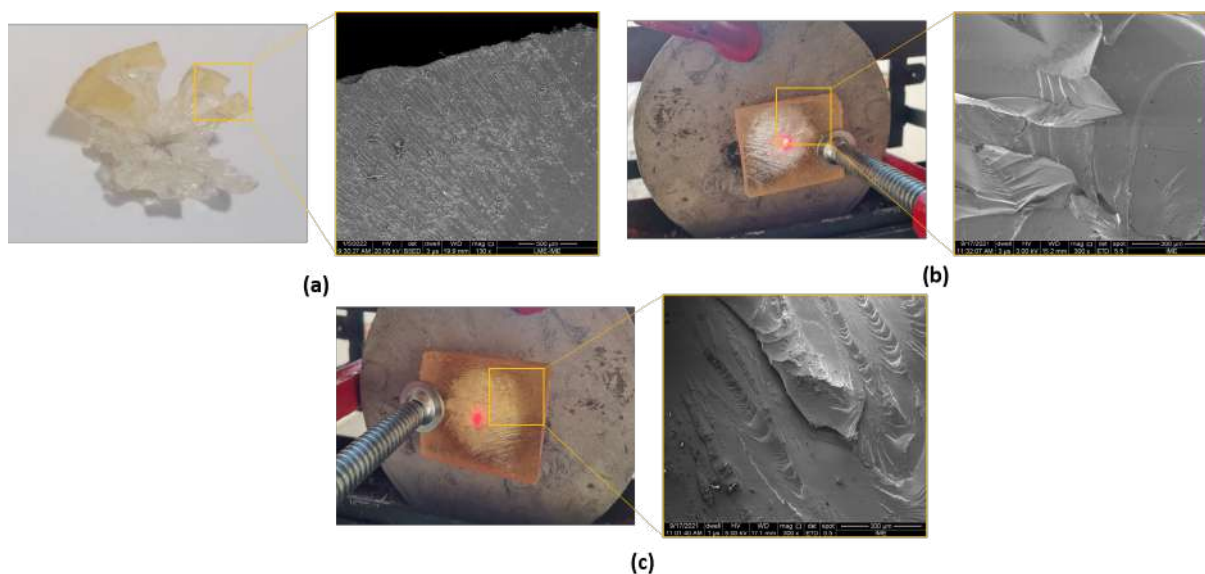


Figura 121 – Placas de epóxi com envelhecimento por radiação ultravioleta durante 250 h (a), 500 h (b) e 750 h (c) após ensaio balístico nível III.

A TAB. 47 apresenta os dados de energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi envelhecido por radiação ultravioleta. Nota-se que houve um aumento de 26% na absorção de energia já nas primeiras 250 h de exposição à radiação UV. De fato, a $\%E_{abs}$ do projétil foi maior para esse grupo. Tendo a exposição continuada, houve redução de 13% na absorção de energia para a amostra UV500EP, quando comparada ao GC EP.

Tabela 47 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi envelhecido por radiação ultravioleta.

	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$	F_{exerc} (kN)	V_L (m/s)
GC EP	803 ± 35	776 ± 33	205 ± 32	6,6	285 ± 25	205 ± 16
UV 250 EP	815 ± 1	782 ± 4	259 ± 23	8,0	293 ± 1	231 ± 10
UV 500 EP	755 ± 8	730 ± 9	178 ± 9	6,5	251 ± 5	192 ± 5
UV 750 EP	761 ± 4	733 ± 5	208 ± 24	7,4	256 ± 3	207 ± 12

A TAB. 48 expõe os parâmetros de Weibull obtidos para o epóxi envelhecido por radiação UV após ser submetido a impacto balístico nível III. A FIG. 122 ilustra os dados apresentados na TAB. 48. O coeficiente de correlação do grupo UV750EP foi obtido abaixo de 0,7, indicando que há uma amostra defasada. Esta amostra teve absorção bem superior às demais, na ordem de 243 J.

Tabela 48 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC EP	6,38	219,40	0,99	204,20	37,42
UV 250 EP	7,25	260,90	0,98	244,50	39,75
UV 500 EP	18,93	182,70	0,86	177,60	11,61
UV 750 EP	7,61	220,40	0,67	207,00	32,21

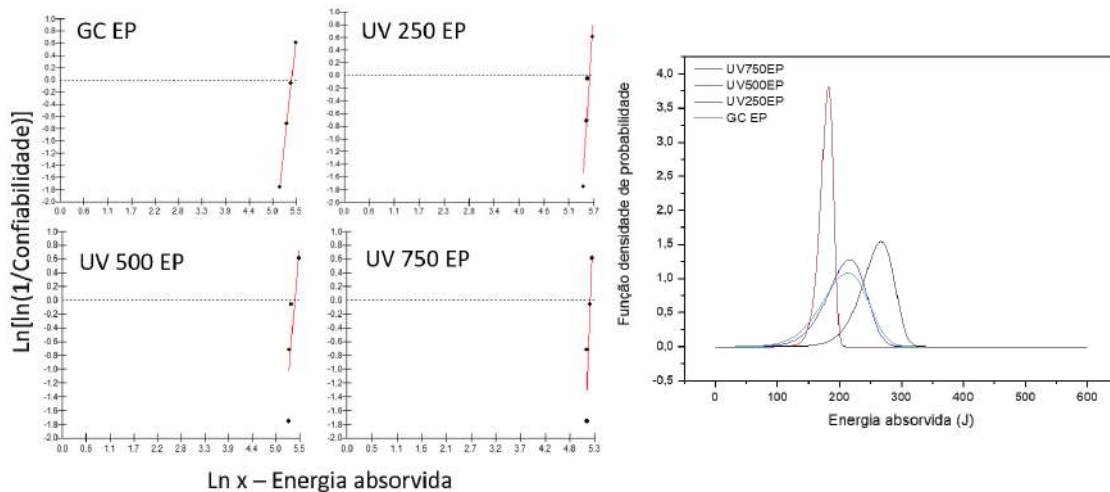


Figura 122 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para o epóxi sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta.

A FIG. 123 apresenta a ANOVA e teste t Tukey realizados para o epóxi envelhecido por radiação UV após impacto balístico nível III.



Figura 123 – ANOVA e teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta após impacto balístico nível III

Como o valor- $p < 0,05$, a hipótese de as médias serem iguais é rejeitada. Em outras palavras, a diferença entre as médias de alguns grupos é grande o suficiente para ser estatisticamente significativa. O valor- p é igual a 0,0029. Isso significa que a chance de erro é pequena (0,3%).

A estatística de teste F é igual a 8,28, e não está na região de 95% de aceitação. O teste Tukey identificou que as médias dos seguintes pares são significativamente diferentes: 250 h e 500 h.

A FIG. 124 mostra o comportamento do compósito, do laminado de aramida e do epóxi envelhecidos por radiação UV após serem submetidos a impacto balístico nível III. Mais uma vez foi traçado uma função de decaimento exponencial para o compósito após os períodos estipulados de envelhecimento.

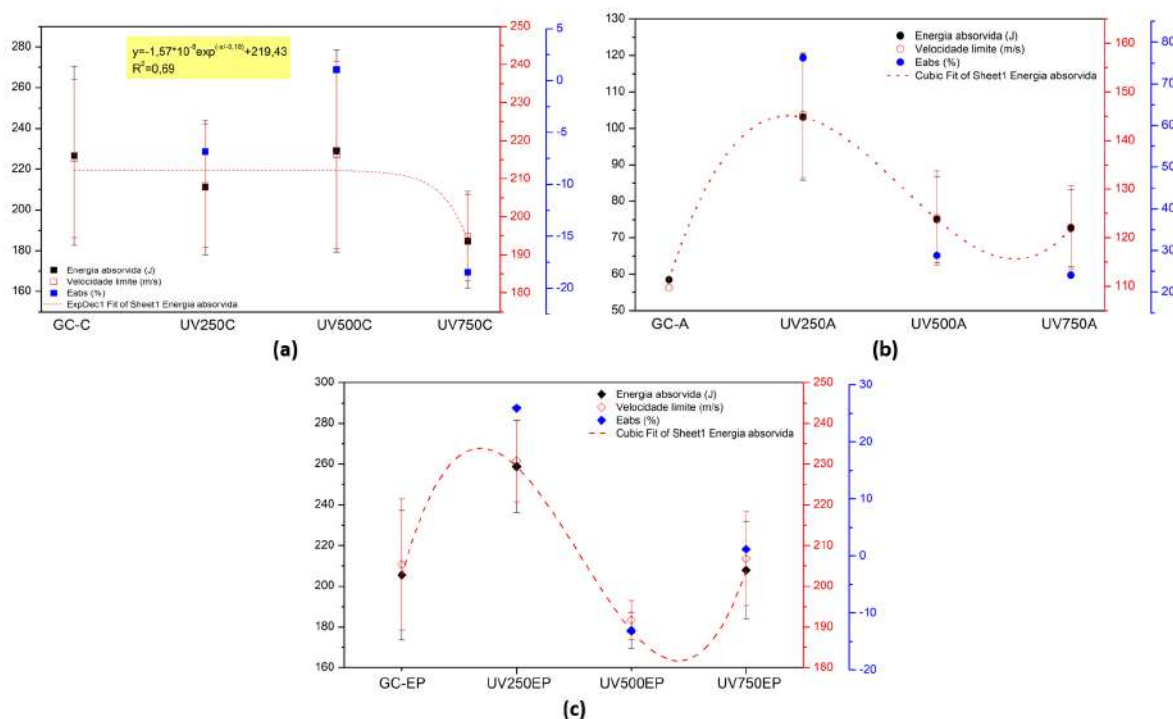


Figura 124 – Efeito do envelhecimento por radiação ultravioleta no compósito (a), no laminado de aramida (b) e no epóxi (c) após impacto balístico nível III

5.5 Envelhecimento natural

5.5.1 Flexão em três pontos e aspecto visual

Na FIG. 125 são mostrados os tecidos de fique após exposição ao ambiente natural. Assim, as amostras experimentaram ciclos naturais úmido-seco através da chuva e luz solar. Através da análise visual nota-se uma alteração de cor já a partir do primeiro mês de exposição. Isso pode ser explicado através da estrutura química das fibras naturais, uma vez que inclui grupos hidroxila, que levam a maior possibilidade de oxidação (114, 19).

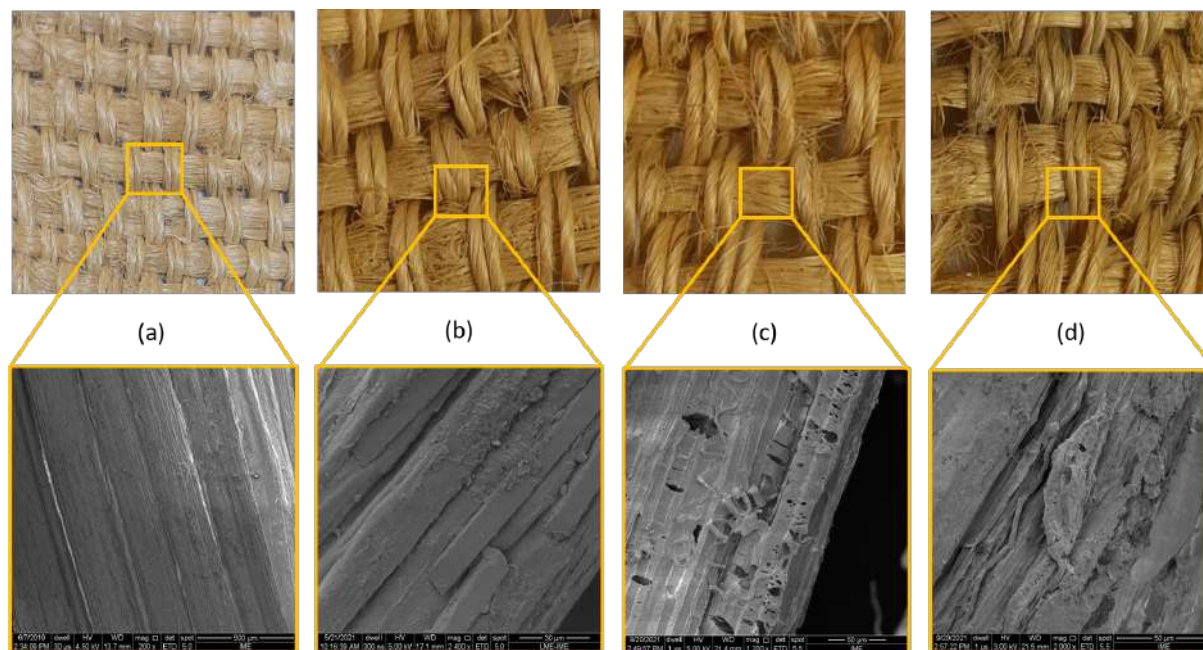


Figura 125 – Aspecto macro e microscópico do tecido de fique do grupo controle (a) e envelhecidos naturalmente após 720h (b), 1440h (c) e 2160h (d).

Sandak et al.(179) reportou a evolução do envelhecimento na madeira. Os autores relataram que o primeiro sinal de deterioração visível nas imagens de MEV foram aberturas de membranas, denominadas como "poços", em paredes radiais de traqueídes. Na etapa sucessiva, a membrana que recobria as medulas foi rompida e os autores observaram a presença de pequenas microaberturas orientadas diagonalmente. Com o avanço da degradação, um alargamento da fenda medular foi notado em decorrência da contração da parede celular causada pela variação da umidade. Evidências de infecção fúngica (não visíveis a olho nu) foram encontradas após 17 dias de exposição natural, indicando que o crescimento dos microrganismos começa pelo depósito de seus esporos nas microfissuras. Sandak et al.(179) sugeriram que a cinética de degradação varia de acordo com a direção de exposição. Segundo os autores, as fissuras se propagam através da parede celular ao longo do progresso da decomposição. Os poços foram completamente erodidos e os produtos de degradação foram continuamente removidos com a chuva.

A FIG. 126 mostra o epóxi degradado após exposição ao ambiente natural. Foi possível observar o aparecimento de poros na superfície da amostra, e o aumento da quantidade deles com a continuidade da exposição. E ainda, notou-se que havia bastantes círculos concêntricos de diversos diâmetros onde sugere-se que o surgimento foi devido a exposição a umidade. O envelhecimento também causou o aparecimento de diversas impurezas. A imagem de MEV da condição mais severa (EN2160EP) mostra claramente que a umidade é difundida através de trincas e se formam círculos de concentração dessa umidade na matriz epóxi. Nenhum relato similar foi encontrado na literatura.

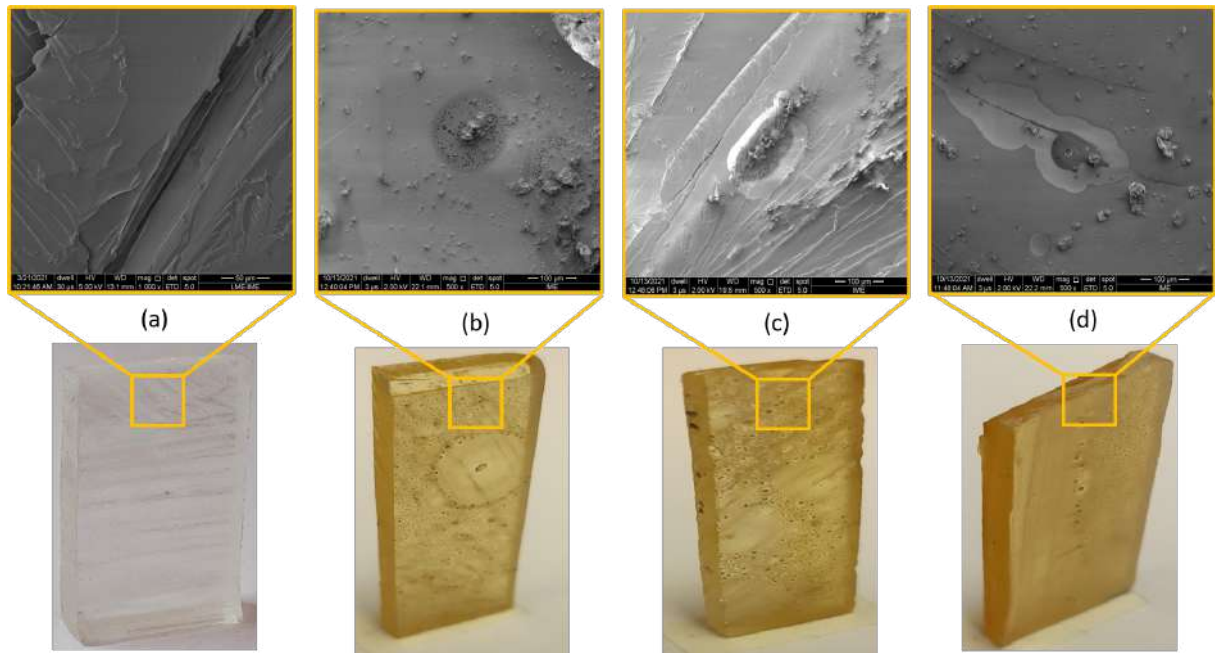


Figura 126 – Aspecto macro e microscópico do epóxi do grupo controle (a) e envelhecidos naturalmente após 720h (b), 1440h (c) e 2160h (d).

A FIG. 127 apresenta micrografias óticas da superfície do epóxi na condição mais severa. Nota-se a presença de microporos, em sua maioria com superfície côncava ou ainda formatos irregulares, e microfissuras que interligam esses poros.

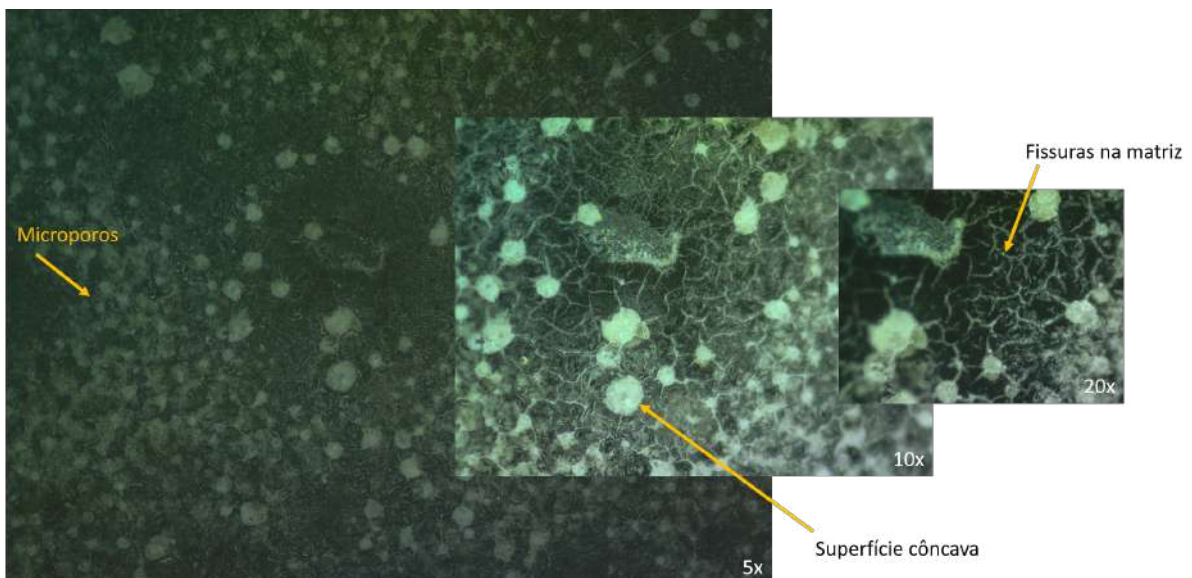


Figura 127 – Microfissuras geométricas aparentes no epóxi envelhecido por 2160h obtida por microscopia ótica.

A TAB. 49 apresenta os dados obtidos para o MRF do epóxi após envelhecimento natural.

Após exposição por 720 h percebeu-se redução de 12% no MRF do epóxi. Quando continuada a exposição, após 1440 h, o módulo apresenta novamente redução, agora em torno de 38%. Na condição mais severa a redução chega a 40%, isso pode ser devido ao aumento dos microporos e microfissuras que se tornam um caminho preferencial de fratura e, portanto, fragilizam o epóxi.

Tabela 49 – Módulo de ruptura na flexão para resina epóxi envelhecidos naturalmente.

	β	θ	R^2	MRF (MPa)	Desvio padrão
GC EP	2,74	78,21	0,96	69,59	27,40
EN 720 EP	8,93	64,77	0,90	61,31	8,21
EN 1440 EP	1,91	48,33	0,80	42,88	23,40
EN 2160 EP	3,55	46,61	0,88	41,97	13,10

A TAB. 50 apresenta os valores do MEF do epóxi envelhecido em diversos tempos. Nos primeiros 2 meses de exposição houve um incremento no MEF na ordem de 46% e 12% para 720 h e 1440 h, respectivamente. E ainda, no terceiro mês o módulo apresentou redução de 2%.

Tabela 50 – Módulo de elasticidade na flexão para resina epóxi envelhecidos naturalmente.

	β	θ	R^2	MEF (GPa)	Desvio padrão
GC EP	4,62	2,79	0,91	2,55	0,63
EN 720 EP	5,04	4,06	0,92	3,73	0,85
EN 1440 EP	4,85	3,12	0,90	2,86	0,67
EN 2160 EP	2,66	2,74	0,99	2,43	0,98

A FIG. 128 ilustra os parâmetros de Weibull para o MRF apresentados na TAB. 49. O menor ajuste encontrado foi para o EN1440EP, bem como o menor módulo de Weibull, apontando para uma curva de função densidade de probabilidade larga amplitude.

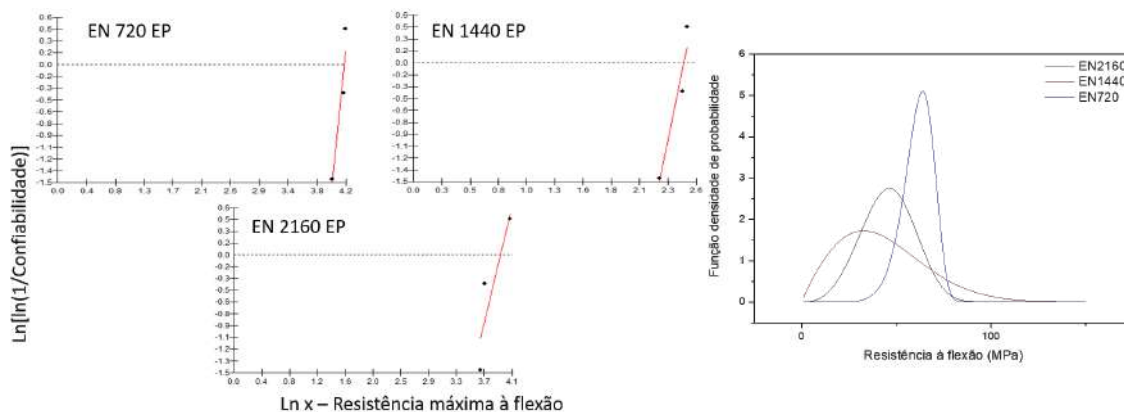


Figura 128 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e distribuição de probabilidades de fratura para os epóxios não envelhecido e envelhecido naturalmente.

A FIG. 129 apresenta os resultados obtidos da ANOVA e do teste Tukey para as médias do MRF do epóxi envelhecido naturalmente. Com base na ANOVA pode-se afirmar que as médias não são significativamente diferentes com nível de confiança de 95%.

Nível de significância 0,05										
Causas de variação	GL	SQ	QM	F calc	F crit (tab.)	GL (t)	q (tab.)	QMR	r	dms
Tratamentos	2	722,00	361,00	1,86	5,14	6	5,63	193,67	3	45,24
Resíduo	6	1162,00	193,67							
Total	8	1884,00								

COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS			
	A	B	C
A	0,00	21,00	16,00
B	21,00	0,00	5,00
C	16,00	5,00	0,00

CONCLUSÃO	
As médias não são significativamente diferentes com nível de confiança de 95%	

Figura 129 – ANOVA e Teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento naturalmente.

O valor-p foi igual a 0,2346, isso significa que se a hipótese de as médias de todos os grupos considerados serem iguais fosse rejeitada o erro seria relativamente alto (23,46%). A estatística de teste *F* foi igual 1,86 e está na faixa aceita de valor crítico de 95%. O teste Tukey reafirma que não há diferença significativa entre as médias. A FIG. 130 mostra o compósito após o envelhecimento natural. A partir das imagens de MEV pode-se acompanhar a deterioração da fibra de fique, bem como da interface fibra/matriz, sendo estes os principais mecanismos de falha observados no compósito.

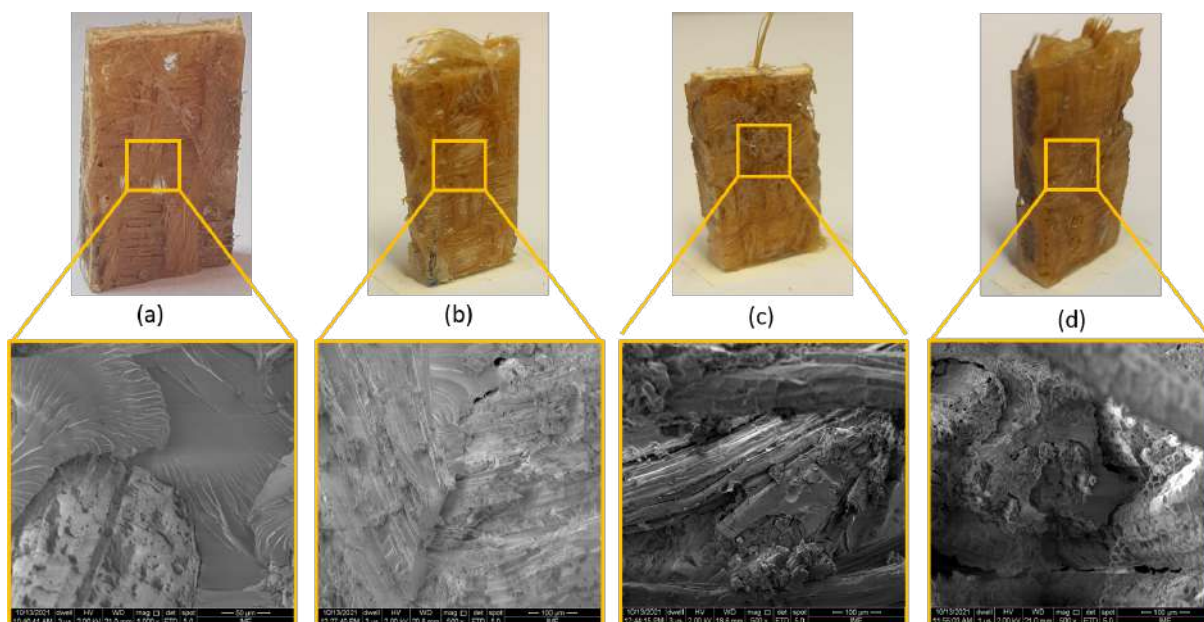


Figura 130 – Aspecto macro e microscópico do compósito do grupo controle (a) e envelhecidos naturalmente após 720 h (b), 1440 h (c) e 2160 h (d).

Wang e Petru(18) notou que a coloração dos compósitos mudou claramente após o

envelhecimento, e a interface entre a fibra e a matriz ficou mais aparente. Após envelhecimento natural e higrotérmico, os autores observaram uma lacuna significativa entre a fibra e a matriz, o que indica a degradação da interface. Em comparação com a amostra de referência, as fibras de linho foram arrancadas com mais facilidade após o envelhecimento. Os autores relataram que a superfície das fibras puxadas era lisa e havia poucos indícios da matriz, o que também foi apontado como evidência de má adesão fibra/matriz.

A TAB. 51 apresenta os resultados do MRF do compósito envelhecido naturalmente. O compósito já nas primeiras 720 h de exposição apresentou redução de 62% da resistência. Diferentemente da resina epóxi, o compósito após 1440 h apresentou um aumento em relação a condição de envelhecimento anterior (EN720C), com redução de 65% em relação ao grupo controle. Após 2160 h de exposição a resistência do compósito diminuiu novamente, em torno de 51%.

Tabela 51 – Módulo de ruptura na flexão para compósitos envelhecidos naturalmente.

	β	θ	R^2	MRF (MPa)	Desvio padrão
GC C	2,96	87,76	0,91	78,32	28,82
EN 720 C	2,20	34,03	0,94	30,14	14,44
EN 1440 C	7,32	40,01	0,82	37,51	6,04
EN 2160 C	2,16	45,93	0,93	40,68	19,83

A TAB. 52 apresenta os resultados obtidos do MEF para o compósito envelhecido naturalmente. Desde as primeiras 720 h de exposição o compósito apresentou significativa redução no MEF, em torno de 77%. Esse decréscimo em relação ao grupo controle foi diminuído com a continuidade da exposição até 1440 h, apresentando redução de 65%. O grupo EN2160C apresentou o maior MEF observado entre as condições envelhecidas, sendo 51% inferior ao GC C.

Tabela 52 – Módulo de elasticidade na flexão para compósitos envelhecidos naturalmente.

	β	θ	R^2	MEF (GPa)	Desvio padrão
GC C	2,12	5,98	0,97	5,30	2,64
EN 720 C	2,00	1,40	0,92	1,24	0,65
EN 1440 C	7,32	1,98	0,91	1,86	0,30
EN 2160 C	2,17	2,93	0,86	2,60	1,26

A FIG. 131 ilustram os resultados do MRF do compósito apresentado na TAB. 51. O grupo que apresentou menor ajuste na reta de Weibull foi o EN1440C devido a uma resistência inferior a média, não sendo prejudicial ao desvio padrão que foi a menor variação estatística observada. O grupo EN2160C apresentou menor módulo de Weibull (2,16), e este fator está diretamente relacionado ao alto valor da variação estatística do grupo.

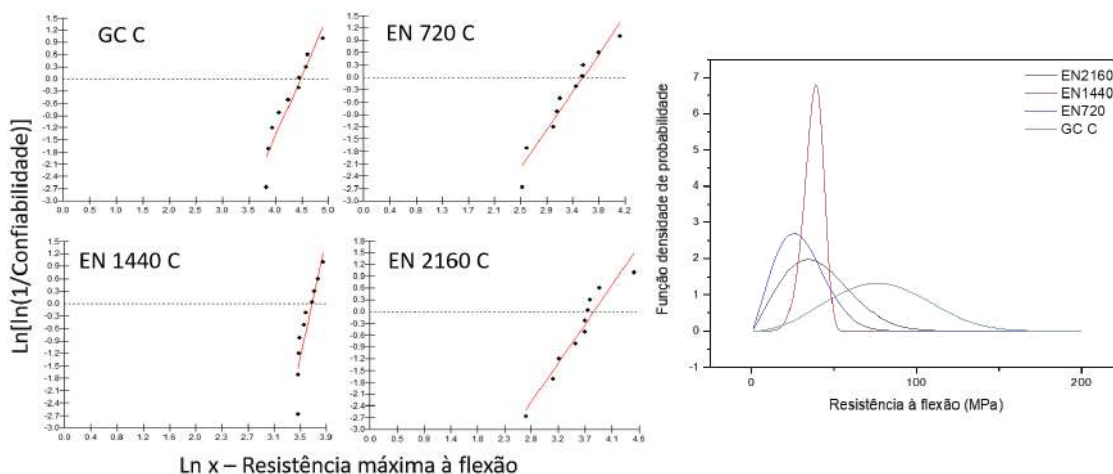


Figura 131 – Gráficos da distribuição de Weibull do MRF/resistência máxima na flexão e distribuição de probabilidades de fratura para os compósitos não envelhecido e envelhecido naturalmente.

A FIG. 132 apresenta os resultados da ANOVA e do teste Tukey para o MRF do compósito envelhecido naturalmente. Com base na análise de variância rejeita-se a hipótese de que as médias são iguais com nível de significância de 5%. O valor-p foi igual a 0,000012, isso significa que a chance de erro é pequena (0,0012%). A estatística de teste *F* foi igual a 12,19 e não está na faixa aceita de valor crítico de 95%. A partir do teste Tukey notou-se que há efeito do envelhecimento, uma vez que todas as amostras envelhecidas são diferentes do grupo controle, mas não diferentes entre si.

Nível de significância 0,05					Par	Diferença	Media crítica	Valor-p	
Causas de variação	GL	SQ	QM	F stat	Valor-p				
Tratamentos	3	13930,10000	4643,366667	12,187492	0,0000117929	x1-x2	48.200000	23.509712	0.0000174999
Residuo	36	13715,80000	380,994444			x1-x3	40.500000	23.509712	0.000253338
Total	39	27645,90000	708,869231			x1-x4	37.900000	23.509712	0.000611784
						x2-x3	7.700000	23.509712	0.814088
						x2-x4	10.300000	23.509712	0.643171
						x3-x4	2.600000	23.509712	0.990654

CONCLUSÃO	
Rejeita-se a hipótese que as médias são iguais com nível de confiança de 95%	

Figura 132 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento natural.

Wang e Petru(18) relatou diminuição da resistência à flexão do compósito de tecido de linho-epóxi após 60, 120 e 180 dias de envelhecimento natural, em torno de 11%, 15%, 16% bem como redução de 21%, 32%, 36% no módulo de elasticidade na flexão, respectivamente. A FIG. 133 mostra o comportamento do compósito e do epóxi após o envelhecimento natural em diferentes tempos. O ajuste dos dados obtidos para o compósito foi uma função cúbica, já os dados do epóxi foram ajustados por uma função quadrática, ambas as equações estão apresentadas na figura.

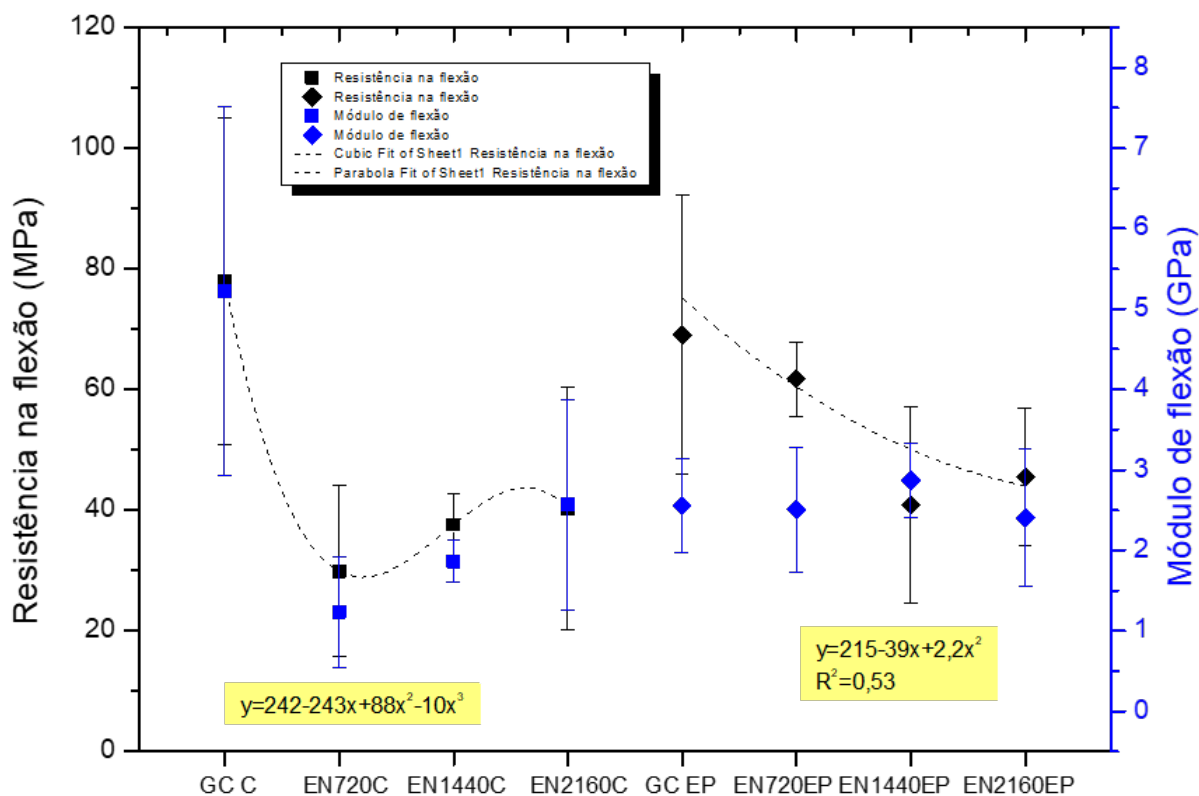


Figura 133 – Equacionamento do envelhecimento natural observado para o compósito e o epóxi em função do MRF/resistência máxima na flexão.

5.5.2 Análises dinâmico-mecânicas

A FIG. 134 mostra as curvas dos principais parâmetros de DMA para o epóxi envelhecido naturalmente. É possível notar que a T_g do epóxi é transposta para temperaturas mais altas após o envelhecimento, e ainda há diminuição da $\tan \delta$, esses fatores indicam uma certa flexibilização do epóxi. Em EN720EP é observado um ombro em 137 °C, podendo este estar relacionado ao segundo pico do GC EP (118 °C). Nas demais condições o primeiro pico, entre 92-93 °C, é bastante reduzido, indicando um possível aumento de mobilidade da rede epóxi devido a exposição a radiação UV somadas a umidade. Os resultados são coerentes com o observado no ensaio de flexão, onde o módulo de elasticidade à flexão foi aumentado nas primeiras 720 h de exposição, sendo gradualmente diminuídos, assim como o fator de amortecimento. Houve uma considerável redução no módulo de perda do epóxi após a exposição, entre 52-70%. O grupo EN720EP apresentou menor valor de E' . Já as condições envelhecidas por 1440 e 2160 h apresentaram valores próximos do módulo de armazenamento. De modo que todos os valores de E' das condições envelhecidas foram inferiores ao do grupo controle.

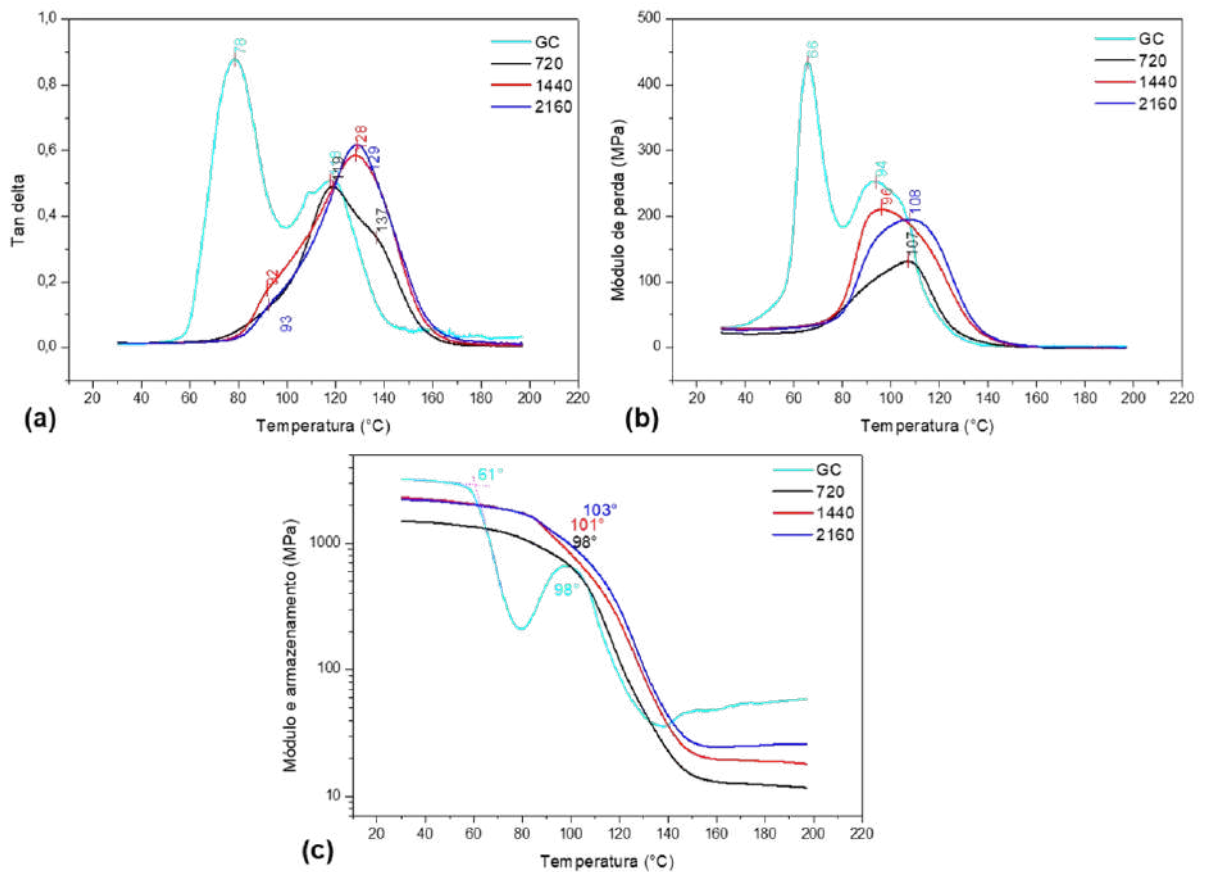


Figura 134 – Curvas de DMA e seus principais parâmetros como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o epóxi sem e com envelhecimento natural.

A FIG. 135 mostra as curvas de DMA para o compósito envelhecido naturalmente. Os compósitos envelhecidos apresentaram aumento nas ligações cruzadas, uma vez que observa-se o pico de E'' deslocado para mais altas temperaturas em relação ao grupo controle, diminuição do pico E'' , e ainda o comportamento estendido do E' . A matriz altamente reticulada tem módulos de perda e armazenamento maiores, indicando a estrutura de rede mais apertada e com maior rigidez, enquanto a matriz levemente reticulada mostra um armazenamento e módulo de perda consideravelmente menores (180).

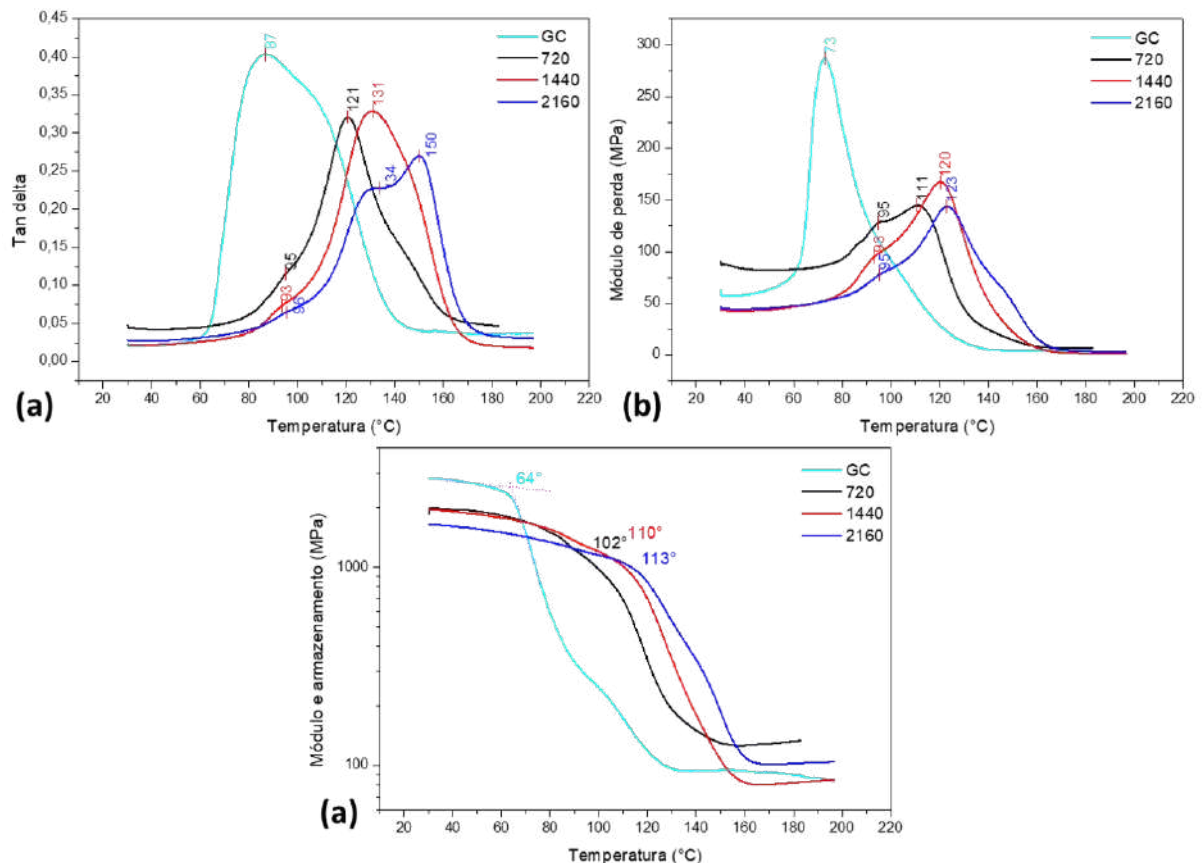


Figura 135 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o compósito sem e com envelhecimento natural.

Os valores da T_g tenderam a aumentar conforme a exposição, e ainda o pico de $\tan \delta$ foi reduzido conforme a continuidade da exposição. Outro ponto importante a ser destacado é a quantidade de picos na curva da $\tan \delta$. No grupo controle sugere-se haver dois principais eventos, a partir das primeiras 720 h já é possível observar o pico em 121 °C e dois ombros, um em 95 °C e outro em 140 °C. Com a continuidade da exposição esses três eventos são mantidos, o que se altera é a quantidade (altura de $\tan \delta$). Isto é, quando observado o grupo com exposição mais severa (EN2160C), pode-se notar um evento reduzido em 95 °C possivelmente relacionado a secagem de algum componente, outro em ≈ 134 °C sendo apontado inicialmente como evento principal e sofrendo redução do pico em $\tan \delta$, relacionado ao aumento da elasticidade (E') nessa temperatura. O terceiro e último evento observado no grupo EN2160C é em 150 °C, indicando notável aumento da viscosidade do compósito.

Um alto valor de $\tan \delta$ é indicativo de um material com alto componente de deformação não elástica, enquanto um valor baixo indica alta elasticidade. Observando somente o compósito envelhecido, é possível correlacionar os valores crescentes de módulo de elasticidade em flexão obtidos e os resultados do pico $\tan \delta$. O fator de amortecimento está relacionado aos movimentos

moleculares, viscoelasticidade além de certos defeitos que contribuem para o amortecimento (180, 181).

Abdullah e Jamaludin(182) estudaram os compósitos de fibra de *Arenga Pinnata* tanto grupo controle quanto condições de envelhecimento por 30, 67 e 135 dias. Os autores reportaram o mesmo comportamento observado no presente trabalho. Assim, o processo de envelhecimento faz com que a temperatura de transição vítrea atinja valores mais elevados em comparação ao grupo controle. No entanto, o valor do módulo de perda (E'') diminui à medida que o envelhecimento das amostras de compósito com fibra de *Arenga Pinnata* aumenta de 30 para 135 dias. Este padrão único foi possível devido ao módulo de perda (E'') em si definido como proporcional à energia dissipada durante um ciclo de carregamento, energia perdida na forma de calor. Neste caso, uma vez que os compósitos com fibra de *Arenga Pinnata* envelhecidos podem armazenar mais energia, a perda de energia também diminui.

5.5.3 Análise termogravimétrica

A FIG. 136 mostra as curvas de TGA e DTA do epóxi e do compósito envelhecido naturalmente. É possível notar que há duas principais perdas em massa devido a degradação em todas as amostras (FIG. 136(a)). A curva que aparentemente teve influência do tratamento de envelhecimento natural foi a EN720EP, onde a segunda perda em massa ocorre em 552 °C. A partir da curva DTA amplia-se a visão quanto aos eventos de degradação, sendo observados três eventos e um ombro de secagem entre 123-127 °C (FIG. 136(b)). O primeiro evento de degradação está na faixa de 294-325 °C, o segundo encontra-se na faixa de 422-435 °C, já o terceiro está entre 548-665 °C. Nota-se que para o grupo EN720EP todos os eventos foram reduzidos. Hunter-Alarcón et al.(181) sugeriram que o incremento da temperatura de degradação pode estar associado a aumentos na reticulação dos corpos de prova com o tempo de envelhecimento.

No compósito, diferentemente do observado para o epóxi, não é significativo o efeito da exposição ao envelhecimento natural quanto aos eventos em perda de massa devido a degradação, uma vez que as curvas se sobrepõem (FIG. 136(c)). As curvas de DTA mostram os três eventos que ocorreram para o epóxi, contudo, bem mais reduzidos, nisto destacando o segundo pico de degradação entre 360-386 °C (FIG. 136(d)). O ombro de secagem para o compósito encontra-se entre 92-138 °C, o pico mais evidente de degradação ocorreu entre 314-326 °C, ou seja, em temperatura ligeiramente inferiores ao do grupo controle. O terceiro e último evento de degradação foi observado entre 559-638 °C e, assim como o primeiro pico, é apresentado em temperaturas ligeiramente inferiores ao do GC EP.

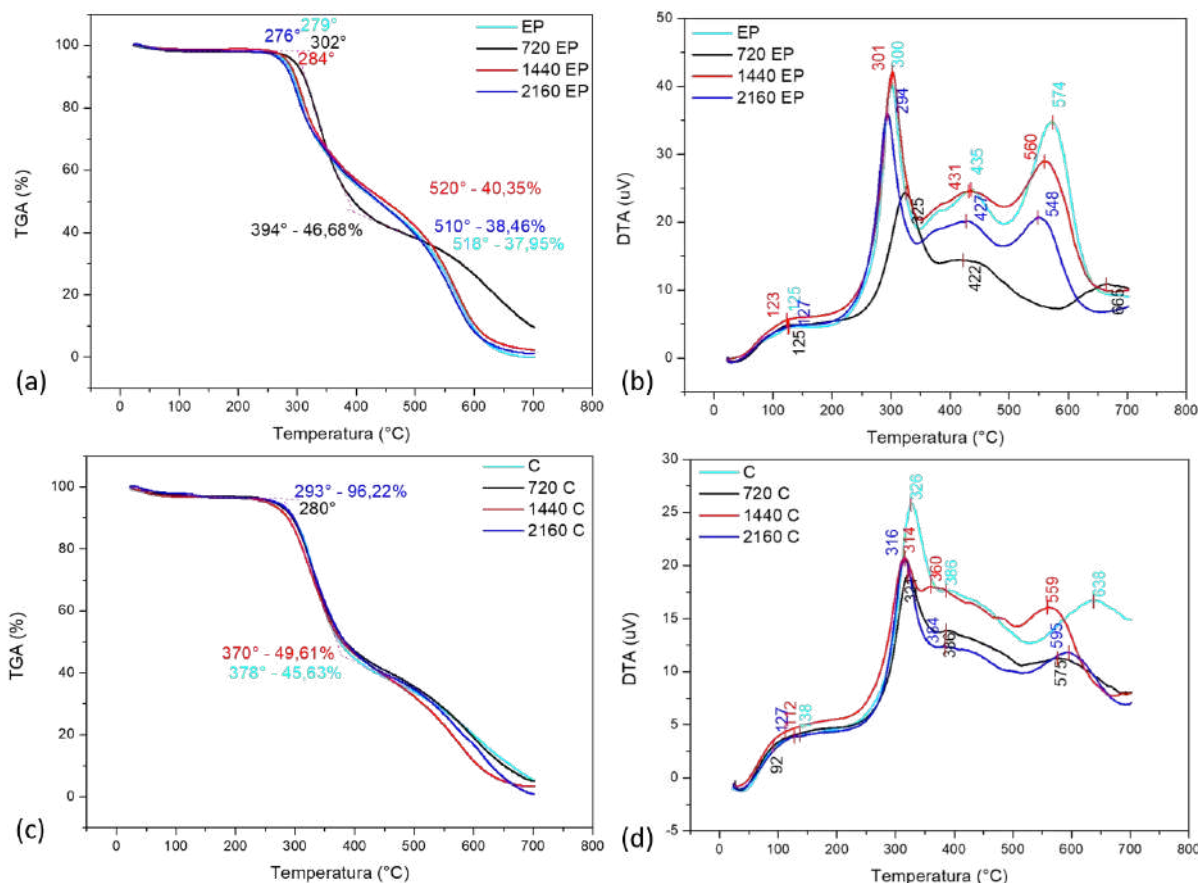


Figura 136 – Curvas TGA-DTA dos epóxis (a) e (b) e dos compósitos (c) e (d) sem e com envelhecimento natural.

5.5.4 Análises termomecânicas

A TAB. 53 mostra os dados de TMA do epóxi e do compósito envelhecido naturalmente. Nota-se que após as primeiras 720 h houve aumento do CTE do epóxi, na ordem de 29% antes da T_g , e 21% após a temperatura de transição. Com a continuação da exposição o CTE aumenta 33% e 28% após a T_g , nas condições de envelhecimento por 1440 h e 2160 h, respectivamente.

Tabela 53 – Dados da TMA para o compósito e o epóxi envelhecidos naturalmente.

	CTE antes da T_g	R^2	CTE depois da T_g	R^2	$T_{g1}; T_{g2}$
GC EP	0,383±0,001	0,95	1,090±0,000	0,99	35;101
EN720EP	0,493±0,003	0,97	1,317±0,002	0,99	58;105
EN1440EP	0,521±0,003	0,97	1,453±0,003	0,99	50;130
EN2160EP	0,486±0,001	0,98	1,398±0,000	0,99	55;128
GC C	0,428±0,006	0,93	3,448±0,031	0,98	38;129
EN720C	0,576±0,006	0,96	1,827±0,077	0,98	88;136
EN1440C	0,402±0,004	0,95	1,022±0,023	0,80	98;111
EN2160C	-0,338±0,012	0,77	1,108±0,005	0,99	68;-

O CTE do compósito exposto após 2160 h apresentou valor negativo, ou seja uma contração. Após a T_g o CTE teve alta redução em todas as condições. A T_g foi aumentada tanto para o compósito quanto para o epóxi. A FIG. 137 mostra os perfis das curvas da TMA do epóxi e do compósito envelhecidos naturalmente.

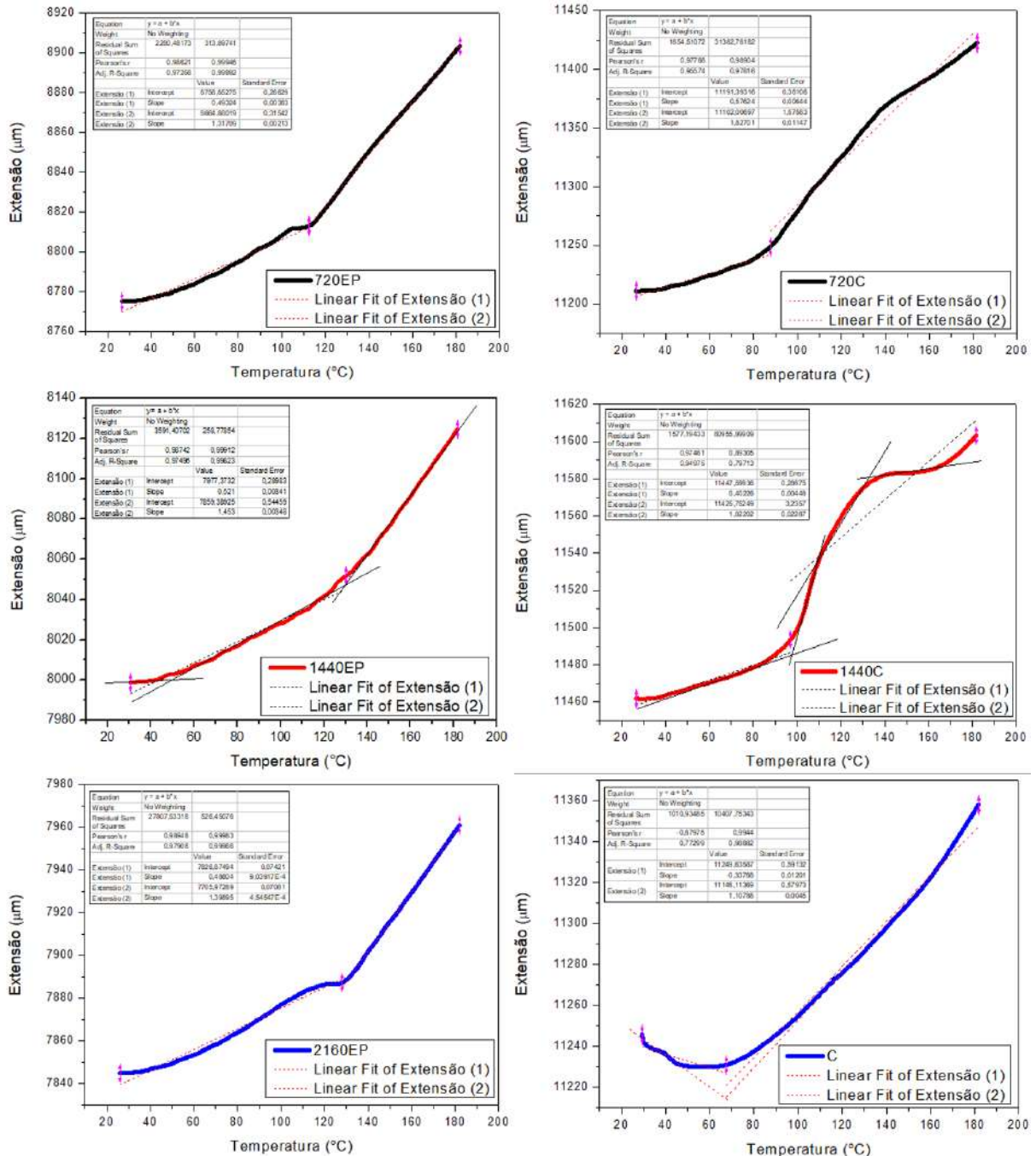


Figura 137 – Curvas da TMA e coeficientes de expansão térmica do epóxi e do compósito sem e com envelhecimento natural.

5.5.5 Calorimetria exploratória diferencial

A FIG. 138 mostra os termogramas de DSC do epóxi envelhecido naturalmente. A T_g após as primeiras 720 h de exposição aumentou 21% em relação ao grupo controle, isso sugere o aumento das ligações cruzadas que levaram a um enrijecimento do epóxi, sendo necessário mais energia para que se iniciasse a transição vítrea. Observa-se a continuidade do aumento da T_g após 1440 h, na ordem de 28%. Na condição mais severa, a T_g apresentou valor 44% maior que o GC EP.

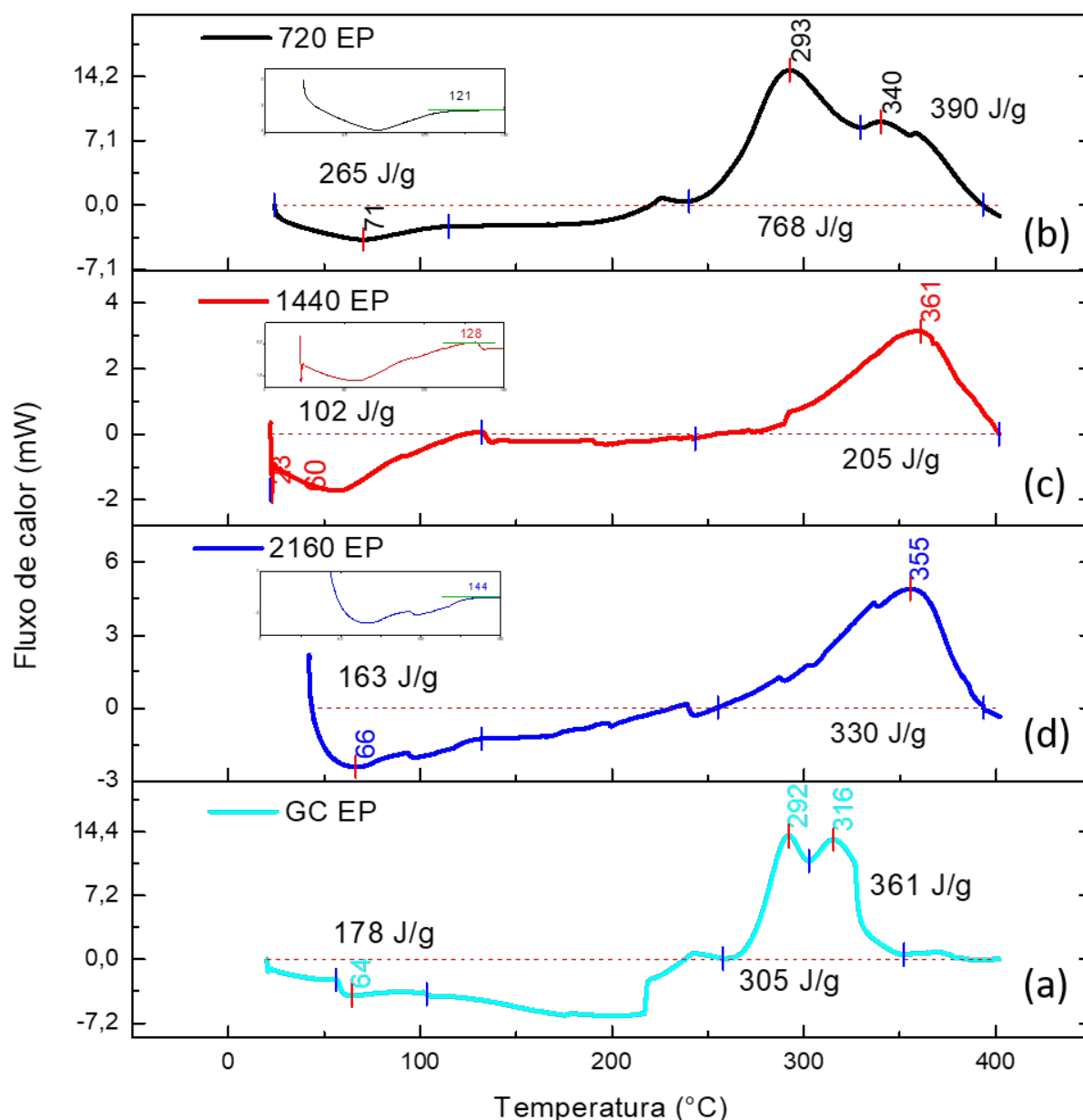


Figura 138 – Curvas de DSC para o epóxi não envelhecido (a) e envelhecido naturalmente por 720 h (b), 1440 h (c) e 2160 h (d).

As condições de exposição após 1440 h e 2160 h não apresentaram o pico 293 °C. A

temperatura de oxidação foi identificada no intervalo 316-361 °C. Nas condições EN1440EP e EN2160EP é possível observar uma contínua perda de fluxo de calor, indicando a degradação do material. Chee et al.(19) observaram um fluxo de calor registrado em torno de 50-60 °C para epóxi puro, reportado como a temperatura de transição vítrea da matriz epóxi. Após a exposição ao envelhecimento, a T_g do epóxi puro aumentou de 50,90 °C para 68,84 °C, indicando que a matriz epóxi passou por reticulação adicional durante a exposição à radiação UV e ao calor durante o período de intemperismo. A FIG. 139 mostra os termogramas de DSC do compósito envelhecido naturalmente.

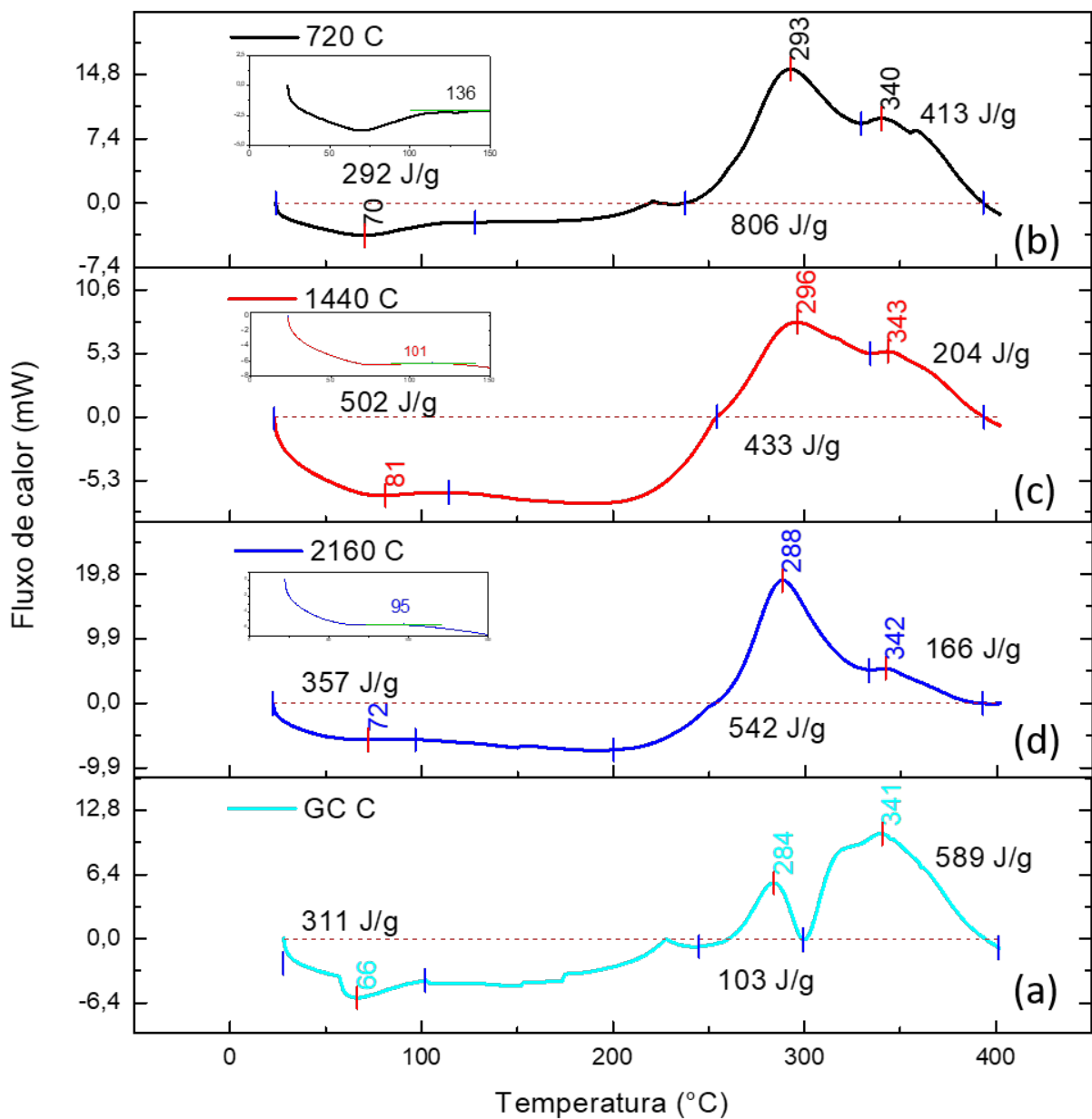


Figura 139 – Curvas de DSC para o compósito não envelhecido (a) e envelhecido naturalmente por 720 h (b), 1440 h (c) e 2160 h (d).

A T_g do EN720C apresentou incremento 36% em relação ao observado no GC C, sendo este aumento reduzido para o grupo EN1440C, em torno de 1%. Isso sugere um enrijecimento do material provavelmente devido a pós-cura do material. A T_g na condição mais severa de exposição apresentou redução de 5% em relação ao grupo controle. A temperatura do processo de cura adicional do material ocorreu no intervalo de 288-296 °C, não sendo observado nenhum aumento ou redução significativa do fluxo de calor. Isso indica que o compósito teve um comportamento térmico estendido quando comparado ao epóxi. Nota-se mais uma vez a redução do pico entre 340-343 °C.

5.5.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A FIG. 140 mostra os espectros de FTIR para o epóxi envelhecido naturalmente.

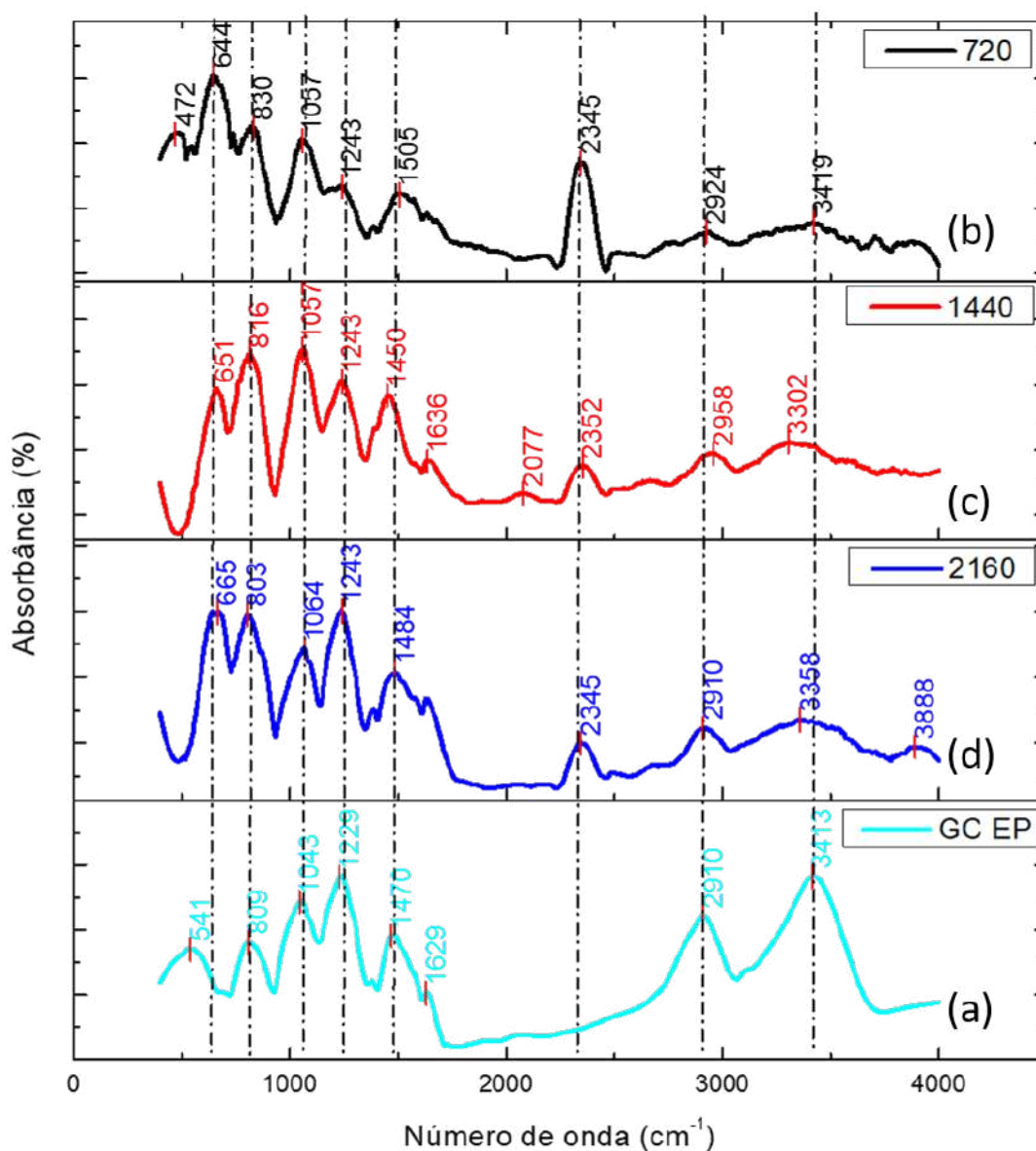


Figura 140 – Espectros da resina epóxi nas condições sem (a) e com envelhecimento natural por 720 h (b), 1440 h (c) e 2160 h (d).

Nota-se que a banda relacionada ao alongamento O-H ($3419\text{-}3302\text{ cm}^{-1}$) foi diminuída em comparação ao GC EP, assim como a banda $2910\text{-}2958\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao alongamento assimétrico CH_2 . Houve o surgimento novamente da banda entre $2345\text{-}2352\text{ cm}^{-1}$. Na condição EN1440EP a banda em 1057 cm^{-1} foi acentuada, esta banda está relacionada ao alongamento C-O-C de éteres. Outra banda que teve seu comportamento aumentado foi entre $803\text{-}830\text{ cm}^{-1}$, indicando o alongamento C-O-C do grupo oxirano. A FIG. 141 mostra os espectros do compósito envelhecido naturalmente.

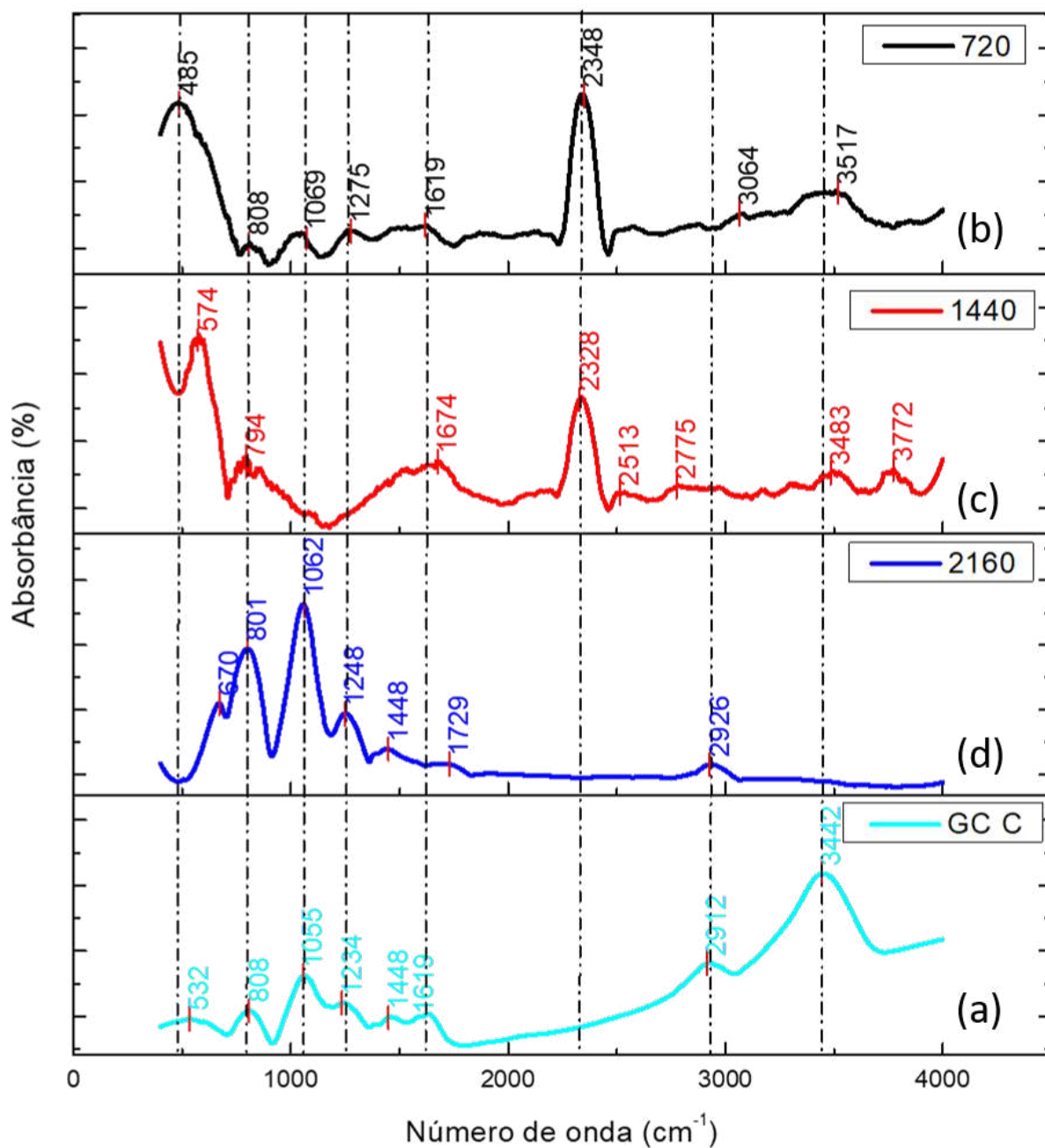


Figura 141 – Espectros do compósito nas condições sem (a) e com envelhecimento natural por 720 h (b), 1440 h (c) e 2160 h (d).

Assim como no epóxi, a banda em $3442\text{-}3517\text{ cm}^{-1}$ relacionada ao alongamento O-H teve sua intensidade reduzida. A banda de absorção em $2912\text{-}2926\text{ cm}^{-1}$ não foi significativa nos tratamentos de envelhecimento por 1440 h e 2160 h. A banda em $2328\text{-}2348\text{ cm}^{-1}$ foram novamente identificadas, contudo somente nos envelhecimentos por 720 h e 1440 h. A banda em 1674 cm^{-1} apresentou um aumento no grupo EN1440C e pode estar relacionada a alterações no C=C dos anéis aromático do DGEBA. O comportamento da banda em 1055 cm^{-1} variou bastante seu comportamento sob envelhecimento, sendo não muito significativa nos dois primeiros e acentuada em EN2160C. Essa banda é atribuída ao alongamento C-O-C de éteres.

5.5.7 UV visível

A FIG. 142 mostra os espectros de absorção ótica do epóxi após o envelhecimento natural. A transmitância (FIG. 142(a)) apresentada pelo GC EP foi em torno de 21%, essa capacidade foi reduzida para 12% após 720 h de exposição. A redução observada foi aumentada conforme continuidade da exposição, sendo registrada queda de 9% e 5% após 1440 h e 2160 h. Nota-se acréscimo na absorbância (FIG. 142(b)) entre 200-320 nm (UVB) do epóxi após o envelhecimento natural.

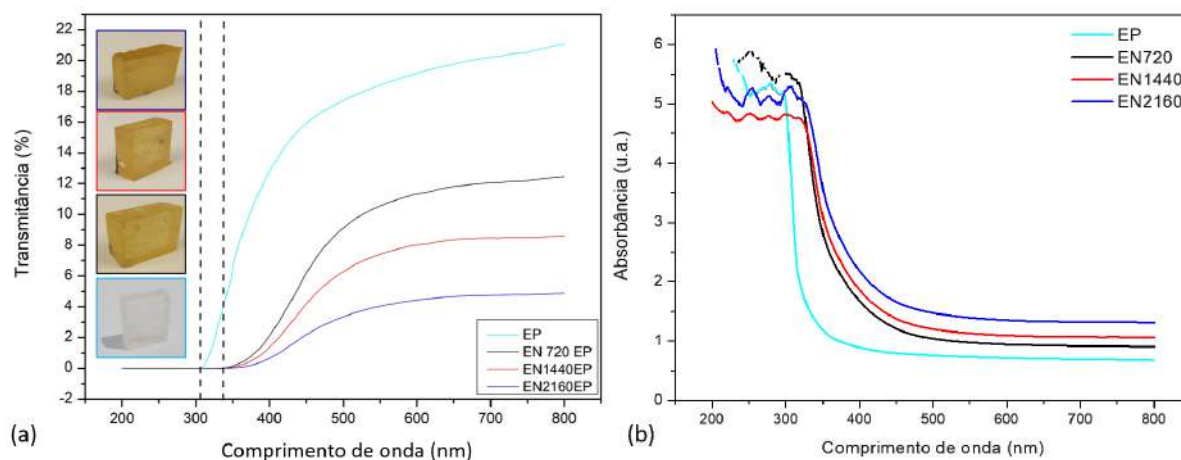


Figura 142 – Espectros de transmitância (a) e de absorbância (b) ótica de epóxi sem e com envelhecimento natural.

5.5.8 CIE LAB

A FIG. 143(a) ratifica a análise visual das amostras após a exposição ao envelhecimento natural, ressaltando a influência do parâmetro b na mudança de cor das amostras de epóxi. A FIG. 143(b) mostra a influência do reforço na estabilidade dos parâmetros, não sendo o compósito tão afetado pela exposição a intemperes naturais quanto o epóxi. A partir da FIG. 143(c) pode-se observar que não houve grande variação na coloração das amostras, esse efeito também foi observado por Masek e Latos-Brozio(157). Já o epóxi obteve grande variação do croma conforme

a exposição se prolongava, uma vez que esse fator leva em consideração somente os parâmetros a e b .

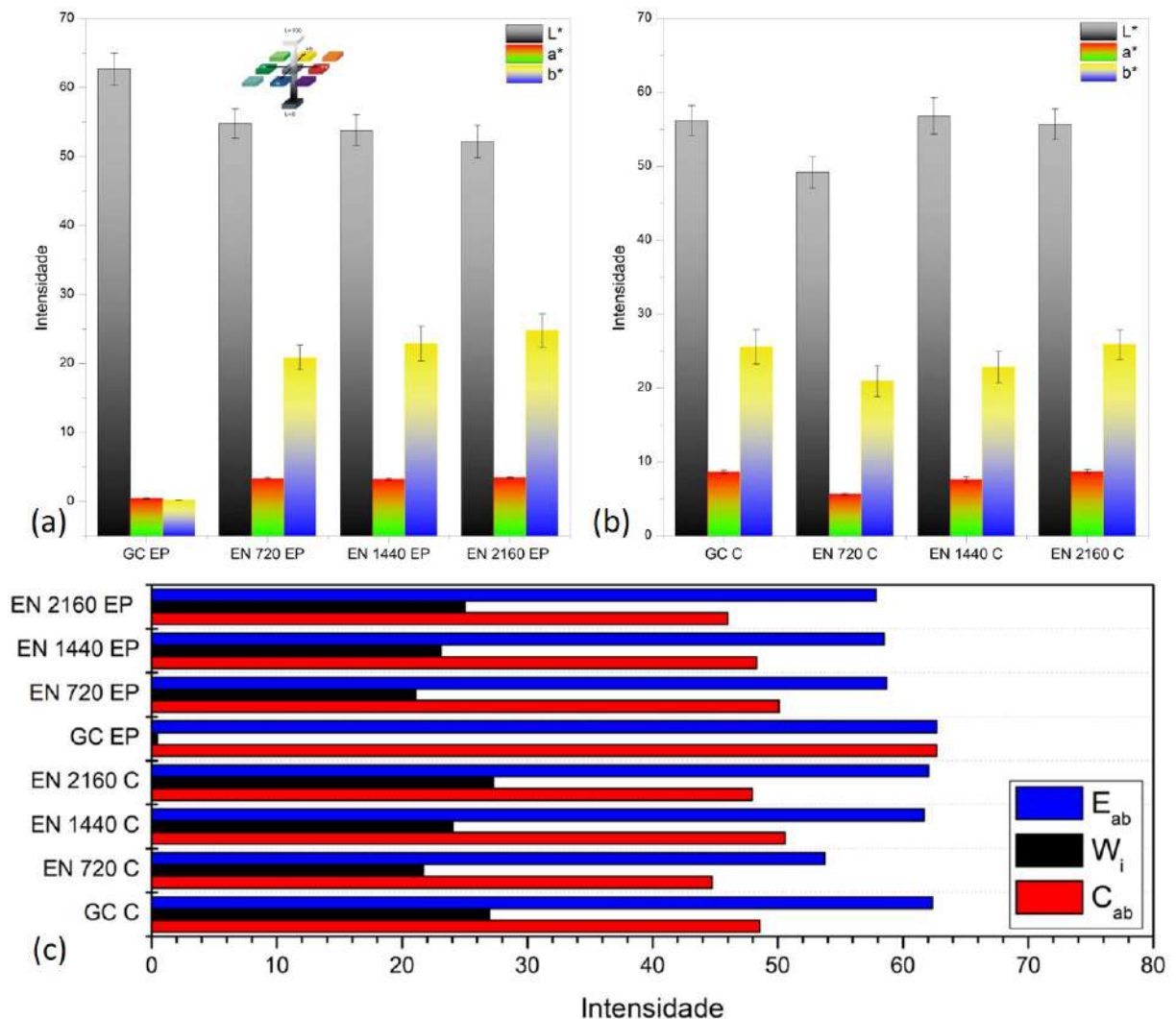


Figura 143 – Análise colorimétrica do (a) epóxi, do (b) compósito e (c) o croma (C_{ab}), o índice de brancura (W) e a mudança total de cor (E_{ab}), antes e após o envelhecimento natural.

5.5.9 Absorção de água após o envelhecimento

A TAB. 54 apresenta os dados para absorção de água do epóxi e do compósito após envelhecimento natural. Os maiores valores de difusão da água ocorreram na exposição por 1440 h tanto para o epóxi quanto para o compósito. A FIG. 144 ilustra os dados apresentados na TAB. 54. A difusão no epóxi chega a aumentar cerca de 7,5 vezes após a exposição ao ambiente natural. A difusão no compósito teve aumento de 5,2 vezes em comparação ao não envelhecido.

Tabela 54 – Absorção de água para compósitos e epóxi envelhecidos naturalmente.

	$D(mm^2h^{-1})x10^{-4}$	k	n
GC EP	0,006	0,999	0,001
EN 720 EP	0,082	0,996	0,002
EN 1440 EP	0,045	0,997	0,001
EN 2160 EP	0,041	0,997	0,001
GC C	3,044	0,976	0,011
EN 720 C	6,413	0,967	0,017
EN 1440 C	15,748	0,946	0,028
EN 2160 C	5,791	0,969	0,016

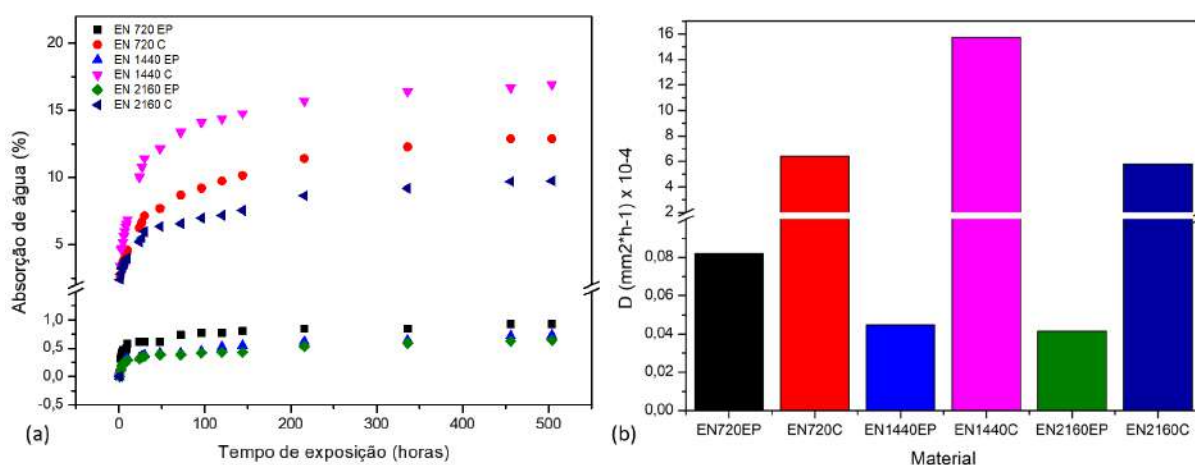


Figura 144 – Absorção de água (a) e coeficiente de difusão (D) (b) após envelhecimento natural.

5.5.10 Análises balísticas

5.5.10.1 Nível I

A FIG. 145 mostra os compósitos envelhecidos naturalmente após impacto balístico com calibre .45. Os compósitos, mesmo após o envelhecimento, não apresentaram fragmentação. Nota-se que o principal mecanismo de fratura no EN720C foi o *pullout* da fibra de fique, sendo observado também, na condição mais severa, a perda de matriz recobrindo o tecido na superfície do compósito.

A TAB. 55 apresenta os resultados obtidos pela análise de Weibull para a energia absorvida após o impacto balístico. A amostra exposta por 720 h apresentou 10% de aumento de absorção de energia em comparação ao grupo controle. O aumento em relação a exposição por 1440 h foi de 8%. A condição mais severa apresentou redução no desempenho de absorção de energia em relação ao GC C, cerca de 16%.

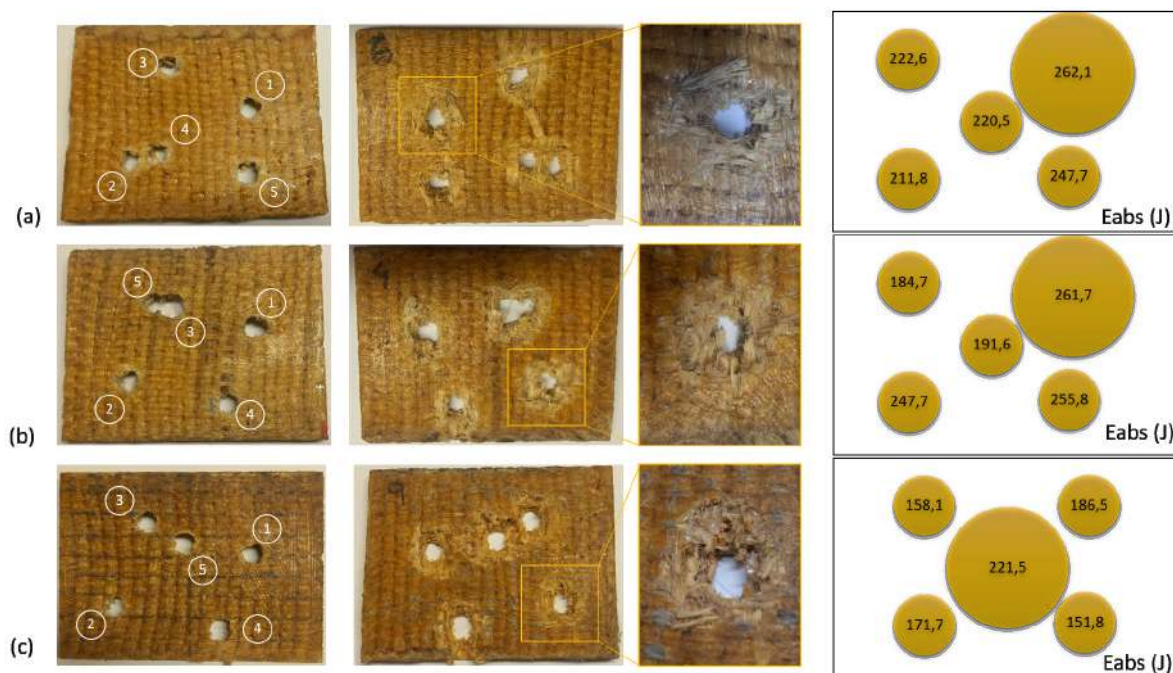


Figura 145 – Placas dos compósitos sem (a) e com envelhecimento naturalmente por 720 h (b), 1440 h (c) e 2160 h (d) após ensaio balístico calibre .45.

Tabela 55 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível I em compósitos sem e com envelhecimento natural.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC C	8,91	223,20	0,96	211,30	28,33
EN 720 C	10,81	243,00	0,86	231,90	25,92
EN 1440 C	5,70	246,10	0,86	227,70	46,24
EN 2160 C	6,46	190,30	0,87	177,30	32,09

A FIG. 146 ilustra os dados de Weibull apresentados na TAB. 55 para energia absorvida após impacto balístico com calibre .45 para os compósitos envelhecidos naturalmente. Os menores ajustes da reta de Weibull foram obtidos para os grupos EN720C e EN1440C. Ambas as amostras apresentam valores que são distantes da média e dificultam o ajuste. Em EN720C a diferença não influencia muito no desvio padrão, já na condição EN1440C, por serem observados dois valores com grande diferença da média, o desvio padrão subiu bastante. Visto que o desvio padrão está diretamente relacionado ao módulo de Weibull, o β da condição envelhecida por 1440 h foi a menor observada entre as condições.

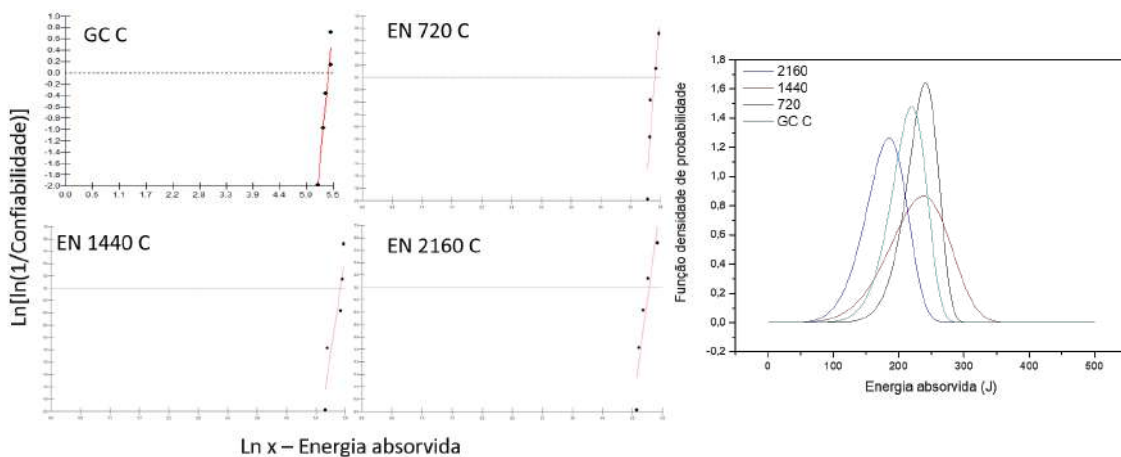


Figura 146 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido naturalmente.

A FIG. 132 apresenta os resultados da ANOVA e do teste Tukey. Com base na análise de variância rejeita-se a hipótese que as médias são iguais com nível de significância de 5%. O valor-p foi igual a 0,0279, isso significa que a chance de erro é pequena (2,79%). A estatística de teste *F* foi igual a 3,94 e não está na faixa aceita de valor crítico de 95%. O teste Tukey permitiu identificar as médias que são significativamente diferentes, são elas EN720C e EN2160C.

Nível de significância 0,05					
Causas de variação	GL	SQ	QM	F calc	F crit (tab.)
Tratamentos	3	9316,95	3105,65	3,94	3,24
Resíduo	16	12801,06	787,57		
Total	19	21918,02			

GL (t)	q (tab.)	QMR	r	dms
16	4,56	787,57	5	57,23

x1-x2	0.6525	x2-x3	0.9937
x1-x3	0.7986	x2-x4	0.03157
x1-x4	0.2565	x3-x4	0.05219

CONCLUSÃO	
Rejeita-se a hipótese que as médias são iguais com nível de confiança de 95%	

Figura 147 – ANOVA e Teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento natural após impacto balístico com .45.

A TAB. 56 mostra os dados balísticos obtidos para o epóxi envelhecido naturalmente. O epóxi após 720 h de exposição apresentou incremento de 4% na absorção de energia quando comparado ao GC EP. Já após 1440 h o incremento na absorção de energia é reduzido para 2%, e a partir de 2160 h de exposição o compósito apresentou redução de absorção de 15%.

Tabela 56 – Energia absorvida após impacto balístico com .45 em epóxi envelhecidos natural.

	V_i	V_R	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$
GC EP	254 ± 15	180 ± 29	223 ± 22	49,77
EN 720 EP	264 ± 5	188 ± 9	233 ± 21	49,40
EN 1440 EP	253 ± 23	172 ± 29	228 ± 37	53,60
EN 2160 EP	232 ± 49	137 ± 52	190 ± 42	61,03

A FIG. 148 apresenta uma comparação dos efeitos do envelhecimento natural no compósito e no epóxi. De maneira geral, ambos obtiveram o mesmo comportamento, ou seja, aumento do desempenho de absorção na primeira exposição e decréscimo conforme continuidade da exposição. Foi possível o ajuste de função quadrática para os dados do compósito.

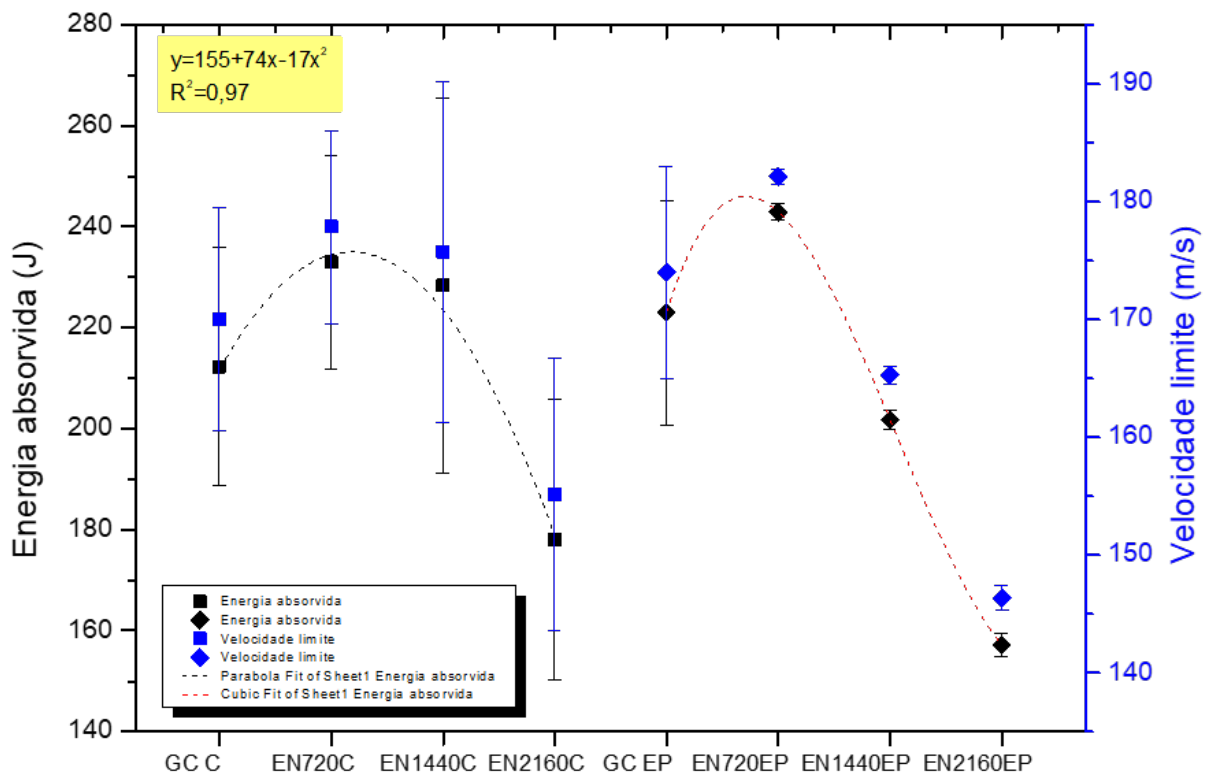


Figura 148 – Efeito do envelhecimento natural no compósito e no epóxi após impacto balístico nível I.

5.5.10.2 Nível III

A FIG. 149 apresenta o compósito e laminado de aramida envelhecidos naturalmente após impacto balístico nível III. A dissipação de energia no compósito ocorre de maneira radial à fratura. Através das imagens de MEV pode-se observar que há, já nas primeiras 720 h de exposição, o efeito do envelhecimento sobre as fibras, uma vez que a trinca passa na seção transversal da mesma, e ainda nota-se o aparecimento de suas microfibrilas. Após 1440 h há

diversas trincas no compósito, o que implica principalmente no descolamento da fibra/matriz. O envelhecimento por 2160 h mostra que há diversas impurezas na superfície analisada.

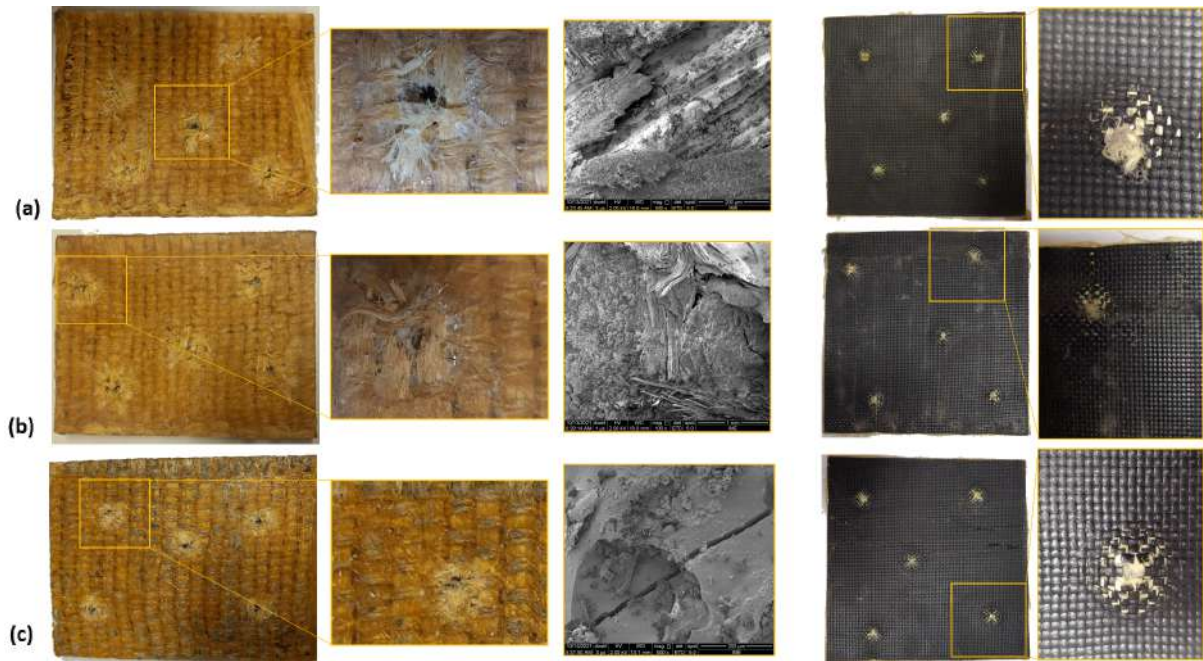


Figura 149 – Placas dos compósitos e laminados de aramida sem e com envelhecimento natural durante 720 h (a), 1440 h (b) e 2160 h (c) após ensaio balístico nível III.

A condição de envelhecimento natural foi a que mais afetou a aparência da superfície do laminado de aramida. O mecanismo de fratura com formato de cone é mais uma vez observado como o principal mecanismo para o laminado de aramida. Os resultados do estudo de Konarzewski, Spiekemann e Santana(26) mostraram que mantas de poliaramida novas ou usadas (antes da exposição ao envelhecimento natural) não apresentaram alterações colorimétricas, ópticas ou mecânicas. No entanto, após exposição ao intemperismo natural por um período total de um ano, na cidade de Porto Alegre/RS, o material apresentou uma mudança de cor pronunciada e uma perda considerável no desempenho mecânico das fibras durante os primeiros 2 meses. Destacando as maiores alterações nas amostras nunca utilizadas, com trama e dtex diferentes da amostra utilizada por 5 anos. Já as amostras utilizadas por 5 anos apresentaram maior desempenho mecânico, menor inchamento e menos ocorrências de fratura por estresse ("*stress-cracking*") ambiental nos primeiros 2 meses. Por fim, os autores sugeriram que todas as amostras analisadas após exposição ao envelhecimento natural apresentaram degradação hidrolítica, *stress-cracking* ambiental e fotoquímica.

A TAB. 57 apresenta os dados balísticos de nível III para os compósitos envelhecidos naturalmente. Já nas primeiras 720 h de exposição o compósito reduziu 63% da sua capacidade de absorver energia. Essa redução praticamente foi mantida em todas as demais condições de envelhecimento natural.

Tabela 57 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos envelhecidos naturalmente.

	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$	F_{exerc} (kN)	V_L (m/s)
GC C	809 ± 36	780 ± 35	277 ± 44	7,1	289 ± 25	215 ± 21
EN 720 C	768 ± 5	757 ± 6	84 ± 16	2,9	260 ± 4	131 ± 13
EN 1440 C	762 ± 3	751 ± 4	86 ± 32	3,1	256 ± 2	132 ± 24
EN 2160 C	770 ± 10	759 ± 10	84 ± 21	2,9	262 ± 7	131 ± 17

A TAB. 58 apresenta os valores obtidos da análise de Weibull para o compósito envelhecido naturalmente. Os grupos EN720C e EN2160C apresentaram os menores ajustes da reta de Weibull, isso é devido a valores inferiores a média, conforme pode ser observado na FIG. 150. O menor módulo de Weibull (2,74) foi observado para o grupo exposto por 1440 h, esse fator é um reflexo da alta variância estatística obtida para o grupo.

Tabela 58 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para compósitos sem e com envelhecimento natural.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC C	5,22	245,20	0,94	225,70	47,72
EN 720 C	5,09	91,25	0,86	86,87	18,90
EN 1440 C	2,74	98,16	0,88	87,34	34,42
EN 2160 C	3,88	93,37	0,86	84,48	24,38

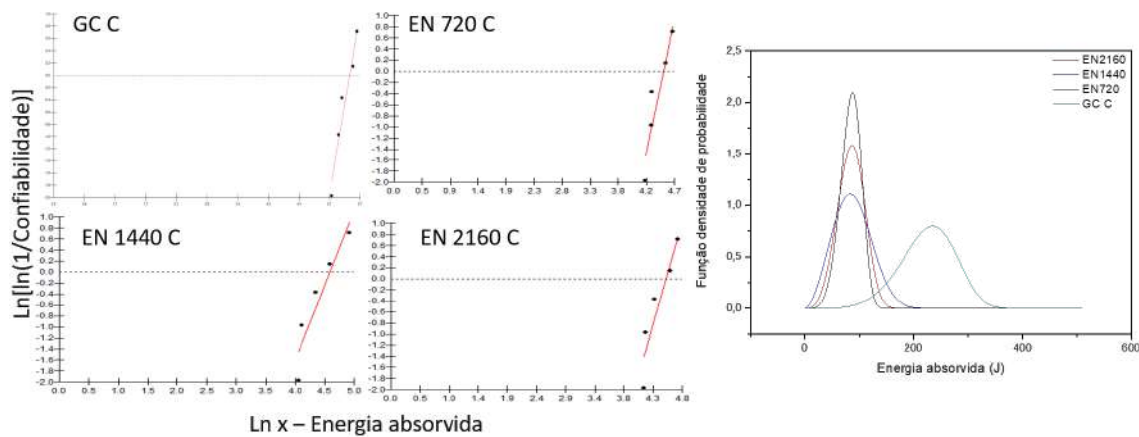


Figura 150 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos não envelhecido e envelhecido naturalmente.

A FIG. 151 mostra a ANOVA e o teste Tukey para as médias de energia absorvida do compósito do grupo controle e envelhecidos naturalmente. A partir da análise de variância pode-se rejeitar a hipótese que as médias são iguais com nível de significância de 5%.

Nível de significância 0,05					
C	289754,1502				
Causas de variação	GL	SQ	QM	F calc	F crit (tab.)
Tratamentos	3	75186,57	25062,19	27,10	3,24
Resíduo	16	14797,71	924,86		
Total	19	89984,28			

GL (t)	q (tab.)	QMR	r	dms
16	4,56	924,86	5	62,02

COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS				
	A	B	C	D
A	0,00	142,47	140,08	142,20
B	142,47	0,00	2,39	0,27
C	140,08	2,39	0,00	2,12
D	142,20	0,27	2,12	0,00

CONCLUSÃO	
Rejeita-se a hipótese que as médias são iguais com nível de confiança de 95%	

Figura 151 – ANOVA e teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento natural após impacto balístico nível III.

O valor-p foi 0,0000017, isso significa que a chance de erro é pequena (0,00017%). A estatística de teste *F* foi igual a 27,10 e não está na faixa aceita de valor crítico de 95%. O teste Tukey identificou que as médias entre o grupo controle e as demais do envelhecimento natural foram diferente. Desde modo, é correto afirmar que o envelhecimento natural influencia no comportamento de absorção de energia do compósito. A TAB. 59 apresenta os dados balísticos nível III obtidos para os laminados de aramida envelhecidos naturalmente. Nota-se que a partir das primeiras 720 h o laminado de aramida reduziu 63% a sua capacidade de absorver energia. Na condição mais severa essa redução chegou a ser de 67%.

Tabela 59 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida envelhecidos naturalmente.

	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$	F_{exerc} (kN)	V_L (m/s)
GC A	862 ± 6	835 ± 8	222 ± 18	6,2	328 ± 4	214 ± 9
EN 720 A	765 ± 15	754 ± 16	82 ± 17	2,9	258 ± 10	130 ± 14
EN 1440 A	762 ± 10	750 ± 12	85 ± 18	3,0	256 ± 7	132 ± 14
EN 2160 A	763 ± 14	753 ± 13	74 ± 14	2,6	257 ± 10	123 ± 12

A TAB. 60 mostra os valores dos parâmetros de Weibull obtidos para a absorção de energia do laminado de aramida envelhecidos naturalmente. O menor ajuste da reta de Weibull foi observado para o grupo EN1440A, refletindo tanto no módulo de Weibull (4,35) quanto na variação estatística. A FIG. 152 ilustra os dados apresentado na TAB. 60.

Tabela 60 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para laminados de aramida sem e com envelhecimento natural.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC A	12,84	230,10	0,99	221,00	20,98
EN 720 A	4,73	89,77	0,90	82,16	19,78
EN 1440 A	4,35	93,07	0,81	84,77	22,04
EN 2160 A	5,30	80,30	0,96	73,97	16,08

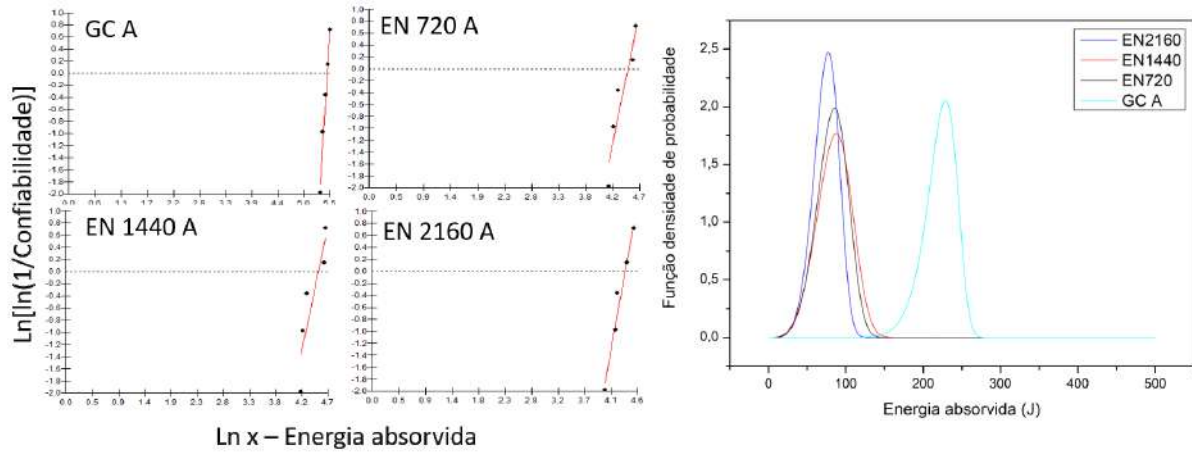


Figura 152 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os laminados de aramida sem e com envelhecimento natural.

A FIG. 153 apresenta a análise de variância e o teste Tukey, indicando mais uma vez a influência do envelhecimento natural sobre os laminados de aramida.



Figura 153 – ANOVA e teste Tukey para o compósito sem e com envelhecimento natural após impacto balístico nível III.

A FIG. 154 mostra o epóxi envelhecido naturalmente após ser submetido ao impacto balístico nível III. Nota-se a existência de marcas de rio, superfície de fratura tipo espelho e marcas parabólicas relacionadas ao impacto dinâmico ao qual o epóxi foi submetido.

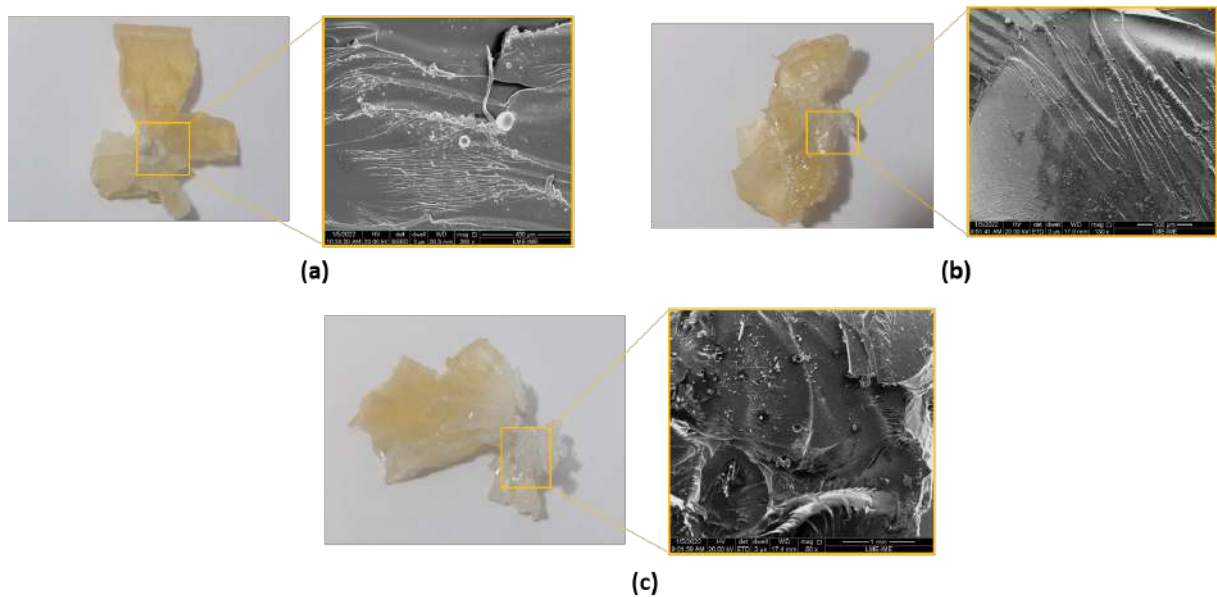


Figura 154 – Placas de epóxi com envelhecimento natural durante 720 h (a), 1440 h (b) e 2160 h (c) após ensaio balístico nível III.

A TAB. 61 apresenta a redução da velocidade residual do projétil, contudo essa redução não é significativa. A amostra envelhecida por 2160 h apresentou diminuição na quantidade de energia absorvida pelo material. O maior percentual de absorção de energia foi obtida para amostra de epóxi exposto por 1440 h à intempéries.

Tabela 61 – Energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi envelhecido naturalmente.

	V_i (m/s)	V_R (m/s)	E_{abs} (J)	$\%E_{abs}$	$F_{exerc}(kN)$	V_L (m/s)
GC EP	803 ± 35	776 ± 33	205 ± 32	6,6	285 ± 25	205 ± 16
EN 720 EP	815 ± 8	786 ± 10	218 ± 26	6,8	293 ± 6	212 ± 13
EN 1440 EP	818 ± 9	782 ± 9	282 ± 27	8,7	295 ± 6	241 ± 12
EN 2160 EP	811 ± 6	781 ± 5	231 ± 14	7,2	290 ± 4	218 ± 7

A TAB. 62 e a FIG. 155 mostram os principais parâmetros da análise Weibull. O maior módulo de Weibull foi obtido para a amostra envelhecida por 2160 h. Com isso, pode-se observar que a curva de função de probabilidade desse grupo foi estreita, ou seja, apontando especificamente para um valor característico de energia absorvida, influenciando a redução do desvio padrão. Todos os coeficientes de correlação foram obtidos acima de 0,90, indicando bom ajuste linear. O aumento de energia absorvida após 720 h, 1440 h e 2160 h de exposição aos intempéries foi de 6%, 38% e 12%, respectivamente.

Tabela 62 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico nível III para o epóxi sem e com envelhecimento natural.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC EP	6,38	219,40	0,99	204,20	37,42
EN 720 EP	8,04	229,80	0,93	216,50	31,95
EN 1440 EP	9,98	295,30	0,97	280,90	33,85
EN 2160 EP	15,70	237,50	0,96	229,70	17,98

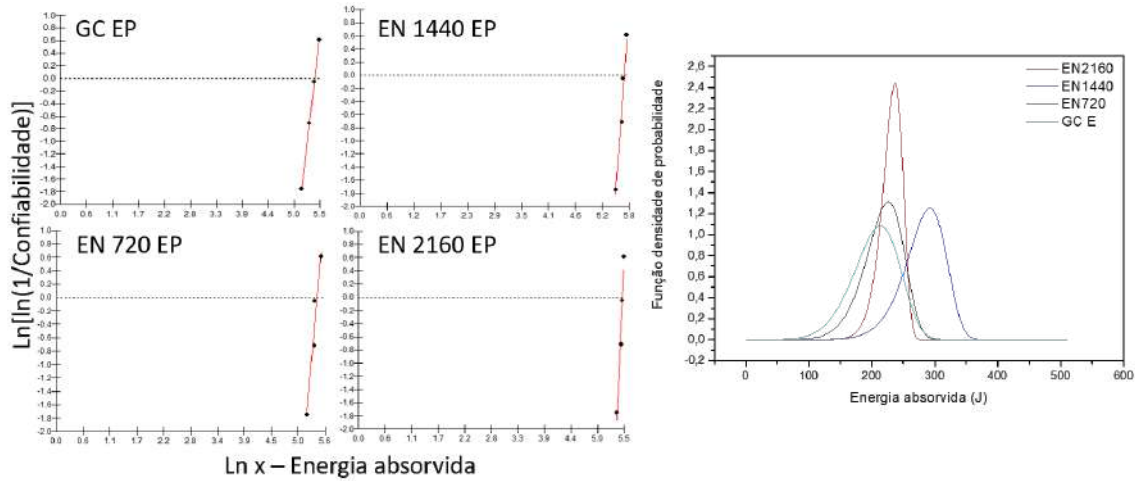


Figura 155 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para o epóxi sem e com envelhecimento natural.

A FIG. 156 apresenta os resultados obtidos da ANOVA. Assim, uma vez que o valor $p < 0,05$, a hipótese de as médias serem iguais é rejeitada. Em outras palavras, a diferença entre as médias de alguns grupos é grande o suficiente para ser estatisticamente significativa. O valor-p é igual a 0,0058. Isso significa que a chance de erro é pequena (0,59%). A estatística de teste F é igual a 6,91, que não está na região de 95% de aceitação. Deste modo, o teste Tukey identificou que as médias dos seguintes pares são significativamente diferentes: GCEP-EN1440EP, EN720EP-EN1440EP.



Figura 156 – ANOVA e teste Tukey para o epóxi sem e com envelhecimento natural após impacto balístico nível III

A FIG. 157 mostra o ajuste dos dados obtidos para o compósito, laminado de aramida e epóxi após impacto balístico nível III. A partir da figura é possível notar que há um decréscimo na energia absorvida pelo compósito logo na primeira exposição. A aramida também apresentou decaimento a partir de 2160 h de exposição. O comportamento do epóxi impossibilitou qualquer dedução de seu desempenho quando continuada a exposição.

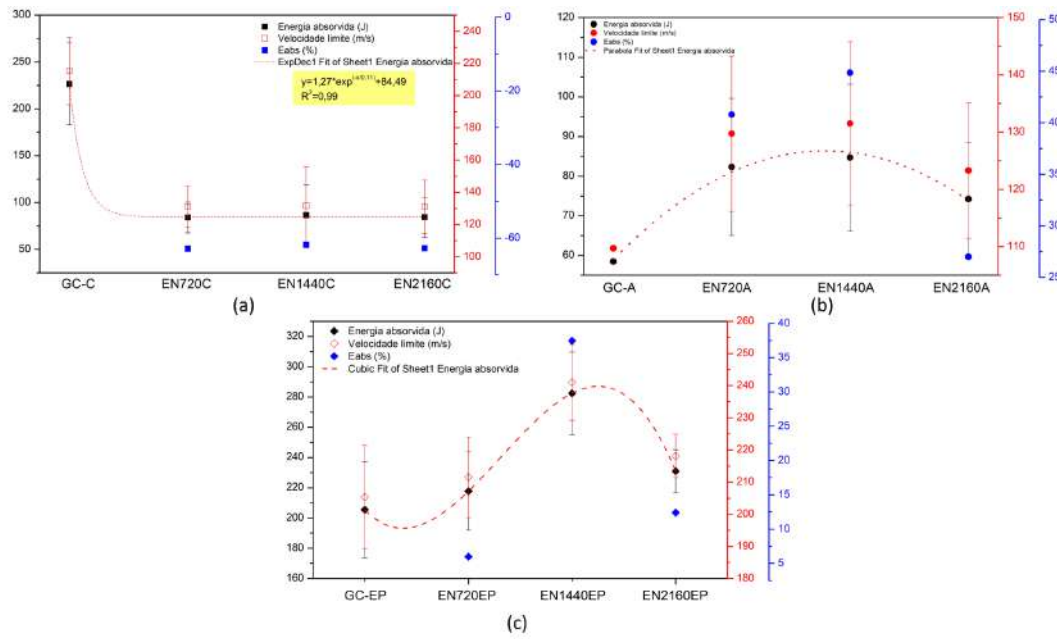


Figura 157 – Efeito do envelhecimento natural no compósito (a), no laminado de aramida (b) e no epóxi (c) após impacto balístico nível III.

5.5.11 Análises de impacto

Os mecanismos de degradação que os compósitos podem sofrer durante o envelhecimento natural são a degradação termo-oxidativa, foto-oxidativa e hidrolítica. No entanto, o mecanismo de degradação dominante do compósito de fique é o foto-oxidativo. A literatura relatou que o amarelamento da cor após o envelhecimento é causado pela oxidação da lignina (63). Microfissuras que se desenvolvem em uma superfície irradiada com UV fornecem caminhos para a rápida entrada de umidade e agentes químicos. Água, especialmente na forma de condensação, também pode remover produtos solúveis de reações de foto-oxidação de uma superfície irradiada por UV e, assim, expor superfícies suscetíveis a degradação adicional por radiação UV (183, 184). Além disso, os poluentes atmosféricos podem causar degradação, e em combinação com a radiação solar e outros fatores climáticos podem ser responsáveis por danos graves (184).

Embora o martelo mais pesado disponível (22 J) tenha sido usado no ensaio de impacto, as amostras de compósitos reforçados com 40 vol% em ambas as condições, envelhecidos e não envelhecidos, não se quebraram completamente. O fato das amostras de Charpy e Izod do compósito de fique não se partirem completamente é um indicativo da alta tenacidade deste compósito, proporcionado pelo reforço do fique. Na verdade, se houvesse uma ruptura total desse

compósito, a energia absorvida seria ainda maior. A literatura relata que a maior parte do aumento na tenacidade é devido à baixa tensão de cisalhamento interfacial fibra/matriz. Esse fenômeno resulta em uma maior energia absorvida em decorrência da propagação longitudinal das trincas ao longo da interface, o que gera maiores áreas de ruptura do que uma fratura transversal (185). A diminuição nos valores de E_{max} atingiu 14% para amostras de Izod e 52% para as amostras de Charpy após a exposição por 2160 h em comparação com o compósito não envelhecido.



Figura 158 – Amostras de Charpy e Izod antes e após o envelhecimento natural por 2160h.

A FIG. 159 mostra uma comparação das zonas de fratura, próximo à linha de entalhe no compósito não envelhecido e envelhecido. A aparência áspera da superfície da fibra (FIG. 159(a),(b)) é o fator que proporciona uma boa ligação entre fibra/matriz. Como mencionado anteriormente, a cor das amostras mudou após o envelhecimento, e a interface fibra/matriz foi bastante danificada (FIG. 159d,f). O modo de falha do compósito envelhecido é principalmente a fratura da fibra e o descolamento entre o tecido fique e a matriz epóxi. A força de ligação entre a matriz e o tecido foi diminuída pelo envelhecimento do compósito, este é um provável motivo para a presença de um gap entre a fibra e a matriz, aumentando o processo de arrancamento (FIG. 159c,e). A falha resulta em uma seção transversal com irregularidades e em um plano perpendicular ao eixo da fibra.

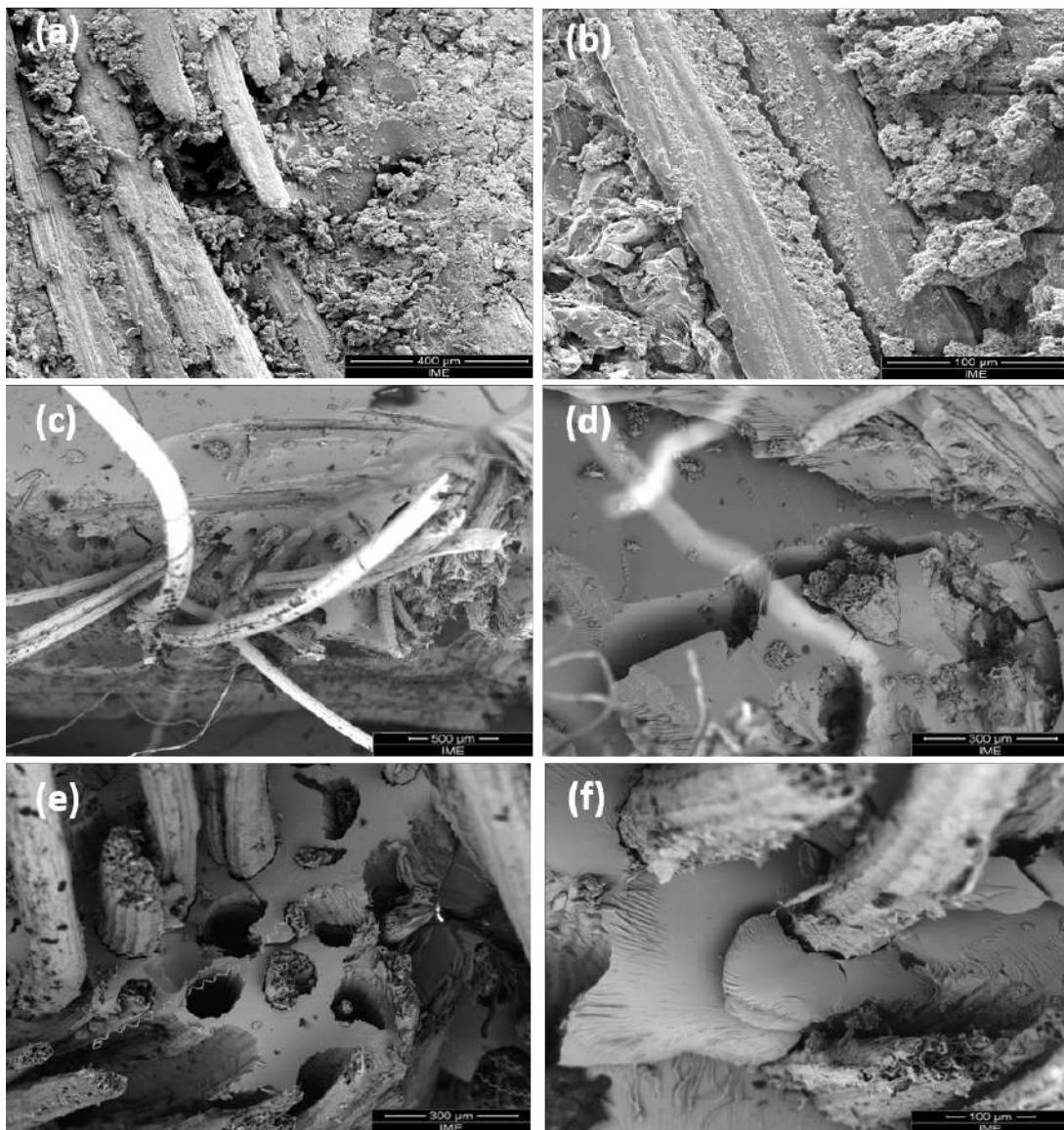


Figura 159 – Micrografia de MEV da fratura para um compósito de tecido fique de 40 vol% (a,b) sem envelhecimento, (c,d) Charpy e (e,f) Izod após envelhecimento natural.

5.6 Otimização com nanoplacas de grafeno

Os materiais que utilizam o epóxi frequentemente enfrentam obstáculos que podem comprometer sua durabilidade, tais como bolhas na superfície e delaminação, que são principalmente causadas pelos microporos formados durante a fase de cura do epóxi, levando assim a um declínio significativo em seu desempenho. Para ajudar a conter este problema, muitos pesquisadores tentaram incorporar nanopartículas em matriz de epóxi para melhorar seu desempenho (186, 187, 188). Sendo assim, na presente tese foi considerada a adição de nanoplacas de grafeno na matriz de epóxi para avaliação de sua influência. A FIG. 160 mostra imagens de MEV do epóxi com adição de 0,1; 0,5 e 0,9% de nanoplacas de grafeno.

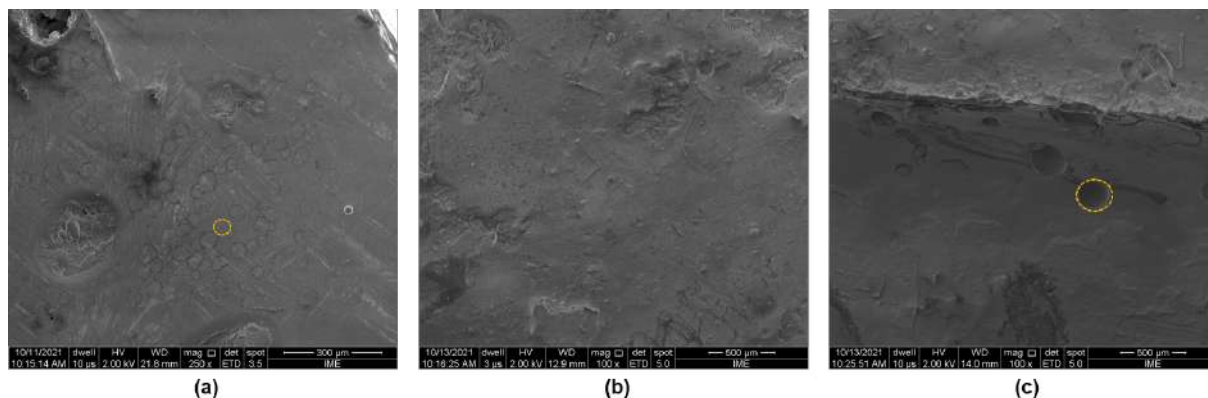


Figura 160 – Micrografia de varredura eletrônica do epóxi com adição de 0,1, (a) 0,5 (b) e 0,9% (c) de NPG.

Na FIG. 160(a) nota-se que há elementos circulares aglomerados, indicando uma má dispersão das NPGs na matriz. Na FIG. 160(b) já não são mais observados os aglomerados, e na FIG. 160(c) nota-se a presença de bastante formação de bolhas na matriz epóxi com adição de 0,9% de NPG, possivelmente relacionadas à liberação de gases do material.

5.6.1 Análise termogravimétrica

A FIG. 161(a) mostra que há diferentes comportamentos de degradação entre os materiais apresentados. A NPG, apesar de ter início de sua pequena perda de massa ($\approx 18\%$) na temperatura de 209°C , foi o material que apresentou maior estabilidade térmica. Os epóxidos com adição de 0,1 e 0,5% de NPG apresentaram um único estágio de decomposição, conforme fica evidente na FIG. 161(b). Contudo, a adição de 0,9% apresentou um evento em 600°C , atribuído ao epóxi. Os compósitos com adição de nanoplaquetas de grafeno em sua matriz apresentaram eventos similares àqueles observados para o grupo controle do compósito. Assim, é possível notar que o aumento do teor de nanoplaquetas transpõe a inflexão da curva de TGA para temperaturas menores, ou seja, tornando termicamente menos estáveis (161(c)). Em geral, o uso de 0,1% em massa de NPG resultou em uma maior capacidade térmica dos nanocompósitos e um melhor efeito de barreira da rede de grafeno.

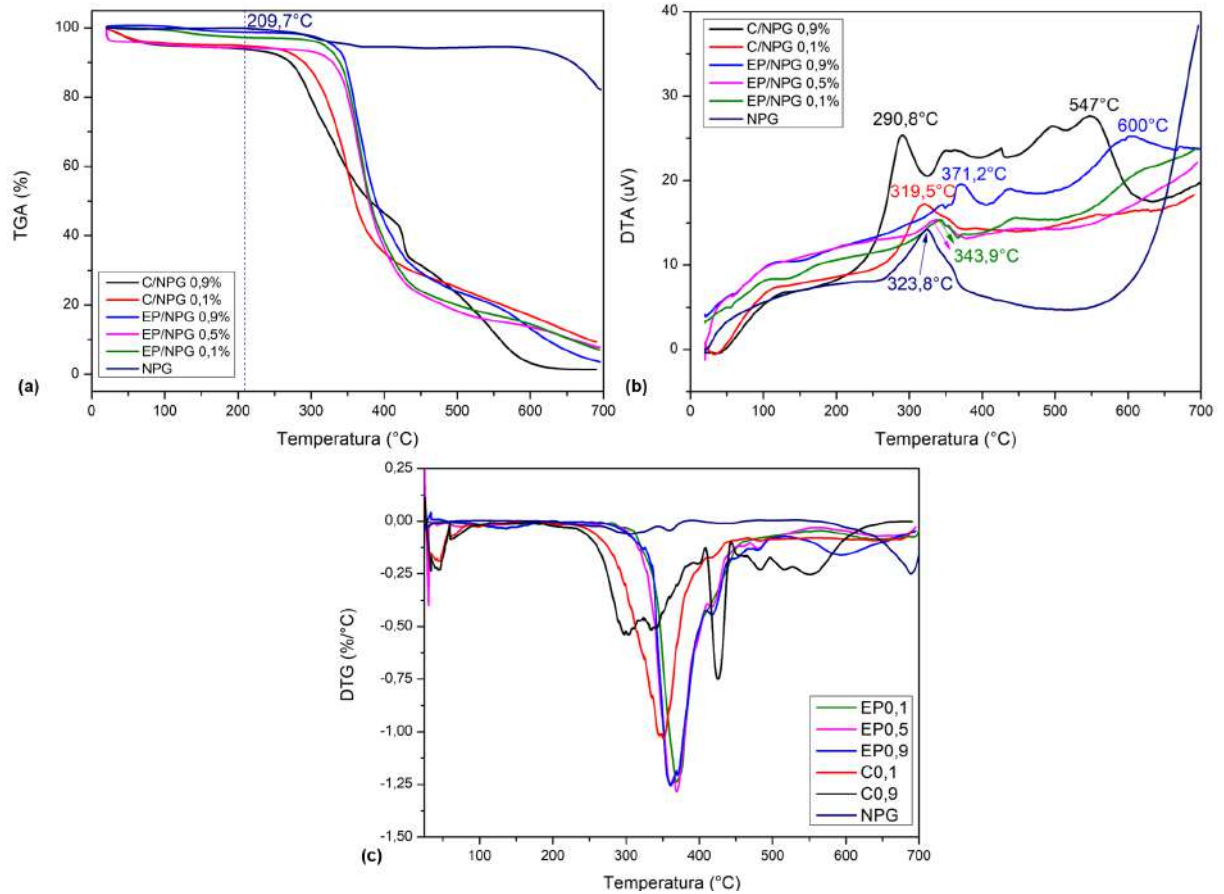


Figura 161 – Curvas TGA (a), DTA (b) e DTG (c) da NPG, do epóxi e do compósito com 0,1%, 0,5% e 0,9% de adição de NPG.

No estudo de Wei et al.(189), a densidade de reticulação do epóxi foi aumentada pelo grafeno uniformemente disperso. Em geral, para materiais poliméricos típicos, alta densidade de reticulação significa forte ligação de cadeia, portanto, traz aos nanocompósitos maior capacidade de suportar o calor.

5.6.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A FIG. 162 mostra as bandas observadas para a NPG e suas adições na matriz epóxi.

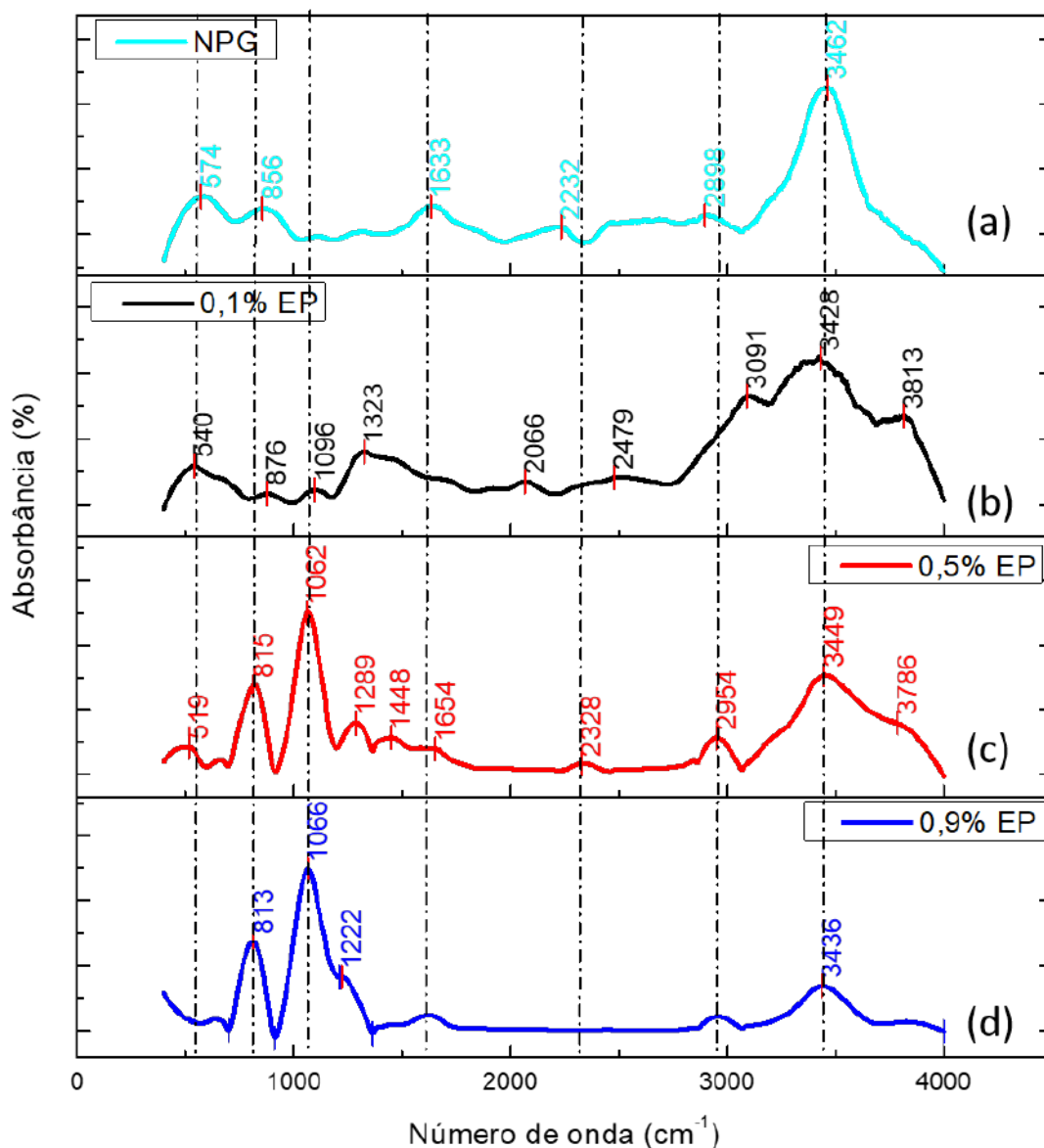


Figura 162 – Espectros da NPG (a) e do epóxi com 0,1% (b), 0,5% (c) e 0,9% (d) de adição de NPG.

As bandas de absorção em $3428\text{-}3497\text{ cm}^{-1}$ são atribuída ao estiramento O-H; $2898\text{-}3094\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento assimétrico C-H; $1621\text{-}1701\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao anel aromático, ou ainda vibração do esqueleto C=C de grafite não oxidada (190); $1222\text{-}1309\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao estiramento assimétrico das ligações C-O de éter aromático; $1062\text{-}1105\text{ cm}^{-1}$ alongamento assimétrico e simétrico do C-H fora do plano (191); e $511\text{-}634\text{ cm}^{-1}$ atribuído a ligação C-Br. A FIG. 163 mostra os espectros de FTIR obtidos para a NPG e suas adições no compósito. Os picos característicos do grupo epóxi no éter estavam presentes nas regiões de $1207\text{-}1294\text{ cm}^{-1}$ (8μ banda) são devido ao alongamento simétrico do anel e $840\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ (12μ banda) (192).

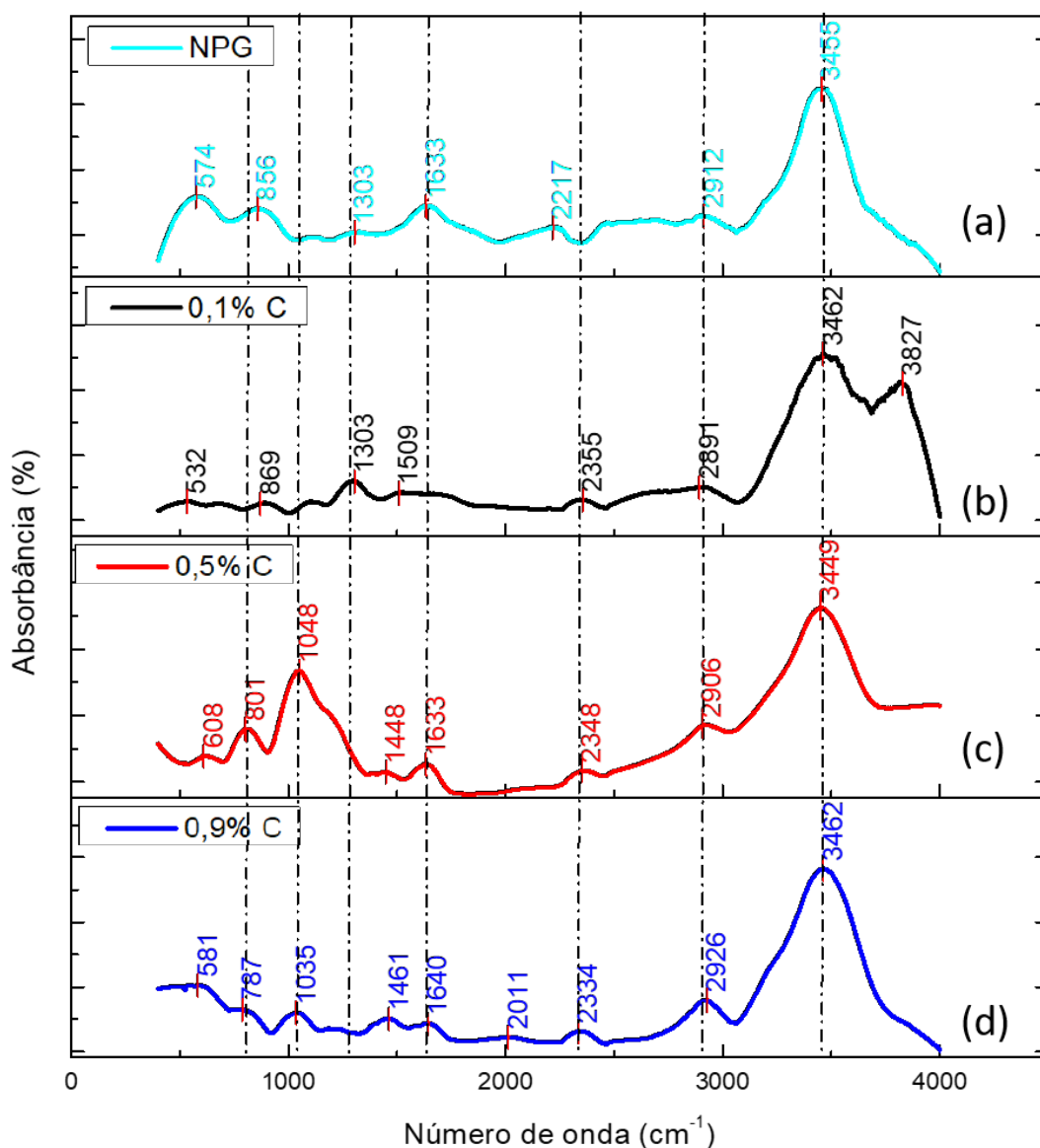


Figura 163 – Espectros da NPG (a) e do compósito com 0,1% (b), 0,5% (c) e 0,9% (d) de adição de NPG.

5.6.3 Absorção de água

A FIG. 164 mostra os gráficos de absorção de água e taxa de difusão do epóxi, do compósito fique/epóxi e compósitos fique/epóxi/NPGs. Nota-se que há um acentuado aumento da difusão de água quando comparado o epóxi puro ($0,006 \times 10^{-4}$) e o compósito ($3,044 \times 10^{-4}$). Comparando-se os valores do coeficiente de difusão da água nos compósitos com adição de NPGs e o compósito sem adição é possível observar um aumento de 2,1; 2,8 e 2,4 vezes para 0,1; 0,5 e 0,9% de adição, respectivamente. O comportamento do compósito com adição de 0,1% de NPG é bastante similar ao do compósito sem adição até as dez primeiras horas de exposição, bem como o comportamento dos compósitos com adição de 0,5 e 0,9% são similares entre si. A maior absorção foi obtida para o compósito com adição de 0,5%, estando na ordem de 25%.

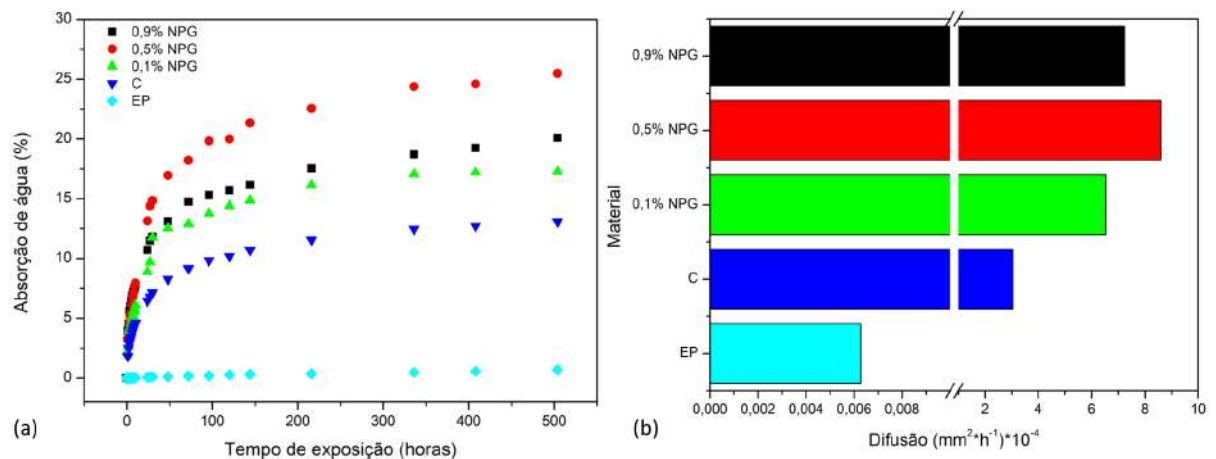


Figura 164 – Absorção de água (a) e coeficiente de difusão (D) (b) em compósito e epóxi com adição de NPG.

Conforme exposto anteriormente, a redução da permeabilidade à água está associada tanto à redução do volume livre quanto à restrição da dinâmica molecular da cadeia polimérica ao redor da nanocarga. Vários trabalhos relatam a redução da absorção de água causada pela adição de nanotubos de carbono ou nanoplaquetas de grafeno. E ainda mostram que este efeito pode ser potencializado pelo aumento do teor de nanocargas adicionadas à matriz e seu grau de dispersão (188). Por outro lado, sabe-se que a absorção de água em resinas termofixas causa um efeito de plastificação (Seção 4.3). Isso se deve ao fato de que a água aumenta a mobilidade dos segmentos da cadeia, o que implica na diminuição da temperatura de transição vítrea e até na redução do módulo de elasticidade e da resistência mecânica. Diferentemente do observado no presente trabalho, esperava-se que a adição de nanocargas atuasse de duas maneiras diferentes: reduzindo a taxa e/ou o teor máximo de absorção de água e melhorando as propriedades mecânicas de compósitos não envelhecidos.

5.6.4 Análises balísticas

5.6.4.1 Nível I

A FIG. 165 apresenta as placas do compósito sem e com adição de NPG após o ensaio balístico com .45. Nota-se grande influência do impacto no arrancamento de fibras da matriz. Na condição com adição de 0,1% há fragmentação por delaminação da placa do compósito. É válido destacar que sempre os primeiros disparos dos compósitos com adição de NPG possuem valores de absorção de energia menores que os demais, isso pode ser explicado por meio do incremento de dissipação de energia a partir da interface matriz/partícula nanométrica.

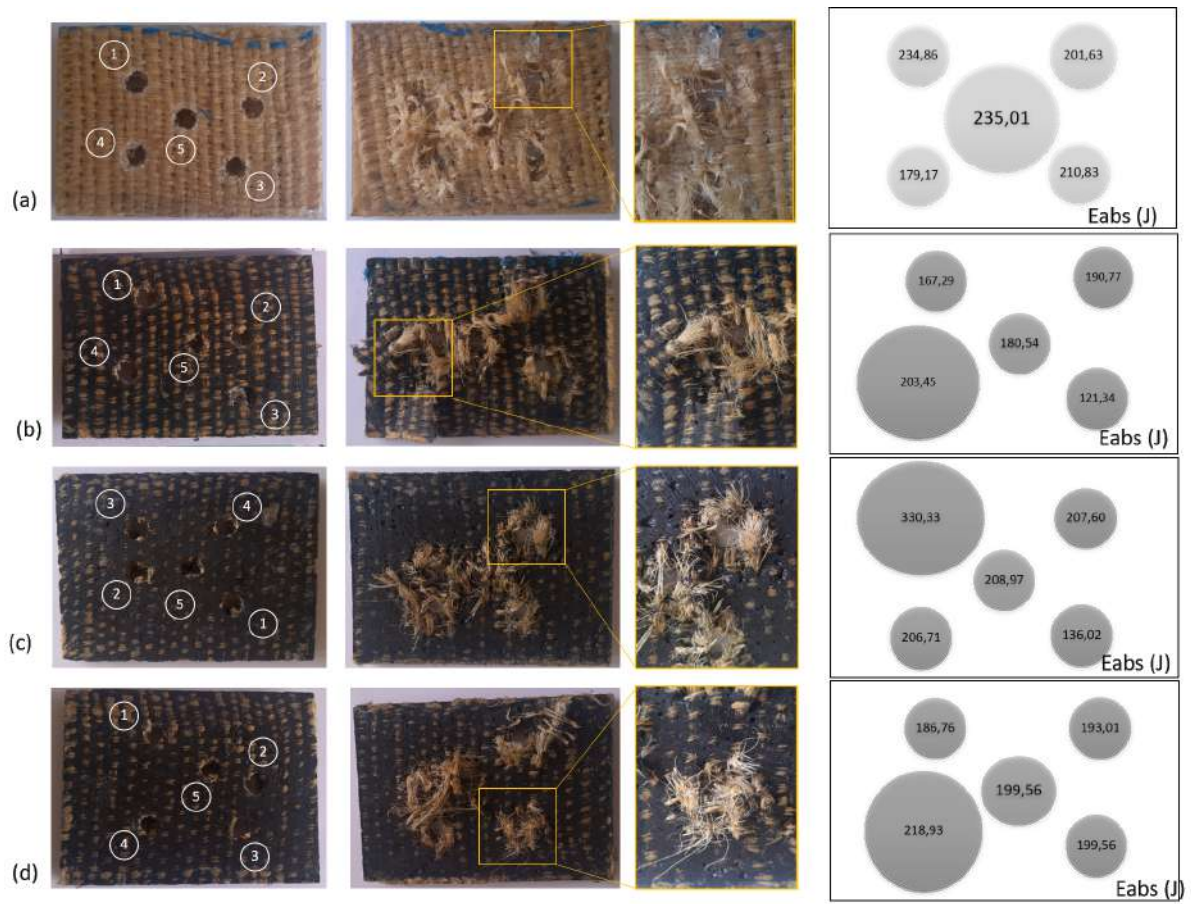


Figura 165 – Placas dos compósitos sem (a) e com adição de 0,1% (b), 0,5% (c) e 0,9% (d) NPG após ensaio balístico com .45.

A TAB. 166 apresenta os parâmetros de Weibull para a energia absorvida pelos compósitos após impacto balístico com calibre .45. A adição de 0,1% e 0,9% apresentaram redução de 18% e 6% na capacidade de absorção de energia, respectivamente. O compósito com adição de 0,5% de NPG foi o único a apresentar aumento de 4% na absorção.

Tabela 63 – Parâmetros de Weibull para energia absorvida após impacto balístico calibre .45 para compósitos sem e com adição de NPG.

	β	θ	R^2	Energia absorvida (J)	Desvio padrão
GC C	8,91	223,20	0,96	211,30	28,33
NPG 0,1%	4,94	187,80	0,92	172,30	39,93
NPG 0,5%	3,03	246,30	0,84	220,00	79,31
NPG 0,9%	16,04	205,80	0,85	199,10	15,27

A FIG. 166 ilustra os dados apresentados na TAB. 63. Nota-se que nos grupos NPG 0,1% e NPG 0,5% os módulos de Weibull foram baixos, isso é explicado pela alta variância estatística dos grupos. As curvas de função densidade de probabilidade ressalta a grande diferença entre os grupos analisados.

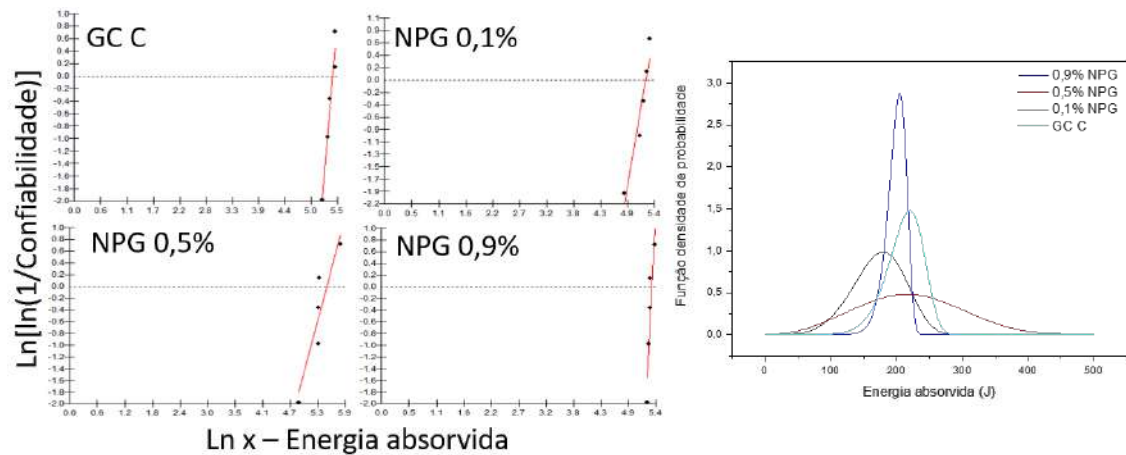


Figura 166 – Gráficos da distribuição de Weibull da energia absorvida e distribuição de probabilidades de perfuração para os compósitos com adição de NPG.

A FIG. 167 apresenta a ANOVA e o teste Tukey realizados para os valores da média das energias absorvidas pelos compósitos sem e com adição de nanoplacas de grafeno. Apesar da grande diferença observada na função densidade de probabilidade a análise de variância permite afirmar que as médias de todos os grupos considerados são iguais com nível de confiança de 95%. O valor-p foi igual a 0,32, isso significa que se a hipótese de que as médias são iguais fosse rejeitada, o erro seria relativamente alto (32,7%). A estatística de teste *F* foi igual a 1,23 e está no intervalo aceito de valor crítico de 95%. O teste Tukey ratifica que não há diferença significativa entre as médias de nenhum par.



Figura 167 – ANOVA e teste Tukey para o compósito com adição de NPG após impacto balístico com calibre .45.

A seguir serão apresentados resultados considerando os envelhecimentos mais severos do compósito de matriz epóxi com adição de NPGs e reforço de tecido de fique.

5.6.5 Envelhecimento em alta temperatura

O envelhecimento por alta temperatura foi um dos escolhidos para ser otimizado devido a sua grande influência nos resultados obtidos na seção 5.2. Para isso foram considerados os tempos de exposição como 0 dias [-1], 5 dias [0] e 10 dias [+1]; bem como as adições em massa de nanoplaquetas de grafeno na matriz de epóxi na proporção de 0,1% [-1], 0,5% [0] e 0,9% [+1].

5.6.5.1 Flexão em três pontos

O compósito sem adição de NPG e sem exposição, ou seja, o grupo controle apresentou deflexão de $6,75 \pm 2,12$ mm, módulo de ruptura à flexão de $77,97 \pm 27,08$ MPa (TAB. 11) e módulo de elasticidade na flexão de $5,22 \pm 2,29$ GPa (TAB.12). Os valores apresentados na TAB. 64, quando comparados ao grupo controle, mostram que conforme ocorre o aumento do teor de NPG no compósito, maior é seu módulo de ruptura. O módulo de elasticidade na flexão apresentou alto decréscimo, já a deflexão foi aumentada em relação ao GC C e diminuída com o aumento da adição de NPG.

Tabela 64 – Arranjo do planejamento de experimento fatorial completo de nível 3.

3² FC	A	B	AB	A²	B²	Deflexão (mm)	MR (MPa)	ME (GPa)
1	-1	-1	1	1	1	$16,1 \pm 1,0$	$70,1 \pm 7,6$	$0,77 \pm 0,06$
2	0	0	0	0	0	$6,8 \pm 2,2$	$75,7 \pm 1,7$	$2,1 \pm 0,7$
3	1	0	0	1	0	$5,1 \pm 0,1$	$58,3 \pm 5,7$	$2,0 \pm 0,2$
4	-1	0	0	1	0	$13,2 \pm 0,3$	$79,3 \pm 17,2$	$0,9 \pm 0,2$
5	0	-1	0	0	1	$8,1 \pm 0,9$	$65,3 \pm 7,2$	$1,5 \pm 0,1$
6	0	1	0	0	1	$7,3 \pm 0,1$	$92,1 \pm 1,6$	$2,31 \pm 0,03$
7	1	-1	-1	1	1	$6,2 \pm 1,2$	$59,7 \pm 8,4$	$1,8 \pm 0,1$
8	1	1	1	1	1	$5,0 \pm 0,5$	$63,9 \pm 3,4$	$2,4 \pm 0,2$
9	-1	1	-1	1	1	$11,7 \pm 0,3$	$81,3 \pm 14,5$	$1,0 \pm 0,3$

A TAB. 64 também mostra que a partir da primeira exposição à alta temperatura o módulo de ruptura de flexão diminui, mas há um aumento do módulo de elasticidade na flexão. Com o aumento do teor de NPG, o módulo de ruptura à flexão e o módulo de elasticidade aumentaram. Com a exposição contínua à alta temperatura, o módulo de ruptura de flexão diminuiu significativamente, enquanto o módulo de elasticidade na flexão tendeu a aumentar. As FIG. 168 a FIG. 170 apresentam o perfil da superfície de resposta relacionados à deflexão, ao módulo de ruptura e ao módulo de elasticidade. Os parâmetros obtidos na regressão múltipla estão apresentados nas TAB. 65 a TAB. 67.

A maior deflexão foi encontrada para a configuração [-1][-1], ou seja, sem exposição a alta temperatura e com adição de 0,1% de NPG. Ressalta-se que em todas as condições sem exposição obtiveram altos valores de deflexão, e que esta teve seu potencial diminuído com o aumento do percentual de NPG. A menor deflexão foi observada para a configuração [1][1], seguindo o esperado, uma vez que ocorre fragilização do material após a exposição a alta

temperatura e ainda as nanoplaquetas de grafeno podem servir como concentradores de tensão, podendo ser um caminho preferencial de fratura. Nota-se pela TAB. 65 que há um bom ajuste dos dados da regressão aos dados experimentais, através do parâmetro S. Outro ponto é o ajuste de correlação que se apresentou bem satisfatório. A EQ. 5.1, com base no alto coeficiente preditor, possui boa relação de predição dessa propriedade.

Tabela 65 – Análise de variância com intervalo de confiança de 95% e os fatores gerados pelo modelo para a deflexão.

Fonte	GL	SQ	QM	F	Valor-p
Modelo	4	120,1	30,0	48,23	0,001
A	1	101,5	101,5	163,1	0,000
B	1	6,81	6,81	10,9	0,030
AB	1	2,56	2,56	4,12	0,112
A ²	1	9,16	9,16	14,7	0,019
Resíduo	4	2,49	0,62		
Total	8	122,6			

Sumário do modelo			
S	R ²	R ² (ajustado)	R ² (preditor)
0,789	97,97%	95,94%	86,47%

$$\gamma = (7,44 \pm 0,45) - (4,11 \pm 0,32)A - (1,06 \pm 0,32)B + (0,80 \pm 0,39)AB + (2,14 \pm 0,55)A^2 \tag{5.1}$$

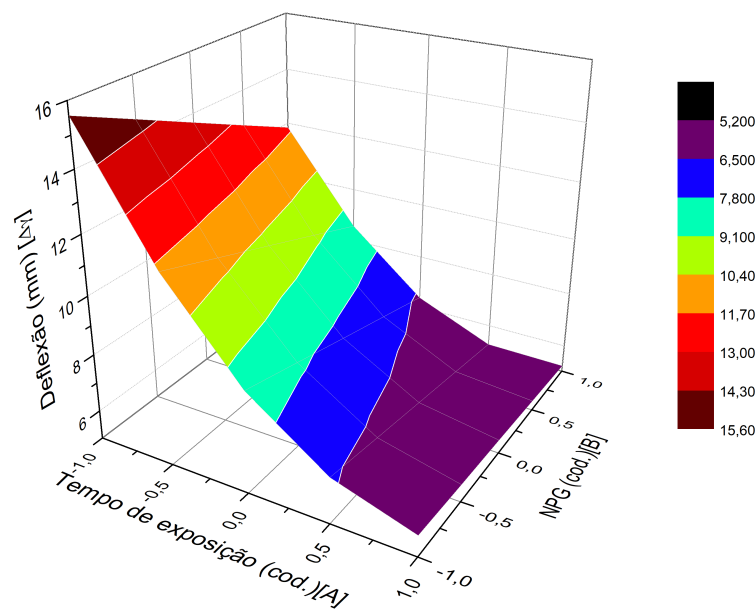


Figura 168 – Gráfico 3D de deflexão em função do tempo de exposição e adição de NPG codificados.

A configuração da matriz que gerou o melhor desempenho quanto ao módulo de ruptura à flexão foi [-1] para tempo de exposição, ou seja, após 0 horas sob alta temperatura, e [0] para o percentual de NPG, ou seja 0,5%, contudo foi o que apresentou maior desvio padrão. Outro grupo que se destacou foi o [0][1], com 120 horas sob alta temperatura e adição de 0,9% de NPG na matriz epóxi. Em contraste, o pior desempenho foi para a configuração [1][-1], considerando o tempo de exposição de 240 horas e com menor adição de NPG, ou seja, 0,1%. Outro grupo que se destacou negativamente foi [1][0], sugere-se que há grande influência da degradação térmica no comportamento do compósito. A TAB. 66 expressa o que foi afirmando anteriormente, a maior influência do tempo de exposição sobre o desempenho sob flexão do compósito. Nota-se a partir da EQ. 5.2 que as cargas fatoriais tanto do tempo de exposição quanto da adição de NPG são negativas, assim sendo, os melhores resultados do módulo de ruptura à flexão se darão em condições sem exposição à degradação [-1] e com adição de até 0,1% de NPG [-1].

O ajuste ao modelo de regressão linear múltipla foi encontrado satisfatório, contudo, o modelo não prediz com alta qualidade a resposta quanto ao módulo de ruptura. O fator S, que representa o desvio padrão da distância entre os valores dos dados e os valores ajustados, foi alto, mais uma vez apontando que o modelo não descreve com precisão o módulo de ruptura. A FIG. 169 mostra um perfil mais parabólico quando comparado à superfície de resposta gerada para o módulo de ruptura.

Tabela 66 – Análise de variância com intervalo de confiança de 95% e os fatores gerados pelo modelo para O módulo de ruptura.

Fonte	GL	SQ	QM	F	Valor-p
Modelo	3	854,3	284,7	9,10	0,018
A	1	397,8	397,7	12,7	0,016
B	1	296,9	296,9	9,49	0,027
A ²	1	159,6	159,6	5,10	0,074
Resíduo	5	156,5	31,30		
Total	8	1010,8			
Sumário do modelo					
S	R ²	R ² (ajustado)	R ² (preditor)		
5,594	84,52%	75,23%	40,67%		

$$\sigma = (77,7 \pm 3,2) - (8,14 \pm 2,28)A - (7,03 \pm 2,28)B - (8,93 \pm 3,96)A^2 \quad (5.2)$$

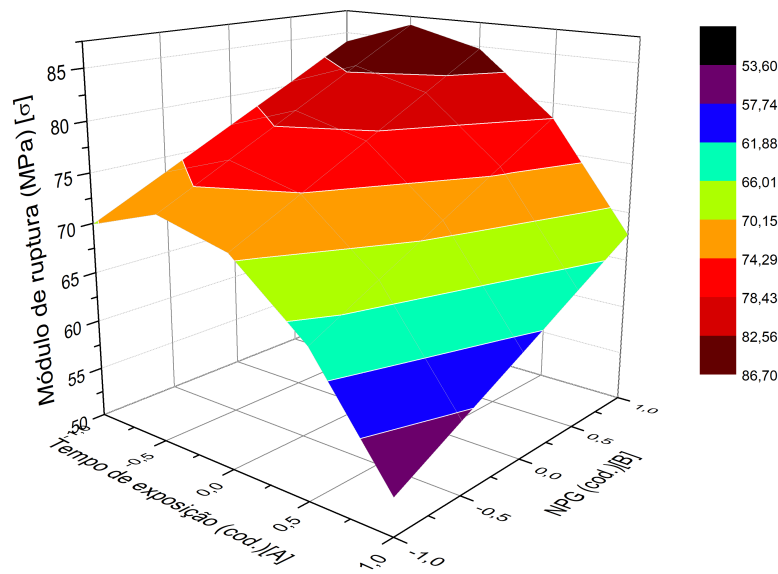


Figura 169 – Gráfico 3D do módulo de ruptura em função do tempo de exposição e adição de NPG codificados.

A NPG incorporada na matriz epóxi afetou o desempenho do material, pois sua rigidez foi reduzida quando comparado ao grupo sem adição, porém, aumentando o teor de NPG, pode-se observar um aumento na rigidez do material. O maior valor obtido para o módulo de elasticidade está relacionado à condição [1][1], ou seja, com 0,9% do NPG e exposição por 240 horas em alta temperatura. Em contrapartida, o material que obteve o menor módulo de elasticidade foi com a configuração [-1][-1], ou seja, com a adição de apenas 0,1% de NPG e sem exposição a altas temperaturas. A TAB. 67 apresenta os dados obtidos pela análise de variância dos dados do módulo de elasticidade na flexão e a FIG. 170 apresenta a superfície de resposta.

Tabela 67 – Análise de variância com intervalo de confiança de 95% e os fatores gerados pelo modelo para O módulo de elasticidade.

Fonte	GL	SQ	QM	F	Valor-p
Modelo	3	3,08	1,02	59,18	0,000
A	1	2,18	2,18	125,7	0,000
B	1	0,45	0,45	26,13	0,004
A ²	1	0,44	0,44	25,63	0,004
Resíduo	5	0,08	0,01		
Total	8	3,17			
Sumário do modelo					
S	R ²	R ² (ajustado)	R ² (preditor)		
0,132	97,26%	95,62%	89,71%		

$$E = (1,982 \pm 0,076) + (0,603 \pm 0,053)A + (0,275 \pm 0,053)B - (0,472 \pm 0,093)A^2 \quad (5.3)$$

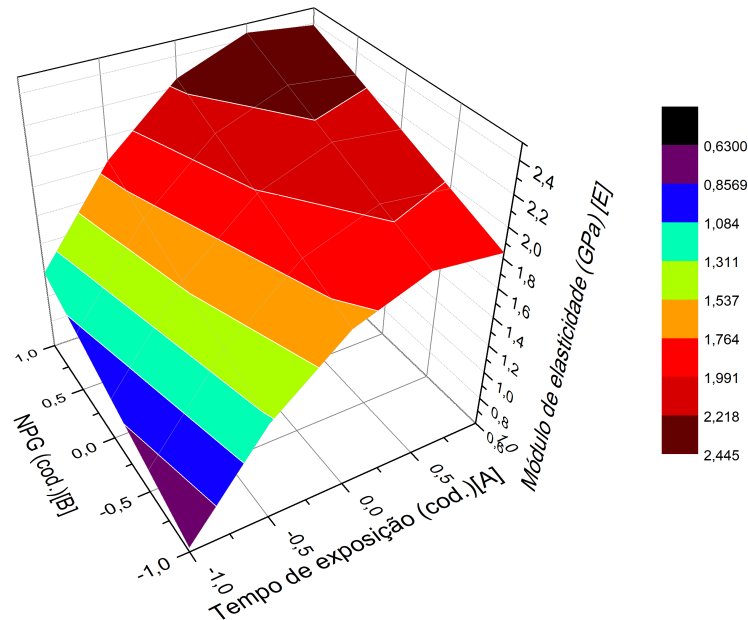


Figura 170 – Gráfico 3D do módulo de elasticidade em função do tempo de exposição e adição de NPG codificados.

Todas as amostras analisadas apresentaram aspecto de fratura frágil, característico das resinas epoxídicas, sendo esta característica aumentada para as amostras envelhecidas. Observando as micrografias dos sistemas com adição de nanoplaquetas de grafeno, nenhuma alteração na morfologia de fratura foi observada, embora algumas regiões sugeriram a presença de aglomerados, conforme apontado na FIG. 171. Uma vez que as NPGs possuem grande área superficial e pela grande quantidade das ligações de van der Waals, a sua dispersão na matriz é dificultada, formando aglomerados (192).

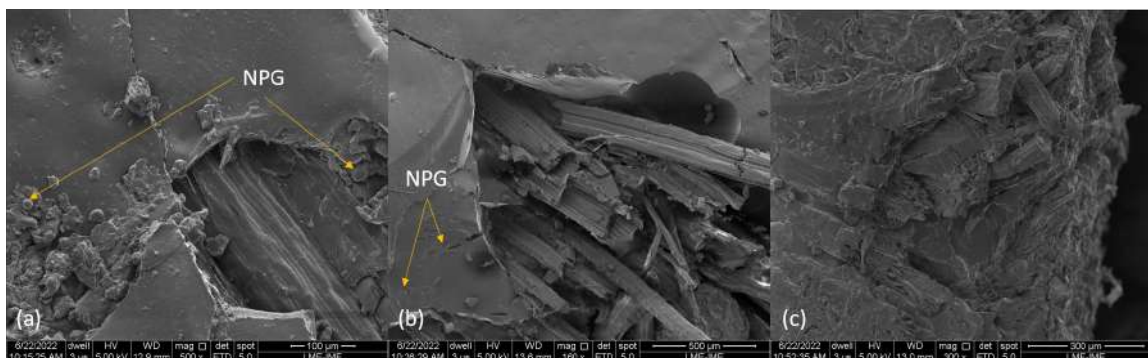


Figura 171 – Micrografias do compósito nas configurações [-1][-1] (a), [0][0] (b) e [1][1] (c), respectivamente.

5.6.5.2 Análises dinâmico-mecânicas

A FIG. 172 mostra os gráficos de DMA obtidos para o compósito com adição de NPGs e envelhecidos em alta temperatura por 120 h e 240 h. Nota-se que até 50 °C ainda permanece o estado vítreo para todas as condições, estado este caracterizado por ter os movimentos cooperativos das cadeias "congelados" e o material respondendo de forma elástica à tensão. Acima de 50 °C já pode ser observado um comportamento variado das amostras. Isso é devido a entrada no estado altamente elástico, onde a T_g é localizada e ocorre a mudança brusca do módulo refletindo um aumento dramático da mobilidade molecular com o aumento da temperatura. Acima da T_g o módulo inicia uma curva para um platô borrachoso. Para as amostras com adição de NPG sem envelhecimento e as amostras 0,5% e 0,9% ambos expostos por 120 h foi observado um "fluxo borrachoso", onde é possível notar uma recuperação elástica. Até 190 °C as demais condições apresentam fluxo e pouco ou quase nenhuma recuperação elástica, isso é devido ao conhecido estado viscoso.

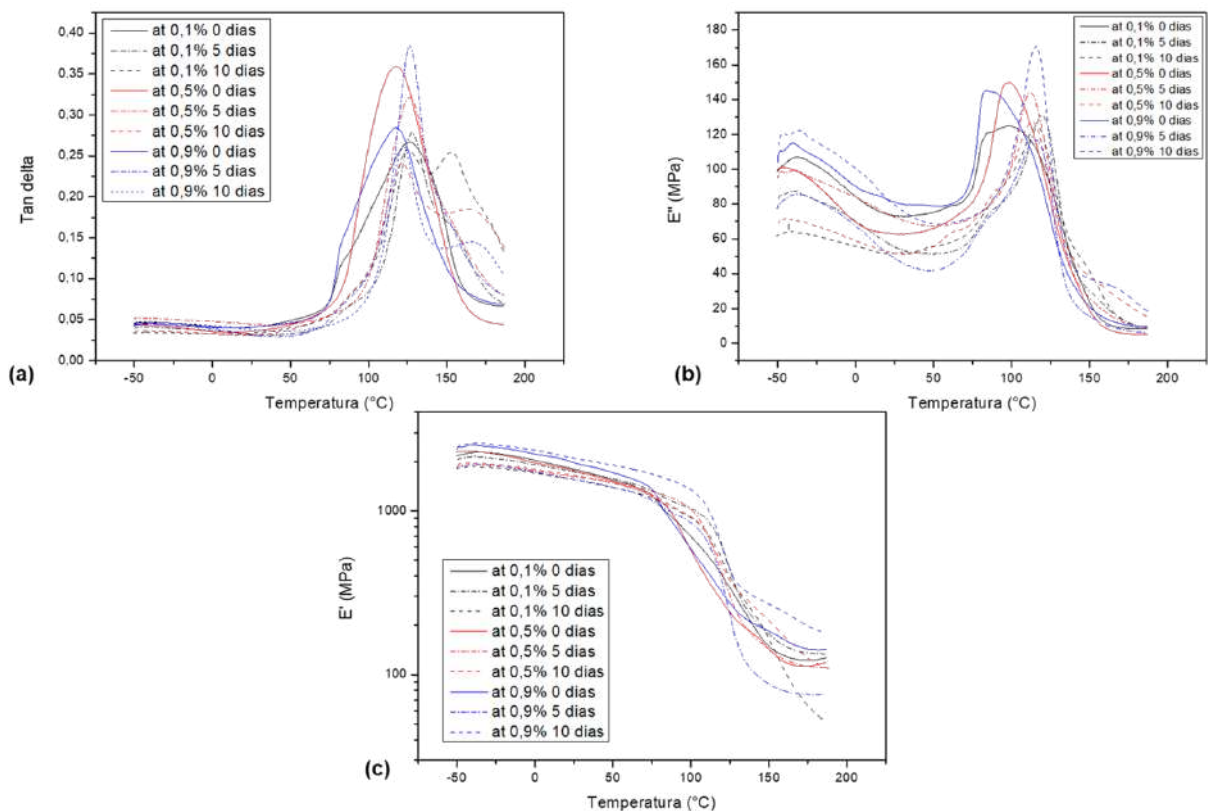


Figura 172 – Curvas de DMA e suas principais propriedades como: (a) $\tan \delta$, (b) módulo de perda (E'') e (c) módulo de armazenamento (E') para o compósito com adição de NPG sem e com envelhecimento térmico.

A partir da FIG. 172(a) nota-se que há o surgimento de um segundo pico no gráfico de $\tan \delta$ para a condição envelhecida por 240 h para todas as condições de adição de nanoplaquetas. O maior pico de $\tan \delta$, considerando somente a adição de NPG, foi observado para a condição

0,5% NPG, indicando aumento da dissipação de energia. Analisando-se a largura e a altura dos picos do E'' (FIG. 172(b)) das amostras pode-se observar que os compósitos sem envelhecimento possuem os maiores alargamentos. Isso pode ser atribuído à inibição do processo de relaxação devido ao aumento dos segmentos rígidos da cadeia polimérica. Já as amostras envelhecidas apresentaram picos mais estreitos do que os não envelhecidos, indicando homogeneidade, ou seja, uma possível melhora na dispersão das NPGs. Nota-se também o deslocamento do pico de E'' para mais altas temperaturas. O aumento do E'' na região vítrea com a incorporação de NPG ocorre pelo aumento da fricção no contorno partícula/matriz ou fibra de fique/matriz promovendo maior dissipação de energia.

A partir dos resultados na FIG. 172(c) percebe-se que o maior valor de E' foi encontrado para a amostra com 0,9% de incorporação de NPG no compósito e na condição de envelhecimento mais severa (240 h em 170 °C), indicando maior rigidez. Além disso, a transição vítrea do compósito terminou na zona de baixa temperatura, que variou de aproximadamente 75 °C a 150 °C, e a partir de então as curvas atingiram o mínimo. Este fenômeno resultou do amolecimento das cadeias de polímero. A zona de temperatura correspondente da transição vítrea do compósito de matriz epóxi com adição de nanoplacas reforçado com tecido de fique foi de 125°C a 127 °C.

A TAB. 68 mostra o módulo de armazenamento a 0 °C, 25 °C e T_g , bem como pico máximo do módulo de perda e $\tan \delta$. Na região vítrea, o módulo é determinado basicamente pela resistência das forças intermoleculares e também pela forma como as cadeias poliméricas estão empacotadas. Há um aumento do E' inicial (em -50°C) com a incorporação de NPG (2168>2287>2429), indicando que a mobilidade dos segmentos de cadeia da resina é afetada pela interação com NPG (55). Com relação ao grupo controle do compósito houve redução de até 40% do E' .

Inferre-se que o AT 0,9% 240 h foi o grupo que apresentou maior resiliência após a deformação, uma vez que apresentou maior E' abaixo da T_g . O grupo GC 0,5% apresentou maior dissipação de energia baseado no pico do E'' . Como a dissipação de energia irá ocorrer na interface fibra/matriz e matriz/NPG, então uma interface mais forte é caracterizada pela menor dissipação de energia. Houve uma redução considerável do pico de E'' do GC C (287 MPa), redução de 56%, 48% e 49% para o GC 0,1%, GC 0,5% e GC 0,9%, respectivamente. Outro ponto é que houve decréscimo do pico de $\tan \delta$, de 0,40 para o GC C até 0,27 para GC 0,1%, isso é justificado pela restrição da movimentação das moléculas do polímero pela incorporação das NPGs.

Tabela 68 – Parâmetros de DMA para o compósito com adição de NPG sem e com envelhecimento em alta temperatura.

	E'_{0°	E'_{25°	E'_{T_g}	E''_{max}	$\tan \delta_{max}$
GC 0,1%	2034	1792	1293 - 74	125	0,27
AT 0,1% 120h	1912	1728	1208 - 102	131	0,28
AT 0,1% 240h	1704	1553	1079 - 97	125	0,26
GC 0,5%	1966	1755	1373 - 76	150	0,36
AT 0,5% 120h	1750	1618	1283 - 94	144	0,32
AT 0,5% 240h	1786	1642	998 - 99	127	0,24
GC 0,9%	2223	1970	1431 - 75	145	0,28
AT 0,9% 120h	1727	1556	1093 - 96	117	0,39
AT 0,9% 240h	2340*	2091	1504 - 107	171	0,26

Chandrasekaran, Seidel e Schulte(187) reportaram um aumento máximo de 15% no módulo de armazenamento obtido após a adição de 0,5% em peso de NPG e após a adição de 2,0% em peso o aumento no módulo de armazenamento permaneceu o mesmo. Os autores afirmaram que a extensão da interação entre a matriz e o reforço está correlacionada com o “platô de borracha” do módulo de armazenamento. Em conformidade com o encontrado nesse estudo os autores relataram que houve um comportamento anômalo observado a 0,5% em peso. Um pico $\tan \delta$ mais largo e maior módulo de armazenamento vítreo foram observados para a condição citada. O módulo de borracha de 0,5% em peso foi menor quando comparado a outra porcentagem em peso de carga. Os autores sugeriram uma percolação reológica alcançada neste sistema. Implicando na formação de uma rede percolada de NPGs, o que, por sua vez, reduz a mobilidade das cadeias poliméricas e, portanto, diminui a altura do pico $\tan \delta$.

5.6.5.3 Análises termomecânicas

A FIG. 173 apresenta os termogramas dos compósitos com adição de NPG em sua matriz. É possível notar a semelhança do perfil das curvas com a apresentada para o grupo controle do compósito (FIG. 40), ambas apresentam uma inflexão acima de 100 °C, contudo as NPGs influenciaram na redução do coeficiente de expansão térmica.

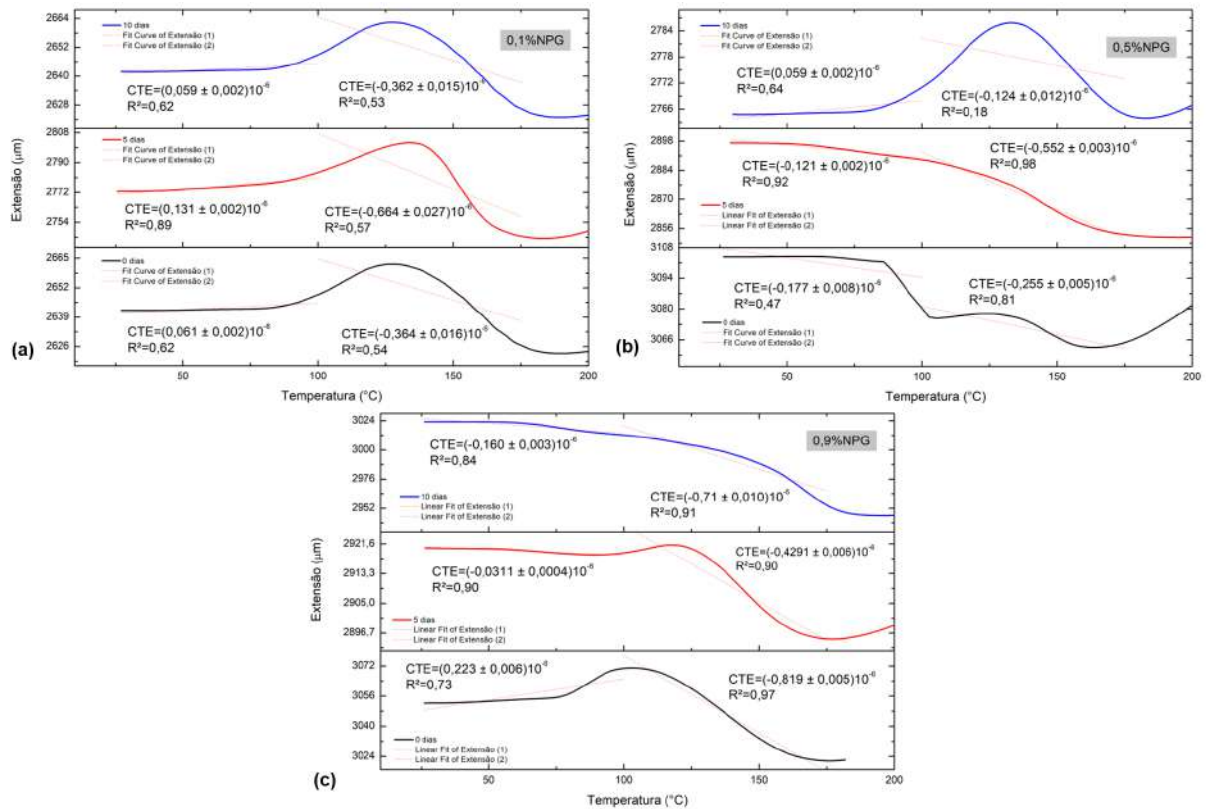


Figura 173 – Dados da análise termomecânica para o compósito de matriz epóxi com adição de 0,1 (a), 0,5 (b) e 0,9% (c) de NPG.

Uma observação realizada por Shokrieh e Shams(193) em sua pesquisa foi que ocorre um decréscimo significativo em todos os valores de CTE à medida que ocorre o aumento da fração em peso do constituinte da NPG. Os autores se baseiam no fato de que o valor CTE da NPG é muito menor que o do epóxi puro. Como resultado, a redução do CTE da matriz teve relação direta com qualquer redução nas tensões residuais em compósitos NPG/fibra de carbono/epóxi. A grande área interfacial entre a nanopartícula e a matriz, uma forte ligação de interface e uma boa impregnação da matriz com a nanopartícula seriam os principais fatores que contribuem para a redução significativa de CTE em polímeros reforçados com nanopartículas (193, 194).

5.6.6 Envelhecimento por imersão em água

O envelhecimento por imersão em água também foi escolhido para ser otimizado devido a sua grande influência nos resultados obtidos na seção 5.3. Para isso foram considerados os tempos de exposição como 0 dias [-1], 20 dias [0] e 40 dias [+1]; bem como as adições em massa de nanoplacas de grafeno na matriz de epóxi na proporção de 0,1% [-1], 0,5% [0] e 0,9% [+1]. Prolongo et al.(188) destaca que a incorporação de nanoplacas de grafeno na matriz epóxi causa diferentes efeitos na absorção de água da resina em função da geometria das NPGs.

5.6.6.1 Flexão em três pontos

Os valores apresentados na TAB. 69 representam os efeitos da exposição à água e da adição de NPG, bem como a interação desses fatores.

Tabela 69 – Arranjo do planejamento de experimento fatorial completo de nível 3.

3² FC	A	B	AB	A²	B²	Deflexão (mm)	MR (MPa)	ME (GPa)
1	-1	-1	1	1	1	16,2 ± 1,5	70,2 ± 10,9	0,77 ± 0,09
2	0	1	0	0	1	17,4 ± 1,4	75,5 ± 6,7	0,86 ± 0,18
3	-1	1	-1	1	1	11,7 ± 0,4	81,3 ± 20,6	1,03 ± 0,45
4	1	0	0	1	0	18,4 ± 1,4	86,5 ± 37,2	0,80 ± 0,33
5	1	1	1	1	1	19,6 ± 3,3	76,1 ± 8,4	0,72 ± 0,23
6	-1	0	0	1	0	13,2 ± 0,5	79,3 ± 24,4	0,91 ± 0,34
7	0	-1	0	0	1	13,9 ± 1,2	81,2 ± 8,3	1,00 ± 0,02
8	0	0	0	0	0	16,9 ± 2,4	78,1 ± 23,7	0,90 ± 0,36
9	1	-1	-1	1	1	17,2 ± 0,4	75,4 ± 1,3	0,76 ± 0,02

Em geral, após a primeira exposição dos compósitos à água houve aumento da deflexão, bem como redução dos módulos de ruptura e elasticidade. As TAB. 70 a TAB. 72 apresentam os parâmetros obtidos na regressão múltipla. As FIG. 174 a FIG. 176 ilustram o perfil da superfície de resposta relacionados à deflexão, ao módulo de ruptura e ao módulo de elasticidade.

Tabela 70 – Análise de variância com intervalo de confiança de 95% e os fatores gerados pelo modelo para a deflexão.

Fonte	GL	SQ	QM	F	Valor-p
Modelo	5	45,3	9,06	3,44	0,169
A	1	33,3	33,3	12,6	0,038
B	1	0,33	0,33	0,12	0,748
AB	1	11,7	11,7	4,42	0,126
A ²	1	0,00	0,00	0,00	0,998
B ²	1	0,07	0,07	0,03	0,880
Resíduo	3	7,91	2,64		
Total	8	53,2			
Sumário do modelo					
S	R ²	R ² (ajustado)	R ² (preditor)		
1,62	85,14%	60,37%	0,00%		

A maior deflexão foi encontrada para a configuração [1][1], ou seja, imersa por 40 dias em água e com adição de 0,9% de NPG. Ressalta-se a grande influência da exposição em água, uma vez que com o aumento das NPGs observa-se a tendência de diminuição da deflexão, contudo, só foi observado esse padrão para amostras não expostas. A menor deflexão registrada, portanto, foi para a configuração [-1][1]. A TAB. 70 apresenta os dados da análise de variância para tendo como resposta a deflexão. Nota-se um bom coeficiente de correlação com ajuste linear,

contudo o ajuste e a predição são afetadas, isso pode ser um indicativo que o modelo não teve bom ajuste aos dados. Apesar disso, a EQ. 5.4 mostra valores bem próximos ao encontrado experimentalmente. Mais uma vez ressalta-se a grande influência do fator exposição à água no experimento, evidenciado pelo alto fator de carga (+2,36).

$$\gamma = 16,1 + 2,36A + 0,23B + 1,71AB - 0,09B^2 \quad (5.4)$$

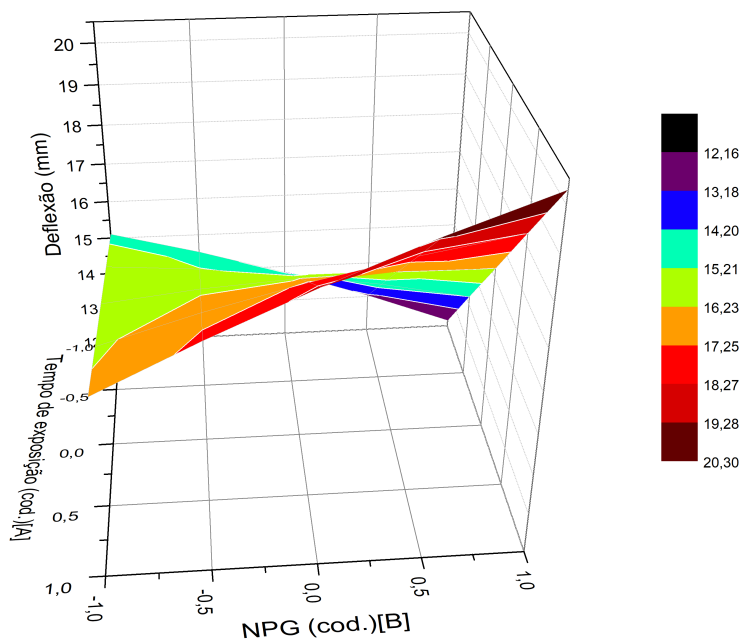


Figura 174 – Gráfico 3D de deflexão em função do tempo de exposição e adição de NPG codificados.

É importante observar quais configurações obtiveram maior e menor valores de MRF. A maior resistência foi observada par a configuração [0][-1] levando-se em consideração o baixo desvio padrão. Já a configuração com menor desempenho de resistência foi a [-1][-1]. A TAB. 71 apresenta a análise de variância para a resposta de MRF e a EQ. 5.5 mostra as cargas fatoriais. Nota-se que o coeficiente de correlação é baixo, não sendo o modelo linear o mais apropriado para os dados, isso fica mais coerente observando a FIG. 176, uma vez que a superfície de resposta tem aspecto parabólico.

Tabela 71 – Análise de variância com intervalo de confiança de 95% e os fatores gerados pelo modelo para o módulo de ruptura.

Fonte	GL	SQ	QM	F	Valor-p
Modelo	5	86,5	17,3	0,60	0,713
A	1	8,37	8,37	0,29	0,628
B	1	6,18	6,18	0,21	0,675
AB	1	27,6	27,6	0,95	0,401
A ²	1	0,04	0,04	0,00	0,973
B ²	1	44,3	44,3	1,53	0,304
Resíduo	3	86,7	28,9		
Total	8	173,3			

Sumário do modelo			
S	R ²	R ² (ajustado)	R ² (preditor)
5,378	49,92%	0,00%	0,00%

$$\sigma = 81,40 + 1,18A + 1,01B - 2,63AB - 0,14A^2 - 4,71B^2 \tag{5.5}$$

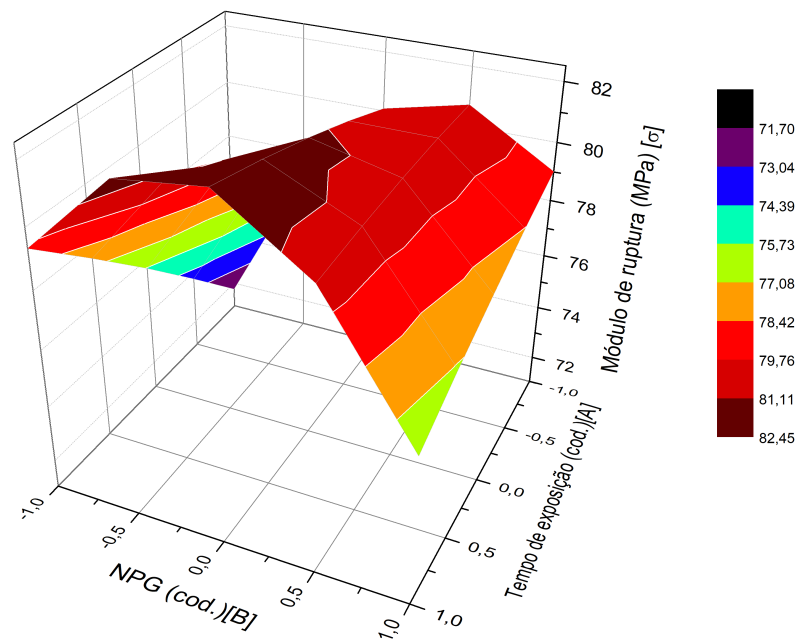


Figura 175 – Gráfico 3D do MRF em função do tempo de exposição e adição de NPG codificados.

O maior MEF foi observado para a configuração [-1][1] e o menor foi para [1][1]. A TAB. 72 apresenta a análise de variância para o MEF como resposta. O coeficiente de correlação foi satisfatório, contudo o coeficiente ajustado foi baixo, assim como o preditor. Mais uma vez indicando que o modelo não representa com precisão os dados experimentais. A EQ. 5.6 pode ser estimada a partir da regressão múltipla.

Tabela 72 – Análise de variância com intervalo de confiança de 95% e os fatores gerados pelo modelo para o módulo de elasticidade.

Fonte	GL	SQ	QM	F	Valor-p
Modelo	5	0,07	0,01	1,95	0,310
A	1	0,03	0,03	4,40	0,127
B	1	0,01	0,001	0,15	0,724
AB	1	0,02	0,02	3,16	0,173
A ²	1	0,01	0,01	1,97	0,255
B ²	1	0,00	0,00	0,04	0,852
Resíduo	3	0,02	0,007		
Total	8	0,09			

Sumário do modelo			
S	R ²	R ² (ajustado)	R ² (preditor)
0,085	76,43%	37,14%	0,00%

$$E = 0,926 - 0,073A + 0,014B - 0,076AB - 0,085A^2 - 0,012B^2 \quad (5.6)$$

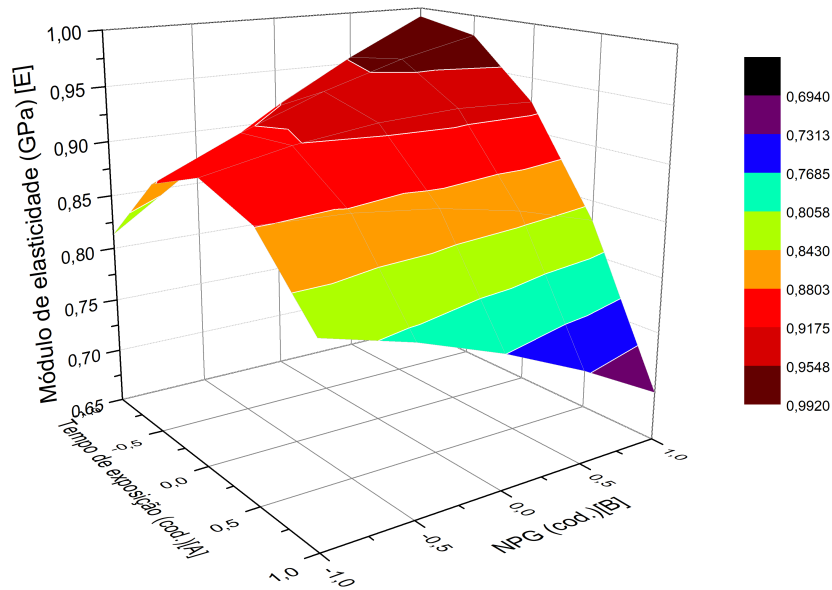


Figura 176 – Gráfico 3D do módulo de elasticidade em função do tempo de exposição e adição de NPG codificados.

A superfície de fratura do epóxi sem tratamento é lisa, conforme FIG. 177. No entanto, pela adição de NPG, a rugosidade da superfície de fratura aumenta (194). A literatura relata que o grafeno homogeneamente disperso é capaz de colmatar trincas em crescimento, impedir a propagação de trincas e, assim, levar ao aprimoramento das propriedades dos nanocompósitos (189).

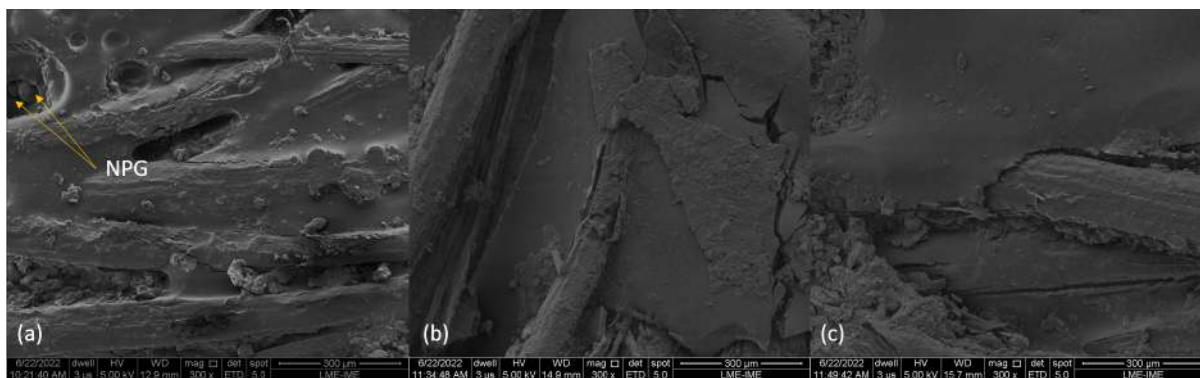


Figura 177 – Micrografias do compósito nas configurações $[-1][-1]$ (a), $[0][0]$ (b) e $[1][1]$ (c), respectivamente.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A densidade real da fibra de fique foi obtida na ordem de $1,53 \text{ g/cm}^3$. Esse alto valor pode ser explicado pela existência de grande quantidade de poros permeáveis na fibra, acarretando elevada absorção de água;
- A fibra de fique apresentou um TE (2,6%) similar aos das FNLs mais conhecidas. Já o percentual para TLI (42%) diferiu bastante dos valores encontrados na literatura para a fibra de fique. Assim como o TLI, o TH (33%) foi considerado relativamente alto quando comparado aos valores reportados para a fibra de fique. Já o TA (47%) está abaixo dos valores contidos na literatura. Para a composição química da fibra notou-se grande variância estatística a partir do procedimento de extração da alfacelulose.
- O AMF foi encontrado na ordem de $6,86^\circ$, valor esse inferior ao reportado pela literatura.
- Quanto ao envelhecimento térmico:

A degradação térmica inicial do tecido de fique começou com a degradação da hemicelulose e a oxidação da lignina já evidente a partir de 120 h de exposição.

O módulo de ruptura do epóxi após AT teve ganho de 18% nas primeiras 72 h, e redução de 8% e 30% após 120 h e 240 h, respectivamente. O módulo de elasticidade na flexão apresentou aumento de 22% e 50% após 72 h e 120 h, respectivamente. Uma redução no módulo só foi observada após 240 h na ordem de 38%. As médias AT72EP e AT240EP foram significativamente diferentes com base na análise de variância. Aumentos na T_g foram observados para as amostras com exposição até 120 h para o compósito e o epóxi. Aumentos na CETs antes e depois da T_g , tanto do epóxi quanto do compósito, após o envelhecimento térmico. Após impacto balístico nível III houve 15% e 8% de aumento na absorção de energia depois de 72 h e 120 h. Só ocorreu perda na absorção após 240 h de exposição, em torno de 1%.

O módulo de ruptura do compósito após AT teve perda de 62%, 62% e 72% após 72 h, 120 h e 240 h, respectivamente. O módulo de elasticidade na flexão também apresentou redução na ordem de 37%, 22% e 38% após 72 h, 120 h e 240 h, respectivamente. Houve diferença significativa entre amostra sem e com envelhecimento térmico. A $\tan \delta$ indicou maior mobilidade das cadeias. A heterogeneidade das redes com formação de novos domínios reticulados foi confirmada por picos extras em AT240C. Os compósitos envelhecidos termicamente obtiveram picos mais intensos. Os compósitos foram mais sensíveis a variações de temperatura, isso se deve ao resultado de tensões térmicas induzidas entre fibra/matriz. Após impacto balístico nível I, houve perda de 2% e 13% na absorção de energia após 72 h e 240 h, e absorveu 1,4% a mais, em comparação ao GC C, após 120 h.

Já para a nível III houve aumento de 10% e 14% na absorção de energia após 72 h e 120 h, respectivamente. Perda de 24% na absorção foi notada somente após 240 h.

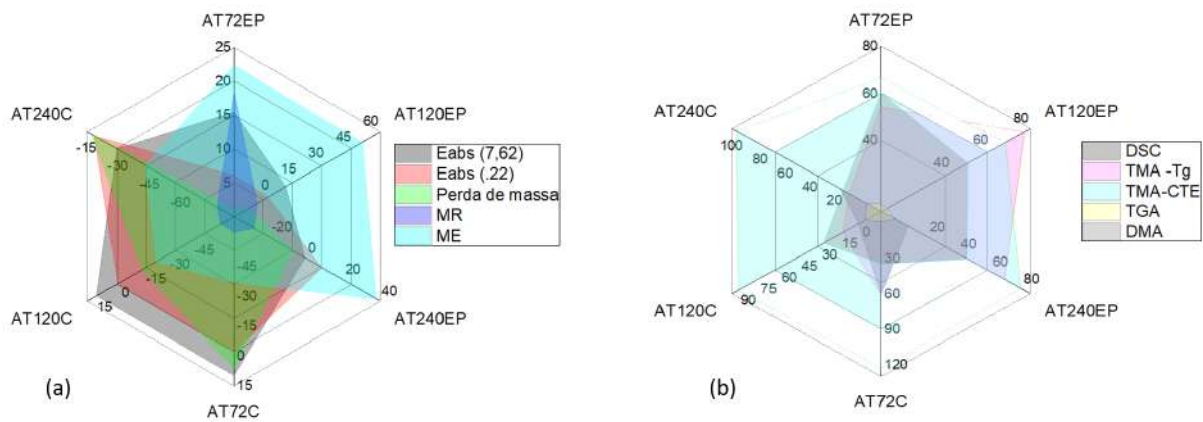


Figura 178 – Gráficos tipo radar das propriedades (a) mecânicas e (b) térmicas obtidas após envelhecimento térmico.

- Quanto ao envelhecimento por imersão em água:

A degradação por água mostrou o aparecimento de estruturas complexas de microfibrilas. A absorção excessiva de água leva a um aumento de água absorvida e uma diminuição na água livre.

O módulo de ruptura após IA teve ganho de 9% e 6% após 240 h e 720 h, respectivamente, e redução de 36% após 1440 h. O módulo de elasticidade aumentou cerca de 15% e 30% após 240 h e 720 h, respectivamente. Somente foi observado redução no módulo após 1440 h na ordem de 25%. As médias IA240EP e IA1440EP foram significativamente diferentes com base na análise de variância. As T_g apresentaram leve decréscimo. Após impacto balístico nível III houve redução de 18%, 14% e 13% na absorção de energia após 240 h, 720 h e 1440 h.

O módulo de ruptura do compósito após IA teve perda de 30%, 57% e 54% após 240 h, 720 h e 1440 h, respectivamente. O módulo de elasticidade na flexão também apresentou redução na ordem de 38%, 70% e 72% após 240 h, 720 h e 1440 h, respectivamente. Houve diferença significativa entre amostra sem e com envelhecimento por imersão em água. Após 1440 h a T_g teve redução de 4% em relação ao IA720C. O grupo IA240C apresentou encolhimento acentuado na sua estrutura comprovado pelo CET ligeiramente negativo. Após impacto balístico nível I, houve aumento de 1% e 2% na absorção de energia após 240 h e 720 h, respectivamente; e apresentou perda de 10% após 1440 h. Já para a nível III houve redução de 35%, 32% e 35% na absorção de energia após 240 h, 720 h e 1440 h, respectivamente. A análise de variância mostrou novamente a influência do envelhecimento sobre os compósitos.

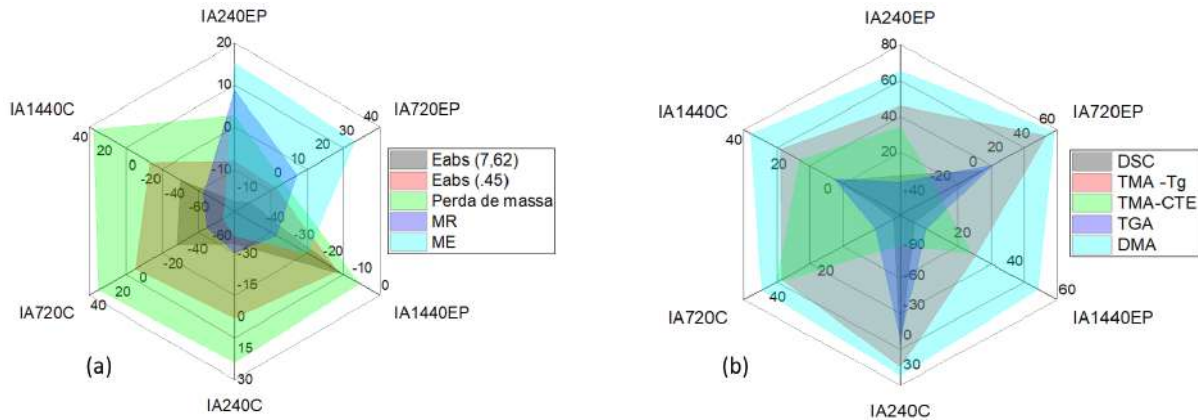


Figura 179 – Gráficos tipo radar das propriedades (a) mecânicas e (b) térmicas obtidas após envelhecimento por imersão em água.

- Quanto ao envelhecimento por radiação ultravioleta:

A superfície da fibra de fique ficou mais rugosa com a exposição UV. O amarelamento das superfícies possivelmente foram resultantes da formação de grupos cromóforos responsáveis por absorver 80-95% da radiação UV.

O módulo de ruptura do epóxi após UV teve aumento de 34%, 46% e 22% após 250 h, 500 h e 750 h, respectivamente. O módulo de elasticidade em flexão apresentou aumento de 64%, 107% e 75% após 250 h, 500 h e 750 h, respectivamente. A ANOVA apontou para a influência do envelhecimento por UV na condição de exposição por 500 h. A T_g foi ligeiramente aumentada. A amostra UV500EP teve aumento significativo no primeiro seguimento de reta, com CET 7% de aumento em relação ao GC EP. Após a exposição, o epóxi aumentou até 10 vezes a difusão de água. Após impacto balístico nível III houve aumento de 20%, e 1,4% na absorção de energia após 250 h e 750 h, respectivamente, e redução de 13% após 500 h. A análise de variância indicou influência do envelhecimento sobre o epóxi exposto após 250 h e 500 h.

O módulo de ruptura do compósito após radiação UV teve redução de 69%, 54% e 49% após 250 h, 500 h e 750 h, respectivamente. O módulo de elasticidade na flexão também apresentou redução na ordem de 79%, 70% e 65% após 250 h, 500 h e 750 h, respectivamente. Houve diferença significativa entre amostra sem e com envelhecimento por radiação ultravioleta. A T_g do compósito também foi aumentada. O CET teve aumento antes da T_g e diminuição após a mesma. A difusão de água no compósito aumentou até 6 vezes após a exposição. Após impacto balístico nível I, houve aumento de 10% e 5% na absorção de energia após 250 h e 750 h, respectivamente. E redução de 2% na absorção de energia após 500 h. Já para a nível III houve aumento somente na condição UV500C, em torno de redução de 1%. E os grupos UV250C e UV750C apresentaram redução de 7% e 18% na absorção de energia, respectivamente.

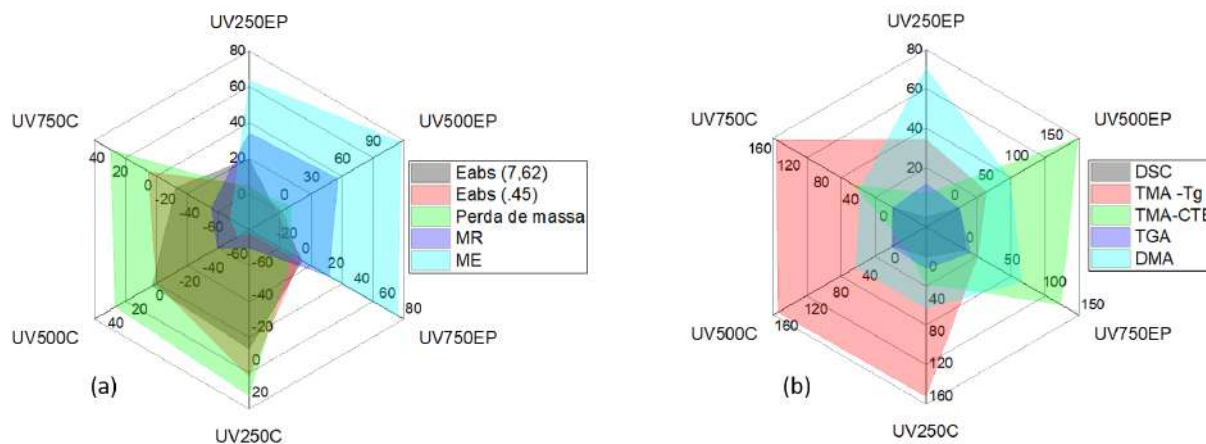


Figura 180 – Gráficos tipo radar das propriedades (a) mecânicas e (b) térmicas obtidas após envelhecimento por radiação ultravioleta.

- Quanto ao envelhecimento natural:

A fibra de fique envelhecida naturalmente apresentou microfissuras ao longo do seu eixo longitudinal, bem como ocorreu a exposição das microfibrilas e o aparecimento de novas estruturas.

O módulo de ruptura do epóxi após EN teve redução de 12%, 38% e 40% após 720 h, 1440 h e 2160 h, respectivamente. O módulo de elasticidade em flexão apresentou aumento de 46% e 12% após 720 h e 1440 h, respectivamente. Somente apresentou perda após exposição por 2160 h, cerca de 5%. A T_g foi transposta para temperaturas mais altas após o envelhecimento. A difusão de água após o envelhecimento aumento até 7,5 vezes. Após impacto balístico nível III houve aumento de até 38% na absorção de energia. A análise de variância identificou a diferença entre as médias dos GC EP e envelhecido por 720 h e 1440 h.

O módulo de ruptura do compósito após o envelhecimento teve redução de 62%, 52% e 48% após 720 h, 1440 h e 2160 h, respectivamente. O módulo de elasticidade na flexão também apresentou redução na ordem de 77%, 65% e 51% após 720 h, 1440 h e 2160 h, respectivamente. Houve diferença significativa entre amostra sem e com envelhecimento natural. O compósito envelhecido naturalmente apresentou aumento nas ligações cruzadas, visto que o pico de E'' foi deslocado para temperaturas mais altas em relação ao GC C, e ainda ocorreu diminuição do pico E' e comportamento estendido do E' . A difusão de água no compósito aumentou até 5,2 vezes após a exposição. Após impacto balístico nível I, houve aumento de 10% e 8% na absorção de energia após 720 h e 1440 h, respectivamente. Somente após 2160 h que ocorreu redução na absorção de energia, em torno de 16%. O teste Tukey apontou para a diferença entre as médias das moatras EN720C e EN2160C. Já para a nível III houve redução de 62%, 61% e 63% após 720 h, 1440 h e 2160 h,

respectivamente. A diminuição da absorção também foi observada nos ensaios de impacto Charpy e Izod na ordem de 14% e 52%, respectivamente.

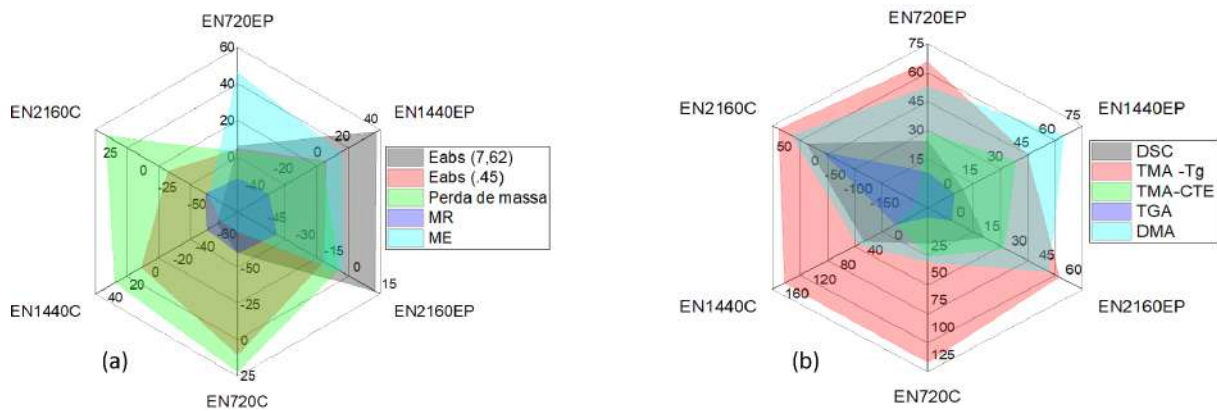


Figura 181 – Gráficos tipo radar das propriedades (a) mecânicas e (b) térmicas obtidas após envelhecimento natural.

- Da otimização com nanoplaquetas de grafeno:

As nanoplaquetas propiciaram maior estabilidade, uma vez que foram observados menos picos, relacionados à formação de novos domínios, após o envelhecimento térmico. O compósito apresentou aumento da difusão de água de 2,1; 2,8 e 2,4 vezes após adição de 0,1%; 0,5% e 0,9%, respectivamente. Após impacto balístico nível I, os compósitos com 0,1% e 0,9% de adição apresentaram redução de 18% e 6%, respectivamente, já para a condição com adição de 0,5% de nanoplaquetas de grafeno houve um aumento de 4% na capacidade de absorção de energia.

Após o envelhecimento térmico o módulo de elasticidade na flexão apresentou alto decréscimo, já a deflexão foi diminuída quando houve incorporação de NPG. A partir da primeira exposição à alta temperatura o módulo de ruptura na flexão diminuiu, mas ocorreu aumento do módulo de elasticidade na flexão. Com o aumento do teor de NPG, o módulo de ruptura à flexão e o módulo de elasticidade aumentaram. Com a exposição contínua à alta temperatura, o módulo de ruptura na flexão diminuiu significativamente, enquanto o módulo de elasticidade na flexão tendeu a aumentar. A zona de temperatura correspondente da transição vítrea do compósito de matriz epóxi com adição de nanoplaquetas reforçado com tecido de fique foi de 125 °C a 127 °C. Além disso, as NPGs influenciaram a redução do coeficiente de expansão térmica. Já após o envelhecimento por imersão em água, a partir da primeira exposição dos compósitos, houve aumento da deflexão, bem como redução dos módulos de ruptura e elasticidade.

Com isso, foram obtidos resultados expressivos da degradação após envelhecimentos natural e acelerado dos materiais, levantando uma comparação entre produtos largamente co-

nhecidos no setor de defesa, como os laminados de aramida, e compósito de matriz polimérica reforçado com fibra natural.

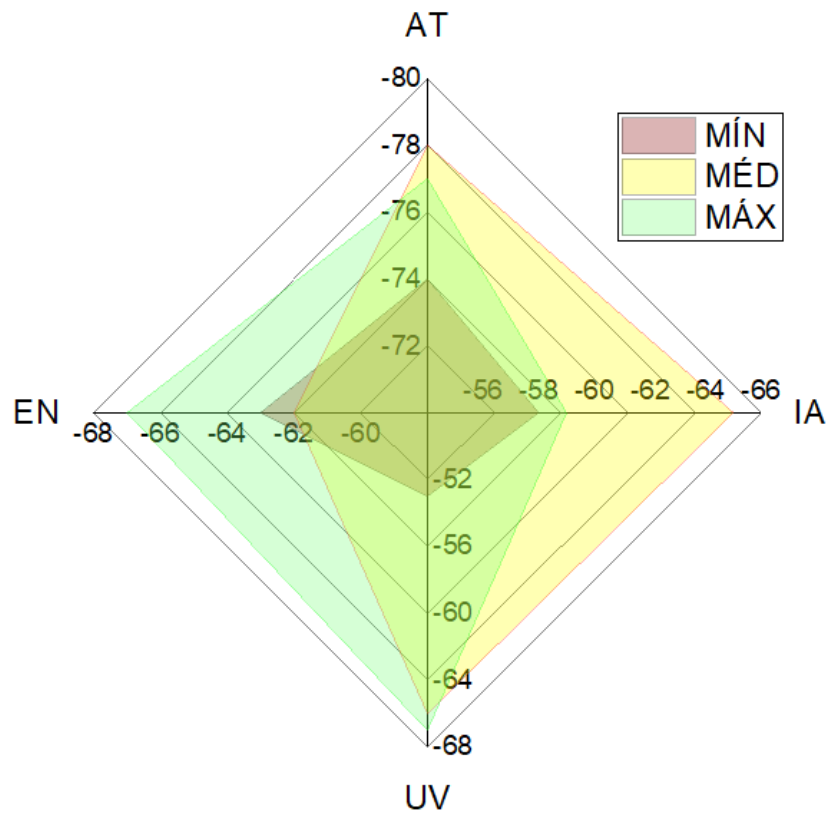


Figura 182 – Gráfico tipo radar do laminado de aramida após os envelhecimentos acelerados e natural.

7 CONCLUSÕES

No presente estudo, foram produzidos compósitos de matriz epóxi reforçados com 40% em volume de tecido de fique. Estes foram submetidos ao envelhecimento natural e acelerado nas condições de alta temperatura, imersão em água e radiação ultravioleta. A resistência à flexão e a deflexão dos compósitos com adição de nanoplaquetas na matriz foram aumentadas para adições superiores a 0,5%, ocorrendo também enrijecimento da matriz em todas as condições. E quando envelhecido em alta temperatura teve aumento de quatro vezes o módulo de ruptura em relação às amostras com e sem envelhecimento por 240 h, respectivamente. Havendo também redução de 30% do módulo de elasticidade em comparação a amostra sem e com adição das NPGs. Quanto ao envelhecimento por alta temperatura foi observado decréscimo no módulo de ruptura e aumento no módulo de elasticidade do epóxi, tendo aumento na absorção de energia nível balístico I e diminuição da capacidade de absorção no nível balístico III. Para o compósito foram observadas diminuições nas propriedades sob flexão e no desempenho balístico. Quanto ao envelhecimento por imersão em água, tanto o epóxi quanto o compósito apresentaram diminuição nas propriedades mecânicas e desempenho balístico. Quanto ao envelhecimento por radiação ultravioleta, houve aumento nas propriedades mecânicas do epóxi e diminuição do desempenho balístico em ambos os níveis. Já o compósito teve clara diminuição das propriedades mecânicas e no desempenho balístico nível I, apresentando redução no nível balístico III. Quanto ao envelhecimento natural, houve redução nas propriedades mecânicas do epóxi e no desempenho balístico nível I, havendo aumento na capacidade de absorver energia. Já o compósito teve redução nas propriedades mecânicas e nos desempenhos balístico em ambos os níveis. Quando observado o laminado de aramida, em todos os envelhecimentos, natural e acelerados, houve evidente redução do desempenho balístico do material, sendo ratificado na análise estatística o decaimento do desempenho do material.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a apresentação dessa pesquisa nota-se a necessidade da continuidade, bem como aprofundamento do estudo em questão. Assim, recomenda-se a continuidade através dos pontos elencados a seguir.

- Aumento dos tempos de exposição;
- Combinação de envelhecimentos e seus efeitos simultaneamente, tais como umidade e UV;
- Realizar ensaios aplicando envelhecimento no sistema de blindagem balística;
- Considerar configuração híbrida do tecido de fique com tecido de poliaramida;
- Melhorar a trama do tecido de fique, tornando-a uma trama mais fechada;
- Otimização com outros nanomateriais (ver TAB. 2), ou mesmo outras proporções de adição na matriz;
- Estudar comportamento após o envelhecimento de outras matrizes, tais como poliéster, dentre outros;
- Utilizar os dados do presente trabalho para realizar extrapolações de tempo de vida para os materiais, considerando modelos já existentes.

REFERÊNCIAS

- 1 ABNT. *Blindagens para impactos balísticos - Classificação e critérios de avaliação*. 2006. Acesso em: 26 ago 2020.
- 2 MONTEIRO, S.; DRELICH, J.; COLORADO, H.; NASCIMENTO, L.; LUZ, F.; SILVA, L.; SANTOS, J.; FILHO, F. D. C. G.; ASSIS, F.; JUNIOR, E.; PEREIRA, A.; SIMONASSI, N.; OLIVEIRA, M.; DEMOSTHENES, L.; COSTA, U. O.; REIS, R.; BEZERRA, W. Natural fibers reinforced polymer composites applied in ballistic multilayered armor for personal protection—an overview: An epd symposium in honor of sergio monteiro. In: _____. [S.l.: s.n.], 2019. p. 33–47. ISBN 978-3-030-10382-8.
- 3 NAYAK, S. Y.; SULTAN, M. T. H.; SHENOY, S. B.; KINI, C. R.; SAMANT, R.; SHAH, A. U. M.; AMUTHAKKANNAN, P. Potential of natural fibers in composites for ballistic applications – a review. *Journal of Natural Fibers*, Taylor l& Francis, v. 0, n. 0, p. 1–11, 2020.
- 4 ALI, A.; SHAKER, Z. R.; KHALINA, A.; SAPUAN, S. M. Development of anti-ballistic board from ramie fiber. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Taylor l& Francis, v. 50, n. 6, p. 622–634, 2011.
- 5 NAVEEN, J.; JAWAID, M.; ZAINUDIN, E. S.; SULTAN, M. T. H.; YAHAYA, R. Evaluation of ballistic performance of hybrid kevlar®/cocos nucifera sheath reinforced epoxy composites. *The Journal of The Textile Institute*, Taylor l& Francis, v. 110, n. 8, p. 1179–1189, 2019.
- 6 PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 83, p. 98 – 112, 2016. ISSN 1359-835X. Special Issue on Biocomposites.
- 7 SANJAY, M. R.; 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*, v. 172, p. 566 – 581, 2018. ISSN 0959-6526.
- 8 VIJAYAN, R.; KRISHNAMOORTHY, A. Review on natural fiber reinforced composites. *Materials Today: Proceedings*, v. 16, p. 897 – 906, 2019. ISSN 2214-7853. International Conference on Advances in Materials, Manufacturing and Applied Sciences.
- 9 RAJAK, D. K.; PAGAR, D. D.; KUMAR, R.; PRUNCU, C. I. Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 6, p. 6354 – 6374, 2019. ISSN 2238-7854.
- 10 ZHANG, Z.; CAI, S.; LI, Y.; WANG, Z.; LONG, Y.; YU, T.; SHEN, Y. High performances of plant fiber reinforced composites—a new insight from hierarchical microstructures. *Composites Science and Technology*, v. 194, p. 108151, 2020. ISSN 0266-3538.
- 11 HASAN, K.; HORVATH, P.; ALPAR, T. Potential natural fiber polymeric nanobiocomposites: A review. *Polymers*, v. 12, p. 1072, 05 2020.
- 12 AMAECHI, C.; ODIJIE, C.; OROK, E.; JOB, S. Economic aspects of fiber reinforced polymer composite recycling. 01 2019.

- 13 RAY, B. C.; RATHORE, D. Durability and integrity studies of environmentally conditioned interfaces in fibrous polymeric composites: Critical concepts and comments. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 68 – 83, 2014. ISSN 0001-8686.
- 14 KURAM, E. Uv and thermal weathering of green composites: Comparing the effect of different agricultural waste as fillers. *Journal of Composite Materials*, v. 54, n. 24, p. 3683–3697, 2020.
- 15 ALI, L. A.; ANSARI, M.; PUA, G.; JAWAID, M.; ISLAM, M. A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications. *International Journal of Polymer Science*, v. 2015, 07 2015.
- 16 AZMI, A.; SULTAN, M.; HAMDAN, A.; NOR, A.; JAYAKRISHNA, K. Flexural and impact properties of a new bulletproof vest insert plate design using kenaf fibre embedded with x-ray films. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 5, Part 2, p. 11193 – 11197, 2018. ISSN 2214-7853. International Conference on Materials Manufacturing and Modelling, ICMMM - 2017, 9 - 11, March 2017.
- 17 JOSHI, S. V.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; ARORA, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 35, n. 3, p. 371 – 376, 2004. ISSN 1359-835X. AICHe 2002.
- 18 WANG, X.; PETRU, M. Degradation of bending properties of flax fiber reinforced polymer after natural aging and accelerated aging. *Construction and Building Materials*, v. 240, p. 117909, 2020. ISSN 0950-0618.
- 19 CHEE, S. S.; JAWAID, M.; SULTAN, M.; ALOTHMAN, O. Y.; ABDULLAH, L. C. Accelerated weathering and soil burial effects on colour, biodegradability and thermal properties of bamboo/kenaf/epoxy hybrid composites. *Polymer Testing*, v. 79, p. 106054, 2019. ISSN 0142-9418.
- 20 CHING, Y. C.; GUNATHILAKE, T. U.; CHING, K. Y.; CHUAH, C. H.; SANDU, V.; SINGH, R.; LIOU, N.-S. Effects of high temperature and ultraviolet radiation on polymer composites. In: JAWAID, M.; THARIQ, M.; SABA, N. (Ed.). *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2019, (Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering). p. 407 – 426. ISBN 978-0-08-102290-0.
- 21 SOUSA, A. N.; THAUMATURGO, C. Geopolímeros para aplicações balísticas. *Revista Materia*, 03 2002.
- 22 MONTEIRO, S. N.; MILANEZI, T. L.; LOURO, L. H. L.; LIMA Édio P.; BRAGA, F. O.; GOMES, A. V.; DRELICH, J. W. Novel ballistic ramie fabric composite competing with kevlar™ fabric in multilayered armor. *Materials & Design*, v. 96, p. 263 – 269, 2016. ISSN 0264-1275.
- 23 ABTEW, M. A.; BOUSSU, F.; BRUNIAUX, P.; LOGHIN, C.; CRISTIAN, I. Ballistic impact mechanisms – a review on textiles and fibre-reinforced composites impact responses. *Composite Structures*, v. 223, p. 110966, 2019. ISSN 0263-8223.
- 24 JUSTICE, N. I. of. *Body Armor Research and Evaluation Results Regarding Zylon-Based Bullet Resistant Armor*. 2007. <https://nij.ojp.gov/topics/articles/body-armor-research-and-evaluation-results-regarding-zylon-based-bullet-resistant>.

- 25 JUSTICE, N. I. of. *Body Armor Safety Initiative*. 2006. 1 jan. de 2006.
- 26 KONARZEWSKI, V. H. C.; SPIEKEMANN, F. L.; SANTANA, R. M. C. Natural ageing of polyaramide fiber from ballistic armor. *Polimeros*, scielo, v. 29, 00 2019. ISSN 0104-1428.
- 27 NASCIMENTO, R. F.; SILVA, A. O. da; WEBER, R. P.; MONTEIRO, S. N. Influence of uv radiation and moisture associated with natural weathering on the ballistic performance of aramid fabric armor. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 5, p. 10334 – 10345, 2020. ISSN 2238-7854.
- 28 VIVAS, V.; SOUTO, M.; SUAREZ, J. Effect of thermal and irradiation aging on the ballistic behavior of aramid reinforced epoxy composite. *Science and Engineering of Composite Materials*, v. 14, p. 1–16, 03 2007.
- 29 FEJDYS, M.; ŁANDWIJT, M.; STRUSZCZYK, M. Effect of accelerated ageing conditions on the degradation process of dyneema (r) polyethylene composites. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, v. 19, n. 1(84), p. 60–65, 2011.
- 30 BRAGA, F. de O.; BOLZAN, L. T.; LUZ, F. S. da; LOPES, P. H. L. M.; JUNIOR, E. P. L.; MONTEIRO, S. N. High energy ballistic and fracture comparison between multilayered armor systems using non-woven curaua fabric composites and aramid laminates. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 6, n. 4, p. 417 – 422, 2017. ISSN 2238-7854.
- 31 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*, v. 12, n. 8, 2020. ISSN 2073-4360.
- 32 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*, v. 11, n. 8, 2019. ISSN 2073-4360.
- 33 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. da S.; PINHEIRO, W. A.; SILVA, L. C. da; LIMA, E. P. Natural curaua fiber-reinforced composites in multilayered ballistic armor. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 46, p. 4567–4577, 2015. ISSN 1543-1940.
- 34 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, v. 18, p. 70 – 75, 12 2015. ISSN 1516-1439.
- 35 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, v. 18, p. 55 – 62, 12 2015. ISSN 1516-1439.
- 36 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, v. 18, p. 170 – 177, 12 2015. ISSN 1516-1439.

- 37 NASCIMENTO, L. F. C.; LOURO, L. H. L.; MONTEIRO, S. N.; GOMES, A. V.; MARCAL, R. L. S. B.; PEREIRA, L. J. E.; MARGEM, J. I. Ballistic performance of mallow and jute natural fabrics reinforced epoxy composites in multilayered armor. *Materials Research*, scielo, v. 20, p. 399 – 403, 00 2017. ISSN 1516-1439.
- 38 BRAGA, F. de O.; MILANEZI, T. L.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V.; LIMA, E. P. Ballistic comparison between epoxy-ramie and epoxy-aramid composites in multilayered armor systems. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, n. 4, p. 541 – 549, 2018. ISSN 2238-7854.
- 39 MONTEIRO, S. N.; PEREIRA, A. C.; FERREIRA, C. L.; JUNIOR, E. P.; WEBER, R. P.; ASSIS, F. S. d. Performance of plain woven jute fabric-reinforced polyester matrix composite in multilayered ballistic system. *Polymers*, v. 10, n. 3, 2018. ISSN 2073-4360.
- 40 OLIVEIRA, M.; PEREIRA, A.; FILHO, F. D. C. G.; LUZ, F.; BRAGA, F. de O.; NASCIMENTO, L.; JR, E.; DEMOSTHENES, L.; MONTEIRO, S. Fique fiber-reinforced epoxy composite for ballistic armor against 7.62 mm ammunition: An epd symposium in honor of sergio monteiro. In: _____. [S.l.: s.n.], 2019. p. 193–199. ISBN 978-3-030-10382-8.
- 41 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*, v. 8, n. 5, p. 4221 – 4226, 2019. ISSN 2238-7854.
- 42 OLIVEIRA, M. S.; FILHO, F. da C. G.; PEREIRA, A. C.; NUNES, L. F.; LUZ, F. S. da; BRAGA, F. de O.; COLORADO, H. A.; MONTEIRO, S. N. Ballistic performance and statistical evaluation of multilayered armor with epoxy-fique fabric composites using the weibull analysis. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 6, p. 5899 – 5908, 2019. ISSN 2238-7854.
- 43 LU, M. M.; VUURE, A. W. V. Effects of water immersion ageing on composites made of non-dry flax fibres. *Materials Today: Proceedings*, 2019. ISSN 2214-7853.
- 44 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*, v. 9, n. 2, p. 1734 – 1741, 2020. ISSN 2238-7854.
- 45 BILISIK, K. Impact-resistant fabrics (ballistic/stabbing/slashing/spike). In: _____. [S.l.: s.n.], 2018. p. 377–434. ISBN 9780081012734.
- 46 YUE, H.; RUBALCABA, J. C.; CUI, Y.; FERNANDEZ-BLAZQUEZ, J. P.; YANG, C.; SHUTTLEWORTH, P. S. Determination of cross-sectional area of natural plant fibres and fibre failure analysis by in situ sem observation during microtensile tests. *Cellulose*, v. 26, p. 4693–4706, 2019. ISSN 1572-882X.
- 47 RAMIREZ, G. D.; ACEVEDO, H. S.; CRUZ-HERNANDEZ, R. Correlation between cross sectional area and torsion degree of fique yarns by image analysis system. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1247, p. 012030, 06 2019.
- 48 WEI, J. Degradation behavior and kinetics of sisal fiber in pore solutions of sustainable cementitious composite containing metakaolin. *Polymer Degradation and Stability*, v. 150, p. 1 – 12, 2018. ISSN 0141-3910.

- 49 LUNA, P.; MARIÑO, A.; LIZARAZO-MARRIAGA, J.; BELTRÁN, O. Dry etching plasma applied to fique fibers: influence on their mechanical properties and surface appearance. *Procedia Engineering*, v. 200, p. 141 – 147, 2017. ISSN 1877-7058. 3rd International Conference on Natural Fibers: Advanced Materials for a Greener World, ICNF 2017, 21-23 June 2017, Braga, Portugal.
- 50 CHEN, H.; MIAO, M.; DING, X. Influence of moisture absorption on the interfacial strength of bamboo/vinyl ester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 40, n. 12, p. 2013 – 2019, 2009. ISSN 1359-835X. Special Issue: CompTest 2008.
- 51 BALLA, V. K.; KATE, K. H.; SATYAVOLU, J.; SINGH, P.; TADIMETI, J. G. D. Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects. *Composites Part B: Engineering*, v. 174, p. 106956, 2019. ISSN 1359-8368.
- 52 CHAUDHARY, V.; SAHU, R.; MANRAL, A.; AHMAD, F. Comparative study of mechanical properties of dry and water aged jute/flax/epoxy hybrid composite. *Materials Today: Proceedings*, v. 25, p. 857 – 861, 2020. ISSN 2214-7853. 2nd International Conference on Computational and Experimental Methods in Mechanical Engineering.
- 53 RUA, J.; BUCHELY, M.; MONTEIRO, S.; COLORADO, H. Structure–property relation of epoxy resin with fique fibers: Dynamic behavior using split-hopkinson pressure bar and charpy tests. In: _____. [S.l.: s.n.], 2019. p. 49–56.
- 54 GREGORY, A.; BOLWELL, G. 3.17 - hemicelluloses. In: BARTON, S. D.; NAKANISHI, K.; METH-COHN, O. (Ed.). *Comprehensive Natural Products Chemistry*. Oxford: Pergamon, 1999. p. 599–615. ISBN 978-0-08-091283-7.
- 55 OLIVEIRA, M. S.; FILHO, F. d. C. G.; LUZ, F. S. d.; DEMOSTHENES, L. C. d. C.; PEREIRA, A. C.; COLORADO, H. A.; NASCIMENTO, L. F. C.; MONTEIRO, S. N. Evaluation of dynamic mechanical properties of fique fabric/epoxy composites. *Materials Research*, scielo, v. 22, 00 2019. ISSN 1516-1439.
- 56 GOMEZ, T.; NAVACERRADA, M.; DIAZ, C.; FERNANDEZ-MORALES, P. Fique fibres as a sustainable material for thermoacoustic conditioning. *Applied Acoustics*, v. 164, p. 107240, 2020. ISSN 0003-682X.
- 57 OLIVEIRA, M. S.; FILHO, F. da C. G.; LUZ, F. S. da; PEREIRA, A. C.; DEMOSTHENES, L. C. da C.; NASCIMENTO, L. F. C.; LOPERA, H. A. C.; MONTEIRO, S. N. Statistical analysis of notch toughness of epoxy matrix composites reinforced with fique fabric. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 6, p. 6051 – 6057, 2019. ISSN 2238-7854.
- 58 OLIVEIRA, M.; PEREIRA, A.; FILHO, F. D. C. G.; DEMOSTHENES, L.; BRAGA, F. de O.; LUZ, F.; MONTEIRO, S. Structural characterization of fique fabric reinforcing epoxy matrix composites by xrd and sem analysis. In: _____. [S.l.: s.n.], 2019. p. 133–139.
- 59 OLIVEIRA, M.; PEREIRA, A.; FILHO, F. D. C. G.; DEMOSTHENES, L.; NUNES, L.; BRAGA, F. de O.; LUZ, F.; MONTEIRO, S. Comparison of interfacial adhesion between polyester and epoxy matrix composites reinforced with fique natural fiber: An epd symposium in honor of sergio monteiro. In: _____. [S.l.: s.n.], 2019. p. 69–76. ISBN 978-3-030-10382-8.
- 60 OLIVEIRA, M.; PEREIRA, A.; MONTEIRO, S.; FILHO, F. D. C. G.; DEMOSTHENES, L. Thermal behavior of epoxy composites reinforced with fique fabric by dsc. In: _____. [S.l.: s.n.], 2019. p. 101–106.

- 61 MONTEIRO, S. N.; ASSIS, F. Salgado de; FERREIRA, C. L.; SIMONASSI, N. T.; WEBER, R. P.; OLIVEIRA, M. S.; COLORADO, H. A.; PEREIRA, A. C. Figue fabric: A promising reinforcement for polymer composites. *Polymers*, v. 10, n. 3, 2018. ISSN 2073-4360.
- 62 PEREIRA, A. C.; ASSIS, F. S. d.; FILHO, F. d. C. G.; OLIVEIRA, M. S.; LIMA, E. S.; LOPERA, H. A. C.; MONTEIRO, S. N. Evaluation of the projectile's loss of energy in polyester composite reinforced with fique fiber and fabric. *Materials Research*, scielo, v. 22, 00 2019. ISSN 1516-1439.
- 63 SILVA, A. O. da; MONSORES, K. G. de C.; OLIVEIRA, S. de S.; WEBER, R. P.; MONTEIRO, S. N. Ballistic behavior of a hybrid composite reinforced with curaua and aramid fabric subjected to ultraviolet radiation. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, n. 4, p. 584 – 591, 2018. ISSN 2238-7854.
- 64 BAZLI, M.; JAFARI, A.; ASHRAFI, H.; ZHAO, X.-L.; BAI, Y.; RAMAN, R. S. Effects of uv radiation, moisture and elevated temperature on mechanical properties of gfrp pultruded profiles. *Construction and Building Materials*, v. 231, p. 117137, 2020. ISSN 0950-0618.
- 65 MENG, J.; WANG, Y. A review on artificial aging behaviors of fiber reinforced polymer-matrix composites. *MATEC Web of Conferences*, v. 67, p. 06041, 01 2016.
- 66 BIRGER, S.; MOSHONOV, A.; KENIG, S. The effects of thermal and hygrothermal ageing on the failure mechanisms of graphite-fabric epoxy composites subjected to flexural loading. *Composites*, v. 20, n. 4, p. 341 – 348, 1989. ISSN 0010-4361.
- 67 MORSCH, S.; LIU, Y.; LYON, S.; GIBBON, S.; GABRIELE, B.; MALANIN, M.; EICHORN, K.-J. Examining the early stages of thermal oxidative degradation in epoxy-amine resins. *Polymer Degradation and Stability*, v. 176, p. 109147, 2020. ISSN 0141-3910.
- 68 BOUKHOULDA, B.; ADDA-BEDIA, E.; MADANI, K. The effect of fiber orientation angle in composite materials on moisture absorption and material degradation after hygrothermal ageing. *Composite Structures*, v. 74, n. 4, p. 406 – 418, 2006. ISSN 0263-8223.
- 69 BEHERA, A.; THAWRE, M.; BALLAL, A. Hygrothermal aging effect on physical and mechanical properties of carbon fiber/epoxy cross-ply composite laminate. *Materials Today: Proceedings*, v. 28, p. 940 – 943, 2020. ISSN 2214-7853. 2nd International Conference on Recent Advances in Materials I& Manufacturing Technologies.
- 70 CHATEAUMINOIS, A.; VINCENT, L.; CHABERT, B.; SOULIER, J. Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis. *Polymer*, v. 35, n. 22, p. 4766 – 4774, 1994. ISSN 0032-3861.
- 71 BADYANKAL, P. V.; MANJUNATHA, T.; VAGGAR, G. B.; PRAVEEN, K. Compression and water absorption behaviour of banana and sisal hybrid fiber polymer composites. *Materials Today: Proceedings*, 2020. ISSN 2214-7853.
- 72 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*, v. 35, n. 11, p. 1267 – 1276, 2004. ISSN 1359-835X.

- 73 THWE, M. M.; LIAO, K. Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo–glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 33, n. 1, p. 43 – 52, 2002. ISSN 1359-835X.
- 74 DHAKAL, H.; ZHANG, Z.; RICHARDSON, M. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, v. 67, n. 7, p. 1674 – 1683, 2007. ISSN 0266-3538.
- 75 HAAMEEM, M.; MAJID, M. A.; AFENDI, M.; MARZUKI, H.; HILMI, E. A.; FAHMI, I.; GIBSON, A. Effects of water absorption on napier grass fibre/polyester composites. *Composite Structures*, v. 144, p. 138 – 146, 2016. ISSN 0263-8223.
- 76 CHIN, J. Durability of composites exposed to ultraviolet radiation. In: KARBHARI, V. M. (Ed.). *Durability of Composites for Civil Structural Applications*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2007, (Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering). p. 80 – 97. ISBN 978-1-84569-035-9.
- 77 AZWA, Z.; YOUSIF, B.; MANALO, A.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, v. 47, p. 424 – 442, 2013. ISSN 0261-3069.
- 78 BADJI, C.; BEIGBEDER, J.; GARAY, H.; BERGERET, A.; BENEZET, J.-C.; DESAUZIERS, V. Exterior and under glass natural weathering of hemp fibers reinforced polypropylene biocomposites: Impact on mechanical, chemical, microstructural and visual aspect properties. *Polymer Degradation and Stability*, v. 148, p. 104 – 116, 2018. ISSN 0141-3910.
- 79 VEDRTNAM, A.; KUMAR, S.; CHATURVEDI, S. Experimental study on mechanical behavior, biodegradability, and resistance to natural weathering and ultraviolet radiation of wood-plastic composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 176, p. 107282, 2019. ISSN 1359-8368.
- 80 KUMAR, B.; SINGH, R.; NAKAMURA, T. Degradation of carbon fiber-reinforced epoxy composites by ultraviolet radiation and condensation. *Journal of Composite Materials*, v. 36, 12 2002.
- 81 BELEC, L.; NGUYEN, T.; NGUYEN, D.; CHAILAN, J. Comparative effects of humid tropical weathering and artificial ageing on a model composite properties from nano- to macro-scale. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 68, p. 235 – 241, 2015. ISSN 1359-835X.
- 82 NURAJE, N.; KHAN, S.; MISAK, H.; ASMATULU, R. The addition of graphene to polymer coatings for improved weathering. *ISRN Polymer Science*, v. 2013, 03 2015.
- 83 JANA, S.; ZHONG, W.-H. Ftir study of ageing epoxy resin reinforced by reactive graphitic nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, n. 5, p. 3555–3563, 2007.
- 84 HOTA, G.; BARKER, W.; MANALO, A. Degradation mechanism of glass fiber/vinylester-based composite materials under accelerated and natural aging. *Construction and Building Materials*, v. 256, p. 119462, 2020. ISSN 0950-0618.
- 85 KOOLEN, G.; SOETE, J.; van Vuure, A. W. Interface modification and the influence on damage development of flax fibre – epoxy composites when subjected to hygroscopic cycling. *Materials Today: Proceedings*, v. 31, p. S273 – S279, 2020. ISSN 2214-7853. 4th International Conference on Natural Fibers – Smart Sustainable Materials, ICNF 2019.

- 86 WEI, J.; MEYER, C. Degradation rate of natural fiber in cement composites exposed to various accelerated aging environment conditions. *Corrosion Science*, v. 88, p. 118 – 132, 2014. ISSN 0010-938X.
- 87 FAN, W.; LI, J. lu; ZHENG, Y. yuan; LIU, T. jiao; TIAN, X.; SUN, R. jun. Influence of thermo-oxidative aging on the thermal conductivity of carbon fiber fabric reinforced epoxy composites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 123, p. 162 – 169, 2016. ISSN 0141-3910.
- 88 SOUZA, C. S. R. d.; MARLET, J. M. F.; CARDOSO, A. d. M.; REZENDE, M. C. Estudo do comportamento térmico de laminados carbono/epóxi submetidos a múltiplos ciclos térmicos. *Polímeros*, v. 26, p. 8 – 15, 00 2016. ISSN 0104-1428.
- 89 AZWA, Z.; YOUSIF, B. Characteristics of kenaf fibre/epoxy composites subjected to thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 12, p. 2752 – 2759, 2013. ISSN 0141-3910.
- 90 PEI, Y. min; WANG, K.; ZHAN, M. sheng; XU, W.; DING, X. jun. Thermal-oxidative aging of dgeba/epn/lmpa epoxy system: Chemical structure and thermal–mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, n. 7, p. 1179 – 1186, 2011. ISSN 0141-3910.
- 91 MEI, J.; TAN, P.; LIU, J.; HE, Z.; HUANG, W. Moisture absorption characteristics and mechanical degradation of composite lattice truss core sandwich panel in a hygrothermal environment. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 127, p. 105647, 2019. ISSN 1359-835X.
- 92 GIRISHA, C. S.; SRINIVAS, G. R. Sisal/coconut coir natural fibers-epoxy composites: Water absorption and mechanical properties. In: . [S.l.: s.n.], 2012.
- 93 KRAUKLIS, A. E.; ECHTERMAYER, A. T. Mechanism of yellowing: Carbonyl formation during hygrothermal aging in a common amine epoxy. *Polymers*, v. 10, n. 9, 2018. ISSN 2073-4360.
- 94 BEHERA, A.; VISHWAKARMA, A.; THAWRE, M.; BALLAL, A. Effect of hygrothermal aging on static behavior of quasi-isotropic cfrp composite laminate. *Composites Communications*, v. 17, p. 51 – 55, 2020. ISSN 2452-2139.
- 95 OEVER, M. J. A. van den; SNIJDER, M. H. B. Jute fiber reinforced polypropylene produced by continuous extrusion compounding, part 1: Processing and ageing properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 110, n. 2, p. 1009–1018, 2008.
- 96 JESTHI, D. K.; NAYAK, R. K. Evaluation of mechanical properties and morphology of seawater aged carbon and glass fiber reinforced polymer hybrid composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 174, p. 106980, 2019. ISSN 1359-8368.
- 97 PANI, P. R.; NAYAK, R.; ROUTARA, B.; SEKHAR, P. Flexural and specific wear rate of seawater aged bamboo, jute and glass fiber reinforced polymer hybrid composites. *Materials Today: Proceedings*, v. 18, p. 3409 – 3414, 2019. ISSN 2214-7853. 9th International Conference of Materials Processing and Characterization, ICMPC-2019.
- 98 STARK, N. Influence of moisture absorption on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Journal of thermoplastic composite materials*, v. 14, p. 421 – 432, 2001.

- 99 HOYOS, C. G.; VAZQUEZ, A. Flexural properties loss of unidirectional epoxy/fique composites immersed in water and alkaline medium for construction application. *Composites Part B: Engineering*, v. 43, n. 8, p. 3120 – 3130, 2012. ISSN 1359-8368.
- 100 D'ALMEIDA, J. R. M.; MENEZES, G. W. d.; MONTEIRO, S. N. Ageing of the DGEBA/TETA epoxy system with off-stoichiometric compositions. *Materials Research*, v. 6, p. 415 – 420, 06 2003. ISSN 1516-1439.
- 101 ABU-SHARKH, B.; HAMID, H. Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis. *Polymer Degradation and Stability*, v. 85, n. 3, p. 967 – 973, 2004. ISSN 0141-3910.
- 102 SCIDA, D.; ALIX, S.; BUET, S.; SAIDANE, E. H.; COURMONT, F.; BEHLOULI, K.; AYAD, R. Hygrothermal/uv aging effect on visual aspect and mechanical properties of non-woven natural-fiber composites. *Journal of Renewable Materials*, v. 7, n. 9, p. 865–875, 2019. ISSN 2164-6341.
- 103 CHEN, D.; LI, J.; REN, J. Influence of fiber surface-treatment on interfacial property of poly(l-lactic acid)/ramie fabric biocomposites under uv-irradiation hydrothermal aging. *Materials Chemistry and Physics*, v. 126, n. 3, p. 524 – 531, 2011. ISSN 0254-0584.
- 104 FURTADO, S. C.; ARAÚJO, A. L.; SILVA, A. Inverse characterization of vegetable fibre-reinforced composites exposed to environmental degradation. *Composite Structures*, v. 189, p. 529 – 544, 2018. ISSN 0263-8223.
- 105 VARSAVAS, S. D.; KAYNAK, C. Weathering degradation performance of pla and its glass fiber reinforced composite. *Materials Today Communications*, v. 15, p. 344 – 353, 2018. ISSN 2352-4928.
- 106 YORSENG, K.; RANGAPPA, S. M.; PARAMESWARANPILLAI, J.; SIENGCHIN, S. Influence of accelerated weathering on the mechanical, fracture morphology, thermal stability, contact angle, and water absorption properties of natural fiber fabric-based epoxy hybrid composites. *Polymers*, v. 12, n. 10, 2020. ISSN 2073-4360.
- 107 BARBOSA, A. P. C.; FULCO, A. P. P.; GUERRA, E. S.; ARAKAKI, F. K.; TOSATTO, M.; COSTA, M. C. B.; MELO, J. D. D. Accelerated aging effects on carbon fiber/epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 110, p. 298 – 306, 2017. ISSN 1359-8368.
- 108 MONSORES, K.; SILVA, A.; OLIVEIRA, S.; WEBER, R.; FILHO, P. F.; SIMÃO, L.; CARVALHO, E. de; MONTEIRO, S. Combined effect of artificial aging and fatigue on the mechanical, structural, and morphological properties of polystyrene. *Authorea*, 2020.
- 109 PIRES, H. M.; MENDES, L. C.; CESTARI, S. P.; PITA, V. J. R. R. Effect of Weathering and Accelerated Photoaging on PET/PC (80/20 wt/wt%) Melt Extruded Blend. *Materials Research*, v. 18, p. 763 – 768, 08 2015. ISSN 1516-1439.
- 110 ALVES, A.; NASCIMENTO, L.; SUAREZ, J. Comportamento balístico de compósito de polietileno de altíssimo peso molecular: efeito da radiação gama. *Polimeros-ciencia E Tecnologia - POLIMEROS*, v. 14, 06 2004.
- 111 MARQUES, A. R.; PATRICIO, P. S. de O.; SANTOS, F. S. dos; MONTEIRO, M. L.; URASHIMA, D. de C.; RODRIGUES, C. de S. Effects of the climatic conditions of the southeastern brazil on degradation the fibers of coir-geotextile: Evaluation of mechanical and structural properties. *Geotextiles and Geomembranes*, v. 42, n. 1, p. 76 – 82, 2014. ISSN 0266-1144.

- 112 WANG, B.; ZHANG, Y.; TAO, Y.; ZHOU, X.; SONG, L.; JIE, G.; HU, Y. Monitoring the degradation of physical properties and fire hazards of high-impact polystyrene composite with different ageing time in natural environments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 352, p. 92 – 100, 2018. ISSN 0304-3894.
- 113 LIAO, M.; HOJO, T.; XIAN, G.; YANG, Y.; HAMADA, H. Environmental Degradation Behavior of Kenaf Fiber Mat Composite. In: . [S.l.: s.n.], 2014. (ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Volume 9: Mechanics of Solids, Structures and Fluids).
- 114 CHAN, C. M.; PRATT, S.; HALLEY, P.; RICHARDSON, D.; WERKER, A.; LAYCOCK, B.; VANDI, L.-J. Mechanical and physical stability of polyhydroxyalkanoate (pha)-based wood plastic composites (wpcs) under natural weathering. *Polymer Testing*, v. 73, p. 214 – 221, 2019. ISSN 0142-9418.
- 115 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*, v. 9, n. 1, p. 622 – 628, 2020. ISSN 2238-7854.
- 116 OLIVEIRA, M. S.; LUZ, F. S. d.; LOPERA, H. A. C.; NASCIMENTO, L. F. C.; FILHO, F. d. C. G.; MONTEIRO, S. N. Energy absorption and limit velocity of epoxy composites incorporated with fique fabric as ballistic armor—a brief report. *Polymers*, v. 13, n. 16, 2021. ISSN 2073-4360.
- 117 JUNIOR, W. D. C.; RETHWISH, D. G. *Ciência e engenharia dos materiais: Uma introdução*. 9ed.. ed. [S.l.]: Wiley, 2014. 990 p. ISBN 978-1-118-47770-0.
- 118 CHIANG, C.-L.; CHOU, H.-Y.; SHEN, M.-Y. Effect of environmental aging on mechanical properties of graphene nanoplatelet/nanocarbon aerogel hybrid-reinforced epoxy/carbon fiber composite laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 130, p. 105718, 2020. ISSN 1359-835X.
- 119 SUKUR, E. F.; ONAL, G. Graphene nanoplatelet modified basalt/epoxy multi-scale composites with improved tribological performance. *Wear*, v. 460-461, p. 203481, 2020. ISSN 0043-1648.
- 120 LUZ, F. S. d.; FILHO, F. d. C. G.; OLIVEIRA, M. S.; NASCIMENTO, L. F. C.; MONTEIRO, S. N. Composites with natural fibers and conventional materials applied in a hard armor: A comparison. *Polymers*, v. 12, n. 9, 2020. ISSN 2073-4360.
- 121 ASTM. *CD790-17 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. 2017. Acesso em: 26 ago 2020.
- 122 ASTM. *D4065-12 Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures*. 2012. Acesso em: 26 ago 2020.
- 123 ASTM. *E831-19 Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis*. 2019. Acesso em: 26 ago 2020.
- 124 ASTM. *D3415 Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*. 2015. Acesso em: 17 nov 2020.

- 125 MORYE, S.; HINE, P.; DUCKETT, R.; CARR, D.; WARD, I. Modelling of the energy absorption by polymer composites upon ballistic impact. *Composites Science and Technology*, v. 60, n. 14, p. 2631 – 2642, 2000. ISSN 0266-3538.
- 126 GUZMAN, C.; BACTERIOLOGA, L.; HERNANDEZ, H.; CASTRO, L. Influence of particle size and temperature on methane production from fique's bagasse influencia del tamaño de partícula y la temperatura sobre la producción de metano a partir del bagazo de fique. *Iteckne*, v. 9, p. 72–77, 01 2012.
- 127 GANAN, P.; MONDRAGON, I. Surface modification of fique fibers. effect on their physico-mechanical properties. *Polymer Composites*, v. 23, p. 383 – 394, 06 2002.
- 128 DELVASTO, S.; PEREA, E. T.; PERDOMO, F.; MEJIA, R. An appropriate vacuum technology for manufacture of corrugated fique fiber reinforced cementitious sheets. *Construction and Building Materials - CONSTR BUILD MATER*, v. 24, p. 187–192, 02 2010.
- 129 HIDALGO, M.; VELEZ, M. F. M.; QUINTANA, K. Mechanical behavior of polyethylene aluminum composite reinforced with continuous agro fique fibers. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, v. 31, p. 187–194, 01 2011.
- 130 PAI, A.; JAGTAP, R. Surface morphology & mechanical properties of some unique natural fiber reinforced polymer composites-a review. *Journal of Materials and Environmental Science*, v. 6, p. 902–917, 01 2015.
- 131 SILVA, R.; AQUINO, E. Curaua fiber: A new alternative to polymeric composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 27, n. 1, p. 103–112, 2008.
- 132 POLETTO, M.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J. Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties. *Materials*, v. 7, n. 9, p. 6105–6119, 2014. ISSN 1996-1944.
- 133 KOVALCIK, A.; MOHAMMED, L.; ANSARI, M. N. M.; PUA, G.; JAWAID, M.; ISLAM, M. S. A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications. *International Journal of Polymer Science*, 2015. ISSN 1687-9422.
- 134 MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. M. *Procedimentos para análise lignocelulósica*. Campina Grande, 2010. 58 p.
- 135 ZANUNCIO, A. J. V.; COLODETTE, J. L. Teores de lignina e ácidos urônicos na madeira e polpa celulósica de eucalipto. *Revista Árvore [online]*, v. 35, p. 341–347, 2011.
- 136 LI, M.-F.; SUN, S. N.; XU, F.; SUN, R.-C. Formic acid based organosolv pulping of bamboo (*phyllostachys acuta*): Comparative characterization of the dissolved lignins with milled wood lignin. *Chemical Engineering Journal - CHEM ENG J*, v. 179, 01 2012.
- 137 SATYANARAYANA, K.; GUIMARÃES, J.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of brazil. part i: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 38, n. 7, p. 1694 – 1709, 2007. ISSN 1359-835X.
- 138 EZEKIEL, N.; NDAZI, B.; NYAHUMWA, C.; KARLSSON, S. Effect of temperature and durations of heating on coir fibers. *Industrial Crops and Products*, v. 33, n. 3, p. 638–643, 2011. ISSN 0926-6690.

- 139 INAMDAR, A.; YANG, Y.-H.; PRISACARU, A.; GROMALA, P.; HAN, B. High temperature aging of epoxy-based molding compound and its effect on mechanical behavior of molded electronic package. *Polymer Degradation and Stability*, v. 188, p. 109572, 2021. ISSN 0141-3910.
- 140 YANG, D.; WAN F.F.AND SHOU, Z.; DRIEL, W. van; SCHOLTEN, H.; GOUMANS, L.; FARIA, R. Effect of high temperature aging on reliability of automotive electronics. In: . [S.l.: s.n.], 2011. (Proceedings of the 22th European Symposium on the RELIABILITY OF ELECTRON DEVICES, FAILURE PHYSICS AND ANALYSIS, v. 51 - Microelectronics Reliability).
- 141 OLIVEIRA, M. S.; LUZ, F. S. da; FILHO, F. da C. G.; PEREIRA, A. C.; AGUIAR, V. de O.; LOPERA, H. A. C.; MONTEIRO, S. N. Dynamic mechanical analysis of thermally aged fique fabric-reinforced epoxy composites. *Polymers*, v. 13, n. 22, 2021. ISSN 2073-4360.
- 142 UGOCHUKWU, S.; RIDZUAN, M.; Abdul Majid, M.; CHENG, E.; RAZLAN, Z.; MARSI, N. Effect of thermal ageing on the scratch resistance of natural-fibre-reinforced epoxy composites. *Composite Structures*, v. 261, p. 113586, 2021. ISSN 0263-8223.
- 143 CUCOS, A.; BUDRUGEAC, P.; MIU, L.; MITREA, S.; SBARCEA, G. Dynamic mechanical analysis (dma) of new and historical parchments and leathers: Correlations with dsc and xrd. *Thermochimica Acta*, v. 516, n. 1, p. 19–28, 2011. ISSN 0040-6031.
- 144 OLIVEIRA, J. L.; SKILBRED, A. W.; LOKEN, A.; HENRIQUES, R. R.; SOARES, B. G. Effect of accelerated ageing procedures and flash rust inhibitors on the anti-corrosive performance of epoxy coatings: Eis and dynamic-mechanical analysis. *Progress in Organic Coatings*, v. 159, p. 106387, 2021. ISSN 0300-9440.
- 145 CANTWELL, W.; KAUSCH, H. Fracture behaviour of epoxy resins. In: _____. [S.l.: s.n.], 1993. p. 144–174. ISBN 978-94-010-5302-0.
- 146 LUZ, F. S. da; MONTEIRO, S. N.; TOMMASINI, F. J. Evaluation of dynamic mechanical properties of palm and coir fiber reinforcing epoxy composites. *Materials Research-iberamerican Journal of Materials*, v. 21, 2018.
- 147 ROCHA, M. L. da; LEITE, M. C. de O.; FERREIRA, E.; MELO, J. D. D.; BARBOSA, A. P. C. Accelerated aging effects in composites used as repair for pipes in oil industry. *Polymer Composites*, 2021.
- 148 STARK, W. Investigation of the curing behaviour of carbon fibre epoxy prepreg by dynamic mechanical analysis dma. *Polymer Testing*, v. 32, n. 2, p. 231–239, 2013. ISSN 0142-9418.
- 149 KUMAR, D. S.; SHUKLA, M. J.; MAHATO, K. K.; RATHORE, D. K.; PRUSTY, R. K.; RAY, B. C. Effect of post-curing on thermal and mechanical behavior of GFRP composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, v. 75, p. 012012, feb 2015.
- 150 SILVA, S. O.; LUZ, S. Maria da. Estudo da influência do tratamento e teor de fibras de coco e sisal nas propriedades térmicas de pré-impregnados de fibra natural/ epóxi. *Revista Interdisciplinar de Pesquisa em Engenharia*, v. 6, n. 1, p. 38–48, set. 2020.
- 151 THOMASON, J. L.; NAGEL, U.; YANG, L.; BRYCE, D. A study of the thermal degradation of glass fibre sizings at composite processing temperatures. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 121, p. 56–63, 2019. ISSN 1359-835X.

- 152 JESUAROCKIAM, N.; JAWAID, M.; ZAINUDIN, E. S.; SULTAN, M. T. H.; YAHAYA, R. Enhanced thermal and dynamic mechanical properties of synthetic/natural hybrid composites with graphene nanoplatelets. *Polymers*, v. 11, n. 7, 2019.
- 153 DOBLIES, A.; BOLL, B.; FIEDLER, B. Prediction of thermal exposure and mechanical behavior of epoxy resin using artificial neural networks and fourier transform infrared spectroscopy. *Polymers*, v. 11, n. 2, 2019. ISSN 2073-4360.
- 154 ZHUANG, J.; LI, M.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A.; YOO, C. G. Observation of potential contaminants in processed biomass using fourier transform infrared spectroscopy. *Applied Sciences*, v. 10, p. 4345, 06 2020.
- 155 NIKAFSHAR, S.; ZABIHI, O.; AHMADI, M.; MIRMOHSENI, A.; TASEIDIFAR, M.; NAEBE, M. The effects of uv light on the chemical and mechanical properties of a transparent epoxy-diamine system in the presence of an organic uv absorber. *Materials*, v. 10, n. 2, 2017. ISSN 1996-1944.
- 156 KöMMLING, A.; CHATZIGIANNAKIS, E.; BECKMANN, J.; WACHTENDORF, V.; EHE, K. von der; BRAUN, U.; JAUNICH, M.; SCHADE, U.; WOLFF, D. Discoloration effects of high-dose γ -irradiation and long-term thermal aging of (u)hmw-pe. *International Journal of Polymer Science*, 2017. ISSN 1687-9422.
- 157 MASEK, A.; LATOS-BROZIO, M. The effect of substances of plant origin on the thermal and thermo-oxidative ageing of aliphatic polyesters (pla, pha). *Polymers*, v. 10, n. 11, 2018. ISSN 2073-4360.
- 158 HINKLEY, J.; CONNELL, J. Resin systems and chemistry: Degradation mechanisms and durability. In: K. TANDON G., S. G. P. (Ed.). *Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites*. [S.l.]: Springer, Boston, MA, 2012. p. 1–37. ISBN 978-1-4419-9308-3.
- 159 ALI, A.; SHAKER, Z. R.; KHALINA, A.; SAPUAN, S. M. Development of anti-ballistic board from ramie fiber. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Taylor & Francis, v. 50, n. 6, p. 622–634, 2011.
- 160 REDLINE, E. M.; DECLET-PEREZ, C.; BATES, F. S.; FRANCIS, L. F. Effect of block copolymer concentration and core composition on toughening epoxies. *Polymer*, v. 55, n. 16, p. 4172–4181, 2014. ISSN 0032-3861. Polymerized Ionic Liquids.
- 161 SINDHU, P. S.; MITRA, N.; GHINDANI, D.; PRABHU, S. S. Epoxy resin (dgeba/teta) exposed to water: a spectroscopic investigation to determine water-epoxy interactions. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, p. 1–14, 2021.
- 162 ARIAS, J. M.; ESCOBAR, M.; BERNAL, C.; Vázquez, A. Aging in water and in an alkaline medium of unsaturated polyester and epoxy resins: Experimental study and modeling. *Advances in Polymer Technology*, v. 37, p. n/a–n/a, 02 2016.
- 163 UTHAMAN, A.; XIAN, G.; THOMAS, S.; WANG, Y.; ZHENG, Q.; LIU, X. Durability of an epoxy resin and its carbon fiber- reinforced polymer composite upon immersion in water, acidic, and alkaline solutions. *Polymers*, v. 12, n. 3, 2020. ISSN 2073-4360.
- 164 JEMII, H.; HAMMICHE, D.; BOUBAKRI, A.; HADDAR, N.; GUERMAZI, N. Mechanical, thermal and physico-chemical behavior of virgin and hydrothermally aged polymeric pipes. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 10 2020.

- 165 ADAMSON, M. J. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite epoxy composite materials. *J. Mater. Sci.*, v. 15, Jul 1980.
- 166 LETTIERI, M. t.; FRIGIONE, M. Effects of humid environment on thermal and mechanical properties of a cold-curing structural epoxy adhesive. *Construction and Building Materials*, v. 30, p. 753–760, 2012. ISSN 0950-0618.
- 167 STRZELEC, K.; SIENKIEWICZ, N.; OSTROWSKA, S.; WĄSIKOWSKA, K.; SZYNKOWSKA, M.; GRAMS, J. Synthesis and characterization of novel polythiourethane hardeners for epoxy resins. *Comptes Rendus Chimie*, v. 15, p. 1065–1071, 11 2012.
- 168 CHAKRAVERTY, A. P.; MOHANTY, U.; MISHRA, S.; BISWAL, B. Effect of hydrothermal immersion and hygrothermal conditioning on mechanical properties of gre composite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 178, p. 012013, 02 2017.
- 169 ZHAO, J.; CAI, G.; CUI, L.; LARBI, A. S.; TSAVDARIDIS, K. D. Deterioration of basic properties of the materials in frp-strengthening rc structures under ultraviolet exposure. *Polymers*, v. 9, n. 9, 2017. ISSN 2073-4360.
- 170 MATUANA, L. M.; JIN, S.; STARK, N. M. Ultraviolet weathering of hdpe/wood-flour composites coextruded with a clear hdpe cap layer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, n. 1, p. 97–106, 2011. ISSN 0141-3910.
- 171 SØRENSEN, L.; GROVEN, A. S.; HOVSBAKKEN, I. A.; Del Puerto, O.; KRAUSE, D. F.; SARNO, A.; BOOTH, A. M. Uv degradation of natural and synthetic microfibers causes fragmentation and release of polymer degradation products and chemical additives. *Science of The Total Environment*, v. 755, p. 143170, 2021. ISSN 0048-9697.
- 172 AL-TURAIIF, H. A. Surface morphology and chemistry of epoxy-based coatings after exposure to ultraviolet radiation. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, n. 4, p. 677–681, 2013. ISSN 0300-9440.
- 173 ASHRAFI, H.; BAZLI, M.; OSKOUEI, A. V.; BAZLI, L. Effect of sequential exposure to uv radiation and water vapor condensation and extreme temperatures on the mechanical properties of gfrp bars. *Journal of Composites for Construction*, v. 22, n. 1, p. 04017047, 2018.
- 174 SHAHRIZAN, A. M.; M., R. A. Z.; ABDULLAH, N.; J., M.; S., N. A.; KAMARUDIN, N.; MARSI, N.; IBRAHIM, S.; M.J., F.; ABDULLAH, M. Dynamic mechanical thermal analysis of wood polymer composite endurance to prolonged ultra violet irradiation exposure. *International Journal of Engineering & Technology*, v. 7, p. 441, 12 2018.
- 175 TCHERBI-NARTEH, A.; HOSUR, M.; TRIGGS, E.; JEELANI, S. Thermal stability and degradation of diglycidyl ether of bisphenol a epoxy modified with different nanoclays exposed to uv radiation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 3, p. 759–770, 2013. ISSN 0141-3910.
- 176 AMORIM, F.; REIS, J.; SOUZA, J.; MATTOS, H. D. C. Investigation of uv exposure in adhesively bonded single lap joints. *Applied Adhesion Science*, v. 6, 05 2018.
- 177 MAILHOT-JENSEN, B.; THERIAS, S.; OUAHIOUNE, M.; GARDETTE, J.-L. Study of the degradation of an epoxy/amine resin. part 1: Photo-and thermo-chemical mechanisms. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 206, p. 575–584, 03 2005.

- 178 SINGH, R.; KHAIT, M.; ZUNJARRAO, S.; KORACH, C.; PANDEY, G. Environmental degradation and durability of epoxy-clay nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, v. 2010, p. 6, 01 2010.
- 179 SANDAK, A.; SANDAK, J.; NOËL, M.; DIMITRIOU, A. A method for accelerated natural weathering of wood subsurface and its multilevel characterization. *Coatings*, v. 11, n. 2, 2021. ISSN 2079-6412.
- 180 SABA, N.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; PARIDAH, M. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. *Construction and Building Materials*, v. 106, p. 149–159, 2016. ISSN 0950-0618.
- 181 HUNTER-ALARCÓN, R.; VIZÁN, A.; PERÉZ, J.; LEYRER, J.; HIDALGO, P.; PAVEZ, B.; da Silva, L. Effect of the natural aging process on the shear strength of frp composite single lap joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 86, p. 4–12, 2018. ISSN 0143-7496.
- 182 ABDULLAH, A.; JAMALUDIN, A. Dynamic mechanical analysis of arenga pinnata fibre reinforced epoxy composites: Effects of fibre aging. *MATEC Web of Conferences*, v. 27, p. 02001, 01 2015.
- 183 SILVA, C.; BERCINI, A.; CATTO, A.; SANTANA, R. Effect of natural ageing on the properties of recycled polypropylene/ethylene vinyl acetate/wood flour composites. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, 01 2017.
- 184 SİNMAZÇELİK, T. Natural weathering effects on the mechanical and surface properties of polyphenylene sulphide (pps) composites. *Materials & Design*, v. 27, n. 4, p. 270–277, 2006. ISSN 0261-3069.
- 185 PEREIRA, A.; MONTEIRO, S.; ASSIS, F.; MARGEM, F.; LUZ, F.; BRAGA, F. de O. Charpy impact tenacity of epoxy matrix composites reinforced with aligned jute fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 6, 09 2017.
- 186 ABAKAH, R. R.; HUANG, F.; HU, Q.; WANG, Y.; LIU, J. Comparative study of corrosion properties of different graphene nanoplate/epoxy composite coatings for enhanced surface barrier protection. *Coatings*, v. 11, n. 3, 2021. ISSN 2079-6412.
- 187 CHANDRASEKARAN, S.; SEIDEL, C.; SCHULTE, K. Preparation and characterization of graphite nano-platelet (gnp)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties. *European Polymer Journal*, v. 49, n. 12, p. 3878–3888, 2013. ISSN 0014-3057.
- 188 PROLONGO, S. G.; JIMÉNEZ-SUÁREZ, A.; MORICHE, R.; UREÑA, A. Influence of thickness and lateral size of graphene nanoplatelets on water uptake in epoxy/graphene nanocomposites. *Applied Sciences*, v. 8, n. 9, 2018. ISSN 2076-3417.
- 189 WEI, J.; SAHARUDIN, M.; VO, T.; INAM, F. Effects of surfactants on the properties of epoxy/graphene nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 37, p. 073168441876536, 04 2018.
- 190 SANTOS, I. L. d. S.; DIAS, M. L.; SILVA, M. H. P. da. Polyoxymethylene/graphene nanocomposites: thermal, crystallization, melting and rheological behavior. *Journal of Composite Materials*, v. 55, n. 11, p. 1485–1498, 2021.

- 191 DELGADO-MACUIL, R. J.; ROJAS-LÓPEZ, M.; GAYOU, V. L.; ORDUÑA-DÍAZ, A.; DIAZ-REYES, J. Atr spectroscopy applied to photochromic polymer analysis. *Materials Characterization - MATER CHARACTER*, v. 58, p. 771–775, 08 2007.
- 192 PARIZE, D. Domingos da S.; SANTOS, W.; PEZZIN, S. Epoxy resin nanocomposites with reinforcements produced from natural graphite. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 18, p. 1216–1272, 12 2012.
- 193 SHOKRIEH, M.; SHAMS, M. Effects of adding graphene nanoparticles in decreasing of residual stresses of carbon/epoxy laminated composites. 01 2020.
- 194 SHOKRIEH, M.; DANESHVAR, A.; AKBARI, S. The use of carbon nanofibers for thermal residual stress reduction in carbon fiber/epoxy laminated composites. *Carbon*, v. 59, p. 255–263, 03 2013.
- 195 SANTOS, C. L. de S. *Estrutura e propriedades de nanocompósitos polioximetileno - nanoplaquetas de grafeno com aplicação em blindagem eletromagnética na banda x*. 201 p. Doutorado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2021. 13 jan. de 2022.

ANEXO A – ATRIBUIÇÕES FTIR

Principais bandas DGEBA, TETA e sistema DGEBA/TETA.

Tabela 73 – Atribuição das bandas de FTIR do DGEBA, TETA e sistema DGEBA/TETA.

Banda cm^{-1}	Atribuição
DGEBA	
3500 hline 3057	Alongamento O-H Alongamento de C-H do anel oxirano
2965-2873	Alongamento C-H de CH_2 e CH aromático e alifático
1608	Alongamento C = C dos anéis aromáticos
1509	Alongamento C-C de aromáticos
1036	Alongamento C-O-C de éteres
915	Alongamento C-O do grupo oxirano
831	Alongamento C-O-C do grupo oxirano
772	Balanceamento CH_2
TETA	
1596	Vibração de flexão do grupo amino primário
2807-2929	Alongamento de CH alifático
3277-3353	Alongamento de NH
DGEBA/TETA	
3417	Alongamento OH
2903	Alongamento assimétrico CH_3
1402	Alongamento simétrico CH_3
2900	Alongamento assimétrico CH_2
1481	Alongamento simétrico CH_2
1241	Ligações C-O-C

Principais bandas FNLs (7).

Tabela 74 – Atribuição das bandas de FTIR da fibra de fique.

Banda cm⁻¹	Atribuição
	Celulose/Hemicelulose/Lignina
3367	Alongamento O-H
2914	Alongamento C-H
1424	vibração de flexão CH ₂ simétrica, banda de alongamento simétrico do grupo carboxila, deformação C-H
1370	Flexão C- H, alongamento C-H em CH ₃
1317	CH ₂ abanando, C-O alongamento de C unidades aromáticas substituídas
1160	Alongamento C-O-C
1053	Vibração de alongamento C-OH, deformação Cv-O
	Hemicelulose/Lignina
1745	Alongamento C=O
1618	Vibração esquelética aromática, alongamento C=O, O-H adsorvido
	Celulose/Hemicelulose
896	Alongamento C-O-C
	Celulose/Lignina
1032	Alongamento C - O, C - H aromático em deformação plana
	Lignina
1508	C = alongamento e vibração do anel aromático C-C
1457	Deformação C-H (em metil e metileno)
1235	Alongamento C-O da unidade de guaiacil
1108	C - H aromático em deformação plana
846	C-H aromático fora do plano de flexão

ANEXO B – DADOS MGGRAFENO - NPG

Tabela 75 – Parâmetros estruturais da NPG produzidos no projeto MGgrafeno.

Técnica	Parâmetro	Definição	Resultados
Espectroscopia Raman	N	Número de camadas	6-10 = 81%
	L (nm)	Tamanho de cristalito no plano	54
	n (10^{10} cm^{-2})	Densidade superficial de defeitos pontuais	não detectado
Difração de raios x	e (nm)	Espessura do grão	56
	c (nm)	Parâmetro de rede fora do plano	0,6712
	L (nm)	Largura de grão	376
	a (nm)	Parâmetro de rede no plano	0,2461
Termogravimetria	Carbono (%)	Percentual de carbono	99
	Resíduo (%)	Percentual de resíduo inorgânico	1
	T ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de combustão	774
	FWHM ($^{\circ}\text{C}$)	Largura à meia altura	126
	Aditivo (%)	Percentual de aditivo	não detectado
Granulometria por difração a laser	D10 (μm)	Percentil 10% da distribuição em número	0,7
	D50 (μm)	Percentil 50% da distribuição em número	1,1
	D90 (μm)	Percentil 90% da distribuição em número	2,3

Fonte: Adaptado do Datasheet Projeto MGgrafeno

- Condições a evitar: Aquecimento.
- Matérias a evitar: Agentes oxidantes fortes e/ou agentes redutores.
- Produtos de decomposição perigosos: A decomposição térmica ou combustão pode liberar óxidos de carbono CO(g), CO₂(g).

Fonte: Adaptado do Datasheet Projeto MGgrafeno

Tabela 76 – Atribuição das bandas de FTIR da NPG.

Banda cm⁻¹	Atribuição
3434	Estiramento O-H
2949	Estiramento assimétrico C-H de CH ₂ surfactante
2920	Estiramento assimétrico C-H da superfície da NPG
2872	Estiramento simétrico C-H de CH ₂ surfactante
2848	Estiramento C-H
1727	Estiramento C=O das bordas
1629-1513	Banda característica de sistema aromático
1454	Compatível com banda do surfactante, estiramento das ligações C-H
1360	Estiramento das ligações C-H
1294	Estiramento das ligações C-O
1248	Estiramento o assimétrico das ligações C-O de éter aromático
1185	C-H no plano do grupo aromático
1111	Estiramento das ligações C-O de éter aromático

Fonte: Adaptado de Santos, 2021 (195)

ANEXO C – PUBLICAÇÕES GERADAS DA PESQUISA

- Oliveira, M.S.; da Luz, F.S.; da Costa Garcia Filho, F.; Pereira, A.C.; de Oliveira Aguiar, V.; Lopera, H.A.C.; Monteiro, S.N. Dynamic Mechanical Analysis of Thermally Aged Fique Fabric-Reinforced Epoxy Composites. *Polymers* 2021, 13, 4037.
- Oliveira, M.S.; da Luz, F.S.; Pereira, A.C.; Costa, U.O.; Bezerra, W.B.A.; da Cunha, J.d.S.C.; Lopera, H.A.C.; Monteiro, S.N. Water Immersion Aging of Epoxy Resin and Fique Fabric Composites: Dynamic–Mechanical and Morphological Analysis. *Polymers* 2022, 14, 3650.
- Oliveira, M.S., da Luz, F.S., Monteiro, S.N. Research Progress of Aging Effects on Fiber-Reinforced Polymer Composites: A Brief Review. In: , et al. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2021. The Minerals, Metals and Materials Series.* Springer, Cham.
- Oliveira, M.S., Luz, F.S., Pereira, A.C., Garcia Filho, F.C., Simonassi, N.T., Nascimento, L.F.C., Monteiro, S.N. Effects of Natural Aging on Fique Fabric-Reinforced Epoxy Composites: An Analysis by Charpy Impact Energy. In: , et al. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2022. The Minerals, Metals and Materials Series.* Springer, Cham.