

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

ULISSES OLIVEIRA COSTA

**AVALIAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO HÍBRIDO DE TECIDOS DE JUTA E
ARAMIDA COM POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADO COM
NANOPLAQUETAS DE GRAFENO PARA CAPACETES BALÍSTICOS**

**RIO DE JANEIRO
2023**

ULISSES OLIVEIRA COSTA

AVALIAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO HÍBRIDO DE TECIDOS DE JUTA E
ARAMIDA COM POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADO COM
NANOPLAQUETAS DE GRAFENO PARA CAPACETES BALÍSTICOS

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

Orientador(es): Lucio Fabio Cassiano Nascimento, D.Sc.
Sergio Neves Monteiro, Ph.D.

Rio de Janeiro

2023

©2023

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).

Costa, Ulisses Oliveira.

Avaliação de nanocompósito híbrido de tecidos de juta e aramida com polietileno de alta densidade reforçado com nanoplaquetas de grafeno para capacetes balísticos / Ulisses Oliveira Costa. – Rio de Janeiro, 2023.

177 f.

Orientador(es): Lucio Fabio Cassiano Nascimento e Sergio Neves Monteiro.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2023.

1. Nanocompósito híbrido. 2. juta. 3. aramida. 4. nanoplaquetas de grafeno. 5. polietileno de alta densidade. 6. capacete balístico. i. Fabio Cassiano Nascimento, Lucio (orient.) ii. Neves Monteiro, Sergio (orient.) iii. Título

ULISSES OLIVEIRA COSTA

Avaliação de nanocompósito híbrido de tecidos de juta e aramida com polietileno de alta densidade reforçado com nanoplaquetas de grafeno para capacetes balísticos

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

Orientador(es): Lucio Fabio Cassiano Nascimento e Sergio Neves Monteiro.

Aprovado em Rio de Janeiro, 24 de julho de 2023, pela seguinte banca examinadora:



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



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



Prof. Cel Wagner Anacleto Pinheiro - D.Sc. do IME



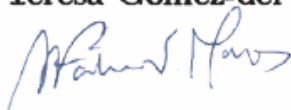
Prof. André Bez-Hur da Silva Figueiredo - D.Sc. do IME



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



Prof. María Teresa Gómez-del Río - Ph.D. da URJC



Prof. Maria de Fátima Vieira Marques - D.Sc. do IMA/UFRJ.

Rio de Janeiro
2023

Dedico esta tese de doutorado à minha amada mãe, cujo amor, encorajamento e apoio inabalável foram essenciais para o meu sucesso acadêmico. Sua dedicação e sacrifícios incansáveis sempre me inspiraram a perseguir meus sonhos. Agradeço de coração por ser minha fonte de força e motivação ao longo desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Neste momento de gratidão, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que fizeram parte da minha jornada até aqui. Em primeiro lugar, agradeço a Deus por Sua infinita bondade, graça e orientação ao longo de todo o caminho. Sua presença constante em minha vida tem sido uma fonte de força, inspiração e direção.

Quero expressar minha profunda gratidão aos meus familiares. Minha mãe Maria Fiuza da Costa, minha irmã Ana Cleide Oliveira Costa, meus irmãos José Nilton Oliveira Costa e Luiz Inácio Sobrinho, e também Simery de Lima Mendes. Vocês foram o pilar mais sólido e o apoio incondicional durante todas as fases dessa jornada. O amor, a dedicação e o encorajamento que recebi de vocês foram inestimáveis. Sou grato por cada palavra de incentivo, cada gesto de carinho e por estarem sempre ao meu lado, apoiando-me em cada desafio e celebrando cada conquista.

Agradeço aos meus orientadores, Lucio Fabio Cassiano Nascimento e Sergio Neves Monteiro, pelo seu compromisso incansável em guiar-me em direção ao sucesso acadêmico. Suas orientações, ensinamentos e paciência foram fundamentais para o meu desenvolvimento. Sou grato por sua expertise, dedicação e por compartilharem seu conhecimento comigo. Também expressei minha gratidão ao meu ex-orientador, Wagner Anacleto Piniheiro, por sua contribuição e pelo tempo que compartilhamos juntos. Suas orientações e ensinamentos deixaram uma marca significativa em minha trajetória acadêmica.

Agradeço à instituição em que tive o privilégio de estudar, o Instituto Militar de Engenharia. Essa instituição renomada proporcionou uma educação de excelência e um ambiente propício ao aprendizado. Sou grato por todas as oportunidades que me foram concedidas, pelos recursos disponíveis e pela formação sólida que recebi.

Não poderia deixar de expressar minha gratidão aos meus amigos, Wendell Bruno Almeida Bezerra, Fabio da Costa Garcia Filho, Michelle de Souza Oliveira, Fernanda Santos da Luz, Pamela Pinto Neves, Julianna Magalhães Garcia, Juliana da Cunha Carneiro e Artur Camposo Pereira. Suas amizades têm sido um presente inestimável ao longo dessa jornada. Agradeço por compartilharmos risos, desafios e momentos de companheirismo. Suas palavras de incentivo e apoio foram essenciais para que eu seguisse adiante.

A todas essas pessoas maravilhosas, meu profundo agradecimento. Seu apoio, amor e contribuições foram fundamentais para meu crescimento pessoal e acadêmico. Sou grato por cada experiência compartilhada, por cada lição aprendida e por cada momento de celebração. Que nossos laços continuem fortalecidos e que possamos compartilhar ainda mais conquistas juntos. Que a gratidão nos guie em todas as etapas futuras de nossas vidas.

*”Não fui eu que ordenei a você?
Seja forte e corajoso! Não se apavore nem
desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará
com você por onde você andar.”
(Josué 1:9)*

RESUMO

A letalidade dos incidentes que afetam o pescoço e a cabeça tem impulsionado a busca por materiais inovadores para capacetes balísticos (CBs) em diversas áreas, incluindo militares, segurança pública e organizações civis. Nesse sentido, o desenvolvimento de compósitos com fibras naturais lignocelulosicas tem sido realizado com o objetivo de melhorar o custo-benefício, reduzir o peso e manter ou até mesmo otimizar o desempenho em comparação com os materiais tradicionalmente utilizados, como o Kevlar, aços balísticos e sistemas de blindagens multicamadas (SBMs ou MAS – *Multilayer armor system*). As fibras naturais lignocelulósicas (FNLs) têm sido usadas como reforço para compósitos de matriz polimérica nas últimas duas décadas. Sua biodegradabilidade, renovabilidade e abundância as tornam atraentes para materiais sustentáveis. No entanto, as fibras sintéticas superam as FNLs em propriedades mecânicas e térmicas. Contudo, a combinação dessas fibras como um reforço híbrido em matrizes termoplásticas mostra-se promissora para materiais e estruturas multifuncionais. Além disso, a funcionalização desses compósitos com materiais à base de grafeno pode levar a propriedades que superam os compósitos à base de fibras sintéticas. No presente trabalho, foram produzidos diversos compósitos, nanocompósitos e nanocompósitos híbridos de polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE – *High-density polyethylene*) reforçado com 0, 0,10, 0,25 e 0,50 %p. de nanoplaquetas de grafeno (GNP), combinado com 50 %vol. de tecido de juta e/ou aramida. Com isso, foram investigados os comportamentos térmico, mecânico, dinâmico e balístico desses materiais, visando obter uma condição otimizada para aplicação em CBs. Nesse contexto, esse trabalho otimizou a resistência à tração e ao impacto de um compósito de HDPE/juta pela adição de GNP. Em comparação com o compósito HDPE/Juta, o nanocompósito HDPE/0,10%GNP/20Juta apresentou valores de módulo de elasticidade (E) e tenacidade (T) superiores a 20 e 40%, respectivamente. Além disso, o nanocompósito HDPE/0,10%GNP/20Juta apresentou melhorias significativas, com aumento de 45% na resistência e 262% no valor de E em comparação ao HDPE puro. Dessa forma, o nanocompósito híbrido de HDPE com 0,10 %p. de GNP reforçado com 10 camadas de tecido de juta e 10 camadas de tecido de aramida, se destacou pelo aumento de 2433% na tenacidade mecânica, um aumento de 591% na resistência à tração e uma redução de 462% na ductilidade em comparação com o compósito puro de HDPE/Juta. Adicionalmente, esse nanocompósito híbrido apresentou comportamento balístico em consonância com o nível II-A da norma NIJ 0106.00 para CBs, com reduções de custo de mais de 40% e de peso de mais de 7%. Isso ressalta o potencial promissor desses nanocompósitos híbridos para a fabricação de CBs.

Palavras-chave: Nanocompósito híbrido. juta. aramida. nanoplaquetas de grafeno. polietileno de alta densidade. capacete balístico.

ABSTRACT

The lethality of incidents affecting the neck and head has driven the search for innovative materials for ballistic helmets (BHs) in various sectors, including the military, public safety, and civil organizations. In this regard, the development of composites with natural lignocellulosic fibers (NLFs) has been undertaken to enhance cost-effectiveness, reduce weight, and maintain or optimize performance compared to traditional materials like Kevlar, ballistic steels, and multi-layer armor systems (MAS). NLFs have been utilized as reinforcements in polymer matrix composites for the past two decades due to their biodegradability, renewability, and abundance, making them attractive for sustainable materials. However, synthetic fibers surpass NLFs in terms of mechanical and thermal properties. Nevertheless, the combination of these fibers as hybrid reinforcement in thermoplastic matrices shows promise for multifunctional materials and structures. Moreover, functionalizing these composites with graphene-based materials can lead to properties that surpass those of synthetic fiber-based composites. In this study, various composites, nanocomposites, and hybrid nanocomposites of high-density polyethylene (HDPE) reinforced with 0.10%, 0.25%, and 0.50% graphene nanoplatelets (GNP) were produced, combined with 50% vol. jute and/or aramid fabric. The thermal, mechanical, dynamic, and ballistic behavior of these materials were investigated to determine the optimal conditions for BCs' application. The study optimized the tensile and impact strength of an HDPE/jute composite by incorporating GNP. Compared to the HDPE/jute composite, the HDPE/0.10% GNP/20Jute nanocomposite exhibited modulus of elasticity (E) and toughness (T) values exceeding 20% and 40%, respectively. Additionally, the HDPE/0.10% GNP/20Jute nanocomposite demonstrated significant improvements, with a 45% increase in strength and a 262% increase in E value compared to pure HDPE. Therefore, the hybrid HDPE nanocomposite with 0.10% GNP, reinforced with 10 layers of jute fabric and 10 layers of aramid fabric, stood out due to its 2433% increase in mechanical toughness, a 591% increase in tensile strength, and a 462% reduction in ductility when compared to the pure HDPE/jute composite. Furthermore, this hybrid nanocomposite exhibited ballistic behavior in line with level II-A of the NIJ 0106.00 standard for CBs, resulting in cost reductions of over 40% and weight reductions of over 7%. These findings highlight the promising potential of these hybrid nanocomposites for BC manufacturing.

Keywords: hybrid nanocomposite. jute. aramid. graphene nanoplatelet. high-density polyethylene. ballistic helmet.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Esquema evolutivo de armamentos utilizados desenvolvidos pelo ser humano (Autor)	24
Figura 1.2 – Tipos de proteção usadas na antiguidade de pele de crocodilo e de aço laminado (Adaptada de FORD et al., 2010)	25
Figura 2.1 – Curva tensão (σ) versus deformação (ε) (MEYERS, 1994).	32
Figura 2.2 – Esquema de parâmetros para explicar a propagação de ondas de choque: (a) Antes do choque; (b) Após um tempo t_1 ; (c) Após um tempo $t_2 > t_1$ (Adaptado de MEYERS, 1994).	33
Figura 2.3 – Etapas do modelo de casamento de impedância (a) antes, (b) durante e (c) após o choque entre as superfícies em estudo (Adaptada de MEYERS, 1994).	35
Figura 2.4 – Transmissão da onda de choque de um meio de baixa impedância para um meio de alta impedância de choque: (a) gráfico pressão versus velocidade da partícula; (b) perfil de pressão (Adaptado de MEYERS, 1994).	36
Figura 2.5 – Transferência de onda de choque de um meio de alta impedância para outro de baixa impedância. a) Gráfico de Pressão versus Velocidade da partícula; b) Evolução da pressão nos materiais (A) e (B) ao longo do tempo (Adaptado de MEYERS, 1994).	37
Figura 2.6 – Evolução dos materiais e designs dos capacetes balísticos ao longo dos anos (Adaptada de HAMOUDA et al., 2012).	38
Figura 2.7 – Configuração dos equipamentos do teste de indentação na plastilina (Autor).	42
Figura 2.8 – Esquema de medição do trauma na plastilina (Autor).	42
Figura 2.9 – Ensaio de atenuação de impacto para capacetes (Autor).	44
Figura 2.10 – Temperaturas de transição vítrea e de fusão de diversos polímeros (Adaptada de (CANEVAROLO JR., 2019)	51
Figura 2.11 – Esquema de deformação elástica e plástica para polímeros semicristalinos (Adaptado de CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).	56
Figura 2.12 – Esquema da estrutura do etileno e do polietileno (Adaptada de KURTZ, 2014).	62
Figura 2.13 – Célula unitária ortorrômbica do polietileno de alta densidade (Adaptada de PEACOCK, 2000).	64
Figura 2.14 – Comparação entre materiais monolíticos convencionais e materiais compostos (Adaptada de CHAWLA, 2012).	65

Figura 2.15–Classificação dos compósitos quanto ao tipo de reforço (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).	66
Figura 2.16–Mecanismos de microflambagem do modo de fratura tipo fibra por carregamento longitudinal compressivo (Adaptada de GIBSON, 2016).	70
Figura 2.17–Mecanismos de fratura no modo matriz sob carregamento de tração (Adaptada de GIBSON, 2016).	71
Figura 2.18–Superfície de fratura por MEV: (a) micropropagação de fissuras na matriz; (b) Ruptura da fibra, ruptura da matriz, captura dos fragmentos e mecanismos de divisão das fibrilas (Adaptada de COSTA et al., 2019).	72
Figura 2.19–Componentes e estrutura das paredes celulares das fibras lignocelulósicas: (a) Estrutura hierárquica das fibrilas; (b) Estrutura das camadas das paredes celulares (Adaptada de BRETHAUER; SHAHAB; STUDER, 2020, ÁLVAREZ; REYES-SOSA; DÍEZ, 2016).	75
Figura 2.20–Representação esquemática de uma macrofibrila (Adaptada de JOHN; THOMAS, 2008).	76
Figura 2.21–Número de publicações com a palavra juta de acordo com a plataforma SCOPUS (Autor).	79
Figura 2.22–Fibra de juta: (a) Extração da planta; (b) Processo rudimentar de extração da fibra; (c) Secagem das fibras; (d) Fibras de juta (KHAN et al., 2015).	80
Figura 2.23–Frequência de distribuição para os diâmetros equivalentes médios da fibra de juta (Adaptada de MONTEIRO et al., 2011).	81
Figura 2.24–Resistência média de Weibull em função do diâmetro equivalente médio para a fibra de juta (Adaptada de MONTEIRO et al., 2011).	82
Figura 2.25–Análise térmica das fibras de juta, adaptada (CHANDEKAR; CHAUDHARI; WAIGAONKAR, 2020).	82
Figura 2.26–Número de publicações por ano segundo a plataforma SCOPUS com a palavra "graphene"(Autor).	86
Figura 2.27–Esquema de classificação para a categorização de diferentes tipos de grafeno de acordo com as três propriedades fundamentais do GBM: número de camadas de grafeno, dimensão lateral média e relação carbono/oxigênio (Adaptada de WICK et al., 2014).	87
Figura 2.28–Mãe de todas as formas grafiticas do carbono (Adaptada de GEIM; NOVOSELOV, 2007).	88
Figura 2.29–Esquema da classificação dos métodos de síntese do grafeno (Adaptada de SKODA et al., 2014).	88
Figura 2.30–Esquema dos métodos de produção de grafeno mais comuns (Adaptada de RACCICHINI et al., 2015).	90

Figura 2.31–Esquemas de conversão de grafite em óxido de grafeno via rota química pelo método de Hummers (Adaptado de DIMIEV; TOUR, 2014).	91
Figura 2.32–Número de relatórios sobre "compósitos à base de grafeno"segundo a plataforma SCOPUS (Autor).	92
Figura 2.33–Curvas de DMA de fGnPs/epóxi compósitos (Adaptada de ZHANG et al., 2014).	93
Figura 2.34–Ensaio de tração uniaxial para os nanocompósitos de epóxi e GPL/epóxi, MWNT/epóxi e SWNT/epóxi reforçados com 0,10%p. (a) Resistência à tração (b) Módulo de elasticidade (Adaptada de RAFIEE et al., 2009).	94
Figura 3.1 – Fluxograma das etapas do presente trabalho (Autor).	102
Figura 3.2 – Juta: (a) Planta (<i>Corchorus Capsulares</i>); (b) Tecido de fibras de juta (Autor).	103
Figura 3.3 – Micrografia por MEV, indicando tamanho e morfologia das GNP utilizadas neste trabalho. (Autor).	104
Figura 3.4 – Esquema de fabricação das placas de compósito (Autor).	106
Figura 3.5 – Esquema da fabricação de nanocompósitos de HDPE/GNP reforçados com tecidos híbridos de aramida e juta (Autor).	107
Figura 4.1 – Curva do ângulo de contato versus concentração de GNP nos filmes de HDPE (Autor).	113
Figura 4.2 – Espectros de DRX dos nanocompósitos HDPE/GNP com diferentes concentrações da nanocarga (Autor).	114
Figura 4.3 – Espectros de RAMAN dos filmes de HDPE/GNP com diferentes concentrações de GNP (Autor).	116
Figura 4.4 – Espectro RAMAN das nanoplaquetas de grafeno (Autor).	117
Figura 4.5 – Imagens de HR-TEM das GNP (a) aglomerado de GNP; (b) apresenta a estrutura monocristalina de GNP semi-enroladas; (c) exhibe as GNP completamente enroladas; (d) padrão de difração das estruturas de GNP monocristalinas; (e) aglomerados de GNP nanométricos; (f) Padrão de difração do aglomerado policristalino; (g) Perfil de intensidade e distâncias interplanares dos planos indexados através dos pontos de difração indicados no painel de áreas; (h) distância interplanar dos planos {002}. (Autor).	119
Figura 4.6 – Temperatura de cristalização dos compósitos de HDPE e HDPE/GNP (Autor).	121
Figura 4.7 – Gráficos de cristalinidade relativa para cristalização não isotérmica em taxas de resfriamento de 5 a 20 °C/min em função da temperatura para (a) HDPE e (b) HDPE/0,10%GNP, (c) HDPE/0,25%GNP, (d) HDPE/0,50%GNP (Autor).	122

Figura 4.8 – Gráficos de cristalinidade relativa para cristalização não isotérmica em taxas de resfriamento de 5 a 20 °C/min em função do tempo para (a) HDPE e (b) HDPE/0,10%GNP, (c) HDPE/0,25%GNP, (d) HDPE/0,50%GNP (Autor).	123
Figura 4.9 – Tempo de meia cristalização ($t_{\frac{1}{2}}$) de HDPE puro e seus compósitos versus taxa de resfriamento. (Autor).	124
Figura 4.10–Gráficos de $\text{Log}[-\ln(1 - X_T)]$ versus $\log(t)$ para a cristalização não isotérmica de (a) HDPE e (b) HDPE/0,10%GNP, (c) HDPE/0,25%GNP, (d) HDPE/0,50%GNP em taxas de resfriamento variando de 5 a 20 °C/min. (Autor).	126
Figura 4.11–Gráficos de $\text{Log}[-\ln(1 - X_T)]$ versus $\log(\phi)$ para a cristalização não isotérmica dos compósitos (a) HDPE e (b) HDPE/0,10%GNP, (c) HDPE/0,25%GNP, (d) HDPE/0,50%GNP. (Autor).	127
Figura 4.12–Gráficos de $\text{Log}(\phi)$ versus $\log(t)$ para a cristalização não isotérmica dos compósitos (a) HDPE e (b) HDPE/0,10%GNP, (c) HDPE/0,25%GNP, (d) HDPE/0,50%GNP. (Autor).	129
Figura 4.13–Dependência da energia de ativação efetiva em relação cristalinidade para HDPE e seus nanocompósitos. (Autor).	131
Figura 4.14–Módulo de elasticidade dos nanocompósitos com diferentes cargas de GNP. (Autor).	133
Figura 4.15–Resistência à tração dos nanocompósitos com diferentes cargas de GNP. (Autor).	134
Figura 4.16–Ductilidade dos nanocompósitos com diferentes cargas de GNP. (Autor).	135
Figura 4.17–Tenacidade dos nanocompósitos com diferentes cargas de GNP. (Autor).	135
Figura 4.18–Superfícies de fratura dos nanocompósitos (a) HDPE/20Juta e (b) HDPE/0,10%GNP/20Juta, (c) HDPE/0,25%GNP/20Juta, (d) HDPE/0,50%GNP/20Juta. (Autor).	137
Figura 4.19–Resistência à tração dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida. (Autor).	138
Figura 4.20–Módulo de elasticidade dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida. (Autor).	139
Figura 4.21–Tenacidade dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida. (Autor).	140
Figura 4.22–Ductilidade dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida. (Autor).	141
Figura 4.23–Energia absorvida pelos compósitos HDPE/Juta, HDPE/GNP/Juta e HDPE/GNP/Juta/Ar mediante impacto Izod. (Autor).	143
Figura 4.24–Energia absorvida pelos compósitos HDPE/GNP/Juta/Aramida mediante impacto Izod para diferentes frações de juta e aramida. (Autor).	144

Figura 4.25–Superfície de fratura dos compósitos do grupo 2 (a) HDPE/GNP/10Juta/10Ar; (b) HDPE/GNP/20Ar. (Autor).	145
Figura 4.26–Resultados do teste de DMA para os compósitos HDPE/20Juta e HDPE/GNP/20Juta, variação do (a) E' , (b) E'' e (c) $\tan \delta$ com a temperatura. (Autor).	147
Figura 4.27–Resultados do teste de DMA para os compósitos HDPE/GNP/Juta/Ar, variação do (a) E' , (b) E'' e (c) $\tan \delta$ com a temperatura. (Autor).	149
Figura 4.28–Taxa de deformação em função da deformação no teste SHPB para todos os compósitos do grupo 1. (Autor).	150
Figura 4.29–Valores de resistência máxima dos resultados de barra Hopkinson para os compósitos do grupo 1. (Autor).	150
Figura 4.30–Valores do módulo de elasticidade dos resultados de barra Hopkinson para os compósitos do grupo 1.(Autor).	152
Figura 4.31–Valores de energia absorvida dos resultados de barra Hopkinson para os compósitos do grupo 1. (Autor).	153
Figura 4.32–Valores de deformação na ruptura dos resultados de barra Hopkinson para os compósitos do grupo 1. (Autor).	153
Figura 4.33–Resultados de energia absorvida para os nanocompósitos. (Autor).	156
Figura 4.34–Resultados do ensaio de velocidade residual para os nanocompósitos híbridos. (Autor).	157
Figura 4.35–Resultados de velocidade limite para os nanocompósitos híbridos. (Autor).	157
Figura 4.36–Aspecto dos nanocompósitos híbridos antes e após os disparos: (a) Placas compósitas do grupo 2 antes dos disparos; (b) Placa de HDPE/GNP/10Juta/10Ar após múltiplos disparos; (c) Placa HDPE/GNP/5Juta/15Ar após um disparo; e (d) Placa de HDPE/GNP/20Ar após um único disparo (Autor).	158
Figura 4.37–Superfícies de fratura dos nanocompósitos híbridos observadas por MEV: (a) Fratura da matriz de HDPE; (b) Microfibrilas de HDPE; (c) Superfície de um camada de aramida com fios se desprendendo; (d) Fibras de juta rompidas com restos de HDPE (Autor).	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Propriedades mecânicas do Twaron® (SHIM; LIM; FOO, 2001)	26
Tabela 1.2 – Propriedades básicas de fibras sintéticas importantes (Adaptada de DINGENEN, 1989)	26
Tabela 2.1 – Classificação dos níveis de proteção corporal da (NIJ 0101.06, 2008) . .	41
Tabela 2.2 – Propriedades mecânicas de alguns polímeros (Adaptada de CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014)	55
Tabela 2.3 – Comparação de propriedades do HDPE e o UHMWPE (Adaptada de KURTZ, 2004)	63
Tabela 2.4 – Características de vários materiais com reforço de fibra (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014)	69
Tabela 2.5 – Propriedades mecânicas e físicas das FNLs (Adaptada de MONTEIRO et al., 2011)	77
Tabela 2.6 – Propriedades do grafeno obtidas por diferentes métodos (Adaptada de NOVOSELOV et al., 2012)	89
Tabela 2.7 – Resistência à tração e módulo de elasticidade para HDPE/GNPs e HDPE/GNPs/ $AlCl_3$ (Adaptada de GUO; RAN; FANG, 2013)	96
Tabela 3.1 – Condições das diferentes placas (Autor)	101
Tabela 3.2 – Diferentes grupos das condições dos laminados de compósitos (Autor) .	101
Tabela 3.3 – Propriedades do HDPE de grade HE150 da Braskem (Adaptado das especificações da própria empresa)	103
Tabela 3.4 – Tabela padrão de cálculo - ANOVA	111
Tabela 4.1 – Temperaturas de cristalização e de fusão dos compósitos para cada taxa de resfriamento	120
Tabela 4.2 – Expoente de Avrami e Z_c dos nanocompósitos de HDPE e HDPE/GNP, sob condições não isotérmicas para o ajuste linear de duas regiões a 5 e 10 °C/min e de uma única região a 15 e 20 °C/min	125
Tabela 4.3 – Parâmetros cinéticos de cristalização baseados no método de Ozawa para compósitos HDPE e HDPE/GNP em condições não isotérmicas .	128
Tabela 4.4 – Parâmetros cinéticos de cristalização baseados no método de Mo (LIU et al., 1997) para os compósitos HDPE e HDPE/GNP, em condições não isotérmicas.	130
Tabela 4.5 – Resumo dos resultados dos métodos utilizados para avaliar o processo de cristalização	132
Tabela 4.6 – Teste de Tukey para os valores de módulo de elasticidade dos nanocompósitos com diferentes cargas de GNP (GPa)	133

Tabela 4.7 – Teste de Tukey para os valores de tenacidade dos nanocompósitos com diferentes cargas de GNP (MJ/m ³)	136
Tabela 4.8 – Teste de Tukey para os valores de resistência a tração dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida (MPa)	138
Tabela 4.9 – Teste de Tukey para os valores de módulo de elasticidade dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida (GPa)	139
Tabela 4.10–Teste de Tukey para os valores de tenacidade mecânica dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida (MJ/m ³)	141
Tabela 4.11–Teste de Tukey para os valores de ductilidade mecânica dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida (%)	142
Tabela 4.12–Resumo das propriedades de tração discutidas no presente trabalho em comparação com outros trabalhos da literatura	142
Tabela 4.13–Resultado do Teste de Tukey para os valores de energia absorvida mediante impacto Izod dos nanocompósitos (J/m)	143
Tabela 4.14–Energia absorvida por impacto Izod para diferentes compósitos reforçados com fibras naturais e sintéticas	144
Tabela 4.15–Resultado do Teste de Tukey para os valores de energia absorvida mediante impacto Izod dos compósitos (J/m)	145
Tabela 4.16–Resumo das propriedades obtidas do ensaio de barra Hopkinson para os compósitos do grupo 1	151
Tabela 4.17–Resultado do Teste de Tukey para os valores de resistência máxima mediante os testes de barra Hopkinson dos compósitos do grupo 1 (MPa)	151
Tabela 4.18–Resultado do Teste de Tukey para os valores de módulo de elasticidade mediante os testes de barra Hopkinson dos compósitos do grupo 1 (MPa)	152
Tabela 4.19–Resumo das propriedades obtidas do ensaio de barra Hopkinson para os nanocompósitos híbridos	154
Tabela 4.20–Resumo das propriedades obtidas do ensaio de velocidade residual para todos os compósitos estudados nesse trabalho	155
Tabela 4.21–Resultado do Teste de Tukey para os valores de energia absorvida dos nanocompósitos híbridos (J)	156
Tabela 4.22–Estimativas de custo e peso para capacetes fabricados a partir dos nanocompósitos híbridos estudados nesse trabalho	161

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABREVIATURAS:

°C	grau Celsius
a.C.	antes de Cristo
cm	centímetro
d.C.	depois de Cristo
g	grama
GPa	Giga Pascal
h	hora
Hz	hertz
J	joule
kg	quilograma
kgf	quilograma-força
kN	quilonewton
kV	quilovolt
eV	elétron-volt
Ltda	limitada
MPa	mega pascal
m	metro
mA	miliampére
mg	miligrama
min	minuto
mL	militro
mm	milímetro
μ m	micrômetro

N	newton
rpm	rotação por minuto
s	segundo
%vol.	porcentagem em volume
%p.	porcentagem em peso
SIGLAS:	
ANOVA	<i>Analysis Of Variance</i> (Análise de variância)
VR	velocidade residual
Ar	aramida
3D	tridimensional
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society For Testing And Materials</i>
SHPB	<i>Split Hopkinson Pressure Bar</i> (Barra de Pressão Hopkinson)
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
SP	São Paulo
BD	Bidirecional
BFS	<i>Backface Signature</i>
BL	<i>Ballistic Limit</i>
CCT	Centro de Ciência e Tecnologia
CMC	Compósitos de Matriz Cerâmica
CMM	Compósitos de Matriz Metálica
CMP	Compósitos de Matriz Polimérica
CRF	Compósito Reforçado com Fibra
CTEx	Centro Tecnológico do Exército
CTP	Programa de Teste de Conformidade
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição de Vapor Químico)

DGEBA	Diglicidil Éter do Bisfenol A
DI	Deionizada
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG	Termogravimetria Derivada
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EP	Epóxi
GNP	<i>Graphene Nanoplatelets</i> (Nanoplaquetas de grafeno)
FNLs	Fibras Naturais Lignocelulósicas
FTIR	Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier
GO	<i>Graphene Oxide</i> (Óxido de Grafeno)
GP	Grau de polimerização
GQDs	<i>Graphene oxide quantum dots</i> (Pontos quânticos de grafeno)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IMA	Instituto de Macromoléculas
IME	Instituto Militar de Engenharia
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
LDPE	<i>Low density polyethylen</i> (Polietileno de Baixa Densidade)
LNDC	Laboratório de Ensaio Não Destrutivos Corrosão e Soldagem
LPE	<i>Liquid Phase Exfoliation</i> (Esfoliação em Fase Líquida)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

NIJ	<i>National Institute of Justice</i> (Instituto Nacional de Justiça dos Estados Unidos)
P-BFS	<i>Perforation and Backface Signature</i>
PALF	<i>Pineapple Leaves Fiber</i> (Fibra de Abacaxi)
PAI	Poliamida-imida
PE	Polietileno
PEEK	Poliéter-éter cetona
HDPE	<i>High-density polyethylene</i> (Polietileno de Alta densidade)
PP	Polipropileno
POM	Poliacetal
PPS	Sulfureto de polifenileno
PS	Poliestireno
PSU	Polisulfona
rGO	Óxido de Grafeno reduzido
RTM	<i>Resin Transfer Molding</i> (moldagem por transferência de resina)
SBMs	Sistemas de Blindagem Multicamada
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
SMC	<i>Sheet Molding Compound</i>
ST	Sem Tratamento
TETA	Trietileno Tetramina
TGA	Análise Termogravimétrica
TGDDM	Tetra-glicidil-diamino-difenil-metano
UD	Unidirecional
UCTS	Unidade Multiusuário de Caracterização térmica e Superficial de Materiais
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alpha
β	Beta
γ	Gamma
δ	Delta
ϵ	Epsilon
η	Eta
θ	Theta
λ	Lambda
μ	Mu
ν	Nu
π	Pi
ρ	Rho
σ	Sigma
τ	Tau
ϕ	Phi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	24
1.2	BLINDAGEM BALÍSTICA	26
1.3	JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	29
1.4	OBJETIVO GERAL	30
1.5	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	COMPORTAMENTO DINÂMICO DOS MATERIAIS	31
2.1.1	INTERAÇÃO E REFLEXÃO DE ONDAS DE CHOQUE	35
2.2	CAPACETES BALÍSTICOS	37
2.3	NORMAS TÉCNICAS AVALIADORAS	40
2.4	MATERIAIS POLIMÉRICOS	44
2.4.1	DEFINIÇÃO	44
2.4.2	ESTRUTURA E PROPRIEDADES	45
2.4.3	CLASSIFICAÇÃO	49
2.4.4	PROPRIEDADES DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS	50
2.4.4.1	COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS POLÍMEROS	50
2.4.4.1.1	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA OU TG	50
2.4.4.1.2	TEMPERATURA DE FUSÃO TM	51
2.4.4.1.3	TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO OU TC	52
2.4.4.2	COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS	52
2.4.5	PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS	56
2.4.6	POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (HDPE)	62
2.5	COMPÓSITOS	64
2.5.1	CONCEITOS GERAIS	64
2.5.2	CLASSIFICAÇÃO DOS COMPÓSITOS	66
2.5.3	PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS	67
2.5.4	MECANISMOS DE FALHA DOS COMPÓSITOS	69
2.6	FIBRAS NATURAIS LIGNOCELULÓSICAS (FNLS)	72
2.6.1	FIBRAS VEGETAIS	73
2.6.2	FIBRAS ANIMAIS	73
2.6.3	FIBRAS MINERAIS	74
2.6.4	ESTRUTURA DAS FNLS	74
2.6.5	PROPRIEDADES DAS FNLS	76

2.6.6	APLICAÇÕES DAS FNLS	77
2.6.7	FIBRA DE JUTA	78
2.6.8	COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS REFORÇADOS COM FIBRAS DE JUTA	83
2.7	GRAFENO E SEUS DERIVADOS	85
2.7.1	ASPECTOS GERAIS	85
2.7.2	PRODUÇÃO DE GRAFENO	87
2.7.3	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM GRAFENO E SEUS DERIVADOS	92
3	MATERIAIS E MÉTODOS	101
3.1	CONCEITOS GERAIS	101
3.2	MATERIAIS UTILIZADOS	103
3.2.1	TECIDO DE FIBRA DE JUTA	103
3.2.2	POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE	103
3.2.3	NANOPLAQUETAS DE GRAFENO (GNPS)	104
3.2.4	TECIDO DE ARAMIDA	104
3.3	MÉTODOS PROPOSTOS	105
3.3.1	PREPARAÇÃO DO HDPE E HDPE/GNP	105
3.3.2	FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS	105
3.3.3	ÂNGULO DE CONTATO	107
3.3.4	ENSAIO DE TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS	107
3.3.5	ENSAIO DE IMPACTO IZOD DOS COMPÓSITOS	107
3.3.6	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	108
3.3.7	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	108
3.3.8	ESPECTROSCOPIA RAMAN	109
3.3.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	109
3.3.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	109
3.3.11	ENSAIO DE BARRA DE PRESSÃO HOPKINSON	109
3.3.12	VELOCIDADE RESIDUAL (VR)	110
3.3.13	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	110
3.3.14	ANÁLISE ESTATÍSTICA	111
3.3.14.1	ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	111
3.3.14.2	TESTE DE TUKEY	112
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	113
4.1	ÂNGULO DE CONTATO	113
4.2	ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	113
4.3	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN	115

4.4	ANÁLISE POR MET DAS GNP E DOS NANOCOMPÓSITOS HDPE E HDPE/GNP COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE NANOCARGA.	117
4.5	RESULTADOS DE DSC	120
4.6	RESULTADO DO ENSAIO DE TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS	132
4.7	RESULTADOS DO ENSAIO DE IMPACTO IZOD	143
4.8	RESULTADOS DA ANÁLISE DE DMA	146
4.9	RESULTADOS DE BARRA DE PRESSÃO HOPKINSON (SHPB)	149
4.10	RESULTADOS DE VELOCIDADE RESIDUAL	154
4.11	ANÁLISE DE CUSTOS	160
5	CONCLUSÃO	162
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	164
	REFERÊNCIAS	165

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

O ser humano desde os primórdios precisou desenvolver equipamentos para sobreviver através da caça e da pesca, além de se proteger contra ataques de animais selvagens, e até mesmo proteger seu território. Dadas essas necessidades, armas como lâminas, machados e lanças foram desenvolvidas (Figura 1.1), e com isso, a humanidade passou por diversas guerras e conflitos. Desenvolveram-se também armas que podiam atingir seu alvo de longas distâncias com maior eficácia, como o arco e flecha, crossbow etc. (FORD et al., 2010).



Figura 1.1 – Esquema evolutivo de armamentos utilizados desenvolvidos pelo ser humano. (Autor)

Até então, o tipo de proteção desenvolvida para com esses tipos de armas eram fabricadas de peles de animais, aços laminados ou forjados, como mostrado na Figura 1.2. Com o invento das armas de fogo, por volta de 1700 d.C. com maiores energias de impacto e poder de penetração, o couro e armaduras de aço já não eram mais eficientes e então gerou-se a necessidade de desenvolvimento de novos materiais de proteção balística.



Figura 1.2 – Tipos de proteção usadas na antiguidade de pele de crocodilo e de aço laminado. (Adaptada de FORD et al., 2010)

Nos dias atuais, militares, policiais, funcionários que trabalham para organizações humanitárias, repórteres e outros civis, estão sujeitos a ameaças de serem atingidos por projéteis de armas de fogo como parte de seu trabalho diário, e, portanto, precisam de equipamento de proteção adequado. Isso leva a uma crescente demanda por coletes à prova de balas e CBs, movendo a indústria de equipamentos de proteção para explorar soluções de curto e longo prazo, a fim de criar uma gama de proteções leves e confiáveis que sejam comercializadas para uma grande diversidade de consumidores (HAMOUDA et al., 2012).

Os materiais mais utilizados atualmente em proteção balística individual, sejam para coletes ou para capacetes, são o Kevlar®, Twaron® e Dyneema®. O Kevlar® é o nome comercial dado para a fibra orgânica da DuPont na família da poliamida aromática (aramida). Devido às suas propriedades balísticas, foi comercializado pela DuPont em 1972, e tem uma combinação única de alta resistência, alto módulo de elasticidade, tenacidade e estabilidade térmica. Da família de fibras Kevlar, o tecido Kevlar 29 Tipo II é usado na moldagem do capacete PASGT, o qual será abordado nos próximos capítulos (THAM; TAN; LEE, 2008).

Da mesma forma, o Twaron® é um tecido composto por fibras de aramida, quimicamente semelhante ao amplamente conhecido Kevlar. Ele também é frequentemente utilizado em aplicações de armaduras flexíveis, sujeitas a altas taxas de carregamento. Em termos de propriedades mecânicas, o tecido de Twaron® apresenta resistência à tração e módulo de elasticidade superiores ao Kevlar®, enquanto mantém a mesma densidade

(SHIM; LIM; FOO, 2001).

Tabela 1.1 – Propriedades mecânicas do Twaron® (SHIM; LIM; FOO, 2001)

Fibra	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Enlogamento da fratura (%)	Densidade (g/cm ³)
Twaron®	2800	80000	3,3	1,44
Kevlar® 29	2758	62000	4,0	1,44

As fibras de Dyneema® são produzidas a partir do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE – *Ultra-high-molecular-weight polyethylene*). No processo denominado gel *spinning*, em que as moléculas muito longas são dissolvidas em um solvente volátil e giradas para passarem por uma feira. À medida que a fibra é trefilada, um nível muito alto de orientação macromolecular é atingido. Desse modo, a fibra atinge tenacidade e módulo de elasticidade muito altos, como pode ser visto na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Propriedades básicas de fibras sintéticas importantes (Adaptada de DINGENEN, 1989)

Propriedade	Dyneema SK60	Aramida 29	Aramida 49	Carbono HS	Carbono HM	Fibra de vidro E.
Densidade (g/cm ³)	0,97	1,44	1,45	1,78	1,85	2,55
Resistência à tração (GPa)	2,7	2,7	2,7	3,4	2,3	2,0
Módulo de elasticidade (GPa)	87	58	120	240	390	73
Elogação na ruptura (%)	3,5	3,7	1,9	1,4	0,5	2,0

1.2 Blindagem Balística

A norma brasileira NBR 15000 (ABNT, 2005) define uma blindagem balística como um “anteparo de proteção projetado para oferecer resistência à penetração de projéteis provenientes de armas de fogo”.

Baseando-se nessa definição, podem-se estabelecer parâmetros capazes de qualificar uma blindagem balística em eficiente ou ineficiente, assim como classificar os níveis de ameaças que cada blindagem resiste. Entre esses parâmetros podem-se citar: resistência à penetração, absorção de energia de impacto, peso, custo-benefício e integridade. Todos esses constituem o que pode ser chamado de mapa de habilidades de uma blindagem.

Contudo, materiais isolados em geral não são capazes de desempenhar todas essas funções. Por exemplo, as chapas de aço que são resistentes à penetração, e até são eficientes

em absorverem impactos, não são leves e portanto, dificultam a mobilidade do usuário. Em virtude disso, em sistemas de proteção contra projéteis de alta velocidade (>800 m/s) considerado como nível III pela NBR 15000 (ABNT, 2005), o efeito sinérgico de diferentes materiais em camadas, deu origem aos SBMs, que possuem propriedades únicas como absorção de energia de impacto e resistência à penetração do projétil (MONTEIRO et al., 2015).

Dentre as inúmeras possibilidades de combinações de materiais, Wambua et al. (2007) avaliaram as propriedades balísticas de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais. Os autores concluíram que o a performance do SBM, consistindo de uma matriz de polipropileno (PP) reforçado com 46 %vol de linho, cânhamo ou tecido de juta, com um apoio de chapas de aço, é superior ao aço comum de mesma espessura, sobretudo com a vantagem de ser relativamente mais leve e conseqüentemente mais barato.

A partir disso, desde o início do século 21, o uso de FNLs como reforço para aplicações de engenharia vem ganhando atenção de pesquisadores de todo o mundo (ZHANG et al., 2020; GÜVEN et al., 2016; PICKERING; EFENDY; LE, 2016; THAKUR; THAKUR; GUPTA, 2014). Esses compostos podem encontrar aplicações na indústria automobilística (WUA et al., 2018; HOLBERY; HOUSTON, 2006), embalagens (MAJEED et al., 2013), e também em materiais de construção civil (DITTENBER; GANGARAO, 2012).

A relevância dos compósitos com FNLs está geralmente associada a questões sustentáveis, nas quais a reciclabilidade e a renovabilidade são características essenciais (COSTA et al., 2020). No entanto, várias outras vantagens justificam o uso de FNLs, como resistência e tenacidade relativamente altas, baixa densidade e menor custo de produção, em comparação com as fibras sintéticas.

De fato, compósitos de matriz polimérica reforçada com FNLs mostraram-se tão eficientes quanto aqueles produzidos com fibras sintéticas, especialmente fibra de vidro (WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003). Além disso, nos últimos anos, foi relatado que esses compósitos com FNLs podem até mesmo substituir a fibra ou tecido de aramida (KevlarTM) em equipamentos de proteção balística (NASCIMENTO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2019; PEREIRA et al., 2019; ASSIS et al., 2018).

Portanto, o estudo sistemático de materiais com potenciais para aplicações em blindagem balística é fundamental para o desenvolvimento tecnológico de um país, gerando a oportunidade para aprimorar ainda mais os armamentos e blindagens, de modo a melhorar a defesa e a segurança. Nesse contexto, embora a seção do pescoço e cabeça represente apenas cerca de 12% da área total do corpo, de acordo com Carey et al. (2000), é alarmante constatar que 25% de todos os casos de impactos de projéteis relatados, resultando em ferimentos letais ou fatais, ocorrem na região da cabeça. Portanto, é de extrema importância adquirir um conhecimento significativo sobre os materiais e designs utilizados em capacetes

balísticos. A utilização de materiais altamente resistentes a projéteis de alto desempenho é essencial para garantir resultados bem-sucedidos.

Dessa forma, o capacete é uma forma de equipamento de proteção projetado para proteger a cabeça de qualquer objeto em impacto. Normalmente, o capacete é projetado para proteger a cabeça do usuário por meio de um mecanismo baseado em absorção e dissipação de energia. Devido à gama de riscos possíveis associados a diferentes condições de operação, vários tipos de capacetes foram projetados com aplicações específicas. O capacete de um bombeiro moderno, por exemplo, tem uma extremidade longa para proteger o pescoço e as costas dos riscos de incêndio, enquanto um capacete balístico protege a cabeça de projéteis de baixa velocidade, como projéteis de pistolas, revólveres ou rifles de baixa velocidade, bem como fragmentos de bombas (HAMOUDA et al., 2012).

Diversos materiais e *designs* já foram utilizados para CBs, desde o couro a aço laminado, até o desenvolvimento de compósitos e materiais com fibras a partir da primeira guerra mundial. Os materiais compósitos têm mostrado um considerável nível de proteção balística, sobretudo os materiais compósitos que utilizam fibras naturais (NASCIMENTO et al., 2018; MONTEIRO et al., 2015; BRAGA, 2015; GARCIA FILHO; MONTEIRO, 2018; LUZ et al., 2018).

No entanto, até o momento, esses estudos se concentraram principalmente em sistemas de blindagem para proteção pessoal e no uso de insertos rígidos em coletes. Considerando o notável desempenho desses materiais contra impactos de alta energia, chegando a resistir a cerca de 3.479,4 J, o que caracteriza um disparo de calibre 7.62 mm conforme as normas da NIJ 0101.04 (2000), o potencial dos compósitos poliméricos com fibras naturais (CPFNs) para o desenvolvimento de CBs é bastante promissor (MONTEIRO et al., 2015).

Contudo, outros materiais promissores são o grafeno (G) e seus derivados, como o óxido de grafeno (GO – *graphene oxide*), ou o óxido de grafeno reduzido (rGO – *reduced graphene oxide*). Tratam-se de materiais notáveis com excepcionais propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas, etc. Compósitos poliméricos à base de grafeno têm tido um crescimento notável nos últimos 15 anos, sobretudo os compósitos com fibras naturais (COSTA et al., 2020).

Essa combinação de óxido de grafeno com fibras naturais e polímeros termorrígidos superou o desempenho mecânico assim como o balístico em relação a outros compósitos poliméricos. No que diz respeito aos parâmetros avaliados para proteções balísticas; resistência à penetração, absorção de impacto e mobilidade, os compositos de matrizes epóxi funcionalizadas com GO e reforçadas com fibras naturais de curauá e juta mostraram-se superiores em todos os aspectos de desempenho de outros compósitos com fibras naturais (COSTA et al., 2020; SARKER et al., 2019).

Assim, esse trabalho propõe desenvolver novos métodos de fabricação e materiais para CBs, utilizando fibras naturais, nanoplaquetas de grafeno (GNPs – *graphene nanoplatelets*) e polímeros termoplásticos e termorrígidos, de acordo com a metodologia especificada pela norma NIJ 0101.04 (2000). Objetivando reforçar os compósitos poliméricos com nanoplaquetas de grafeno (GNP), a fim de realizar ensaios para caracterizar os mesmos quanto às suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas e o comportamento balístico.

Além disso, esse trabalho objetiva contribuir para a ciência e tecnologia dos compósitos à base de fibras naturais e nanocompósitos à base de grafeno, a fim de desenvolver novos materiais com potencial para aplicações de engenharia, o que promove um aumento do valor agregado das FNLs e das economias local e nacional.

1.3 Justificativa do Trabalho

Dada a letalidade de incidentes causados nas regiões do pescoço e cabeça, a busca por materiais para capacetes balísticos (CBs) é de grande interesse na área Militar e de Segurança Pública, assim como para organizações humanitárias, repórteres e outros civis. O desenvolvimento de compósitos com fibras naturais funcionalizados com derivados do grafeno é realizado a fim aumentar o custo-benefício, bem como minimizar o peso e mantendo o desempenho semelhante ou mais otimizado em relação às estruturas atualmente utilizadas, que contêm Kevlar e aços balísticos ou até mesmo os sistemas de blindagens multicamadas (COSTA et al., 2019; MONTEIRO et al., 2015).

No Instituto Militar de Engenharia (IME), diversos tipos de compósitos são desenvolvidos e estudados. No entanto, uma das principais áreas de pesquisas é a de compósitos poliméricos com FNLs, que são avaliadas para utilização em SBMs. Com inúmeras teses produzidas e trabalhos publicados nessa área, o IME é sem dúvida um dos maiores produtores científicos mundiais no que se refere à utilização de fibras naturais como reforço de matrizes poliméricas. Essas produções científicas tiveram como objetivo mostrar o potencial das diversas fibras naturais para aplicações balísticas. Com isso, diversas possibilidades de substituição da fibra de aramida por fibras naturais foram levantadas, como por exemplo compósitos de matriz epóxi reforçada com fibras de malva (NASCIMENTO et al., 2018) curauá (BRAGA, 2015), piaçava (GARCIA FILHO; MONTEIRO, 2018), abacaxi (LUZ et al., 2018), entre outras, das quais o Brasil é um dos principais produtores mundiais.

Desse modo, a presente pesquisa dará origem a uma nova linha de pesquisa na área de CBs com compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais, e com a adição de GNP como reforço para a matriz polimérica. Isso ampliará o desenvolvimento científico e tecnológico do IME, assim como dará possibilidades para novas vertentes no âmbito de melhorar o nível de proteção contra ameaças de armas de fogo.

1.4 Objetivo Geral

A presente pesquisa tem como objetivo avaliar diferentes compósitos para aplicação em CBs, utilizando nanocompósitos de matriz de HDPE reforçado com GNP e tecido de juta, bem como um nanocompósito híbrido de matriz de HDPE reforçada com tecidos de juta e aramida. Serão realizados diversos ensaios para determinar as melhores condições e, por fim, investigar o desempenho dinâmico e balístico do compósito híbrido resultante, destacando seu potencial, processos de fabricação e custo-benefício.

1.5 Objetivos Específicos

1. Produzir um conjunto de nanocompósitos (grupo 1) de matriz de HDPE reforçada com 50 vol% de tecido de juta, e quatro concentrações distintas de GNP; 0, 0,10, 0,25, 0,50 %p.
2. Avaliar qual condição do grupo 1 apresenta otimização em relação ao comportamento mecânico, térmico, dinâmico, balístico e morfológico.
3. Produzir um novo conjunto de nanocompósitos híbridos (grupo 2), variando o tipo e percentual de reforço, utilizando tecidos de juta e aramida na matriz de HDPE otimizada pelo grupo 1.
4. Avaliar as propriedades mecânicas, dinâmicas, balísticas e morfológicas de todas as configurações do grupo 2.
5. Destacar o potencial para aplicação em CBs do novo compósito híbrido, otimizado por ambos os grupos em termos de custo-benefício.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Comportamento Dinâmico dos Materiais

O comportamento dinâmico dos materiais engloba processos onde os corpos são submetidos a altas taxas de carregamento e com isso apresentam um comportamento com altas taxas de deformação. Desse modo, ainda que a aplicação de uma força externa sobre um corpo seja, por definição, um processo dinâmico, se a taxa de deformação é baixa ($<10^{-1} s^{-1}$), o processo de deformação, ou seja, a resposta do material pode ser considerado como estático (MEYERS, 1994).

Caso contrário, se este apresentar uma alta taxa de deformação ($>10^2 s^{-1}$), o processo ou o comportamento do material é considerado dinâmico e nesse caso, as tensões internas não são transmitidas instantaneamente da região onde a carga foi aplicada para as outras regiões. Isto quer dizer que as tensões atravessam o corpo como ondas, com velocidade característica, cuja qual pode ser medida ou estimada com precisão (MEYERS, 1994; ZUKAS, 1980).

O comportamento dinâmico dos materiais abrange áreas do conhecimento como ciência de materiais, física/química de choque, mecânica, combustão, matemática aplicada e computação em larga escala, entre outras (MEYERS, 1994).

Com isso, diversos processos ou aplicações podem ser estudados aplicando a teoria do comportamento dinâmico, dentre os quais podem ser citados: processos de fabricação de alta velocidade, previsão da resposta de terremotos, protetor de veículos espaciais, soldagem por explosão, conformação, compactação, entre outros (MEYERS, 1994).

Dessa forma, devido às altas taxas de deformações causadas pelo impacto do projétil, podem ser geradas dois tipos de ondas; as ondas elásticas e as plásticas ou de choque. Tais ondas, como resposta dinâmica do material, são de suma importância para descrever o seu comportamento balístico (MEYERS, 1994).

As ondas de tensão, podem ser interpretadas como impactos sucessivos entre átomos. Cada átomo, ao ser acelerado, transmite parte de seu momento linear para o átomo adjacente. Assim, vários fatores como: a massa, a distância interatômica e as forças de atração e repulsão entre os átomos determinam a forma com que o pulso será transmitido (MEYERS, 1994).

No caso das ondas elásticas, elas ocorrem quando a solicitação externa causada pelo impacto não supera a tensão de escoamento do material. Dessa maneira, o pulso que é gerado e permeia no material é chamado de onda elástica. A velocidade deste tipo de

onda depende da densidade do material (ρ) e do módulo de elasticidade (E), e pode ser obtida através da Equação 2.1 (MEYERS, 1994; KANEL; BLESS; RAJENDRAN, 2000).

$$V_E = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.1)$$

Por outro lado, quando o estímulo dinâmico ultrapassa a tensão de escoamento de um material, o pulso de tensão irá se decompor em uma onda elástica e uma onda plástica. De maneira análoga, a velocidade da onda plástica pode ser calculada pela Equação 2.2 (MEYERS, 1994).

$$V_P = \sqrt{\frac{d\sigma/d\varepsilon}{\rho}} \quad (2.2)$$

Onde:

V_P - Velocidade da onda plástica;

$d\sigma/d\varepsilon$ - inclinação da curva tensão (σ) versus deformação (ε)

ρ - massa específica do material.

De acordo com o comportamento mecânico dos materiais, através da curva tensão versus deformação, Figura 2.1, a relação $d\sigma/d\varepsilon$ é constante e igual ao módulo de elasticidade (E) no regime elástico. Em contrapartida, na região plástica a inclinação $d\sigma/d\varepsilon$ reduz, ou seja, as ondas plásticas se propagam a uma velocidade menor do que as ondas elásticas (MEYERS, 1994).

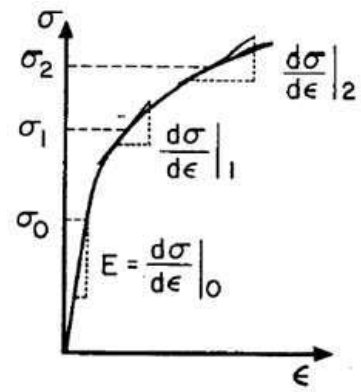


Figura 2.1 – Curva tensão (σ) versus deformação (ε) (MEYERS, 1994).

Ademais, quando a amplitude das ondas de tensão excede grandemente a tensão de escoamento dinâmico do material, as tensões cisalhantes podem ser desprezadas em comparação com a componente da tensão normal hidrostática, a qual é compressiva. Assim, pode ser utilizada a equação dos gases perfeitos definida pela Equação 2.3, para descrever os fenômenos que ocorrem nos eventos dinâmicos (MEYERS, 1994).

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V} \quad (2.3)$$

Onde:

P - Velocidade da onda plástica;

V - Volume específico;

γ - índice adiabático = razão entre calor específico à pressão constante e calor específico à volume constante (c_p/c_v).

Um fenômeno interessante é que as frentes de onda se propagam com velocidades diferentes, sendo observadas então regiões de baixa amplitude e regiões de alta amplitude. E com isso, a perturbação causada provoca uma descontinuidade na pressão, temperatura (ou energia interna) e na densidade. Tal descontinuidade é denominada onda de choque (MEYERS, 1994; ZEL'DOVICH, 1967).

A partir disso, um modelo simples tal como de um cilindro de seção reta unitária com um pistão que desliza livremente no seu interior, é utilizado para exemplificar a propagação de uma onda de choque, Figura 2.2 (MEYERS, 1994).

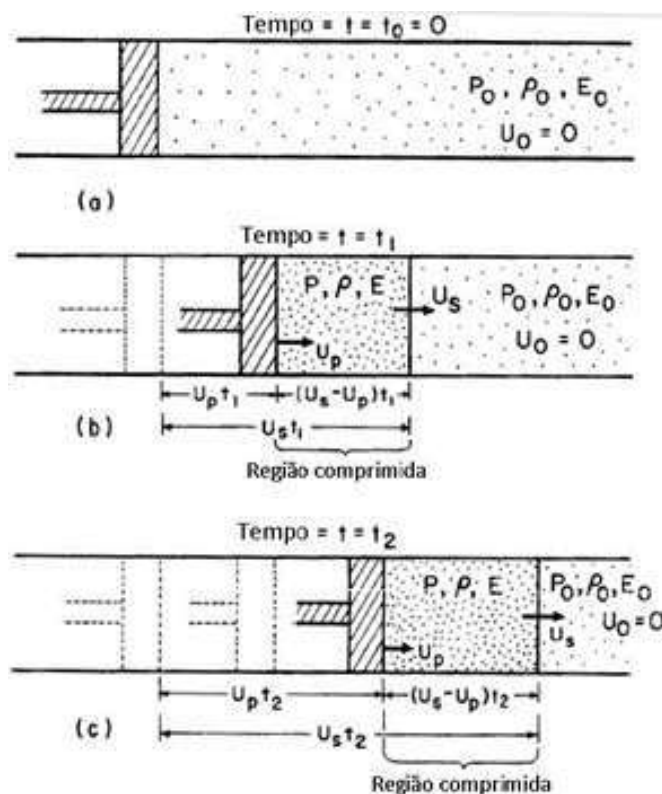


Figura 2.2 – Esquema de parâmetros para explicar a propagação de ondas de choque: (a) Antes do choque; (b) Após um tempo t_1 ; (c) Após um tempo $t_2 > t_1$ (Adaptada de MEYERS, 1994).

A princípio, o pistão está em repouso. Em seguida é acelerado a uma velocidade U_p , em direção a um material compressível de densidade ρ_0 , que se encontra no interior do cilindro a uma pressão P_0 . Após um tempo t_1 , a região altamente comprimida à frente do pistão se move uma distância $U_s t_1$, onde U_s é a velocidade de propagação da perturbação à frente do pistão. Ao mesmo tempo, o pistão se move uma distância $U_p t_1$. A região comprimida possui pressão $P > P_0$ e densidade $\rho > \rho_0$. A interface que separa a região que se move (comprimida) da região estacionária é chamada frente de choque. Portanto, a onda de choque se move a uma distância $U_s t_1$, maior que a distância que o pistão percorre ($U_p t_1$), e a tendência é que a região comprimida se torne maior com o passar do tempo (MEYERS, 1994).

As equações de conservação de Rankine-Hugoniot expressas pelas Equações 2.4, 2.5 e 2.6 que se baseiam na conservação da massa, momento e energia prevêm matematicamente a propagação das ondas de choque. a) Pelo princípio da conservação de massa:

$$\rho_0 \cdot U_s = \rho(U_s - U_p) \quad (2.4)$$

b) Pelo princípio da conservação de momento:

$$(P - P_0) = \rho_0 \cdot U_s \cdot U_p \quad (2.5)$$

c) Pelo princípio da conservação de energia:

$$E - E_0 = \frac{1}{2} \cdot (P + P_0) \cdot (V_0 - V) \quad (2.6)$$

As relações acima partem dos seguintes pressupostos:

- a) O choque é uma superfície descontínua sem espessura aparente;
- b) A resistência ao cisalhamento é considerada zero como em um fluido;
- c) Forças gravitacionais desprezíveis e o processo é considerado adiabático;
- d) Não há comportamento elastoplástico;
- e) Não ocorrem transformações de fase durante o impacto.

As equações 2.4, 2.5 e 2.6 possuem cinco variáveis: massa específica (ρ) ou volume específico (V), pressão (P), energia (E), velocidade da partícula (U_p) e velocidade da onda de choque (U_s). Portanto, torna-se necessário encontrar uma quarta equação para que as variáveis de interesse possam ser calculadas. Esta quarta equação (Equação 2.7) chama-se equação de estado do material que mostra uma relação obtida experimentalmente entre as velocidades U_p e U_s .

$$U_s = C_0 + S_1 \cdot U_p + S_2 \cdot U_p^2 + \dots + S_n \cdot U_p^n \quad (2.7)$$

Sendo:

C_0 – a velocidade do som no material à pressão zero, e S_1, S_2, \dots, S_n são parâmetros empíricos. Para a maioria dos materiais, a partir de S_2 os termos são considerados como nulos. Com isso, partindo das considerações feitas anteriormente, tem-se uma equação linear, Equação 2.8, entre U_s e U_p , que descreve a resposta dos materiais ao choque.

Os valores de C_0 e S_1 normalmente são tabelados e encontrados na literatura. Utilizando-se dessas equações é possível calcular uma série de relações, duas a duas, como por exemplo, pressão – velocidade de partícula, pressão – volume específico e energia – velocidade da onda de choque (MEYERS, 1994).

2.1.1 Interação e Reflexão de Ondas de Choque

O modelo de casamento de impedâncias é geralmente utilizado para analisar todas as interações das ondas de choque com as diversas camadas do SBM (MEYERS, 1994). A partir do instante em que uma onda de choque atravessa a interface entre materiais distintos, uma descontinuidade na pressão será formada para certa velocidade de partícula U_p . Desse modo, essa pressão poderá ser medida através de um parâmetro denominado impedância de choque, que consiste no produto entre a sua massa específica (ρ) multiplicado pela velocidade da frente de onda (U_s). Segundo Meyers (1994), esse parâmetro é geralmente difícil de mensurar, assim, é possível aproximar tal impedância de choque para velocidade sônica da onda C_0 .

Dessa forma, a Figura 2.3, mostra o modelo do casamento de impedâncias em uma sequência de etapas antes (a), durante (b) e depois (c) do choque entre as superfícies (projétil e alvo) em estudo, segundo um observador externo.

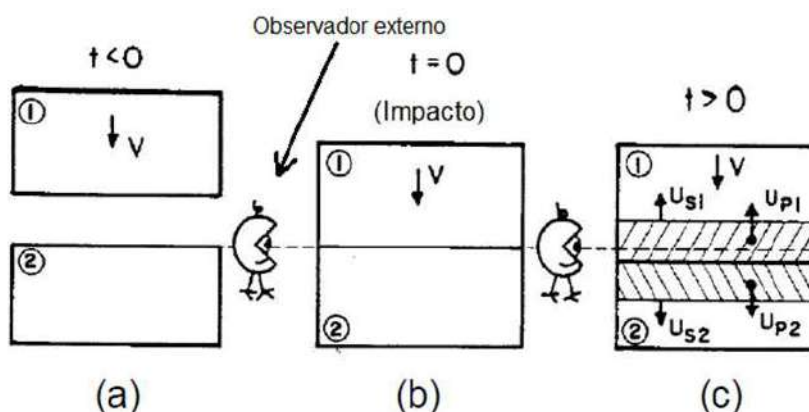


Figura 2.3 – Etapas do modelo de casamento de impedância (a) antes, (b) durante e (c) após o choque entre as superfícies em estudo (Adaptada de MEYERS, 1994).

De acordo com esse modelo, no instante inicial o alvo está em repouso e o projétil está se movimentando com velocidade V . Para $t=0$ no instante do contato dos dois objetos,

dois tipos de ondas de compressão são geradas. E para $t > 0$ cada onda percorrerá sua trajetória. Como pode ser visto na Figura 2.3, uma das ondas percorre para dentro do impactador com velocidade U_{S_1} , e a outra se propaga no interior do alvo com velocidade U_{S_2} . Com isso, a fração não comprimida do alvo apresenta-se em repouso enquanto a porção não comprimida do projétil apresenta-se em movimento com velocidade constante V .

As considerações para esse modelo são as seguintes: (1) que o material seja livre de descontinuidade na interface de impacto, dessa forma, a velocidade do pulso na região comprimida é a mesma ($U_{P_1} = U_{P_2}$) e (2) que a pressão seja a mesma ($P_1 = P_2$). Se as velocidades de partículas fossem diferentes ocorreria a formação de vazios ou regiões de altíssimas densidades e caso a pressão fosse diferente haveria a formação de outro pulso (MEYERS, 1994).

O modelo de casamento de impedância modela dois casos para o sistema impactador e alvo; tal qual a onda de choque é transferida de um material de baixa impedância para um material de alta impedância e o caso contrário.

Para a transferência de uma onda de choque de um material A (baixa impedância) para um material B (alta impedância): Este tipo de transferência ocorre quando o material A (camada externa) é menos denso que o material B (camada intermediária). Na Figura 2.4 (a) é mostrada a variação da pressão em função da velocidade de partícula para os materiais A e B. A inclinação da linha pontilhada na pressão P_1 é a impedância de choque e explica a descontinuidade na pressão (ou densidade) durante o impacto e a curva AR representa a inversão da curva A, sendo o ponto (U_{P_1}, P_1) comum entre as curvas AR e A e o ponto (U_{P_2}, P_2) sendo comum entre as curvas AR e B. Na Figura 2.4 (b) são mostrados os perfis de pressão ao atingir a interface e pode-se observar que para manter o equilíbrio entre as pressões, a pressão P_1 da frente de choque aumenta descontinuamente para P_2 .

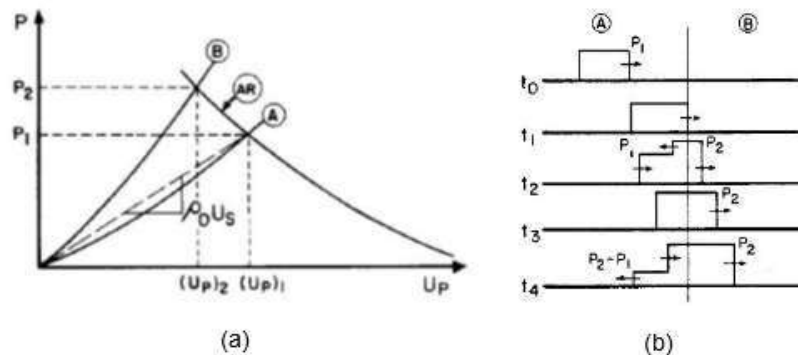


Figura 2.4 – Transmissão da onda de choque de um meio de baixa impedância para um meio de alta impedância de choque: (a) gráfico pressão versus velocidade da partícula; (b) perfil de pressão (Adaptada de MEYERS, 1994).

A partir deste momento, a onda de choque é decomposta em duas ondas: uma se

propagando no material A (no sentido oposto) e outra se propagando no material B. Em t_3 e t_4 à frente de pressão P_1 encontra a onda de choque remanescente e cai para $P_2 - P_1$ (onda compressiva). A velocidade da partícula U_{P_2} se mantém a mesma na região de alta pressão, em A e B, sendo mantida a continuidade de pressão e velocidade da partícula (MEYERS, 1994).

b) Transferência de uma onda de choque de um material A (alta impedância) para um material B (baixa impedância): É a situação inversa do caso (a), isto é, o material A (camada externa) é mais denso que o material B (camada intermediária), como é mostrado na Figura 2.5. Neste caso, a pressão P_1 é maior que a pressão P_2 e no tempo t_4 (Figura 2.5 (a)), um pulso trativo será formado, propagando-se em ambas as direções, ou seja, tanto para dentro do material B como para o material A. Caso essa onda trativa tenha uma amplitude suficientemente alta, ocorrerá estilhaçamento do material (MEYERS, 1994).

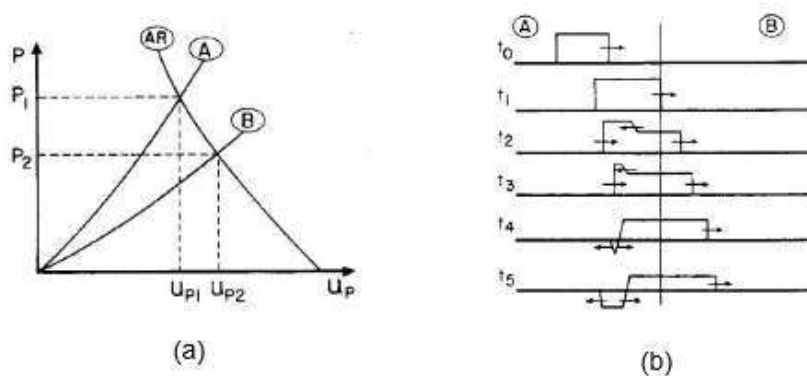


Figura 2.5 – Transferência de onda de choque de um meio de alta impedância para outro de baixa impedância. a) Gráfico de Pressão versus Velocidade da partícula; b) Evolução da pressão nos materiais (A) e (B) ao longo do tempo (Adaptada de MEYERS, 1994).

A partir do conhecimento do comportamento dinâmico dos materiais, surgiu-se então a necessidade de desenvolver materiais e designs que tivessem uma resposta adequada para serem utilizados como proteção balística.

2.2 Capacetes Balísticos

A história do capacete como equipamento de proteção pode ter sido originada na Grécia Antiga e China, onde chapéus de couro e metal eram usados para proteger os soldados de ameaças de flechas, machados ou espadas. No cenário moderno, os soldados são colocados em situações onde capacetes são usados como proteção contra fragmentos de bombas, estilhaços e balas de baixo calibre (HAMOUDA et al., 2012). Quando as armas de fogo (rifle) foram introduzidas no final dos anos 1700, esse equipamento foi considerado

inadequado e seu uso diminuiu consideravelmente. Então os capacetes foram descartados devido sua ineficiência.

No entanto, uma versão melhorada do capacete de metal balístico foi reintroduzida durante a Primeira Guerra Mundial para proteger as cabeças dos soldados contra fragmentos de balas ricocheteando, projéteis de artilharia e destroços de granadas. Este capacete foi redesenhado como uma concha de aço recozido com um forro interno que pode ser alterado para se adequar a vários formatos de cabeça. Era conhecido como capacete ‘Adrian’ e foi desenvolvido na França (HAMOUDA et al., 2012).

Diferentes variações desses capacetes de aço foram usadas por forças no Reino Unido e na Comunidade Britânica durante a Primeira Guerra Mundial e posteriormente. Os militares dos EUA adotaram capacetes baseados em aço Hadfield, chamados de M1 “panela de aço”, em 1942, como mostrado Figura 2.6. Esses capacetes permaneceram em serviço até meados da década de 1980, quando foram substituídos por capacetes fabricados com um material não metálico (HAMOUDA et al., 2012; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2014).



Figura 2.6 – Evolução dos materiais e designs dos capacetes balísticos ao longo dos anos (Adaptada de HAMOUDA et al., 2012).

No entanto, o capacete M1 foi projetado de forma inadequada, pois era muito pesado, impedia a produção em tamanhos diferentes (um tamanho se encaixa em todas as configurações), retinha o calor significativamente e não podia ser usado em combinação com dispositivos de comunicação portáteis. Devido a esses problemas, os capacetes M1 não eram usados regularmente pelas tropas americanas no campo de batalha, levando a um grande número de pessoas com ferimentos na cabeça por impactos de projéteis (CAREY et al., 2000; LEE; GONG, 2010).

Com isso, a DuPont desenvolveu um novo material chamado de fibra de aramida na década de 1960. Essa era uma classe de fibras sintéticas fortes e resistentes ao calor que tinham muitas propriedades desejáveis. Ela acabou sendo comercializada com o nome de KevlarTM, e o nome se tornaria sinônimo de "material à prova de balas". O governo dos Estados Unidos já estava moldando o forro do capacete M1 com um processo de moldagem por compressão. O Sistema de Armadura Pessoal para Tropas Terrestres cuja sigla deriva

do inglês como (PASGT), foi o primeiro capacete a usar Kevlar.

O avanço na tecnologia de capacetes resultou da combinação de novas fibras de UHMWPE com melhorias nos processos de fabricação. O governo e a indústria trabalharam juntos para desenvolver materiais compósitos balísticos à base de termoplásticos e moldá-los em formas complexas de capacetes. Isso levou ao desenvolvimento do capacete *Future Assault Shell Technology* (FAST), do capacete Maritime e, por fim, do capacete de combate aprimorado do Corpo de Fuzileiros Navais dos EUA (ECH). O capacete FAST é notável por seu uso pioneiro do UHMWPE e por seu design inovador.

Ademais, o Capacete de Combate Aprimorado ou (ECH – *Enhanced Combat Helmet*) oferece melhor proteção contra fragmentos do que o Capacete de Combate Avançado ou (ACH – *Advanced combat helmet*), devido à utilização de fibra de UHMWPE unidirecional em uma matriz termoplástica. Apesar de outros materiais promissores terem sido identificados, alcançar uma significativa redução de peso sem comprometer o desempenho balístico tem sido um desafio.

Os designs modernos de capacetes balísticos, Figura 2.6, normalmente usados pelas forças americanas, são também adotados por outras forças militares, e, podem ser categorizados em várias classes com nomes diferentes de capacete da seguinte forma: Capacete com sistema de armadura pessoal para tropas terrestres (PASGT), Capacete Modular de Comunicações Integradas (MICH), Capacete de combate avançado (ACH), Capacete de peso leve (LWH) e Capacete de Guerreiro da Força futurista (FFW).

Nesse sentido, o capacete MICH, é um capacete balístico leve, usado principalmente para operações especiais, que incorpora proteção excepcional balística e não balística. O capacete possui a capacidade de interface com a maioria dos microfones e headsets táticos (infravermelho, óculos de visão noturna etc.). As almofadas de suspensão do capacete são compostas principalmente por um tipo especial de material de espuma absorvente de energia que possui os atributos de um tapete de luta livre e também atua como a espuma de conforto onde as almofadas tocam a cabeça. A espuma de impacto atua como um amortecedor para a cabeça contra um projétil na superfície do capacete, sendo capaz de reduzir os eventuais traumas críticos nessa região (HAMOUDA et al., 2012; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2014; WALSH et al., 2012).

O ACH é semelhante ao design MICH e ambos podem ser considerados como uma substituição para o design PASGT mais antigo. A principal característica do capacete é a sua construção em Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE), um tipo de material termoplástico de alto desempenho que oferece propriedades superiores às aramidas (Kevlar 129) e usado em tudo, desde vestimentas até coletes à prova de balas. Fornece maior proteção contra balas de 9 mm e tem uma tira de queixo de quatro pontas à base de polímero com um sistema de suspensão de almofada.

Já o LWH também foi desenvolvido como modelo de substituição para o capacete PASGT. O design é semelhante ao PASGT, mas o capacete é construído com materiais paraaramídeos, que podem fornecer maior resistência balística do que os materiais do PASGT. Ele também tem um sistema de cinta de queixo semelhante ao projeto MICH e um sistema de suspensão acolchoado que é aproximadamente 170 g mais leve (CAMPBELL, 2009; SIMMONDS et al., 2009).

Sendo assim, diversos outros designs e materiais foram criados para substituir e melhorar o PASGT. No entanto, a tecnologia de materiais é aparentemente a mesma, e as mudanças estão acontecendo somente no design e na capacidade de acoplar sistemas de comunicação e sensores, como é o caso do capacete FFW que é um novo conceito de sistema futuro no campo de desenvolvimento de capacetes militares nos Estados Unidos. Seus recursos incluem óculos de visão de alta definição, uma unidade de posicionamento global ou GPS e um sistema de áudio 3D (osteofones) que substitui as engrenagens audiovisuais existentes e fornece comunicações sem uso das mãos para acionamento.

Esses avanços do design de capacetes balísticos ao longo dos séculos foi motivado principalmente pela exigência da tecnologia específica do campo de batalha e pelas ameaças encontradas. A partir dessa revolução de materiais, as inovações principalmente nos campos de fibra de aramida e arquitetura de tecido foram amplamente responsáveis por ganhos de desempenho balístico como capacetes PASGT, MICH, ACH e LWH. Além disso, com o avanço da tecnologia de processamento de materiais, surgiram outras combinações de fibras, matrizes orgânicas e sintéticas e arquiteturas com desempenho balístico superior.

Apesar de ser muito importante e de grande ajuda a utilização de sensores e equipamentos de comunicação, o principal objetivo de um capacete é garantir que ele seja capaz de impedir que um projétil penetre na área da cabeça, evitando assim ferimentos ao usuário. No entanto, mesmo que o projétil possa ser impedido de perfurar através do capacete, a deformação que ocorre subsequentemente dentro do capacete ainda pode levar a um traumatismo craniano fatal (trauma contuso). Dessa forma, existem diversas normas técnicas que padronizam e definem parâmetros para avaliação se um material ou sistema pode servir para aplicações de proteção balística.

2.3 Normas Técnicas Avaliadoras

As normas técnicas são úteis por fornecer uma metodologia sistemática para avaliar o desempenho balístico de materiais e equipamentos. Em virtude disso, diversas normas foram desenvolvidas a fim de fornecer parâmetros que sejam capazes de descrever todos os tipos de ameaças e desempenho das proteções.

Por exemplo, a NIJ 0101.06 (2008). Este padrão é uma revisão da norma NIJ 0101.04 (2000). O seu escopo é limitado apenas à resistência balística. Por isso, esta norma

não aborda ameaças de facas e instrumentos pontiagudos, que são diferentes tipos de ameaças e são abordados na versão atual da norma NIJ 0115.01 (2020) para resistência a facadas de coletes à prova de balas. Por outro lado, este documento técnico especifica o desempenho e outros requisitos que o equipamento deve atender para satisfazer as necessidades das agências de justiça criminal para um serviço de alta qualidade.

Com isso, os fabricantes e compradores de proteções balísticas corporais podem usar este padrão para ajudar a determinar se os modelos de armaduras específicas atendem aos padrões mínimos de desempenho e métodos de teste identificados. Assim sendo, esta norma estabelece os requisitos mínimos de desempenho e métodos de teste para materiais de proteção balística. Ademais, a norma especifica os níveis de proteção com base no calibre, na massa e na velocidade do projétil. Assim como está mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Classificação dos níveis de proteção corporal da (NIJ 0101.06, 2008)

Nível	Calibre	Massa (g)	Velocidade mínima do projétil (m/s)	Energia (J)
I	.22 LR	2,6	310,0	124,9
	.38SPL	10,2	239,0	291,3
II-A	9 mm	8,0	355,0	504,1
	.40 S&W	11,7	325,0	617,9
II	9 mm	8,0	343,0	470,6
	357 Mag	10,2	398,0	807,9
III-A	9 mm	8,0	436,0	760,4
	.44 Mag	15,8	408,0	1315,1
III	7,62x51	9,6	847,0	3443,6
IV	.30-06	10,8	878,0	4162,8

Além disso, a norma descreve um procedimento, chamado de *backface signature* (assinatura na face posterior) que é medida através da indetação na plastilina. A partir dela, é possível avaliar o desempenho de uma blindagem balística da seguinte forma, posiciona-se a amostra na frente da argila testemunha (plastina) e efetua-se os disparos com velocidade calculada por sensores ópticos em distâncias pré-estabelecidas, como mostrado na Figura 2.7.

Antes do disparo a amostra é posicionada na frente da plastilina e então é efetuado o disparo. Após isso retira-se a blindagem e efetua-se a medição do trauma ou profundidade de penetração causados pelo impacto. Muitas vezes, mesmo não havendo perfuração da blindagem, as ondas de choque são capazes de causar lesões que podem ser fatais. Em virtude disso, a norma estabelece um padrão de no máximo 44 mm de profundidade para esse trauma. Isso está exemplificado no esquema da Figura 2.8. No entanto, esse é um dos diversos parâmetros de avaliação de blindagens balísticas, o que se fazem necessárias outras normas técnicas importantes.

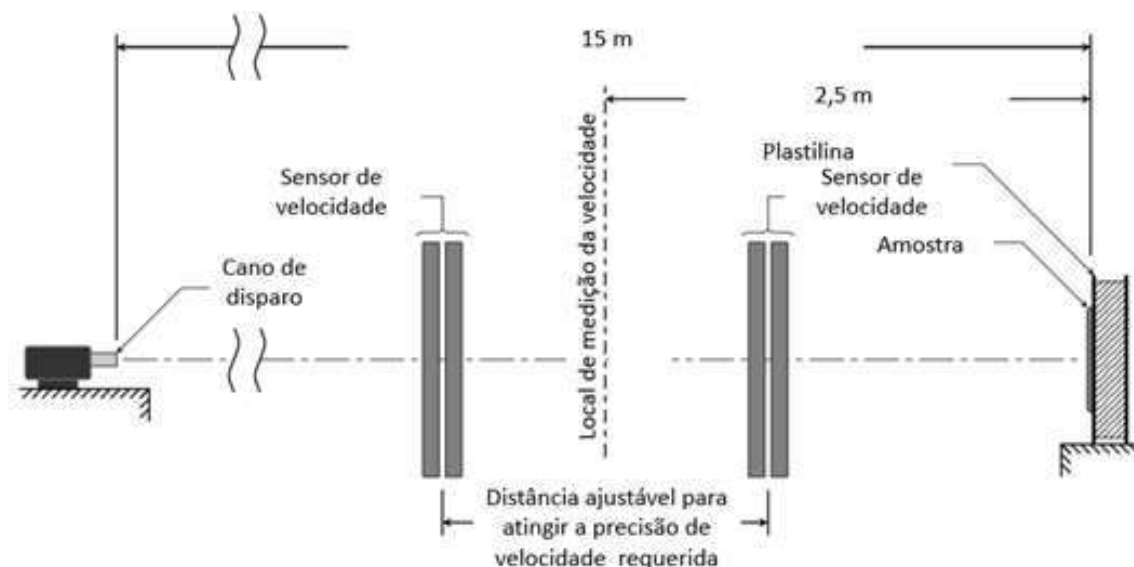


Figura 2.7 – Configuração dos equipamentos do teste de indentação na plastilina (Autor).

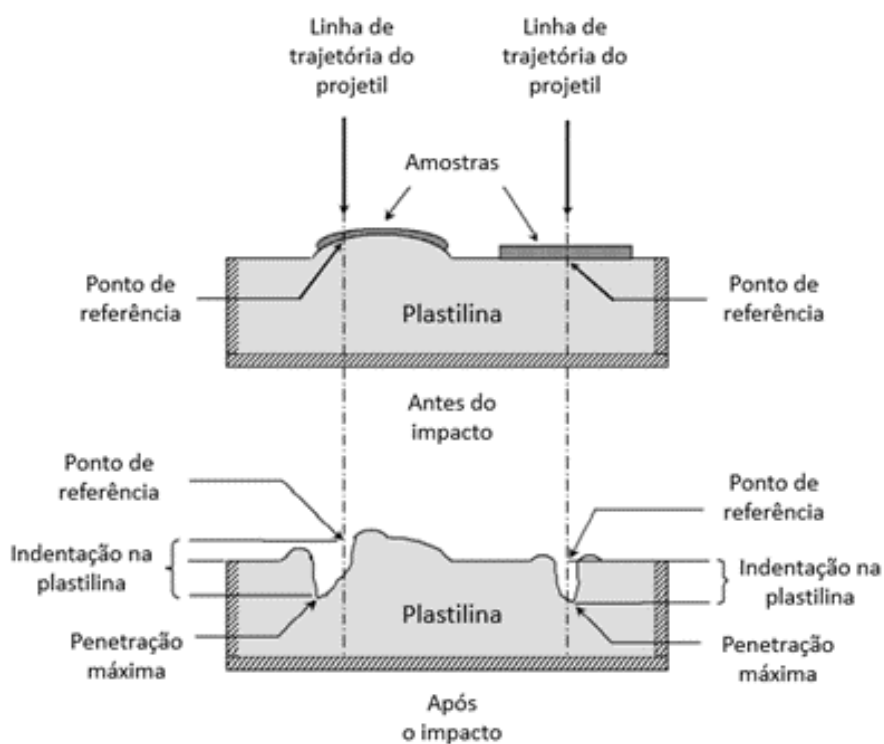


Figura 2.8 – Esquema de medição do trauma na plastilina (Autor).

De tal forma, o limite balístico V_{50BL} , que trata-se da velocidade máxima de um determinado calibre que a blindagem consegue suportar. Esse limite superior pode ser determinado pela norma MIL-STD-662F, a qual objetiva fornecer diretrizes gerais para procedimentos, equipamentos, condições físicas e terminologias para determinar a resistência balística de armaduras metálicas, não metálicas e compósitas contra projéteis de armas de baixo calibre.

O interessante dessa norma é que ela pode ser aplicada em diversos tipos de proteção

balística:

- a Armadura corporal (Coletes e Capacetes).
- b Bancos blindados para aeronaves e veículos terrestres.
- c Armadura de estação de tripulação para aeronaves militares.
- d Blindagem interna e externa para aeronaves.
- e Armaduras transparentes, como janelas, pára-brisas e blocos de visão para aeronaves e veículos terrestres.
- f Armadura de antepara para uso a bordo.
- g Armadura estrutural ou integral para uso em exteriores de navios.
- h Armadura para abrigos táticos militares (AFWAL-TR-82-4163).
- i viseiras para proteção ocular e facial.
- j Armadura para aplicações espaciais em potencial.
- k Armadura para veículos e estruturas de combate leves e pesadas.

Para o teste de aceitação, a primeira rodada de disparos deve ser carregada com uma carga de propelente de referência de modo que a velocidade de impacto seja de aproximadamente 23 a 30 m/s acima do V_{50BL} (P) mínimo exigido, conforme especificado, de modo que a probabilidade estimada de penetração completa ou parcial seja de 50%.

Se a primeira rodada disparada produzir uma penetração completa, a carga do propelente para a segunda rodada deve ser igual à da primeira rodada menos um decréscimo do propelente para uma redução de velocidade de 15 ou 30 m/s, para obter uma penetração parcial. Se a primeira rodada disparada produzir uma penetração parcial, a carga do propelente para a segunda rodada deve ser igual à da primeira rodada mais um incremento do propelente para um aumento de velocidade de 15 m/s, a fim de obter uma penetração completa. Assim, os disparos devem ser continuados até que V_{50BL} (P) seja determinado, usando um padrão aleatório de locais de impacto, a menos que especificado de outra forma.

Em suma, o V_{50BL} (P) deve ser calculado tomando-se a média aritmética de um número igual das velocidades de impacto de penetração parcial mais alta e a mais baixa completa dentro da faixa de velocidade permitida, conforme definido pelo oficial contratante.

Outra norma bastante importante, sobretudo para o desenvolvimento desta presente pesquisa, é a NIJ 0106.01 (1981), com objetivo de estabelecer requisitos de desempenho e

métodos de teste para capacetes destinados a proteger o usuário contra disparos de armas de fogo.

Os capacetes balísticos abrangidos por esta norma são classificados em três níveis de desempenho, I, II-A e II, que seguem a mesma ideia da Tabela 2.1.

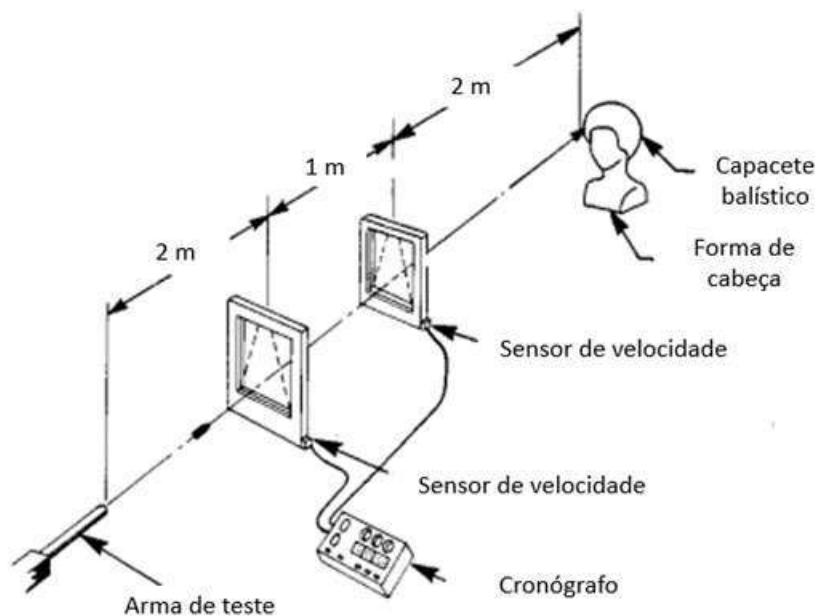


Figura 2.9 – Ensaio de atenuação de impacto para capacetes (Autor).

Nos ensaios realizados em capacetes balísticos, seja para avaliar sua capacidade de atenuação ou resistência à penetração, o esquema de teste é ilustrado na Figura 2.9. A principal diferença em relação aos testes em coletes é a utilização de uma placa testemunha específica para capacetes. Nesse caso, a placa testemunha consiste em uma fina camada (0,5 mm) feita de liga de alumínio 2024-T3 ou 2024-T4.

2.4 Materiais Poliméricos

2.4.1 Definição

De origem grega, a palavra polímero possui um significado um tanto simples, o qual poli significa muitos e mero significa unidade de repetição. Dessa forma, um polímero é uma macromolécula orgânica ou inorgânica composta por muitas ou dezenas de milhares de unidades de repetição, ligadas por ligação covalente (CANEVAROLO JR., 2019).

A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula de baixa massa molar com uma (mono) unidade de repetição. Dependendo do tipo do monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, poderemos dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras (CANEVAROLO JR., 2019).

Nem todos os compostos de baixa massa molar geram polímeros. Para sua síntese, é necessário que pequenas moléculas (monômeros) se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. Assim, cada monômero deve ser capaz de se combinar com outros dois monômeros, no mínimo, para ocorrer a reação de polimerização. O número de pontos reativos por molécula é chamado de funcionalidade (CANEVAROLO JR., 2019).

Desse modo, a bifuncionalidade pode ser obtida com a presença de grupos funcionais reativos e/ou duplas ligações reativas. Os quais podem reagirem em condições propícias ou se instabilizarem formando ligações simples (CANEVAROLO JR., 2019).

Os polímeros podem ser obtidos a partir de três grupos de fontes de matéria prima: produtos naturais, hulha e carvão mineral, e petróleo, o que significa que podem ser classificados também quanto à origem (CANEVAROLO JR., 2019).

2.4.2 Estrutura e propriedades

A estrutura dos materiais poliméricos é definida pela estrutura das cadeias poliméricas (CPs) que por sua vez são determinadas por dois tipos de ligações, as ligações intramoleculares e as intermoleculares. As ligações intramoleculares, dizem respeito às ligações dentro de uma mesma molécula, normalmente do tipo covalente. Em contrapartida, as distintas CPs, se ligam por forças secundárias fracas, são as chamadas forças intermoleculares (CANEVAROLO JR., 2019).

Inicialmente, os átomos de uma molécula estão conectados por ligações primárias como iônicas, coordenadas, metálica e covalente. Esse tipo de ligação é relativamente forte e irá definir a estrutura química, o tipo de CP, o tipo de configuração e conformação. Estas também vão influenciar na rigidez/flexibilidade da cadeia, assim como na sua estabilidade térmica, química e fotoquímica (CANEVAROLO JR., 2019).

Por outro lado, as macromoléculas são atraídas e interagem umas com as outras por meio de forças que aumentam com a presença de grupos polares e diminuem com a distância entre as moléculas. Essas são relativamente mais fracas e com distâncias maiores, são as chamadas forças intermoleculares, que podem ser de quatro tipos; forças de Keeson (dipolo-dipolo), forças de Debye (dipolo-dipolo induzido), forças de London (dipolo induzido – dipolo induzido), e um caso especial de dipolo-dipolo chamado de ligações de hidrogênio (CANEVAROLO JR., 2019).

Analogamente, esse tipo de interação entre as cadeias influencia algumas propriedades dos polímeros, tais como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m), solubilidade, grau de cristalinidade, difusão, permeabilidade, deformação e escoamento. Consequentemente, qualquer que seja o fator que aumente as forças intermoleculares, aumentará a adesão entre as cadeias e dificultará o movimento relativo entre elas (CANEVAROLO JR., 2019).

A partir disso, têm-se os diversos fatores que compõem a estrutura dos polímeros. O primeiro deles é o tipo de cadeia que se refere à sua arquitetura, podendo ser linear, ramificada ou com ligações cruzadas. As cadeias lineares são constituídas apenas de uma cadeia principal, já as cadeias ramificadas possuem prolongamentos que podem ser longos, curtos, volumosos ou não, ligados à cadeia principal. Essas ramificações dão origem à três possíveis arquiteturas para a CP; aleatória, radial e de pente (CAMPBELL; PETHRICK; WHITE, 2017).

Seguidamente, a presença de ligações cruzadas (LC) é outro fator que define a estrutura dos polímeros. Essas ocorrem quando o monômero tem funcionalidade maior ou igual à três, promovendo a união das cadeias por ligações primárias, covalentes e fortes. Através delas, é possível obter diferentes propriedades dependendo da densidade dessas ligações presentes no material. Com isso, podem ser formados, as borrachas (baixa densidade de LC) ou os termorrígidos (alta densidade de LC), que apresentam comportamentos, térmicos, mecânicos e propriedades físicas distintas (CAMPBELL; PETHRICK; WHITE, 2017).

Além disso, o número de meros diferentes na cadeia, permite obter-se algumas estruturas como: homopolímeros (um mero) ou copolímeros (dois), ou terpolímero (três). Os copolímeros podem ser subdivididos quanto ao arranjo dos meros na estrutura, que podem ser: aleatório (e.g., EVA); alternado; em bloco (e.g., SBS); ou enxertado (e.g., ABS). A presença de meros diferentes na cadeia altera propriedades como cristalinidade, resistência à tração e Tg (CANEVAROLO JR., 2019).

Ainda em relação a CP, a estrutura química do mero dá origem à algumas subdivisões como: polímeros de cadeia carbônica ou heterogênea. Os polímeros de cadeias carbônicas são os que apresentam somente átomos de carbono na sua cadeia principal, como as poliolefinas, polímeros de dienos, etc. Já os de cadeias heterogêneas, como o nome já diz, apresentam um heteroátomo na cadeia principal, podendo ser oxigênio, nitrogênio, enxofre, etc. Desse modo, as ligações entre os átomos da cadeia principal terão de respeitar os ângulos e as distâncias permitidas pelos diferentes átomos que as compõem, e conseqüentemente, isso irá influenciar propriedades, pois, essas ligações possuem energia diferente da ligação C-C (CANEVAROLO JR., 2019).

Como mencionado, as ligações primárias e fortes definem a configuração de uma CP, através dos arranjos espaciais permitidos pelos átomos. Assim, a configuração é fixada durante a reação de polimerização e não pode ser alterada posteriormente. Existem três tipos característicos de configurações em polímeros: o encadeamento, isomeria e taticidade ou estereoregularidade. Cada um desses, depende da presença de grupos laterais ou de duplas ligações residuais no mero (CANEVAROLO JR., 2019).

Por exemplo, o encadeamento depende de qual carbono de um mero se apresenta para se ligar ao outro carbono de outro mero, podendo ser cabeça-cauda, cabeça-cabeça,

ou cauda-cauda, ou misto, sendo o carbono cabeça o que está ligado ao grupo lateral. A isomeria pode ser *cis* caso os grupos laterais permaneçam no mesmo lado, ou *trans* quando os grupos laterais ficam em lados opostos, em relação à dupla ligação residual.

Já a taticidade pode ser representada pela regularidade espacial com que os grupos laterais são alocados na CP. Dessa forma eles são subdivididos em isotático, quando todos os grupos laterais estão dispostos no mesmo lado do plano, sindiotático quando estão alternados ou atáticos, quando não há regularidade espacial dos grupos laterais.

No entanto, ao contrário da configuração definitiva que o polímero adquire durante a polimerização, existem fatores estruturais que podem ser modificados, e fazem parte do que é conhecido como conformação. A conformação descreve arranjos geométricos espaciais que a CP pode adquirir, que podem ser mudados através de rotações das ligações simples C-C, sendo, portanto, reversíveis. Com isso, o empacotamento das cadeias, que forma o estado sólido, pode apresentar três tipos de conformações; novelo, zig-zag planar, e helicoidal.

Normalmente, todas as cadeias poliméricas em solução sem agitação, no estado fundido sem fluxo ou na fase amorfa do estado sólido, apresentam conformação em novelo. Porém, se as cadeias forem lineares e sem grupos laterais, podem se empacotar de uma maneira regular, do tipo zig-zag planar, a qual os átomos de carbono da cadeia principal se dispõem espacialmente, definindo um plano único, respeitando os ângulos e as distâncias de cada ligação (CAMPBELL; PETHRICK; WHITE, 2017).

No entanto, se houver grupos laterais presentes na cadeia principal, devido ao efeito estérico, pode ocorrer a distorção de forma gradativa da conformação zig-zag planar. Se a disposição do grupo for regular, tem-se a formação de uma espiral ou hélice.

Nesse panorama, pode-se dizer que todas essas variáveis podem influenciar as propriedades dos polímeros. No entanto, vale ressaltar brevemente os conceitos por trás dessas propriedades para melhor entendimento dos efeitos causados nelas pelos fatores estruturais supracitados (CAMPBELL; PETHRICK; WHITE, 2017).

Em relação ao grau de cristalinidade, sabe-se que, devido à natureza macromolecular própria dos polímeros, seu processo de cristalização é diferente dos sólidos cristalinos convencionais. Os domínios cristalinos (i.e., cristalitos) são muito menores do que os cristais normais, contém mais imperfeições e estão interconectados com as regiões amorfas, não havendo uma divisão clara entre as duas regiões (CAMPBELL; PETHRICK; WHITE, 2017).

Muitas propriedades dos polímeros são influenciadas diretamente pelo grau de cristalinidade e pela morfologia das regiões cristalinas. De modo geral, quanto maior a cristalinidade, maiores: densidade, rigidez, estabilidade térmica, química, dimensional, etc. Todavia, outras propriedades são reduzidas, como: resistência ao impacto, claridade óptica,

etc.

A estrutura cristalina dos polímeros está relacionada com a disposição espacial dos segmentos moleculares na escala nanométrica. Com isso, dois modelos foram propostos para explicar a morfologia dos cristais na escala nanométrica: o da miscela franjada e o das cadeias dobradas (CAMPBELL; PETHRICK; WHITE, 2017).

O modelo da miscela franjada é o mais simples e surgiu na década de 1920. Segundo esse modelo, os polímeros semicristalinos são compostos por cristalitos pequenos ($\approx 100 \text{ \AA}$) dispersos numa matriz amorfa. Os cristalitos são constituídos por segmentos de diferentes cadeias, alinhados paralelamente entre si, formando uma ordem tridimensional. Portanto, uma mesma cadeia é capaz de participar de vários cristalitos. Dessa forma, os polímeros nunca serão 100% cristalinos, visto que os segmentos ficam tensionados nas regiões amorfas e não podem se cristalizar. Contudo, esse modelo não considerava a existência de monocristais poliméricos, dobramento de cadeias e não explicava a ocorrência de agregados cristalinos maiores (CANEVAROLO JR., 2019).

Assim sendo, o modelo das lamelas surgiu na década de 1950, a partir do estudo de monocristais poliméricos obtidos pelo resfriamento de soluções diluídas. O estudo desses cristais por microscopia e difração eletrônicas permitiu identificar a presença de placas finas (i.e., lamelas). Como a espessura dessas lamelas era muito inferior ao comprimento das cadeias, concluiu-se que as cadeias deveriam estar dobradas sobre si mesmas dentro do cristal, definindo um plano de dobramento (CANEVAROLO JR., 2019).

O conceito moderno de morfologia polimérica assume que os polímeros altamente cristalinos são constituídos por uma única fase cristalina apresentando defeitos dispersos em si, enquanto os polímeros com baixa cristalinidade caracterizam um sistema bifásico, com fases amorfa e cristalina. Dessa forma, o modelo da miscela franjada adequa-se bem aos polímeros com baixo grau de cristalinidade ($< 50\%$), e o modelo de lamelas aos altamente cristalinos ($> 50\%$) (CANEVAROLO JR., 2019).

O crescimento continuado das regiões cristalinas pode formar estruturas na escala micrométrica, como a esferulítica ou a shish-kebab, dependendo das condições de cristalização. A estrutura esferulítica ocorre a partir do resfriamento do fundido, com a cristalização formando núcleos, desenvolvendo-se radialmente. Nesses, as lamelas, inicialmente paralelas, crescem, divergem-se, torcem-se e ramificam-se, formando feixes radiais que são interligados pela fase amorfa.

Portanto, os esferulitos podem ser considerados agregados esféricos de milhares de monocristais lamelares radialmente orientados. Sua observação através de microscopia óptica com luz polarizada, revela padrões característicos, similares à “Cruz de malta”. Por outro lado, a estrutura de shish-kebab é obtida a partir de uma solução diluída, sob agitação e em temperaturas próximas à de fusão. Essa estrutura consiste em um cilindro

central formado por cadeias estendidas, apresentando em alguns pontos, crescimentos laterais de lamelas.

Contudo, a alta resistência mecânica dos polímeros semicristalinos não poderia ser justificada apenas pela presença de lamelas imersas em uma fase contínua amorfa. Assim, pelo estudo da cristalização do HDPE, verificou-se que, após uma certa massa molar média, existem cadeias que participam de lamelas diferentes, formando ligações interlamelares covalentes. Além disso, podem existir entrelaçamentos de cadeias de diferentes lamelas com folgas nos dobramentos. Isso explica a alta resistência mecânica desses materiais (CANEVAROLO JR., 2019).

Em relação às propriedades mecânicas, a estrutura molecular dos polímeros proporciona um comportamento mecânico viscoso como os líquidos, superposto com um comportamento elástico, como os sólidos Hookeanos. A fração elástica de deformação aparece devido a variações do ângulo e à distância de ligação entre os átomos da CP (tanto da principal quanto de grupos laterais), enquanto a fração plástica ocorre por causa do atrito entre as cadeias poliméricas. Isso faz com que o polímero demore um tempo finito para responder à solicitação. Assim, parâmetros estruturais podem alterar drasticamente o seu comportamento mecânico (RABELLO; PAOLI, 2013).

Em geral, fatores como presença de grupos laterais, copolimerização, flexibilidade da CP, ou qualquer outro que tenda a aumentar a mobilidade da CP ou afastá-las umas das outras, menores são o módulo de elasticidade e resistência mecânica. Por outro lado, a presença de grupos polares, cadeias rígidas, lineares, e de alta massa molecular, tendem a aumentar o módulo, ou seja, a cadeia terá dificuldade de se deslizar uma em relação às outras e o polímero apresenta resistência à deformação plástica (CANEVAROLO JR., 2019).

Além disso, a mobilidade de uma CP determina as características físicas do material. Portanto, o conhecimento da estrutura molecular é fundamental para o entendimento do comportamento térmico dos polímeros. De um modo geral, os polímeros podem apresentar pelo menos três características térmicas importantes, são as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_c) (RABELLO; PAOLI, 2013).

2.4.3 Classificação

Segundo Canevarolo Jr. (2019), a tecnologia dos plásticos gerou desde o seu surgimento uma gama de polímeros para suprir às mais diferentes áreas de aplicações que antes eram difíceis de serem realizadas com a utilização de metais e cerâmicas. Muitos desses polímeros são variações ou desenvolvimentos sobre moléculas já conhecidas. Desse modo, a literatura classifica os polímeros em 4 grandes grupos; em relação à estrutura química, à síntese, às características tecnológicas, e ao seu comportamento mecânico.

- **Em relação à estrutura química:** Polímeros de cadeia carbônica, Polímeros de cadeia heterogênea.
- **Em relação à síntese:** Polímeros de adição, polímeros de policondensação.
- **Em relação ao comportamento mecânico:** Plásticos, elastômeros e fibras.
- **Em relação à aplicação:** Termoplásticos convencionais, termoplásticos especiais, termoplásticos de engenharia e os termoplásticos de engenharia especiais.

2.4.4 Propriedades dos Materiais Poliméricos

2.4.4.1 Comportamento Térmico dos Polímeros

Como mencionado anteriormente, as propriedades físicas dos produtos poliméricos são influenciadas pela mobilidade das cadeias poliméricas. Essa mobilidade está relacionada à agitação dos átomos dentro das moléculas e é diretamente afetada pela temperatura (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Portanto, é essencial ter um conhecimento das características fisicoquímicas intrínsecas de um polímero para compreender seu desempenho termomecânico e, assim, avaliar suas possíveis aplicações.

De modo geral, os polímeros apresentam pelo menos três transições térmicas importantes: transição vítrea, fusão cristalina e cristalização. Essas transições térmicas são marcos cruciais que afetam as propriedades e comportamentos dos polímeros e são essenciais para compreender seu desempenho em diferentes condições (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

2.4.4.1.1 Temperatura de Transição Vítrea ou T_g

A temperatura de transição vítrea (T_g) representa o valor médio de uma faixa de temperatura na qual as cadeias poliméricas amorfas podem adquirir mobilidade, permitindo mudanças conformacionais. Durante o aquecimento de um material polimérico, partindo de temperaturas muito baixas até temperaturas mais elevadas, a T_g marca o ponto em que a fase amorfa do polímero se torna capaz de sofrer rearranjos conformacionais (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Abaixo da T_g, o polímero possui energia interna insuficiente para que as cadeias possam se mover e alterar sua conformação em relação umas às outras. Como resultado, o material se torna rígido e apresenta características frágeis no estado chamado de vítreo (CANEVAROLO JR., 2019).

De acordo com Lucas, Soares e Monteiro (2001), a T_g está associada a uma transição termodinâmica de segunda ordem, que afeta as variáveis termodinâmicas secundárias.

Algumas propriedades sofrem alterações em função da Tg e, portanto, podem ser utilizadas para determinar essa temperatura, tais como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, entre outras. A Figura 2.10 ilustra as Tg's de alguns polímeros, juntamente com seus respectivos monômeros.

Polímero	Mero	Tg (°C)	Tm (°C)
Polietileno PE	$\left[\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n$	-100	135
Polietileno p-fenileno	$\left[\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 \right]_n$		380
Polioxietileno ou Polietileno óxido	$\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n$		66
Polietileno Adipato PEA	$\left[\text{H} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \right]_n$	-46	45
Polietileno Tereftalato PET	$\left[\text{H} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \right]_n$	69	265
Poliócteno sebacato	$\left[\text{O} - \text{C}_{16}\text{H}_{32} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_{16}\text{H}_{32} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$		75
Poliéster aromático	$\left[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$		146
Polihexametileno adipamida Náilon 6,6	$\left[\text{H} - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{N} - \text{H} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$	87	263
Polihexametileno tereftalamida Náilon 6T	$\left[\text{H} - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{N} - \text{H} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$		350

Figura 2.10 – Temperaturas de transição vítrea e de fusão de diversos polímeros (Adaptada de (CANEVAROLO JR., 2019))

2.4.4.1.2 Temperatura de Fusão Tm

Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos (m do inglês "melt"). Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para superar as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura

regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido). Trata-se de uma mudança termodinâmica de primeira ordem, afetando variáveis, tais como volume específico, entalpia etc (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

2.4.4.1.3 Temperatura de Cristalização ou T_c

Já a temperatura de cristalização T_c é a temperatura na qual um número considerável de cadeias se organiza de forma regular na massa fundida durante o resfriamento a partir de temperaturas acima de T_m . Esta organização permite a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela), podendo ocorrer em diferentes pontos ao longo da massa polimérica. Este processo pode ser isotérmico ou dinâmico, dependendo de como ocorre o resfriamento. Experimentalmente, é comum definir T_c como a temperatura onde ocorre a máxima taxa de cristalização (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

2.4.4.2 Comportamento Mecânico dos Polímeros

O comportamento mecânico dos polímeros pode ser caracterizado através de sua resposta às solicitações mecânicas aplicadas, na forma de tensões ou deformações. Esta resposta depende da estrutura química, da temperatura, do tempo de solicitação e das condições de processamento do polímero. A combinação desses fatores determina o desempenho final do material (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

A estrutura macromolecular dos polímeros gera um comportamento viscoelástico, onde há a combinação de uma componente viscosa (do atrito entre as cadeias) e uma elástica (da alteração do ângulo das ligações covalentes). Alguns modelos foram propostos para melhor entender a viscoelasticidade dos polímeros. Nestes modelos, a componente elástica é representada por uma mola, relacionada ao módulo elástico do polímero (E), enquanto a viscosa é representada por um amortecedor, relacionado à viscosidade (η). Dessa forma, quanto mais rígida for a cadeia polimérica, maior será o E ; e quanto maior o atrito entre as moléculas, maior o valor de η (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

O modelo de Maxwell propõe o arranjo desses elementos em série e ajuda a explicar a relaxação da tensão com o tempo. O modelo de Voigt propõe a associação dos elementos em paralelo e explica o aumento da deformação com o tempo, i.e., fluência (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Uma das consequências da viscoelasticidade é a extrema dependência das propriedades mecânicas com o tempo. Essa dependência pode ser observada através de ensaios de fluência, de relaxação de tensão ou pela variação da velocidade do ensaio de tração. No ensaio de fluência, uma tensão constante aplicada causa o aumento da deformação com o tempo devido ao escoamento das moléculas umas sobre as outras por sua mobilidade natural. No ensaio de relaxação de tensão, uma deformação instantânea é aplicada e

mantida constante, resultando na diminuição da tensão com o tempo devido à relaxação individual das moléculas por mudança de conformação. Esses ensaios permitem determinar o tempo de relaxação λ_r (η/E), que quantifica a capacidade de relaxação das moléculas e do polímero, de aliviar a tensão (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Nos elastômeros é observado o fenômeno da elasticidade da borracha. Nestes materiais, a flexibilidade das cadeias e a restrição imposta pelas reticulações à deformação irrecuperável proporcionam uma grande capacidade de deformação. O material pode ser estirado ao dobro de seu comprimento inicial e retornar a este após cessada a tensão, sem deformação permanente. Este comportamento está associado à variação da entropia conformacional nesses materiais, considerados molas entrópicas (CANEVAROLO JR., 2019)..

Segundo Callister Jr. e Rethwisch (2014), O comportamento físico-mecânico de um polímero depende principalmente de suas temperaturas características (T_g e T_m), de sua massa molar, da cristalinidade, das reticulações e da temperatura da medida. Em relação à temperatura, três estados são observados em um polímero:

a) Vítreo ($T < T_g$): rígido e frágil, pois o nível energético não permite mobilidade das cadeias. Há resposta elástica às solicitações, com contribuição minoritária da componente viscosa;

b) Borrachoso ($T_g < T < T_m$): comportamento semelhante ao da borracha vulcanizada. O nível energético é alto o suficiente para dar mobilidade somente à fase amorfa. A flexibilidade do polímero é resultado da mobilidade da fase amorfa ancorada pela rigidez da fase cristalina, no caso dos semicristalinos. Quanto maior a fração cristalina, maior a contribuição elástica. Na ausência de cristalinidade, o ancoramento das cadeias é decorrente dos emaranha-mentos;

c) Viscoso ($T > T_m$ ou $T > T_f$): comportamento de fluido viscoso. O alto nível energético permite alta mobilidade das cadeias, com forte resposta plástica à solicitação e resposta elástica minoritária. É o estado no qual os polímeros são processados devido à máxima capacidade de mudança de conformação.

A análise dinâmico-mecânica (DMTA) é muito utilizada na determinação das características viscoelásticas do polímero, bem como das temperaturas de transição e da influência de diversos fatores no comportamento mecânico.

Além do DMTA, ensaios de tração, de dureza e de impacto são bastante utilizados nos polímeros. A partir do ensaio de tração pode-se obter: módulo elástico, tensão e deformação de escoamento, limite de resistência à tração, tensão e deformação na ruptura, tenacidade, etc. Outros ensaios, como de flexão, compressão e cisalhamento, também são utilizados, dependendo da aplicação. Ensaios de impacto são igualmente importantes, visto que inúmeras aplicações estão sujeitas a este tipo de solicitação. O principal parâmetro

avaliado é a energia de impacto absorvida e sua variação com a temperatura. Os ensaios mais utilizados são do tipo Charpy/Izod, onde um pêndulo, partindo de determinada altura, impacta sobre a amostra.

De modo geral, dois tipos de fratura são observados nos polímeros: frágil e dúctil. A fratura frágil é caracterizada pela ruptura antes da ocorrência de deformação plástica. A teoria da fratura frágil considera a iniciação e a propagação de trincas no material e pode ser avaliada através de ensaios de tenacidade à fratura, utilizando a teoria de Griffith (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

A fratura dúctil, por sua vez, ocorre em vários estágios: escoamento das moléculas, estiramento à frio e estágio final da fratura. O escoamento ocorre após níveis de deformação irreversíveis serem atingidos, geralmente acompanhado do empescoamento. A partir deste momento, as moléculas se orientam na direção da sollicitação, tornando o material mais resistente à deformação. Após um grau elevado de orientação ser atingido, desenvolve-se o processo de fratura, com a iniciação e propagação de trincas (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

O escoamento por bandas de cisalhamento e o microfissuramento (*crazing*) são descritos como mecanismos de deformação plástica nos polímeros tenacificados. No primeiro, a deformação ocorre através de bandas de cisalhamento, localizadas ou não, sem perda de coesão intramolecular. De modo distinto, o crazing engloba fibrilação do material orientado, formação de cavidades e fratura, com perda local de coesão intramolecular.

Em suma, os fatores estruturais mais influentes sobre o comportamento mecânico dos polímeros são: cristalinidade, grupos laterais volumosos, polaridade, massa molar, copolimerização, reticulações, orientação e rigidez das cadeias. Além disso, fatores externos como impurezas (e.g., aditivos) e reforçamento com fibras também alteram as propriedades mecânicas (RABELLO; PAOLI, 2013).

De modo geral, os fatores estruturais que aumentam a rigidez das cadeias (bem como T_g e T_m), o aumento no grau de cristalinidade e a presença de uma segunda fase mais rígida tendem a aumentar o módulo elástico. Ademais, o aumento da massa molar gera um maior número de emaranhamentos das cadeias, que amarram a estrutura, aumentando tenacidade e resistência ao impacto, similarmente ao observado com a incorporação de elastômeros (CANEVAROLO JR., 2019; LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Na Tabela 2.2 estão mostradas as propriedades mecânicas para diversos polímeros.

Os modelos de deformação elástica e plástica dos polímeros semi-cristalinos ou amorfos também são usados para descrever seu comportamento mecânico. Segundo Callister Jr. e Rethwisch (2014), o processo de deformação dos polímeros semi-cristalinos pode ser explicado em diversas etapas como pode ser visto na Figura 2.11.

A primeira etapa é caracterizada pela deformação elástica do material sob car-

Tabela 2.2 – Propriedades mecânicas de alguns polímeros (Adaptada de CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014)

Material	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de escoamento (MPa)	Elongamento na ruptura (%)
Polietileno de baixa densidade LDPE	0,17-0,28	8,3-31,4	9,0-14,5	100-650
Polietileno de alta densidade HDPE	1,06-1,09	22,1-31,0	26,2-33,1	10-1200
Policloreto de vinila	2,4-4,1	40,7-51,7	40,7-44,8	40-80
Politetrafluoretileno	0,4-0,55	20,7-34,5	13,8-15,2	200-400
Polipropileno	1,14-1,55	31,0-41,4	31,0-37,2	100-600
Poliestireno	2,28-3,28	35,9-51,7	25,0-69,0	1,2-2,5
Polimetilmetacrilato	2,24-3,24	48,3-72,4	53,8-73,1	2,0-5,5
Nylon 6,6	1,58-3,80	75,9-94,5	44,8-82,8	15-300
Poliéster PET	2,8-4,1	48,3-72,4	59,3	30-300
Policarbonato	2,38	62,8-72,4	62,1	110-150

regamento de tração, responsável pelo desembaraçamento e movimentação das cadeias poliméricas da fase amorfa. Em seguida ocorre o alinhamento dessas cadeias na direção do carregamento, assim como um aumento da espessura das lamelas da fase cristalina. O que ocorre devido aumento do ângulo e das distâncias entre as ligações C-C das cadeias (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

Após essa etapa, com a continuação da deformação, tanto as cadeias da fase amorfa quanto da fase cristalina continuam se alinhando cada vez mais na direção do carregamento, até que as lamelas se quebram e as cadeias da fase cristalina deslizam-se umas em relação às outras, criando cristalitos menores (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

Esses cristalitos, também seguem a deformação plástica alinhando-se na direção do carregamento. Isso aumenta a cristalinidade assim como a resistência do polímero produzindo uma estrutura altamente orientada (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

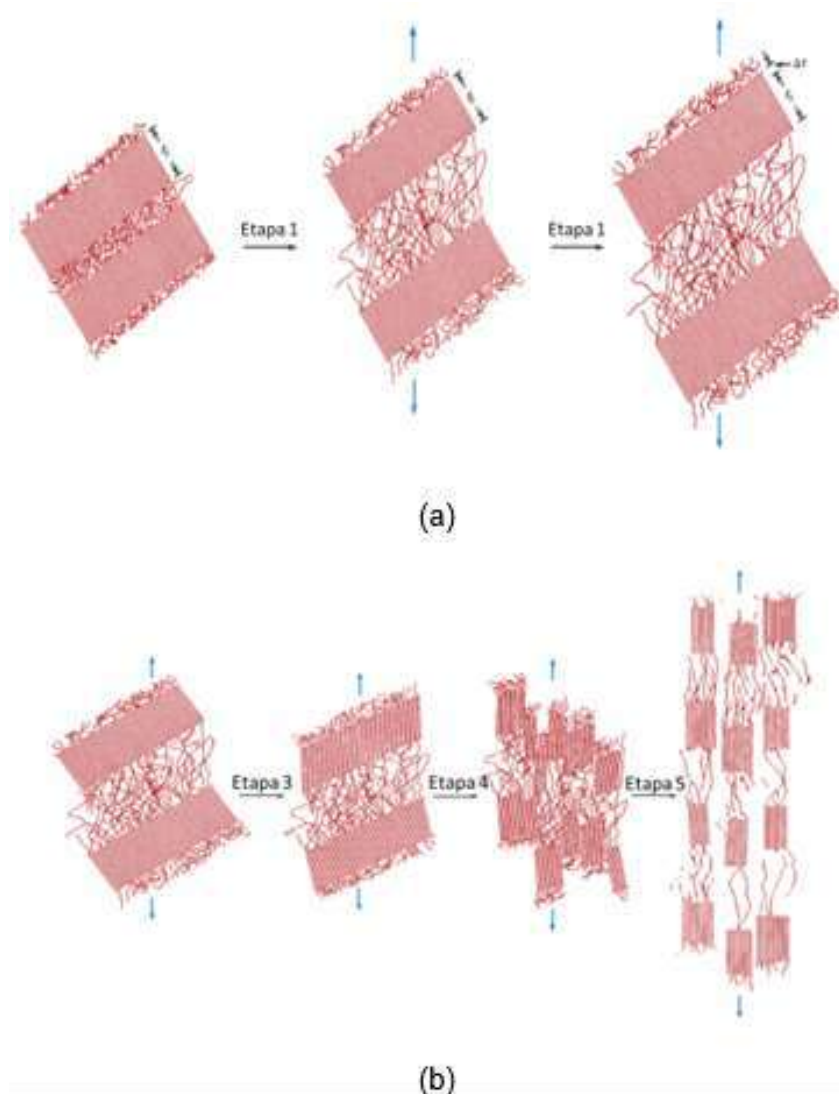


Figura 2.11 – Esquema de deformação elástica e plástica para polímeros semicristalinos (Adaptada de (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014)).

2.4.5 Processamento de Polímeros

De acordo com Young e Lovell (2011), uma grande variedade de técnicas diferentes são empregadas na conformação de materiais poliméricos. O método usado para um polímero específico depende de vários fatores: (1) se o material é termoplástico ou termofixo; (2) se for termoplástico, a temperatura à qual amolece; (3) a estabilidade atmosférica do material; e (4) a geometria e tamanho do produto acabado. Dessa forma, os principais processos para conformar os plásticos são: extrusão, injeção, rotomoldagem, calandragem, moldagem por compressão, e termoformagem.

A extrusão é um processo contínuo de transformação de polímeros, capaz de produzir fibras, filmes planos e tubulares, perfis, chapas, além de peças multicamadas (i.e., coextrusão) e do recobrimento de fios. Segundo a Abiplast (2021), a extrusão é o processo mais utilizado na produção de peças plásticas no Brasil. Este processo consiste

no transporte, plastificação, homogeneização e conformação do polímero por meio da extrusora.

A extrusora convencional de rosca única é composta pela unidade controladora, o funil de alimentação, as resistências elétricas, o canhão, a rosca ou parafuso sem-fim, a grelha e a matriz. Além destes, dependendo do processo, calhas de resfriamento, puxadores e picotadores são utilizados no tratamento do extrudado fora da extrusora. O funil de alimentação é a abertura responsável pela entrada do material (e.g., grãos, pós ou pellets) no interior do canhão por gravidade. O canhão, por sua vez, contém a rosca em seu interior e é envolto pelas resistências elétricas que o mantêm sob temperaturas controladas (MANRICH, 2013).

Em geral os polímeros apresentam baixa condutividade térmica e alta viscosidade no estado plástico (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Dessa forma, o calor necessário para plastificar o material provém principalmente do cisalhamento, causado pelo atrito com as superfícies internas em função da rotação da rosca, e da elevação da pressão ao longo do canhão. Portanto, a rosca tem como funções: transportar, plastificar e homogeneizar o polímero para ser conformado pela matriz (MANRICH, 2013).

Para melhor entender o processo de plastificação do polímero, o canhão convencional é dividido em três zonas funcionais: de alimentação, de compressão e de homogeneização ou controle de vazão. Na zona de alimentação, o material é alimentado ao canhão através do funil. Após sua entrada, o sólido é transportado por arrasto, sendo progressivamente comprimido devido à redução da profundidade do canal entre os filetes da rosca, e plastificado na zona de compressão devido ao calor proveniente das resistências (20%) e da dissipação viscosa da energia mecânica (80%) (MANRICH, 2013).

Na zona de compressão, uma camada de polímero amolecido vai sendo gradativamente formada nas regiões que atritam com as paredes do canhão e dos filetes. Enquanto isso, a fase sólida fica envolta pela líquida, o que dificulta seu cisalhamento. Portanto, a compressão do material auxilia na expulsão de ar e gases presos na fase sólida, melhorando sua plastificação (MANRICH, 2013).

Por fim, na extremidade do canhão, o polímero totalmente plastificado chega à zona de controle de vazão, depois da qual localizam-se a placa perfurada e o cabeçote da matriz. A placa e a matriz restringem o fluxo por arrasto, aumentando a pressão no canhão. Isso gera um contrafluxo, que causa um movimento helicoidal e melhora a homogeneização do material nessa zona. Ademais, a placa que quebra o fluxo rotacional, também contém telas para filtrar impurezas (MANRICH, 2013).

Após a placa encontram-se o cabeçote e a matriz que conforma a peça. A matriz deve: distribuir o polímero devidamente plastificado através de canais projetados; garantir a homogeneidade da temperatura da massa; manter o fluxo volumétrico balanceado; e a

uniformidade das dimensões do extrudado.

Além disso, a matriz deve criar uma queda de pressão ao longo de seu comprimento e produzir tensões balanceadas e mais baixas possíveis durante o fluxo, para controlar efeitos viscoelásticos, como o inchamento do extrudado. Adicionalmente, pontos de dissipação intensiva de energia e de estagnação do fluxo devem ser evitados, pois podem causar fratura do fundido e degradação do material.

Posto isto, o tipo de matriz a ser utilizado depende da forma do produto, sendo: matrizes planas para filmes e chapas; matrizes anelares para tubos e filmes tubulares; e outras matrizes para perfis e recobrimento (MANRICH, 2013).

Como a extrusão é um processo contínuo, é imperativo que a vazão seja constante, visto que flutuações podem gerar defeitos no produto extrudado, como irregularidades dimensionais. Um parâmetro importante, a razão de compressão RC, é a relação entre as profundidades inicial e final do canal da rosca (convencional). Observa-se que valores maiores de RC promovem uma melhor plastificação e homogeneização da massa, devido ao aumento do grau de cisalhamento.

Outro parâmetro importante é a razão L/D da rosca, visto que quanto maior o seu valor, maior o tempo de residência do polímero no canhão, maior o cisalhamento e, conseqüentemente, melhor a mistura obtida. Roscas com projetos diferentes também podem ser utilizadas para melhorar a eficiência de plastificação e mistura, como roscas de filetes duplos ou que utilizam elementos cisalhadores ou misturadores (MANRICH, 2013).

O processo de injeção permite a transformação de polímeros em peças de geometria complexa para diversas aplicações, com elevada reprodutibilidade e tolerância estreita. Segundo a Abiplast, em 2021, este foi o segundo processo de transformação de termoplásticos mais utilizado no Brasil. Diferentemente da extrusão, a injeção não é contínua. De modo geral, ela engloba as etapas de transporte, plastificação, de injeção sob pressão na cavidade de um molde fechado, resfriamento e extração da peça finalizada. Com isso, a injetora é formada por uma unidade de comando e outras duas unidades: a de injeção e a de fechamento (MANRICH, 2013).

A unidade de injeção é responsável pela plastificação, homogeneização e injeção do polímero. Ela é formada pelo funil de alimentação, o canhão, as resistências elétricas e a rosca recíproca. O canhão é envolto pelas resistências e contém a rosca em seu interior, que é dividida em três zonas distintas: zona de alimentação, zona de compressão e zona de dosagem (MANRICH, 2013).

Na unidade de injeção, o processo ocorre da seguinte forma: o polímero sólido é alimentado através do funil e progressivamente plastificado ao longo do canhão, devido ao calor proveniente das resistências elétricas e do cisalhamento induzido pela rotação da rosca. Esta rotação é responsável também pelo transporte do polímero da zona de

alimentação até a zona de dosagem na outra extremidade, próxima ao bico de injeção, que fica em contato com a unidade de fechamento (MANRICH, 2013).

Conforme o material é deslocado na direção do bico, uma pressão é gerada no sentido oposto resultando no retorno da rosca, em um movimento recíprocante. Esta pressão, ou contrapressão, pode ser controlada, possibilitando uma melhor plastificação e homogeneização do material. Após a zona de compressão, o material chega na zona de dosagem onde é totalmente plastificado e homogeneizado, em termos da distribuição dos aditivos e da temperatura. Uma vez que a quantidade de material plastificado atinge um valor pré-estabelecido, a rosca passa a atuar como um pistão, avançando e forçando o material a preencher o molde na unidade de fechamento (MANRICH, 2013).

A unidade de fechamento encontra-se imediatamente após a unidade de injeção. Esta unidade comporta o molde e deve abri-lo e fechá-lo, mantendo-o fechado com pressão superior à pressão interna gerada pela massa injetada. Além disso, realiza a ejeção da peça solidificada após a abertura do molde. Este último, por sua vez, é um dos componentes mais complexos da injetora e seu projeto é um dos fatores que determinam a máxima produtividade (MANRICH, 2013).

O molde é composto por uma variedade de canais pelos quais o polímero viscoso flui até alcançar a cavidade, responsável por conferir a geometria da peça. Os canais de injeção, alimentação e distribuição devem ser cuidadosamente balanceados e projetados para otimizar o fluxo do polímero, prevenindo problemas como rebarbas, linhas de solda fracas, defeitos superficiais e falta de preenchimento.

Além disso, o molde possui um sistema de canais pelos quais circulam fluidos de refrigeração, mantendo-o a uma temperatura mais baixa do que a do polímero injetado. Esse resfriamento é fundamental para que ocorra a solidificação do polímero por meio da troca de calor. Após o processo de resfriamento, o molde é aberto e a peça é extraída com a ajuda de pinos extratores.

O ciclo de injeção ocorre da seguinte forma: após o processo de plastificação e dosagem, o molde é fechado e o bico de injeção encosta na bucha do molde. Em seguida, ocorre a etapa de injeção pelo avanço da rosca, fazendo com que o material percorra os canais e chegue à cavidade. Esta etapa compreende as fases de preenchimento da cavidade e de pressurização da massa polimérica.

A pressurização consiste na aplicação de uma pressão superior à de preenchimento para enviar mais material e comprimir a massa na cavidade, imprimindo todos os detalhes na peça. Uma vez que esta pressão é atingida, a rosca continua parada iniciando a etapa de recalque, onde uma pressão igual ou inferior é aplicada para compensar a contração devido ao resfriamento e evitar problemas como rechupes (MANRICH, 2013).

Durante esse processo, ocorre simultaneamente o resfriamento da peça na cavidade

e do polímero nos canais do molde. Após a conclusão da etapa de recalque, há a separação entre o molde e o bico de injeção, dando início novamente à etapa de dosagem. Nesse momento, é necessário plastificar uma quantidade suficiente do polímero para preencher a cavidade, acrescentando ainda uma quantidade adicional para a transferência de pressão, também conhecida como "colchão". Após o adequado resfriamento e solidificação do polímero, o molde é aberto e a peça é cuidadosamente extraída. Em seguida, o molde é fechado, dando início a um novo ciclo de produção.

Nesse cenário, vários parâmetros do processo afetam as propriedades durante e após o processamento. Esses parâmetros incluem contrapressão da rosca, dosagem do material, temperatura e homogeneidade da massa polimérica, pressão e tempo de recalque, uniformidade e tempo de resfriamento, tratamento pós-moldagem, entre outros.

Além desses, a moldagem por sopro consiste no processo de produção de objetos ocos no qual o ar é utilizado para expandir um tubo (i.e., parison) ou pré-forma aquecido (previamente extrudada ou injetada) contra as paredes da cavidade de um molde bipartido. Esse processo possibilita a obtenção de peças com paredes de espessuras muito finas, com tensão residual relativamente baixa e detalhes geométricos mais precisos no exterior da peça. Embalagens, frascos, garrafas e peças mais técnicas, como foles, dutos e tanques de combustível são exemplos de produtos deste processo. O HDPE e o LDPE são alguns dos termoplásticos mais utilizados em extrusão-sopro, enquanto o PET é um dos mais utilizados na injeção-sopro (KUTZ, 2011).

De acordo com o equipamento utilizado na produção do parison ou da pré-forma e pela presença ou não de estiramento durante o sopro, o processo pode ser classificado em: injeção-sopro, extrusão-sopro, injeção-estiramento-sopro e extrusão-estiramento-sopro. Há ainda a coextrusão-sopro, capaz de produzir peças com paredes multicamadas (KUTZ, 2011).

Na técnica de extrusão-sopro, o parison é gerado através de uma extrusora similar à mencionada anteriormente, sendo responsável pelo transporte, plastificação e homogeneização do polímero. No entanto, a diferença crucial encontra-se no cabeçote equipado com uma matriz anelar, cuja finalidade é formar o tubo vertical extrudado.

Após a entrada do material no cabeçote, ele percorre os canais da matriz até sair desta na forma do parison: um tubo de polímero plastificado que é posicionado no molde e soprado, dando origem ao produto. Portanto, o cabeçote e a matriz devem promover um fluxo eficiente e constante, controlando a espessura da parede do parison (compensando os efeitos da relaxação elástica e do escoamento pela gravidade). Além disso, a espessura está relacionada à geometria da peça, devendo ser maior nas regiões onde o parison é mais estirado pelo sopro (i.e., onde houver maior razão de sopro) (KUTZ, 2011).

Ao sair da matriz, o parison é extrudado até atingir um tamanho pré-determinado,

sendo, então, esmagado pelo fechamento do molde, que solda suas extremidades. Em seguida, o parison é cortado e o pino de sopro é inserido. Por fim, o ar é soprado no interior do tubo, pressionando-o contra a superfície da cavidade e forçando-o a assumir sua forma. Logo, devido à troca de calor entre o material e o molde resfriado, ocorre sua solidificação. Após um tempo controlado, a peça é ejetada e as rebarbas são retiradas (KUTZ, 2011).

No processo de injeção-sopro, são realizadas duas etapas essenciais: a injeção e o sopro. Primeiramente, a pré-forma é produzida pela injeção convencional do polímero plastificado no molde. No entanto, nesse processo, as macromoléculas são orientadas no sentido do fluxo, que formam as paredes da pré-forma. Em seguida, elas adquirem uma biorientação devido ao estiramento transversal causado pelo sopro (KUTZ, 2011).

Dessa forma, existem dois métodos utilizados nesse processo: a injetora pode incorporar um sistema de sopro, produzindo assim a peça final, ou o sopro pode ser realizado em um equipamento separado, após o aquecimento das pré-formas. Quando as pré-formas estão aquecidas, elas são colocadas no molde e o ar é soprado, seguindo um procedimento semelhante à extrusão-sopro.

Comparando os processos de injeção-sopro e extrusão-sopro, observa-se que o primeiro não produz rebarbas, apresenta excelente controle da espessura da pré-forma e do peso da peça final (i.e., menor tolerância dimensional), além de gerar biorientação molecular, que causa maior resistência mecânica e ao *stress cracking*. A extrusão-sopro, por sua vez, é mais barata, produz peças grandes e com menores tensões internas e apresenta melhor homogeneização do polímero e mistura de aditivos (KUTZ, 2011).

Ambos os processos podem ainda ser empregados com o estiramento da pré-forma aquecida antes do sopro, que resulta em maior grau de biorientação molecular e, conseqüentemente, melhores propriedades ópticas, mecânicas e de barreira, bem como redução de peso.

Outros processos comuns em polímeros são a rotomoldagem e a calandragem. Na rotomoldagem, o polímero na forma de pó e quantidades relativamente grandes de agentes plastificantes são colocados em um molde oco e aquecido que gira em torno de seus dois eixos. Com o tempo, a massa (plastissol) vai se fixando à parede do molde ou às camadas de massa já aderidas. Após o resfriamento, o produto, como, por exemplo, bolas de plástico, é retirado.

A termoformagem diz respeito a um grupo de processos que conformam ou repuxam produtos de chapas termoplásticas extrudadas. Por amolecimento da chapa com calor, e então forçando-a a conformar-se ao contorno de um molde com auxílio de vácuo ou baixa pressão, formas simples são fabricadas economicamente (KUTZ, 2011).

Já calandragem consiste na passagem do polímero entre rolos aquecidos com uma pequena abertura entre eles. O atrito e a temperatura fazem o polímero fluir tomando

o formato e seguindo na direção de rotação dos rolos. Trata-se de um processo muito utilizado para fabricar lâminas finas e toalhas de plástico.

Adicionalmente, a moldagem por compressão também é utilizada na indústria de plásticos, inclusive na de reciclagem. Consiste em pressionar uma massa de material fundido por meio de um molde macho contra um molde fêmea.

Além disso, quando os polímeros são reforçados por outros materiais, formam-se os compósitos. Dessa forma, os processos de fabricação dos compósitos poliméricos dependem da forma da fase dispersa (i.e., particulada ou fibrosa), do tipo de matriz (i.e., termoplástica ou termorrígida) e da geometria da peça. Os processos mais utilizados para a fabricação de compósitos poliméricos são: moldagem manual (*hand lay-up*), moldagem por aspersão (*spray-up*), moldagem a vácuo (*vacuum bag*), pré-impregnados (*prepreg*), enrolamento filamentar, pultrusão. Outros processos como moldagem por compressão, moldagem por transferência de resina (RTM) e injeção também são utilizados (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

2.4.6 Polietileno de Alta Densidade (HDPE)

O HDPE é quimicamente a estrutura mais próxima do polietileno puro. Consiste principalmente em moléculas não ramificadas com muito poucas falhas para prejudicar sua linearidade. A forma geral do HDPE é mostrada na Figura 2.12. Com um nível extremamente baixo de defeitos para dificultar a organização, um alto grau de cristalinidade pode ser alcançado, resultando em resinas de alta densidade (em relação a outros tipos de polietileno). Algumas resinas deste tipo são copolimerizadas com uma concentração muito pequena de 1-alcenos para reduzir ligeiramente o nível de cristalinidade. As resinas de polietileno de alta densidade normalmente têm densidades na faixa de aproximadamente 0,94–0,97 g/cm³. Devido ao seu nível muito baixo de ramificação, o polietileno de alta densidade às vezes é chamado de polietileno linear (LPE).

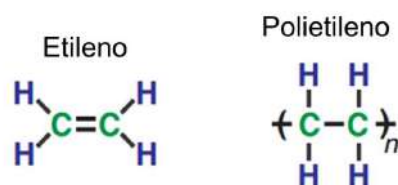


Figura 2.12 – Esquema da estrutura do etileno e do polietileno (Adaptado de KURTZ, 2014).

Estruturalmente, o HDPE, é classificado como homopolímero linear, e é produzido pela polimerização do gás etileno, Figura 2.12, (CAO et al., 2011), diferindo principalmente no comprimento médio de suas cadeias moleculares.

A natureza linear do HDPE permite o desenvolvimento de altos graus de cristalinidade, que lhe conferem a maior rigidez e menor permeabilidade de todos os tipos de polietileno. Essa combinação o torna adequado para muitas aplicações de contenção de líquidos pequenas, médias e grandes, como garrafas de leite e detergente, baldes, tambores e tanques de armazenamento de produtos químicos. Sua baixa permeabilidade, resistência à corrosão e rigidez são atributos desejáveis para tubos com água e esgoto, assim como o transporte de gás natural sendo os principais pontos de venda. A boa resistência à tração do polietileno de alta densidade é mostrada na Tabela 2.3, em comparação com o polietileno de ultra alto peso molecular (*ultra-high-molecular-weight polyethylene* – UHMWPE). O que o torna adequado para aplicações de filme de suporte de carga de curto prazo, como sacos de supermercado, revestimentos de latas de lixo e compósitos (CANEVAROLO JR., 2019; KURTZ, 2004).

Outras aplicações domésticas e comerciais que exigem baixa capacidade de carga incluem recipientes de armazenamento de alimentos, engradados, paletes, latas de lixo e brinquedos. Uma vantagem adicional nesses usos é a alta resistência à abrasão que o polietileno de alta densidade oferece. Além disso, a resistência química e a baixa permeabilidade dessa material são exploradas em sua utilização como folha de revestimento para poços de contenção de resíduos líquidos e sólidos. Em algumas aplicações, os itens fabricados podem ser reticulados para aprimorar ainda mais sua resistência a ataques químicos e físicos, sendo empregados, por exemplo, em tanques de armazenamento de produtos químicos e pequenas embarcações (PEACOCK, 2000).

Tabela 2.3 – Comparação de propriedades do HDPE e o UHMWPE (Adaptada de KURTZ, 2004)

Propriedade	HDPE	UHMWPE
Peso molecular (10 ⁶ g/mol)	0,05-0,25	2-6
Temperatura de fusão (°C)	130-137	125-138
Coefficiente de Poisson	0,40	0,46
Módulo de elasticidade (GPa)	0,4-4,0	0,8-1,6
Tensão escoamento (MPa)	26-33	21-28
Limite de resistência (MPa)	22-31	39-48
Deformação na ruptura (%)	10-1200	350-525
Resistência ao impacto, Izod (J/m)	21-214	>1070 (sem romper)
Grau de cristalinidade (%)	60-80	39-75

O polietileno apresenta três tipos de células unitárias: ortorrômbica, monoclinica e hexagonal. A célula unitária ortorrômbica é de longe a mais comum; para todos os efeitos práticos, pode ser considerado o única presente em amostras comerciais. Nesse contexto, a célula unitária ortorrômbica é um paralelepípedo, cada um de seus eixos tendo um comprimento diferente, enquanto os ângulos formados pelas faces adjacentes são todos de 90°. Cada célula unitária contém uma unidade completa de etileno de um segmento de

cadeia e partes de quatro outros segmentos de cadeia circundantes, para um total de dois por célula unitária.

A célula unitária ortorrômbica é ilustrada na Figura 2.13. As dimensões dos eixos a , b e c de uma célula unitária de polietileno não perturbado são relatadas como sendo 7,417, 4,945 e 2,547 Å, respectivamente. Esses valores foram medidos para HDPE à temperatura ambiente. A densidade de uma célula unitária com essas dimensões é 1,00 g/cm³. Este valor é amplamente aceito e é comumente usado no cálculo do grau de cristalinidade a partir da densidade de amostras experimentais.

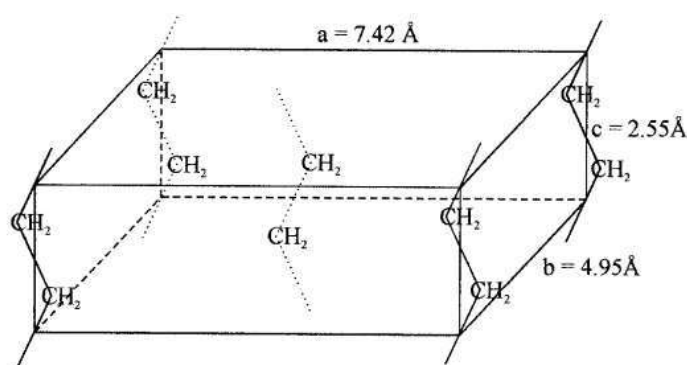


Figura 2.13 – Célula unitária ortorrômbica do polietileno de alta densidade (Adaptada de PEACOCK, 2000).

2.5 Compósitos

2.5.1 Conceitos Gerais

As combinações e faixas de propriedades de materiais foram, e ainda estão sendo, ampliadas pelo desenvolvimento de materiais compósitos. De um modo geral, um compósito é considerado qualquer material multifásico com uma interface interfásica bem definida. Desse modo, os compósitos são projetados para exibir uma proporção significativa de propriedades de ambas as fases constituintes, de modo que uma melhor combinação de propriedades seja realizada, Figura 2.14, (CHAWLA, 2012).

De acordo com o princípio da ação sinérgica, melhores combinações de propriedades são formadas pela combinação criteriosa de dois ou mais materiais distintos. A rigor, a ideia de materiais compósitos não é nova nem recente. A natureza está cheia de exemplos em que essa ideia é utilizada (CHAWLA, 2012).

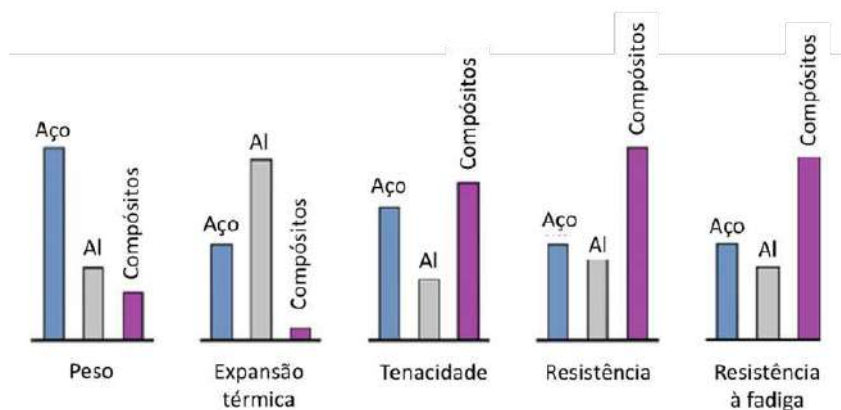


Figura 2.14 – Comparação entre materiais monolíticos convencionais e materiais compostos (Adaptada de CHAWLA, 2012).

A madeira é um compósito fibroso, de tal forma que as fibras de celulose são envolvidas por uma matriz de lignina. As fibras de celulose têm alta resistência à tração, em contrapartida, são muito flexíveis, isto é, baixa rigidez, enquanto a matriz de lignina une as fibras e fornece a rigidez. O osso é outro exemplo de um composto natural que suporta o peso de vários membros do corpo (CHAWLA, 2012).

Além desses compósitos naturais, existem muitos outros materiais de engenharia que estão em uso há muito tempo. O negro de fumo na borracha, cimento Portland ou asfalto misturado com areia e fibras de vidro na resina são exemplos comuns de compósitos (CHAWLA, 2012).

Ao longo do anos, cientistas e engenheiros combinaram engenhosamente vários, metais, cerâmicas e polímeros para produzir uma nova geração de materiais extraordinários. A maioria dos compósitos foi criada para melhorar as combinações de características mecânicas, como rigidez, tenacidade e resistência ao ambiente e a altas temperaturas.

Geralmente os materiais compósitos são constituídos apenas por duas fases; uma é denominada matriz, que é contínua e envolve a outra fase, freqüentemente chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são determinadas de acordo com as propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, assim como das características da interface interfásica (CHAWLA, 2012).

Ao passo que a fase matriz tem como principal função transmitir as solicitações para a fase dispersa através da interface, a fase dispersa tem por função suportar os esforços que foram transmitidos pela fase matriz (CHAWLA, 2012).

Com isso, diversos compósitos podem ser projetados, combinando e variando as fases, e assim torna-se necessário uma classificação.

2.5.2 Classificação dos Compósitos

De acordo com o tamanho, concentração, forma, distribuição e orientação da fase dispersa, muitas vezes chamada de reforço, os materiais compósitos podem ser classificados como mostrado no esquema da Figura 2.15 (CHAWLA, 2012).



Figura 2.15 – Classificação dos compósitos quanto ao tipo de reforço (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

Essa classificação consiste em quatro divisões principais: reforçado com partículas, reforçado com fibras, estrutural e nanocompósitos. Para os compósitos com fase dispersa na forma de partículas, esta é equiaxial, ou seja, as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções.

Para compósitos reforçados com fibra, a fase dispersa tem a geometria de uma fibra, isto é, uma grande razão comprimento-diâmetro (razão de aspecto), e com isso suas propriedades dependem das características de cada fase, do tamanho crítico da fibra e da orientação no interior da matriz. Com isso, essa classe de compósitos se divide em compósitos com fibras contínuas e alinhadas, assim como também, com fibras descontínuas que podem ser alinhadas ou aleatórias (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

Um composto estrutural é composto por várias camadas normalmente de baixa densidade usado em aplicações que requerem integridade estrutural, normalmente alta resistência à tração, compressão e torção e rigidez. As propriedades desses compósitos dependem não apenas das propriedades dos materiais constituintes, mas também do projeto geométrico dos elementos estruturais (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

Além disso, os compósitos estruturais podem ser classificados como laminados ou painéis sanduiche. Um compósito laminado é composto por folhas ou painéis bidimensionais (camadas ou lâminas) coladas umas às outras. Cada camada tem uma direção de alta resistência preferencial, como é encontrada em polímeros reforçados com fibras contínuas e alinhadas. Dessa forma, as propriedades dos laminados dependem de vários fatores: como a direção de alta resistência varia de camada para camada. Nesse sentido, existem quatro classes de compósitos laminares: unidirecional, *cross-ply*, angular e multidirecional

(CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

Para nanocompósitos, as dimensões das partículas da fase dispersa são da ordem dos nanômetros. Os nanocompósitos são compostos de partículas nanométricas (ou nanopartículas) que são incorporadas em um material de matriz. Eles podem ser projetados para ter propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas, térmicas, biológicas e de transporte superiores aos materiais de reforço convencionais; além disso, essas propriedades podem ser personalizadas para uso em aplicações específicas (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

Na presente pesquisa, serão utilizados os compósitos reforçados com fibras, estruturais laminados e nanocompósitos. Portanto, será dada devida atenção e mais detalhes sobre esses nos próximos capítulos.

2.5.3 Propriedades dos Compósitos

Segundo o Callister Jr. e Rethwisch (2014), duas expressões matemáticas foram formuladas para a dependência do módulo de elasticidade na fração de volume das fases constituintes de um compósito bifásico, Equações 2.8 e 2.9. Essas equações são conhecidas como regra das misturas e prevêm que o módulo de elasticidade deve resultar entre um limite superior representado pela regra das misturas direta:

$$E_{cl} = E_m v_m + E_f v_f \quad (2.8)$$

e um limite inferior dado pela regra das misturas inversas:

$$E_{cl} = \frac{E_m E_f}{v_m E_f + v_f E_m} \quad (2.9)$$

Não só o módulo de elasticidade, mas algumas outras propriedades seguem as equações da regra das misturas. Como por exemplo a densidade, coeficiente de poisson para Equação 2.8 e módulo de cisalhamento para Equação 2.9.

Para os compósitos reforçados com fibras, as características não dependem apenas das propriedades da fibra, mas também do grau em que uma carga aplicada é transmitida às fibras pela fase de matriz, assim como da fração volumétrica e orientação das fibras.

Para a transmissão ser eficiente, a fibra deve ter um comprimento crítico. Este é necessário para o fortalecimento e enrijecimento efetivos do material compósito. Este parâmetro (l_c) é dependente do diâmetro da fibra (d), da resistência na ruptura da fibra (σ_f) e da resistência de união fibra-matriz ou a resistência ao cisalhamento da matriz (τ).

$$l_c = \frac{\sigma_f * d}{2\tau} \quad (2.10)$$

Sendo:

l_c - Comprimento crítico da fibra;

σ_f - Limite de resistência à tração da fibra;

d - Diâmetro da fibra;

τ - Tensão de escoamento ao cisalhamento da matriz.

Para compósitos com fibras contínuas e alinhadas unirecionalmente, considerando uma boa interface fibra/matriz, tal que a deformação em ambas as fases sejam iguais, o desempenho mecânico é dado pela Equação 2.8 (CHAWLA, 2012).

Por outro lado, considerando o mesmo compósito no entanto com solicitação mecânica transversal em relação à direção do alinhamento das fibras, considerando que ambas as fases estão sujeitas à mesma tensão σ , o comportamento mecânico do compósito é dado pela Equação 2.9.

Com isso, os compósitos com fibras alinhadas apresentam anisotropia em relação ao comportamento mecânico, logo, a resistência e a atuação ótima da fase reforço são obtidas na direção do alinhamento das fibras. Na direção perpendicular, o reforço é praticamente inexistente, assim a fratura ocorre com níveis de tensão de tração relativamente mais baixos (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014).

Na Tabela 2.4 estão mostrados diversos compósitos com fase dispersa de fibras, com destaque para o polietileno de ultra alto peso molecular que apresenta uma combinação de propriedades bem interessantes.

Tabela 2.4 – Características de vários materiais com reforço de fibra (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2014)

Material	Resistência à tração (GPa)	Resistência específica (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Módulo específico (GPa)
Whiskers				
Grafite	20	9,1	700	318
Nitreto de silício	5-7	1,56-2,2	350-380	109-118
Óxido de alumínio	10-20	2,5-5,0	700-1500	175-375
Carbeto de silício	20	6,25	480	150
Fibras				
Óxido de alumínio	1,38	0,35	379	96
Aramida (Kevlar 49)	3,6-4,1	2,5-2,85	131 91	
Carbono	1,5-4,8	0,70-2,70	228-724	106-407
vidro E	3,45	1,34	72,5	28,1
Boro	3,6	1,40	400	156
Carbeto de silício	3,9	1,30	400	133
UHMWPE	2,6	2,68	117	121
Fios metálicos				
Aço de alta resistência	2,39	0,30	210	26,6
Molibdênio	2,2	0,22	324	31,8
Tungstênio	2,89	0,15	407	21,1

2.5.4 Mecanismos de Falha dos Compósitos

Outro fator bastante importante no que se refere aos materiais compósitos são seus mecanismos de fratura. Em geral, os compósitos podem fraturar-se por diversos mecanismos. No entanto, esses dependem, principalmente do tipo de carregamento e da microestrutura do compósito (CHAWLA, 2012).

Por exemplo, os mecanismos de fratura de um laminado de compósito são amplamente classificados em modo fibra e modo matriz. O modo fibra ocorre geralmente com carregamentos longitudinais de tração ou compressão (Modo I). Por outro lado, o modo matriz pode ocorrer com carregamentos transversais de tração, compressão (Modo II), ou cisalhante no plano (Modo III).

Dentre os mecanismos do modo fibra podem ser citados a ruptura da fibra, que ocorre quando o carregamento é trativo, dessa forma a tensão longitudinal ou a deformação longitudinal domina a falha na lâmina. A partir disso, outros mecanismos podem ocorrer a partir de uma fibra rompida: trinca transversal na matriz (matriz frágil e interfaces relativamente fortes), desacoplamento (*debonding*) entre a fibra e a matriz quando a interface é fraca e fratura cisalhante cônica na matriz (matriz dúctil e interface forte). Com isso, o compósito pode fraturar-se através do coalescimento das fibras rompidas e do

prosseguimento dos outros mecanismos advindos da ruptura das fibras.

Na ocorrência de fratura por compressão tipo fibra, existem dois mecanismos possíveis: a microflambagem e o cisalhamento da fibra. A microflambagem pode acontecer em fase ou fora de fase, e o cisalhamento da fibra pode ocorrer de duas maneiras distintas. De acordo com a Figura 2.16, são possíveis a ruptura longitudinal devido às deformações transversais de Poisson e a ruptura por cisalhamento sem empenamento das fibras.

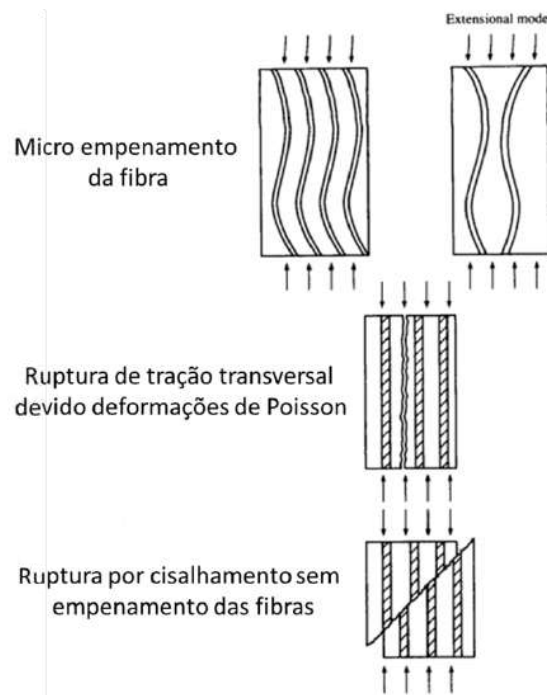


Figura 2.16 – Mecanismos de microflambagem do modo de fratura tipo fibra por carregamento longitudinal compressivo (Adaptada de GIBSON, 2016).

Segundo Gibson (2016), no mecanismo de fratura modo fibra por carregamento compressivo, podem ocorrer micro empenamento da fibra, ruptura transversal devido à deformações de Poisson e ruptura por cisalhamento sem empenamento das fibras, Figura 2.16.

Dentre os mecanismos de fratura do modo matriz sob tração transversal podem ser citados: (1) falha na adesão; (2) falha na coesão; e (3) falha na fibra, como exemplificados na Figura 2.17. Para o modo matriz sob carregamento transversal compressivo, os mecanismos de fratura ocorrem por cisalhamento na matriz e/ou desacoplamento. Por fim, no modo de carregamento cisalhante no plano, as tensões e deformações cisalhantes dominam a fratura da matriz.

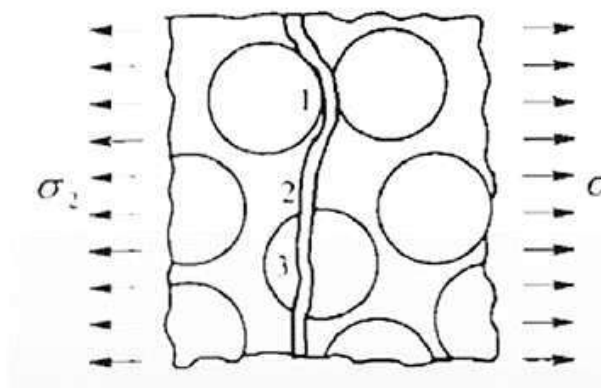


Figura 2.17 – Mecanismos de fratura no modo matriz sob carregamento de tração (Adaptada de GIBSON, 2016).

Para o modo matriz sob carregamento longitudinal compressivo, o mecanismo de fratura ocorre por cisalhamento na matriz e/ou desacoplamento. Nesse mecanismo, tensões e deformações cisalhantes dominam a fratura (GIBSON, 2016; CHAWLA, 2012).

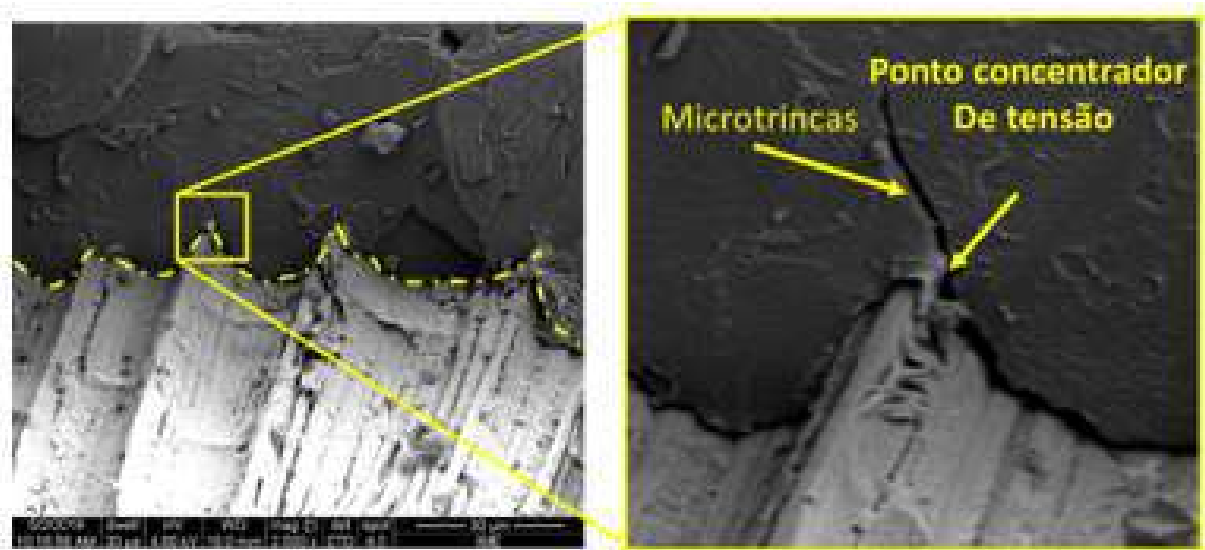
Além disso, Costa et al. (2019), relacionaram o desempenho balístico de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais com os vários mecanismos de fratura que ocorrem diante de um impacto de alta energia, Figura 2.18, os quais são responsáveis pela eficiência e potencial desses materiais para essa aplicação: (i) captura de fragmentos; (ii) separação de fibrilas; (iii) arrancamento da fibra (*pullout*); (iv) delaminação; (v) ruptura de fibra; e (vi) ruptura da matriz.

Diversos autores abordaram esse tópico e observaram que ao passo que a fração volumétrica de fibras aumenta, a característica da fratura também sofre mudanças. Em geral, quando a matriz epóxi sofre um carregamento dinâmico de um impacto de um projétil por exemplo, o material se estilhaça sofrendo fratura catastrófica. No entanto, com o aumento da fração de reforço com fibras, a fratura não ocorre de modo catastrófico.

Os autores verificaram que compósitos de matriz epóxi reforçados com 40% vol. de fibras de curauá, promoviam após o impacto de um projétil de alta velocidade uma integridade aceitável, mesmo o compósito sendo com fibras contínuas e alinhadas (COSTA et al., 2019; MONTEIRO et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2018).

Os mecanismos de falha dos compósitos são de suma importância para o entendimento e aperfeiçoamento desses materiais para aplicações de engenharia, sobretudo

para aplicações em proteção balística (COSTA et al., 2019; MONTEIRO et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2018).



(a)



(b)

Figura 2.18 – Superfície de fratura por MEV: (a) micropropagação de fissuras na matriz; (b) Ruptura da fibra, ruptura da matriz, captura dos fragmentos e mecanismos de divisão das fibrilas (Adaptada de COSTA et al., 2019).

2.6 Fibras Naturais Lignocelulósicas (FNLs)

As fibras naturais incluem aquelas feitas de fontes vegetais, animais e minerais. As fibras naturais podem ser classificadas de acordo com sua origem (CHANDRAMOHAN;

MARIMUTHU, 2011).

2.6.1 Fibras Vegetais

As fibras vegetais são geralmente compostas principalmente de celulose. Daí então vem a nomenclatura de fibras naturais lignocelulósicas (FNLs). Exemplos incluem algodão, juta, linho, rami, sisal, cânhamo, curauá etc.(CHANDRAMOHAN; MARIMUTHU, 2011).

As FNLs podem ter excelentes propriedades de tração e têm sido usadas por humanos desde a pré-história (para itens como cestos, cordas, tecidos para roupas, pisos e materiais de cobertura). Na atualidade, elas estão sendo incorporadas a componentes com aplicações de alta tecnologia, como automóveis e outros sistemas de transporte. Em comparação com os compósitos reforçados com fibra de vidro, apresentam algumas vantagens definitivas, como menor densidade, melhor isolamento térmico e acústico e redução da irritação cutânea (MEYERS; CHEN, 2014).

Estas fibras podem ser ainda mais categorizadas da seguinte forma:

- Fibra da semente: Fibras coletadas de sementes ou caixas de sementes. Por exemplo. algodão e sumaúma.
- Fibra da folha: fibras coletadas das folhas. por exemplo. sisal e agave.
- Fibra bast ou fibra cutânea: As fibras são coletadas da casca ou da fibra ao redor do caule de suas respectivas plantas. Alguns exemplos são linho, juta, kenaf, cânhamo industrial, rami, rattan.
- Fibra de fruta: as fibras são coletadas da fruta da planta, por exemplo, fibra de coco (coco).
- Gramíneas: As fibras são, na verdade, o caule da planta. Por exemplo. palhas de trigo, arroz, cevada e outras culturas, incluindo bambu e grama.

As fibras naturais mais utilizadas são o algodão, o linho e o cânhamo, embora o sisal, a juta, o kenaf e o coco também são amplamente utilizadas.

As fibras de cânhamo são usadas principalmente para cordas e aerofólios devido à sua alta flexibilidade e resistência em um ambiente agressivo. As fibras de cânhamo são, por exemplo, atualmente utilizadas como vedação nas indústrias de aquecimento e sanitárias (CHANDRAMOHAN; MARIMUTHU, 2011).

2.6.2 Fibras Animais

Segundo Chandramohan e Marimuthu (2011), as fibras animais geralmente compreendem proteínas; exemplos incluem seda, lã, angorá, mohair e alpaca.

- Pêlos de animais (lã ou pêlos): Fibra ou lã retirada de animais ou mamíferos peludos. Por exemplo. lã de ovelha, cabelo de cabra, cabelo de alpaca, cabelo de cavalo, etc.
- Fibra de seda: Fibra coletada da saliva seca de insetos ou insetos durante a preparação dos casulos. Os exemplos incluem a seda de bichos-da-seda.
- Fibra aviária: Fibras de aves, por ex. penas e fibras de penas.

2.6.3 Fibras Minerais

As fibras minerais são fibras naturais ou levemente modificadas obtidas de minerais. Elas podem ser categorizadas nas seguintes categorias:

- Amianto: a única fibra mineral natural. As variedades são serpentina (crisotila) e anfíbólios (amosita, crocidolita, tremolita, actinolita e antofilita).
- Fibras cerâmicas: Fibras de vidro (lã de vidro e quartzo), óxido de alumínio, carboneto de silício e carboneto de boro.
- Fibras de metal: fibras de alumínio

2.6.4 Estrutura das FNLs

A lignocelulose é um complexo íntimo dos polissacarídeos de celulose, hemicelulose e da macromolécula fenólica lignina (BRETHAUER; SHAHAB; STUDER, 2020). Esse complexo é construído como se segue: as fibrilas de celulose semicristalina são unidas por uma matriz de hemicelulose e lignina, Figura 2.19. A lignina é uma estrutura amorfa, hidrofóbica, que confere rigidez para a planta, por outro lado a hemicelulose é hidrofílica e promove flexibilidade para a planta além de se manter associada à celulose (LUZ et al., 2015). Portanto, as fibras naturais lignocelulósicas possuem uma estrutura hierárquica típica que as caracterizam como materiais compósitos (MEYERS; CHEN, 2014).

Desse modo, tal estrutura consiste em seu nível mais baixo em várias microfibrilas, Figura 2.19 (a), que se organizam em camadas com um certo ângulo de rotação (ângulo microfibrilar) para formar as macrofibrilas. Essas últimas, são agrupadas em feixes que dão o formato e o diâmetro da fibra, Figura 2.19 (b) e Figura 2.20.

Assim, cada fibrila tem uma estrutura complexa em camadas, Figura 2.20, que consiste em uma parede primária fina que é a primeira camada depositada durante o crescimento celular circundando uma parede secundária. A parede secundária é formada por três camadas e a camada mais espessa S2, determina as propriedades mecânicas da fibra, devido ao fato de que esta consiste em uma série de microfibrilas celulares helicoidalmente enroladas, formadas por moléculas de celulose de cadeia longa: o ângulo entre o eixo da fibra e as microfibrilas é chamado de ângulo microfibrilar (JOHN; THOMAS, 2008).

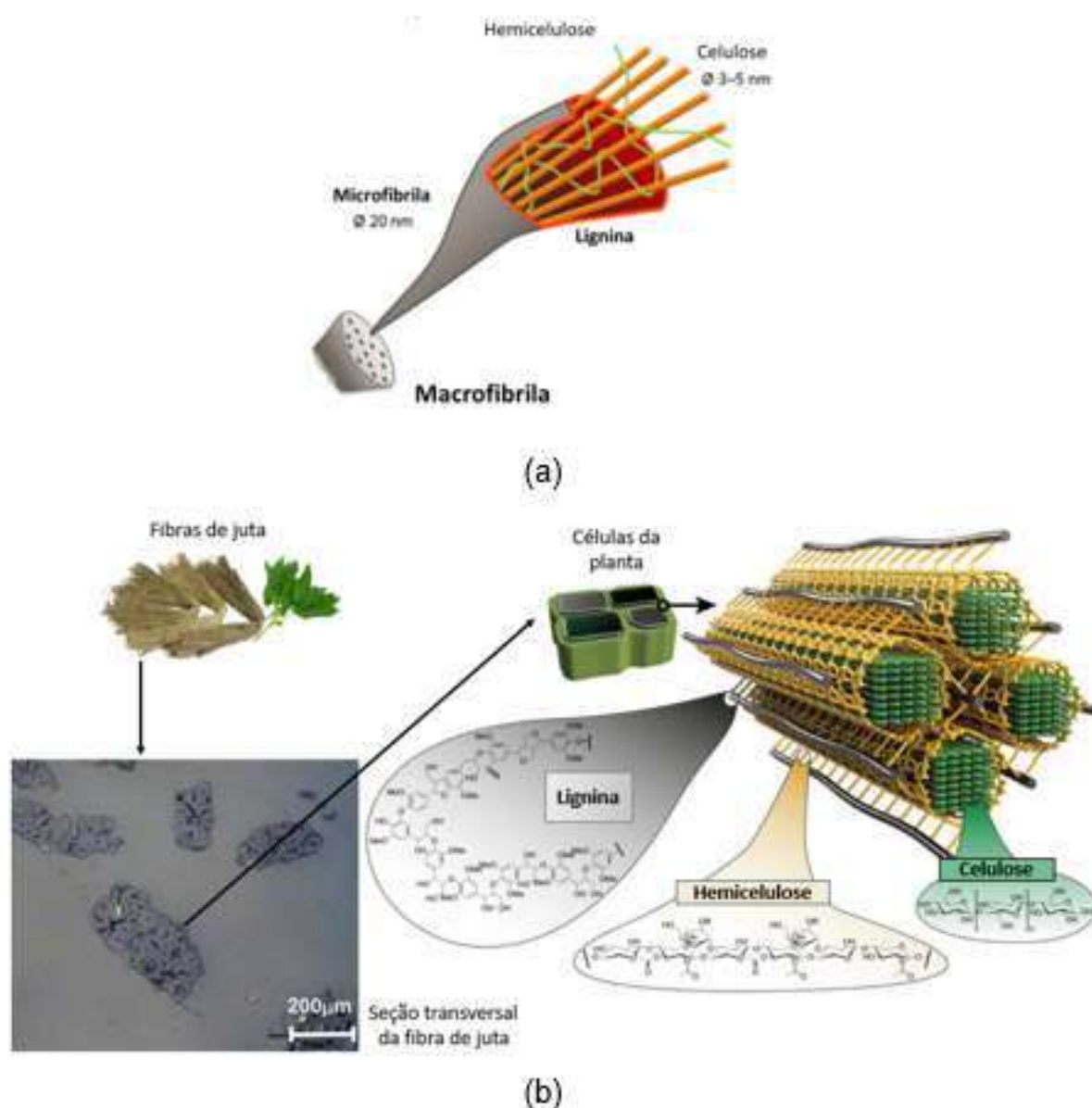


Figura 2.19 – Componentes e estrutura das paredes celulares das fibras lignocelulósicas: (a) Estrutura hierárquica das fibrilas; (b) Estrutura das camadas das paredes celulares (Adaptada de BRETHAUER; SHAHAB; STUDER, 2020, ÁLVAREZ; REYES-SOSA; DÍEZ, 2016).

O valor característico para este parâmetro varia de uma fibra para outra. Em suma, os principais parâmetros estruturais que afetam as propriedades físicas e mecânicas das FNLs: a estrutura, o ângulo microfibrilar, as dimensões das células, os defeitos e a composição química das fibras, que são as variáveis mais importantes que determinam as propriedades gerais das fibras (SATYANARAYANA et al., 1986). A quantidade de celulose dá resistência à fibra, assim como, quanto menor o ângulo microfibrilar, maior a tendência da fibra possuir boas propriedades mecânicas. De maneira análoga, quanto mais uniforme a superfície for e menos imperfeições tiver, melhores serão as propriedades mecânicas (JOHN; THOMAS, 2008).

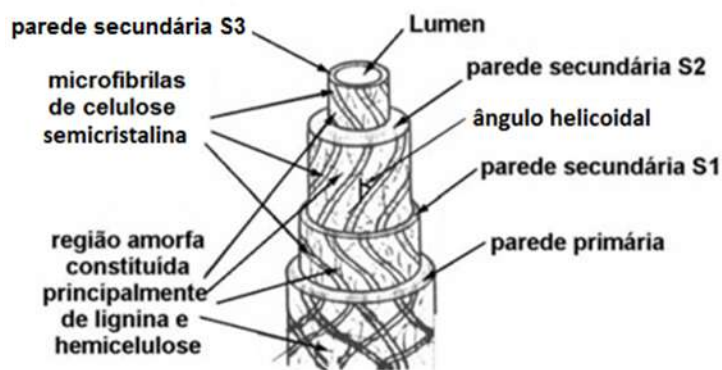


Figura 2.20 – Representação esquemática de uma macrofibrila (Adaptada de JOHN; THOMAS, 2008).

Com base nisso, cada fibra natural lignocelulósica é estruturalmente diferente, e portanto possui propriedades mecânicas distintas.

2.6.5 Propriedades das FNLs

Na Tabela 2.5 são mostradas algumas propriedades mecânicas e as densidades para algumas FNLs e para a aramida, fibra de vidro E e fibras de carbono (MONTEIRO et al., 2011). Essas são fibras sintéticas convencionalmente utilizadas em diversas aplicações. Observa-se a diferença entre as fibras naturais e a aramida, principalmente em sua resistência à tração. No entanto, segundo Chandramohan e Marimuthu (2011), as fibras naturais se destacam sobretudo pelas seguintes vantagens:

- Baixo peso específico, resultando em maior resistência específica e rigidez do que a fibra de vidro.
- É uma fonte renovável, a produção requer pouca energia e o CO_2 é aproveitado enquanto o oxigênio é devolvido ao meio ambiente.
- Produzível com baixo investimento e baixo custo, o que torna o material um produto interessante para países de baixos salários.
- Desgaste reduzido das ferramentas, condições de trabalho mais saudáveis e sem irritação da pele.
- A reciclagem térmica é possível enquanto o vidro causa problemas nos fornos de combustão.
- Boas propriedades de isolamento térmico e acústico

Devido à essas propriedades específicas, as fibras naturais lignocelulósicas podem ser utilizadas em diversas situações.

Tabela 2.5 – Propriedades mecânicas e físicas das FNLs (Adaptada de MONTEIRO et al., 2011)

FNL	Massa específica ρ (g/cm ³)	Resistência à tração σ (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Máx. σ/ρ (MPa.cm ³ /g)
Bagaço de cana (<i>Saccharum officinarum</i>)	0,34-0,49	135-222	15-17	493
Bambu (<i>Bambusa vulgaris</i>)	1,03-1,21	106-204	-	198
Banana (<i>Musa sapientum</i>)	0,67-1,50	700-800	27-32	1194
Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i>)	0,63-1,12	129-254	-	403
Coco (<i>Cocos nucifera</i>)	1,15-1,52	95-220	4-6	191
Cânhamo (<i>Cannabis sativa</i>)	1,07	389-690	35	649
Curauá (<i>Ananas erectifolium</i>)	0,57-0,92	117-3000	27-80	2193
Juta (<i>Corchorus capsularis</i>)	1,30 - 1,45	393 - 800	13 - 27	615
Malva (<i>Urena lobata</i>)	1,37-1,41	160	17,4	117
Linho (<i>Linum usitatissimum</i>)	1,30-1,50	344-1035	26-28	496
Rami (<i>Boehmeria nivea</i>)	1,5	400-1620	61-128	1080
Sisal (<i>Agave sisalana</i>)	1,26-1,50	287-913	9-28	725
Vidro E	2,50-2,58	2000-3450	70-73	1380
Carbono	1,78-1,81	2500-6350	230-400	3567
Aramida	1,44	3000-4100	63-131	2847

2.6.6 Aplicações das FNLs

As fibras naturais são muito utilizadas para artesanato, no entanto, ao longo dos anos elas vêm ganhando importância na engenharia como fase dispersa em compósitos de matrizes poliméricas (MEYERS; CHEN, 2014). Os compósitos com fibras naturais podem ser muito econômicos para as seguintes aplicações (CHANDRAMOHAN; MARIMUTHU, 2011):

- Indústria de construção: painéis para divisórias e teto falso, placas divisórias, paredes, pisos, caixilhos de janelas e portas, telhas, edifícios móveis ou pré-fabricados que podem ser usado em tempos de calamidades naturais, como inundações, ciclones, terremotos, etc.
- Dispositivos de armazenamento: caixas de correio, silos de armazenamento de grãos, recipientes de biogás, etc.

- Móveis: cadeira, mesa, chuveiro, unidades de banho, etc.
- Dispositivos elétricos: aparelhos elétricos, tubos, etc.
- Aplicações diárias: abajures, malas, capacetes, etc.
- Transporte: interior de automóvel e ônibus ferroviário, barco, etc.

Os motivos para a aplicação de fibras naturais na indústria automotiva incluem:

- Baixa densidade: o que pode levar a uma redução de peso de 10 a 30%
- Propriedades mecânicas aceitáveis, boas propriedades acústicas.
- Propriedades de processamento favoráveis, por exemplo, baixo desgaste das ferramentas, etc.
- Opções para novas tecnologias de produção e materiais.
- Desempenho favorável em acidentes, alta estabilidade, menos estilhaços.
- Equilíbrio ecológico favorável para produção de peças.
- Equilíbrio ecológico favorável durante a operação do veículo devido à redução de peso.
- Benefícios para a saúde ocupacional em comparação com as fibras de vidro durante a produção. Sem liberação de gases tóxicos
- Compostos (em contraste com a madeira aglomerada com resina de fenol e as peças de fibra de algodão recicladas).
- Vantagens de preço tanto para as fibras quanto para as tecnologias aplicadas.

Com base nisso, recentemente as FNLs vêm ganhando atenção para possíveis aplicações em blindagens balísticas.

2.6.7 Fibra de Juta

Dentre as inúmeras FNLs com potencial de aplicação em engenharia, destaca-se a juta (*Corchorus capsularis*). Trata-se de uma das fibras naturais mais conhecidas e estudadas no mundo. É uma das FNLs mais baratas e fortes. A fibra de juta tem sido tradicionalmente usada para a fabricação de sacos, tecido Hessian, carpete e fios, e cordas. As indústrias automotiva, de construção e de embalagens também estão usando essa fibra como material de reforço (KUNDU; BASAK; SARKAR, 1959).

Segundo a plataforma SCOPUS, a taxa de produção científica com a juta pode ser resumida através da Figura 2.21, na qual mostra uma curva de crescimento que se ajusta bem a um crescimento exponencial. Tal qual indica que em 2021 mais de 380 trabalhos serão publicados.

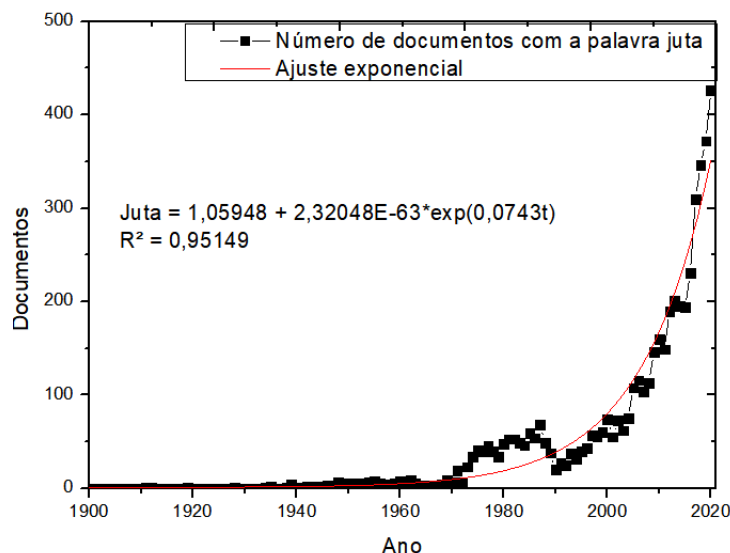


Figura 2.21 – Número de publicações com a palavra juta de acordo com a plataforma SCOPUS (Autor).

Esse número mostra a fama dessa fibra que está entre as mais estudadas, ficando atrás somente da fibra de cânhamo e algodão (KHAN et al., 2015). Além disso, a fibra de juta é estudada pelo mundo inteiro, sobretudo pela Índia, em primeiro lugar como maior produtor, em seguida Bangladesh, China, Estados Unidos, Japão, Malásia, Reino Unido e o Brasil na oitava posição.

A juta é cultivada em climas úmidos e tropicais na região norte do Brasil (NETO; CARVALHO; ARAÚJO, 2007). A Juta se destaca por ser uma fibra têxtil vegetal que provém da família *Tilioideae*. Sua planta alcança um tamanho de 3 a 4 metros e o seu talo tem um diâmetro de aproximadamente 20 mm, Figura 2.22 (a). A fibra útil é contida entre a casca e o talo interno e a extração é feita pelo processo da maceração.

A alta temperatura das regiões nas quais é cultivada favorece a fermentação e desta forma consegue-se a maceração em oito a dez dias, permitindo assim a fácil retirada da casca da planta e a separação da fibra da parte lenhosa do talo (ALVES, 2008).

O comprimento das células elementares da juta é em média de 0,80 mm, o diâmetro varia de 0,01 a 0,03 mm. O tempo necessário para maceração depende de vários fatores, como: temperatura da água, estado mecânico da água e idade da planta na ocasião da colheita (ALVES, 2008).



Figura 2.22 – Fibra de juta: (a) Extração da planta; (b) Processo rudimentar de extração da fibra; (c) Secagem das fibras; (d) Fibras de juta (KHAN et al., 2015).

A temperatura ótima para a maceração varia de 30 a 35 °C. O clima da Amazônia, sendo tropical, é ideal para tal processo, de modo que o problema de temperatura baixa praticamente não existe. O estado mecânico também é importante, pois, com a água em repouso a maceração é mais rápida porque a massa líquida se aquece mais facilmente e o volume de bacilos (putrefação da planta) aumenta à medida que eles se reproduzem. Caso contrário, com a agitação da água pode ocorrer o arraste dos microorganismos, além da dificuldade de aquecimento da água, assim a maceração se torna mais lenta (NETO; CARVALHO; ARAÚJO, 2007).

Após extraída e tratada, a fibra de juta é quimicamente composta de celulose (61%–71%), hemiceluloses (13,6%–20,4%), lignina (12%–13%), cinzas (0,5%–2%), pectina (~ 0,2%), cera (~ 0,5%) e umidade (~ 12,6%) (ROWELL; HAN; ROWELL, 2000). Suas propriedades são regidas por seus diferentes componentes estruturais, como por exemplo, alto teor de celulose e baixo ângulo microfibrilar (~ 8,0°). Isso é importante para ser usado como reforço em uma matriz de polímero (ROWELL; HAN; ROWELL, 2000; CHANDEKAR; CHAUDHARI; WAIGAONKAR, 2020).

Em comparação com as fibras de vidro, carbono e aramida, a fibra de juta tem baixa densidade e é leve, com alta resistência específica e rigidez, Tabela 2.5. Alguns parâmetros mecânicos importantes da fibra de juta são os seguintes: densidade 1,3-1,46 g cm^{-3} , alongamento 1,5%-1,8%, resistência à tração (σ_m) 393-800 MPa, (σ_{sm}) específico 302-547 MPa/g cm^{-3} e módulo (E) de Young 10-30 GPa e módulo de Young específico (Es) 8-20,5 GPa/g cm^{-3} (KHAN et al., 2015; CHANDEKAR; CHAUDHARI; WAIGAONKAR, 2020).

Monteiro et al. (2011) avaliaram as propriedades mecânicas e térmicas da fibra de juta. Em seu estudo foi demonstrada a relação inversa do diâmetro com a resistência mecânica. Cerca de 100-120 fibras foram classificadas em intervalos de diâmetros, Figura 2.23, e então mediram-se suas propriedades para cada intervalo.

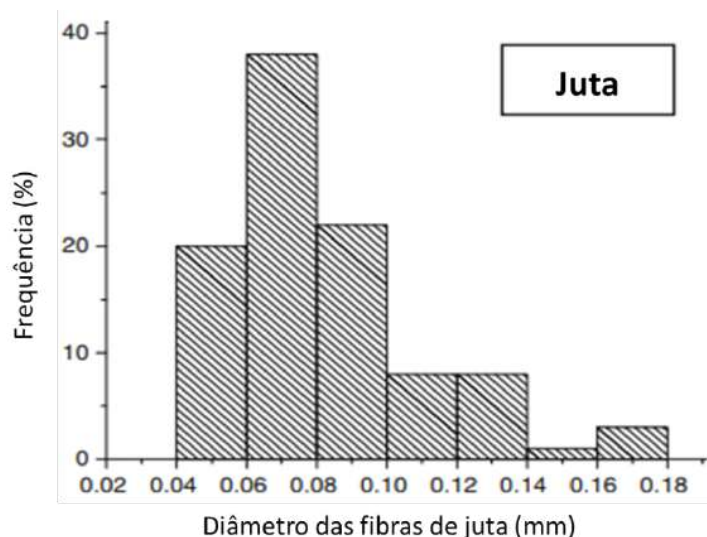


Figura 2.23 – Frequência de distribuição para os diâmetros equivalentes médios da fibra de juta (Adaptada de MONTEIRO et al., 2011).

Os resultados mostraram uma correlação inversa hiperbólica simples, Equação 2.11, que poderia traduzir razoavelmente a variação da resistência, σ , com o diâmetro equivalente da fibra, d :

$$\sigma = \frac{A}{d} - B \quad (2.11)$$

Onde, os parâmetros A e B para a fibra de juta são: 19 MPa.mm e -64 MPa respectivamente (MONTEIRO et al., 2011). Dessa forma a resistência da fibra x diâmetro está descrita pela curva da Figura 2.24.

Em relação à estabilidade térmica dessa fibra, a decomposição da juta é mostrada na Figura 2.25, onde os picos da Termogravimetria Derivada (DTG) são vistos representando a decomposição dos constituintes começando com hemicelulose a 290 °C (CHANDEKAR; CHAUDHARI; WAIGAONKAR, 2020), seguido por celulose a 332 °C e finalmente a lignina a 447 °C. A perda de peso inicial de até 100 °C é devido à evaporação da umidade contida na fibra de juta.

No entanto, do ponto de vista do processamento, a tenacidade e a estrutura fina das fibras de juta estão intactas para temperaturas abaixo de 170 °C. Portanto, a maior parte do processamento da fibra de juta na moldagem por compressão, bem como na máquina de moldagem por injeção, é realizada abaixo de 200 °C (CHANDEKAR; CHAUDHARI; WAIGAONKAR, 2020).

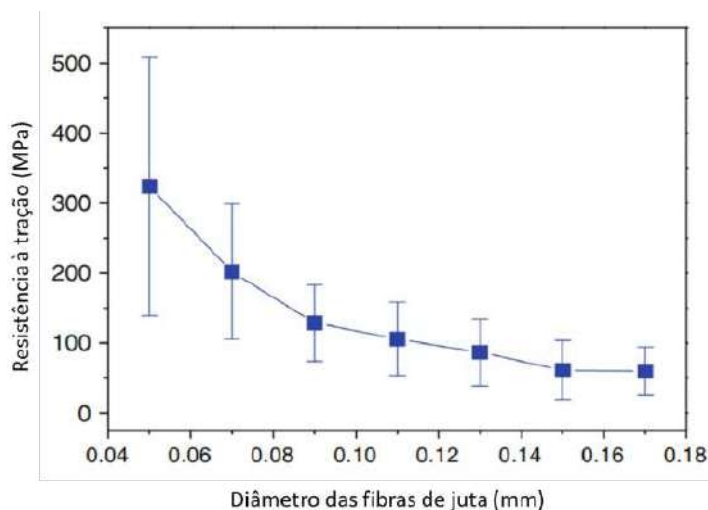


Figura 2.24 – Resistência média de Weibull em função do diâmetro equivalente médio para a fibra de juta (Adaptada de MONTEIRO et al., 2011).

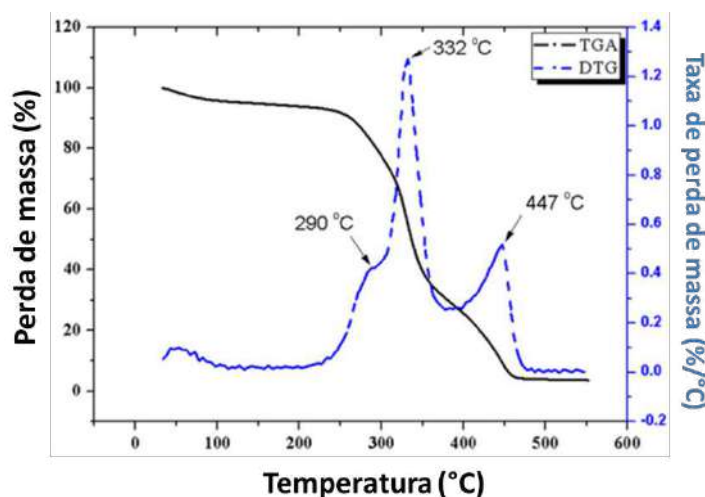


Figura 2.25 – Análise térmica das fibras de juta, adaptada (CHANDEKAR; CHAUDHARI; WAIGAONKAR, 2020).

Além disso, com o objetivo de melhorar as propriedades e a compatibilidade com as matrizes poliméricas, diversas técnicas de tratamento superficial têm sido estudadas para a fibra de juta. Os tratamentos químicos envolvem reações com os grupos hidroxilas (OH) presentes nas fibras. Um tratamento preliminar comumente utilizado para fibras de celulose é o tratamento alcalino, que utiliza substâncias como NaOH, KOH ou LiOH para remover parcialmente a hemicelulose, lignina, cera e outras impurezas da superfície da fibra. Isso resulta em um aumento da rugosidade da superfície da fibra, o que melhora a adesão mecânica entre a fibra e a matriz. Além do tratamento alcalino, o tratamento com silano também tem sido empregado para aprimorar a adesão e a compatibilidade da fibra de juta com as matrizes poliméricas (CHANDEKAR; CHAUDHARI; WAIGAONKAR, 2020).

A partir disso, muitos trabalhos têm sido feitos ressaltando o potencial das fibras de juta como reforço em matrizes poliméricas.

2.6.8 Compósitos de Matrizes Poliméricas Reforçados com Fibras de Juta

O desenvolvimento ou seleção de um material para atender aos requisitos estruturais e de projeto desejados exigem um meio termo de propriedades antagônicas, como resistência e densidade. Isso pode ser superado recorrendo-se aos materiais compósitos, que são preparados com reforços naturais ou sintéticos e uma variedade de materiais de matriz (SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; NURAZZI et al., 2021; NAYAK et al., 2020).

Em relação aos compósitos poliméricos com fibras naturais, esses materiais são, portanto, “recursos novos ou secundários” baratos, o que poderia torná-los mais valiosos para uma utilização mais ampla. Quando se tem o interesse pelo uso das FNLs em compósitos, os países em desenvolvimento, que os produzem, tornam-se parte da indústria global de compósitos como desenvolvedores e fabricantes, levando ao aumento das receitas e à criação de empregos (SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; NURAZZI et al., 2021; NAYAK et al., 2020).

Com isso, além de sacos e fios artesanais, as fibras de juta começaram a encontrar aplicações no setor automotivo para peças como painéis de portas internas, encosto de bancos, forro de porta-malas etc. As outras áreas de aplicação dos compósitos de polímero de juta são geotêxteis, construção e indústria de móveis. O estudo de avaliação do ciclo de vida realizado para comparar compósitos reforçados com juta e compósitos de fibra de vidro revelou que o desempenho ambiental dos compósitos de fibra de juta é superior (CHANDEKAR; CHAUDHARI; WAIGAONKAR, 2020).

Além disso, muitos estudos foram realizados em compósitos de juta. Gowda, Naidu e Chhaya (1999), investigou a resistência à tração, compressão, flexão, impacto e cisalhamento no plano junto com a dureza de compósitos de tecido de juta como fase dispersa em uma matriz de poliéster. Eles concluíram que os compósitos de poliéster com juta apresentam resistência superior aos compósitos de madeira. Com isso, existem diversos sistemas fibra/matriz que possuem propriedades distintas.

No intuito de otimizar as propriedades de um sistema específico, existem os tratamentos superficiais, que atuam para compatibilizar e melhorar as propriedades da interface fibra/matriz. Desse modo, Sever et al. (2012), modificaram os tecidos de juta usando vários tratamentos químicos superficiais, e prepararam compósitos com matriz de poliéster.

Observou-se que todos os tratamentos aumentaram as resistências à tração, flexão e cisalhamento interlaminar dos compósitos em relação aos compósitos sem tratamento da fibra.

Analogamente, Gopinath, Kumar e Elayaperumal (2014), avaliaram o efeito do tratamento alcalino com NaOH, 5 e 10% nas fibras de juta. Os autores Utilizam compósitos com 18%p de fibras reforçando uma matriz poliéster e uma matriz epóxi. E com isso investigaram as propriedades mecânicas do compósito, como resistência à tração, resistência à flexão, resistência ao impacto e dureza. Os compósitos de epóxi reforçada com fibra de juta tratados com NaOH a 5% apresentaram melhor resistência à tração (12,46 N/mm²) do que os compósitos epóxi reforçados com fibra de juta tratados a 10% NaOH (10,5 N/mm²). Para compósitos de poliéster reforçada com juta, variou de 9,24 N/mm² para NaOH 5% a 7,92 N/mm² para compósitos reforçados com fibra de juta tratada com 10% de NaOH.

Além dos tratamentos, existem rotas de processamento, que podem utilizar pressão, temperatura, agitação, mistura etc. Como exemplo, Dobah et al. (2016), prepararam novos laminados de poliéster reforçado com tecido de juta usando o método de *lay-up* manual e estudaram seu comportamento sob carga uniaxial, multiaxial (tensão/torção) e fadiga, explorando seu uso em aplicações de interiores de automóveis e aeronaves.

Entre os diversos parâmetros já citados, o comprimento crítico das fibras, suas orientações no interior da matriz assim como a direção da aplicação da carga, são parâmetros importantes para o desenvolvimento de compósitos. Por exemplo, Bisaria et al. (2018), estudaram o efeito do comprimento da fibra nas propriedades de tração, flexão e impacto de matriz epóxi reforçada com 10 %p de fibras de juta. Os resultados mostraram que o módulo de elasticidade do compósito com fibras de 15 mm foi mais do que 9,26 %, 3,51% e 3,51 % em comparação com os compósitos de 5, 10 e 20 mm, respectivamente.

As propriedades de flexão do compósito com fibras de 15 mm foram máximas em comparação com o epóxi e outros compósitos. A resistência à flexão deste compósito foi melhorada em 63,84 %, 91,07 %, 80,39 % e 50,76 % em comparação com o epóxi puro e com o compósito com fibras de 5, 10 e 20 mm, respectivamente. O módulo de elasticidade em flexão do compósito com 15 mm foi 221 %, 87,40 %, 45,41 % e 6,72 % superior aos mesmos outros compósitos, respectivamente.

Por outro lado, as propriedades de impacto do compósito com fibras de 20 mm foram máximas em comparação com o epóxi e outros compósitos. A resistência ao impacto e a energia de impacto deste melhoraram 16,50 %, 73,40 %, 57,02 % e 35,61 % em comparação com o epóxi puro e com o compósito com fibras de 5, 10 e 15 mm respectivamente.

Assim, pode-se perceber o potencial das fibras de juta como fase dispersa em matrizes poliméricas. A partir desses estudos, as fibras de juta vêm sendo alvo de pesquisas relacionandas a blindagens balísticas. Monteiro et al. (2018), investigaram o desempenho do compósito de matriz de poliéster reforçado com tecido de juta simples com 10, 20 e 30% vol. em sistema balístico multicamadas (SBM). Através do parâmetro de indentação na plastilina, os resultados mostraram que todos os compósitos ficaram abaixo do critério de profundidade máxima exigida pela NIJ 0101.06 (2008). No entanto, a integridade só

foi mantida para os compósitos com 30%vol de fibras de juta, o qual resultou na menor profundidade (17 ± 2 mm), ou seja, maior eficiência em absorver a energia e os fragmentos do impacto do projétil. Esse resultado superou a eficiência do Kevlar® (21 ± 3 mm).

Nascimento et al. (2015), investigaram o desempenho balístico de compósitos de epóxi reforçados com tecidos naturais de malva e juta em blindagens multicamadas. Os resultados apontaram que os SBMs com segunda camada reforçada com tecido 100% de malva ou tecido de malva 70/juta 30 ou malva 50/juta 50 atendem aos requisitos da norma NIJ 0101.04 (2000), visto que a indentação na plastilina, após o impacto da munição 7,62 mm, foi inferior a 44 mm. Portanto, esses podem ser considerados como um material adequado para uso na segunda camada de proteção balística SBM.

Além disso, o tecido de malva de 30 %vol e híbrido de malva/juta (70/30 ou 50/50% em peso) é muito mais barato que o tecido de aramida, representando uma redução em torno de 30% no custo total do SBM e um decréscimo de peso de cerca de 4% (NASCIMENTO et al., 2015).

Assis et al. (2018) avaliaram o desempenho de compósitos de matriz de poliéster reforçada com manta de juta em um SBM. Os resultados da profundidade de indentação na plastilina foram considerados estatisticamente iguais ao do Kevlar®. O valor de indentação para o compósito foi de 24 ± 7 mm, e para o Kevlar®, 21 ± 3 mm. Além disso, foi calculada a porcentagem de energia absorvida pelo compósito com 30 %vol de manta de juta reforçando uma matriz de poliéster, 6,9 %, sendo então superior ao Kevlar®, 1,7 %. Os resultados apresentados pelos autores indicaram que o uso de poliéster reforçado com 30 vol% manta de juta reduziu em cerca de 474% o custo em comparação com Kevlar® e com um compósito de matriz epóxi com 30 %vol de tecido de juta usados como SBM (LUZ et al., 2015).

Essa performance dos compósitos com fibras naturais é alcançada devido aos mecanismos de fratura dos compósitos, além da capacidade das fibras captarem os fragmentos tanto do projétil quanto da primeira camada do SBM. Isto porque o desempenho balístico de um material colocado após a cerâmica frontal em um SBM está diretamente associado à coleta efetiva de fragmentos e não à resistência da fibra (MONTEIRO et al., 2019).

2.7 Grafeno e seus derivados

2.7.1 Aspectos Gerais

Grafeno é o nome dado a uma única camada de átomos de carbono densamente compactados em uma estrutura de anel de benzeno e é amplamente usado para descrever propriedades de muitos materiais à base de carbono, incluindo grafite, fulerenos grandes, nanotubos etc. Por exemplo, nanotubos de carbono são geralmente vistos como folhas de

grafeno enroladas em cilindros do tamanho de nanômetros (BOEHM; SETTON; STUMPP, 1994; NOVOSELOV et al., 2004; GEIM; NOVOSELOV, 2007; NOVOSELOV et al., 2012).

Doze anos após a atribuição do Prêmio Nobel de Física e dezenove anos desde o primeiro relato de grafeno monocamada independente, o interesse mundial por este material ainda está aumentando (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017; SHAPIRA; GÖK; SALEHI, 2016), como pode ser percebido a partir do número de publicações por ano e o investimento maciço em pesquisa, Figura 2.26.

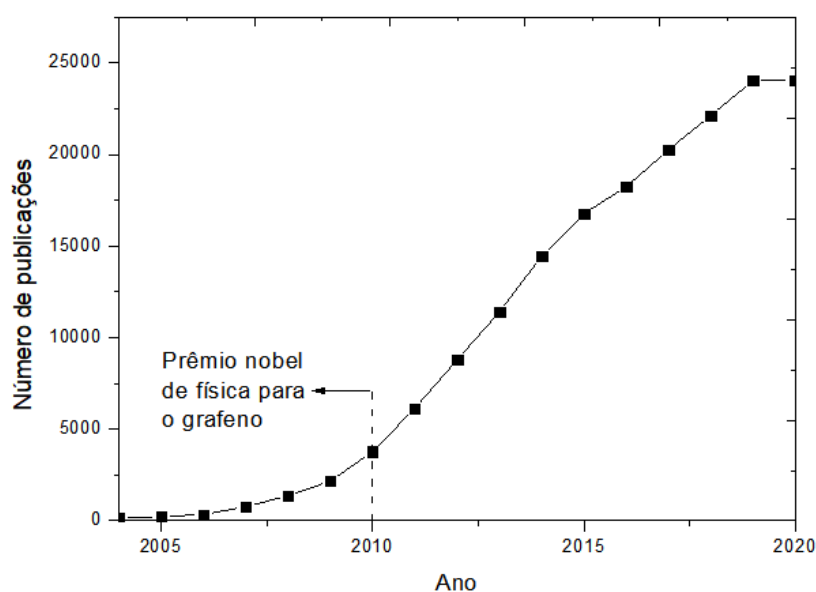


Figura 2.26 – Número de publicações por ano segundo a plataforma SCOPUS com a palavra "graphene"(Autor).

A razão para este interesse é principalmente devido à multifuncionalidade deste cristal atômico 2D que combina propriedades únicas, como condutividade térmica da ordem de 5000 W/mK, alta mobilidade de elétrons em temperatura ambiente (250000 cm²/V s), grande área superficial (2630 m²/g), alto módulo de elasticidade (1 TPa), alta transmitância óptica (~ 97,7%) e boa condutividade elétrica, tornando-o atraente para uso em um grande número de aplicações (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017; NOVOSELOV et al., 2012; NAIR et al., 2008).

A lista de aplicações potenciais inclui materiais compósitos de alta tecnologia (POTTS et al., 2011; PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2015), transistores de efeito de campo (SCHWIERZ, 2010), sistemas eletromecânicos (BUNCH et al., 2007), sensores de deformação (RAJU et al., 2014), eletrônicos (EDA; CHHOWALLA, 2010), supercapacitores (YOO et al., 2011; BROWNSON; BANKS, 2012), armazenamento de hidrogênio (PATCHKOVSKII et al., 2005), células solares (WANG; ZHI; MÜLLEN, 2008; MIAO et al., 2012) e proteção balística (COSTA et al., 2019).

Wick et al. (2014) levantaram um ponto importante no que se refere ao grafeno e

seus derivados. Os autores afirmaram que o termo grafeno é usado de maneira genérica e não precisa pelos cientistas para descrever muitos materiais à base de grafeno (GBMs – *graphene-based materials*). Isso faz com que seja necessária uma classificação. Dessa forma, os autores sugeriram três parâmetros para classificar os GBMs, como por exemplo, número de camadas, tamanho lateral das folhas, razão atômica C/O, Figura 2.27.

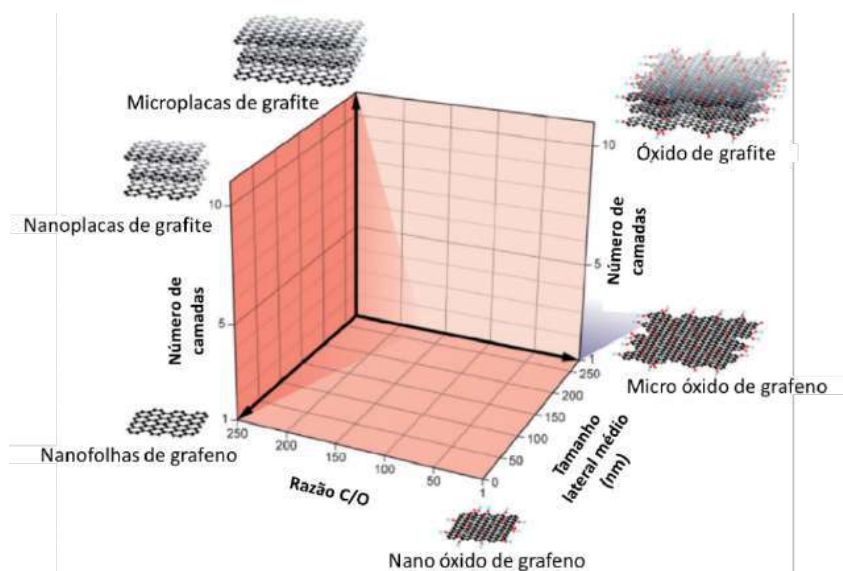


Figura 2.27 – Esquema de classificação para a categorização de diferentes tipos de grafeno de acordo com as três propriedades fundamentais do GBM: número de camadas de grafeno, dimensão lateral média e relação carbono/oxigênio (Adaptada de WICK et al., 2014).

O grafeno pode ser visto como em a mãe de todas as formas de materiais gráficas de todas as outras dimensionalidades, Figura 2.28. Pode ser embrulhado em fulerenos (0D), enrolados em nanotubos (1D) ou empilhados em grafite (3D) (GEIM; NOVOSELOV, 2007; BIANCO et al., 2013).

2.7.2 Produção de Grafeno

Segundo Shams, Zhang e Zhu (2015), devido o destaque do grafeno ao longo dos anos, muitos pesquisadores têm trabalhado em sua síntese. Conseqüentemente, vários métodos foram relatados para a esfoliação do grafite em grafeno. Eles podem ser divididos em duas categorias principais: a abordagem de cima para baixo e a abordagem de baixo para cima.

Partindo do fato de que o grafite é simplesmente uma pilha de camadas de grafeno, dessa forma, a abordagem de cima para baixo consiste em romper as ligações de Van der Waals para separar as camadas.

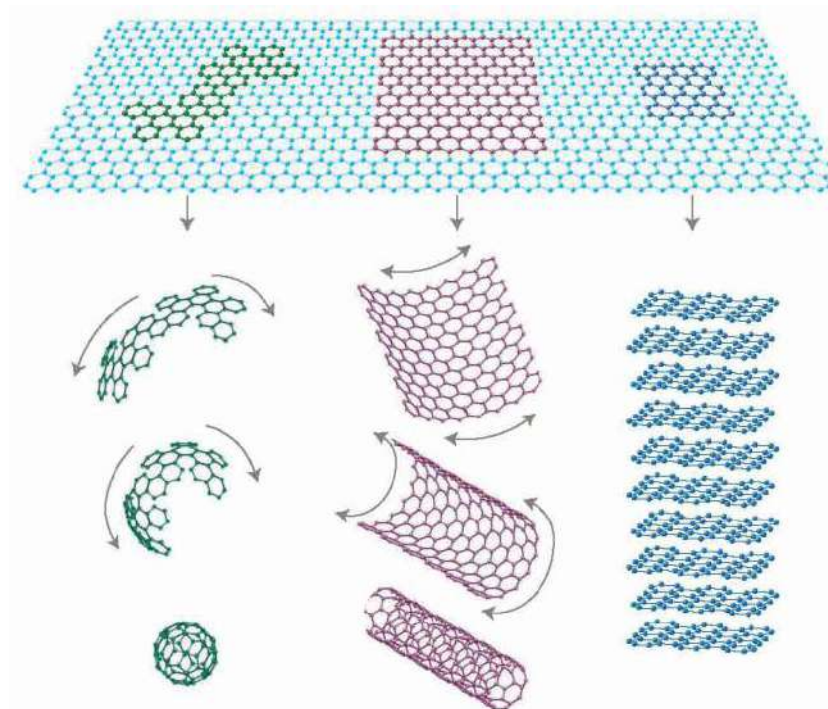


Figura 2.28 – Mãe de todas as formas gráficas do carbono (Adaptada de GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Enquanto a abordagem de cima para baixo se concentra em quebrar o precursor do grafeno (grafite) em camadas atômicas de uma pilha, Figura 2.29, a abordagem de baixo para cima adiciona moléculas de carbono como blocos de construção; normalmente essas moléculas de carbono são obtidas de fontes alternativas.

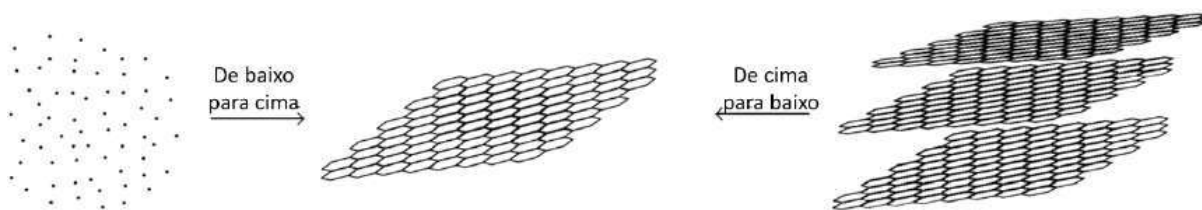


Figura 2.29 – Esquema da classificação dos métodos de síntese do grafeno (Adaptada de SKODA et al., 2014).

A abordagem *top-down* engloba vários métodos de fabricação tais como: esfoliação mecânica, intercalação de grafite, abertura de nanotubos de carbono, redução de óxido de grafite, esfoliação eletroquímica, entre outros. Da mesma forma a abordagem *bottom-up* reúne também: Crescimento de fundidos de metal-carbono, crescimento epitaxial em carbeto de silício (SiC), deposição química de vapor (CVD) etc.

Novoselov et al. (2012), Raccichini et al. (2015) destacaram e analisaram esses métodos quanto ao custo-benefício. Eles afirmaram que as propriedades de um determinado grau de grafeno, assim como o conjunto de aplicações que podem utilizá-lo, Tabela 2.6,

dependem muito da qualidade do material, tipo de defeitos, substrato e assim por diante, que são fortemente afetados pelo método de produção.

Tabela 2.6 – Propriedades do grafeno obtidas por diferentes métodos (Adaptada de NOVOSELOV et al., 2012)

Métodos	Tamanho do cristalito (μm)	Tamanho da amostra (mm)	Aplicações
Exfoliação mecânica	>1000	> 1	Pesquisa
Exfoliação química	$\leq 0,1$	Infinito como uma camada de <i>flakes</i> sobrepostos	Recobrimentos, pinturas/tintas, compósitos, camadas condutoras transparentes, armazenamento de energias, etc.
Exfoliação química de GO	~ 100		
CVD	1000	~ 1000	Fotônica, nanoeletrônica, transparente camadas condutoras, sensores, bioaplicações.
SiC	50	100	Transistores de alta frequência e outros dispositivos eletrônicos.

Raccichini et al. (2015) avaliaram diferentes métodos de produção de grafeno em termos dos aspectos mais importantes, tais como: qualidade e pureza, escalabilidade, e custo-benefício. Seus resultados são mostrados na Figura 2.30. As principais características dos métodos de produção de grafeno mais comuns em uma escala de 0–3; (G) refere-se à qualidade do grafeno, (C) refere-se ao custo de produção (um valor baixo corresponde a alto custo de produção), (S) refere-se à escalabilidade, (P) refere-se à pureza e (Y) refere-se ao rendimento de cada rota de preparação.

Portanto, observa-se que cada método apresenta características diferentes em termos do produto final e por este motivo, a seleção do método deve ser realizada com base na aplicação para a qual o grafeno será usado. Cada método possui um rendimento, produz estruturas com um certo grau de defeitos, pureza e tamanho de partículas. Por exemplo, a redução de óxido de grafeno que é amplamente usada na literatura, exibe um rendimento muito alto e pode ser produzido em larga escala (NOVOSELOV et al., 2012; RACCICHINI et al., 2015).

No entanto, a qualidade e a pureza do material produzido são bastante baixas. Além disso, alguns processos de esfoliação em fase líquida podem ter baixo rendimento, mas produzem grafeno de alta qualidade e podem ser facilmente industrializados (NOVOSELOV et al., 2012; RACCICHINI et al., 2015).

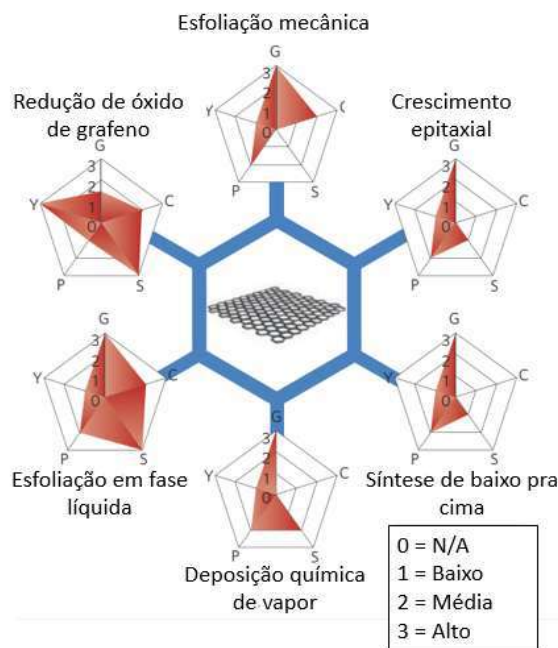


Figura 2.30 – Esquema dos métodos de produção de grafeno mais comuns (Adaptada de RACCICHINI et al., 2015).

Segundo Novoselov et al. (2012), o método de produção com melhor relação custo benefício é por esfoliação em fase líquida, produzindo dispersões de grafeno a partir do grafite. Esse método desenvolvido por Hummers e Offeman em 1958 para preparação do óxido grafítico (*graphitic oxide*), e modificado ao longo dos anos.

Segundo Rourke et al. (2011), a atração pelo o uso do GO advém da possibilidade de produção em larga escala de grafeno. A Figura 2.31 mostra o processo de obtenção de GO a partir do grafite. O GO possibilita a funcionalização e conseqüentemente a geração de compósitos.

De acordo com a Figura 2.31, no decorrer do processo, três etapas independentes podem ser identificadas. A primeira etapa é a conversão de grafite no composto de intercalação de grafite de ácido sulfúrico ($H_2SO_4 - GIC$), que pode ser considerado o primeiro intermediário. A segunda etapa é a conversão do GIC na forma oxidada de grafite, que definimos como “óxido de grafite puro” (PGO), constituindo o segundo intermediário. A terceira etapa é a conversão de PGO em GO pela reação de PGO com água (DIMIEV; TOUR, 2014).

Desse modo, a esfoliação em fase líquida é uma das técnicas mais promissoras para aumentar a produção de grafeno (DIMIEV; TOUR, 2014; NOVOSELOV et al., 2012; RACCICHINI et al., 2015). A simplicidade, velocidade e alto rendimento que estão associados a este processo tornam a rota atraente para a produção em massa de grafeno em forma de nanoplacas (*nanoflakes* ou *nanoplatelets*), grafeno oxidado (GO) entres outros.

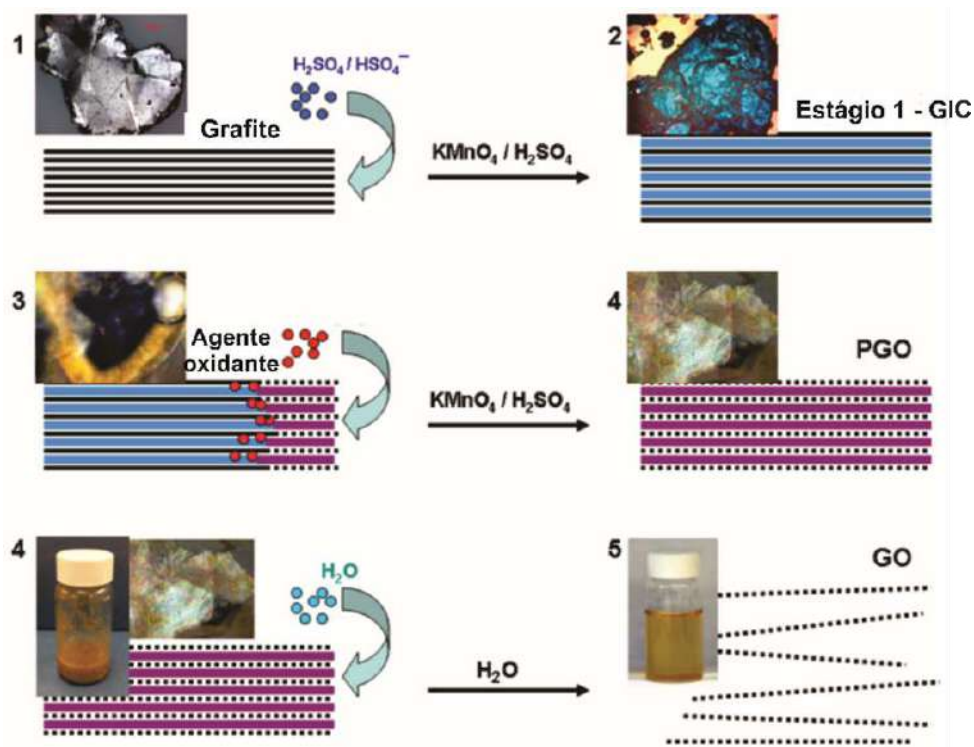


Figura 2.31 – Esquemas de conversão de grafite em óxido de grafeno via rota química pelo método de Hummers (Adaptada de DIMIEV; TOUR, 2014).

A partir da esfoliação em fase líquida, através do grafite sob agitação por ultrassom ou por meio de rota química, expõe-se o grafite a um solvente que promove uma modificação na tensão superficial favorecendo o aumento da área total e com a ajuda de ultrassom ou agitação cisalhante, o grafite se divide em nanoplaquetas (NOVOSELOV et al., 2012; PATON et al., 2014).

Paton et al. (2014) mostraram um método escalável para produzir grandes quantidades de grafeno sem defeitos. Isso foi alcançado usando uma tecnologia chamada *high-shear mixing*, escalável e amplamente acessível. Foi comprovado que a esfoliação ocorre sempre que a taxa de cisalhamento local excede um valor crítico de aproximadamente 104 s^{-1} . Essas taxas de cisalhamento podem ser alcançadas em uma variedade de misturadores, incluindo simples liquidificadores de cozinha. O grafeno produzido dessa maneira é praticamente indistinguível daquele produzido por sonicação de grafite em solventes ou surfactantes e tem sido demonstrado como útil em diversas aplicações, desde compósitos até sensores. Além disso, o *high-shear mixing* também pode ser usado para esfoliar outros materiais laminados, como MoS_2 e BN. Já Dimiev et al. (2016) prepararam nanoplaquetas de grafeno (GNP) ao longo de um período de 3–4 h, em temperatura ambiente e o rendimento de conversão de grafite em GNPs foi de quase 100%.

Devido aos conhecimentos e equipamentos industriais existentes, a esfoliação líquida é possivelmente a opção mais viável para aumentar a produção de grafeno e torná-la viável

a nível industrial. No entanto, ainda há muito a se estudar, pois essa rota gera muito descarte de líquido ácido.

2.7.3 Compósitos Poliméricos Reforçados com Grafeno e seus derivados

O uso de uma variedade de materiais à base de grafeno para a produção de nanocompósitos já é comum no meio acadêmico. O número de relatórios sobre "compósitos à base de grafeno" tem aumentado grandemente desde que o grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004), Figura 2.32, e já existem várias aplicações comerciais implementando materiais de grafeno para a produção de compósitos multifuncionais de alta qualidade (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

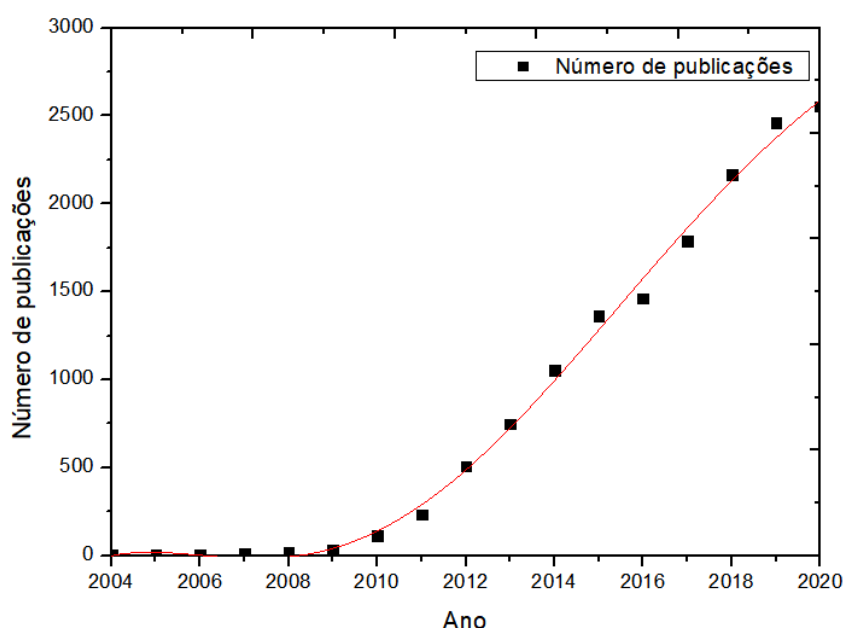


Figura 2.32 – Número de relatórios sobre "compósitos à base de grafeno" segundo a plataforma SCOPUS (Autor).

Para a produção de nanocompósitos poliméricos à base de grafeno, a maior dificuldade é dispersar adequadamente o grafeno na matriz, Uma vez que uma dispersão homogênea resulta em melhor reforço mecânico produzido pelo grafeno na matriz. Além disso, a natureza da interface entre o grafeno e a matriz, juntamente com a razão de aspecto do nanoreforço, são aspectos chave para o projeto de nanocompósitos à base de polímero. Diversos métodos de preparação têm sido apresentados na literatura, dentre os mais importantes podem-se citar: composição da solução, mistura por fusão, polimerização *in situ* e montagem camada por camada (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

O processo de mistura por fusão é o procedimento mais utilizado na indústria para a produção de nanocompósitos termoplásticos, visto ser rápido, barato e relativamente simples. Trata-se de fundir o polímero a temperaturas elevadas e misturar os flocos de

grafeno (em forma de pó) usando uma extrusora de parafuso único, duplo, triplo ou mesmo quádruplo (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

Os resultados em geral mostram que a mistura por fusão produz compósitos com grau de dispersão adequado, porém, deve-se ter cuidado durante o preparo quanto às temperaturas de mistura, pois trabalhar em temperaturas elevadas pode causar degradação do polímero. Além disso, as altas forças de cisalhamento que às vezes são necessárias para a mistura eficiente do polímero com os flocos podem até causar uma deformação ou quebra das folhas de grafeno, o que modifica a razão de aspecto e podem diminuir a sua capacidade de reforço (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

Diversos autores incorporaram esse nanoreforço em matrizes poliméricas. Por exemplo, Zhang et al. (2014) incorporaram nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas com polibenzimidazol (fGnPs) em uma matriz de epóxi por meio de polimerização *in situ*. O gráfico de módulo de armazenamento *versus* temperatura para este conjunto de amostras pode ser visto na Figura 2.33, e pode-se notar que apenas 0,50% em peso de fGnPs levou a um aumento de quase 50% do módulo de armazenamento.

No entanto, as melhores propriedades mecânicas foram obtidas com 0,3%p. fGnPs/Epóxi, atingindo 32% de otimização para o módulo de elasticidade, 46% para a resistência à tração e 43% para a tenacidade à fratura (ZHANG et al., 2014).

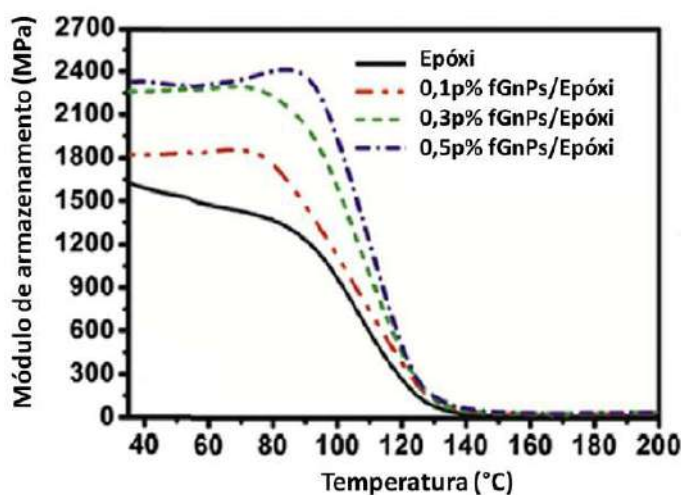


Figura 2.33 – Curvas de DMA de fGnPs/epóxi compósitos (Adaptada de ZHANG et al., 2014).

Em contraste, Rafiee et al. (2009) estudaram as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de epóxi com fração em peso de $0,1 \pm 0,002\%$ p. de GNPs, nanotubos de carbono de parede única e aditivos de nanotubos de carbono de multiplas paredes. Os compósitos foram produzidos por mistura de soluções.

Em resumo, os autores mostraram que as plaquetas de grafeno em baixas concen-

trações em peso têm um desempenho significativamente melhor do que os nanotubos de carbono em termos de aumento de uma variedade de propriedades mecânicas, incluindo resistência à tração, módulo de Young, tenacidade à fratura, energia de fratura e resistência ao crescimento de trinca por fadiga. Os autores ainda sugerem diversas razões para tal comportamento, no entanto, afirma que mais estudos comparativos são necessários para ajudar a descobrir esses efeitos (RAFIEE et al., 2009).

Os resultados, Figura 2.34, mostraram que os nanocompósitos reforçados com 0,10%p. de nanoplaquetas de grafeno tiveram um aumento no módulo de elasticidade em 31%, de 2,85 para 3,74 GPa, na resistência à tração de 42%, de 55 MPa para 78 MPa e na tenacidade à fratura de 53%, de 0,97 para 1,5 MPa m^{1/2}.

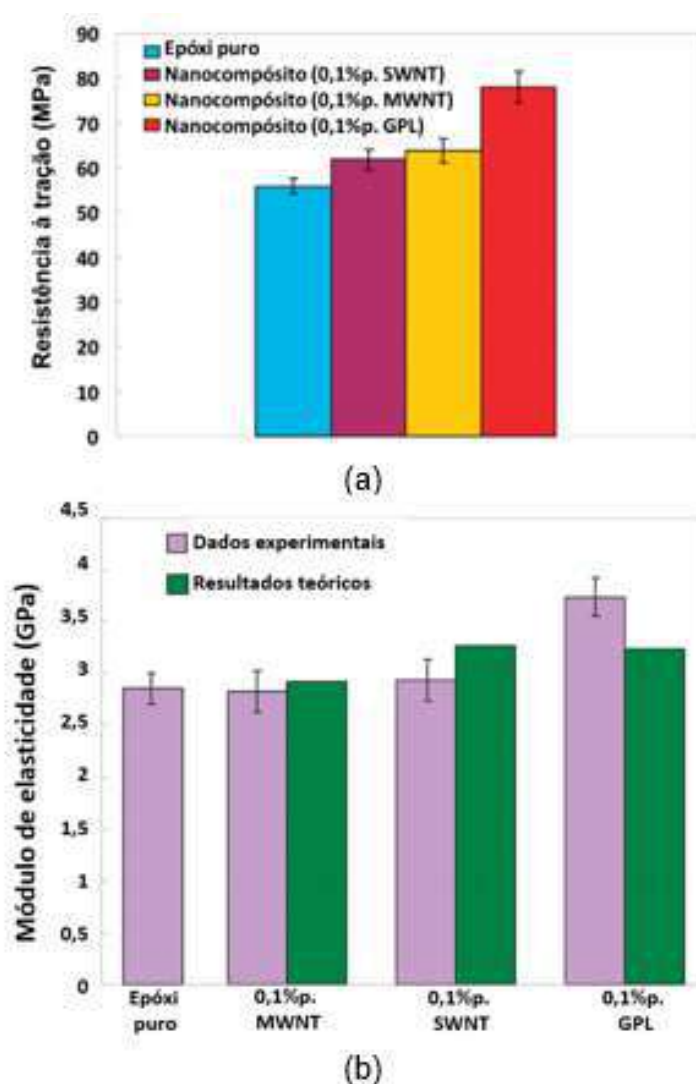


Figura 2.34 – Ensaio de tração uniaxial para os nanocompósitos de epóxi e GPL/epóxi, MWNT/epóxi e SWNT/epóxi reforçados com 0,10%p. (a) Resistência à tração (b) Módulo de elasticidade (Adaptada de RAFIEE et al., 2009).

Outros pesquisadores também abordaram a concentração de derivados de grafeno em matrizes poliméricas. Um exemplo é o estudo de Bortz, Heras e Martin-Gullon (2012),

que obteve melhorias impressionantes na vida à fadiga e resistência à fratura em compósitos de matriz epóxi reforçada com óxido de grafeno (GO). Eles variaram a concentração de GO de 0,10%, 0,25%, 0,50% e 1% em peso. Os nanocompósitos apresentaram um desempenho mecânico otimizado de 12% para o módulo de Young com 0,10% de GO em peso. Para maiores concentrações de GO, os nanocompósitos também exibiram maior rigidez à tração em comparação com o epóxi puro, porém, de forma mais modesta do que o grupo com 0,10% de GO em peso. A resistência à tração mostrou uma melhoria máxima de cerca de 13% nas amostras contendo 0,50% de GO em peso, em comparação com o grupo controle. No entanto, acima dessa concentração, tanto a rigidez quanto a resistência à tração diminuíram.

O módulo de elasticidade em flexão e a resistência a flexão de forma semelhante atingiram o maior aumento a 0,10% em peso de GO, 9 e 18%, respectivamente. Ao contrário dos resultados de tração, os ganhos continuaram aumentando em função do teor de óxido de grafeno. A 1% em peso de GO, o módulo de flexão e a resistência foram 12 e 23% maiores do que o grupo de controle.

Os autores ainda relataram melhorias mais significativas, que foram observadas na tenacidade à fratura. A adição de GO levou a melhorias do fator de intensidade de estresse crítico (K_{Ic}) de aproximadamente 28-63% em relação ao controle. Da mesma forma, melhorias de 29-111% foram detectadas na taxa de liberação de energia de deformação crítica (G_{Ic}) (BORTZ; HERAS; MARTIN-GULLON, 2012).

Além de termorrígidos, diversos polímeros termoplásticos foram funcionalizados ou reforçados com grafeno e seus derivados. Guo, Ran e Fang (2013), por meio da técnica de extrusão, produziram compósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) com nanoplaquetas de grafeno (GNPs) (HDPE/GNPs), com a utilização de um catalisador de ácido de Lewis ($AlCl_3$) para iniciar a reação de Friedel-Crafts. Os autores avaliaram a morfologia dos nanocompósitos e o efeito da reação de Friedel-Crafts na promoção da dispersão de GNPs na matriz de HDPE.

Para compósitos HDPE/GNPs, o catalisador ácido de Lewis ($AlCl_3$) inicia a reação de Friedel-Crafts de polímeros para produzir cátions. O grafeno tem abundantes elétrons p-p conjugados radiais deslocalizados. A atração eletrostática entre os cátions do polímero e folhas de grafeno melhora o estado de dispersão dos GNPs na matriz polimérica. Esses cátions atuam como um "agente de dispersão", fazendo com que os GNPs se dispersem de forma homogênea na matriz de polímero e evitando a reagregação das folhas de grafeno.

Além disso, as propriedades mecânicas foram otimizadas em 152% para o módulo de elasticidade, e 19% para a resistência à tração, assim como mostrado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Resistência à tração e módulo de elasticidade para HDPE/GNPs e HDPE/GNPs/ $AlCl_3$ (Adaptada de GUO; RAN; FANG, 2013)

Amostras	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
HDPE	23,0	360
HDPE/GNPs	24,5	860
HDPE/GNPs/ $AlCl_3$	27,3	910

Bourque et al. (2016) dispersaram as GNPs em uma matriz de HDPE para formar nanocompósitos (HDPE-GNP). De acordo com a metodologia adotada, uma excelente dispersão foi alcançada com mistura em solução, seguida por extrusão de dupla rosca. Os resultados mostraram que concentrações de GNPs < 15%, causaram um aumento de até 59% no módulo de elasticidade, e 19% na resistência mecânica. Além disso os autores mostraram a relação da cristalinidade do HDPE com a quantidade de GNPs utilizada. Eles indicaram que para baixas concentrações de GNPs < 3% a cristalinidade aumenta, atingindo um patamar de 3-15%.

Ainda se tratando de derivados do grafeno, Ren et al. (2012) fabricaram compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) reforçados com nanotubos de carbono de multiplas paredes (MWCNT) e UHMWPE reforçado com folha de grafeno (GNS), assim como compósitos híbridos de UHMWPE com os dois reforços (MWCNT e GNS). Os compósitos foram preparados por dispersão assistida por etanol, redução de hidrazina e prensagem a quente.

As propriedades de tração dos compósitos de UHMWPE reforçados com reforço híbrido GNS/MWCNT. Foi observado que a resistência à tração e o módulo de tração dos compósitos aumentam significativamente na fase preliminar e, em seguida, diminuem com o aumento do conteúdo de cargas. A 0,25% em peso de carga de reforço, a resistência à tração dos compósitos preenchidos com UHMWPE/MWCNT e UHMWPE/GNS sozinhos melhora em 12,8 e 38,0%, de 30,5 MPa (UHMWPE puro) para 34,4 e 42,1 MPa, respectivamente. O módulo de tração também aumenta em 23,9 e 73,6% de 401 MPa (UHMWPE puro) para 497 e 696 MPa, respectivamente.

A partir dessas otimizações, tanto em polímeros termorrígidos como em polímeros termoplásticos, gerou-se recentemente o interesse para compósitos híbridos de matrizes poliméricas, reforçadas com grafeno e fibras naturais (LUZ et al., 2020). Recentemente, trabalhos de pesquisa usando materiais incorporados de grafeno sugeriram uma possível solução emergente para a baixa adesão de FNLs a matrizes poliméricas (CHEN et al., 2018; SARKER et al., 2018; SARKER et al., 2019; KARIM et al., 2021; COSTA et al., 2019; COSTA et al., 2020; GARCIA FILHO; MONTEIRO, 2018; PEREIRA et al., 2020; FILHO et al., 2020). Então, desde 2017 isso tem motivado um aumento exponencial no

número de publicações sobre “fibra natural e compósito” e grafeno (LUZ et al., 2020).

A fibra de juta sem dúvida é a mais cobijada na atualidade em relação à compósitos à base de grafeno. Sarker et al. (2018) relataram pela primeira vez o revestimento de materiais de grafeno como *flakes* de GO e G em fibras de juta tratadas com álcali para melhorar as propriedades mecânicas e interfaciais. As fibras de juta foram primeiro tratadas com uma concentração inferior (0,50% em peso de NaOH) de álcali para remover materiais não celulósicos. As fibras tratadas com álcali foram então revestidas uniformemente com flocos GO e G.

Em seu trabalho as fibras de juta tratadas com NaOH a 0,50%p foram então revestidas com *flakes* de GO e G usando um revestimento por imersão simples por 30 min e subsequentemente secas a 80 °C por 30 min. As várias concentrações de GO, como 0,25, 0,50, 0,75 e 1% em peso, foram usadas para preparar amostras revestidas com GO: GO 0,25, GO 0,50, GO 0,75 e GO 1,0, respectivamente. Flocos de grafeno (1 e 10% em peso, G 1 e G 10) foram usados para comparar o desempenho com fibras revestidas com GO.

Os resultados do teste de *pullout* da fibra mostraram que a resistência interfacial fibra/matriz dos compósitos de fibras revestidas com GO 1.0 é de 14 MPa, o que é 245 e 89% mais do que o de fibras não tratadas e fibras tratadas com NaOH. Em contraste, o revestimento com 1% em peso de flocos de G (G1.0) não mostra muita melhora no IFSS. Os autores indicam que isso pode ser devido à ausência de grupos funcionais contendo oxigênio. No entanto, a concentração mais alta (10% em peso) de flocos de G (G10) otimiza a resistência interfacial fibra/matriz dos compósitos para 11 ± 5 MPa, que é ~164 e ~65% a mais do que compósitos com fibras de juta não tratadas e tratadas com NaOH, respectivamente.

Além disso, só com tratamento alcalino tradicional seguido pela nanomodificação da fibra de juta na literatura não mostra uma melhora significativa nas propriedades de tração das mesmas. No entanto, a fibra de juta tratada com GO e flocos de grafeno (G) mostraram um incremento bastante significativo no módulo de Young (~73,33% para flocos 10 %p G) e resistência à tração (~95,9% para as fibras de juta tratadas com 1 %p GO) do que a fibra não tratada.

Chen et al. (2018) funcionalizaram fibras de sisal (SF) com óxido de grafeno (GO) por meio do método de absorção física. Os autores produziram compósitos de matriz de polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP). E com isso os compostos GO-SF/MAPP-PP com diferentes porcentagens de fibras foram fabricados usando técnicas fabricação por extrusão e moldagem por injeção.

Os resultados mostraram que o compósito GO-FS/MAPP-PP, em comparação com compósito FS/PP, atingiu a máxima resistência à tração, módulo de tensão, alongamento na ruptura e resistência ao impacto, 36,5, 30,0, 69,73 e 36,27% respectivamente. Esse

comportamento se deu devido aos efeitos sinérgicos da GO e da modificação na matriz de PP (CHEN et al., 2018).

Através da observação da superfície de fratura dos compósitos, o compósito de FS/PP apresentou bolhas e *pullout* da fibra, evidenciando uma fraca interface fibra/matriz. Em contrapartida, os compósitos GO-FS/PP mostraram-se com interfaces fibra/matriz mais justa e mais forte. Porém, a melhor interface foi estabelecida pelo compósito GO/FS/MAPP-PP, não havendo *pullout* das fibra e vazios (CHEN et al., 2018).

Sarker et al. (2019) utilizaram um método manual para individualizar as fibras de juta com subsequente tratamento alcalino para remover impurezas não celulósicas da superfície das fibras. Em seguida, a fibra de juta foi modificada por flocos GO e G com subsequente prensagem a quente para produzir pré-formas com uma nova arquitetura de fibra (NFA).

Esse novo processamento de fibras resultou em um aumento na homogeneidade, diminuição de defeitos superficiais e melhores propriedades mecânicas. O módulo de Young e a resistência à tração, em comparação com os compósitos de fibras de juta/epóxi puros, aumentam em $\sim 95\%$ para $\sim 20,5$ GPa e $\sim 12\%$ para ~ 202 MPa, respectivamente, para os compósitos de juta com NFA/epóxi.

O penteamento das fibras de juta melhora significativamente o empacotamento das mesmas dos compósitos e resulta em um compósito com nova arquitetura de fibra com maior desempenho mecânico. O revestimento adicional de grafeno nas fibras de juta promove uma forte ligação interfacial e melhores propriedades mecânicas dos compósitos. Os compósitos de fibra de juta à base de grafeno forneceram maior desempenho mecânico e melhores propriedades específicas do que qualquer outro compósito natural. O módulo de Young e a resistência à tração dos compósitos aumentaram em $\sim 324\%$ e $\sim 110\%$, respectivamente, mais do que os compósitos de fibra de juta sem tratamento (SARKER et al., 2019).

Chen et al. (2020) desenvolveram um método para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de polipropileno (PP) reforçado com fibras de juta (FJs). O método consiste em tratamento de superfície por enxerto de nanoplaquetas de óxido de grafeno (GONPs) em nas FJs usando um silano como agente de acoplamento. Os resultados revelaram que as propriedades das JFs tratadas e de seus compósitos aumentaram significativamente. Em comparação com JFs não tratadas, a estabilidade térmica aumentou cerca de 6 °C. As resistências à tração e flexão de PP/JFs-silano-GONPs aumentaram $16,2\%$ e $12,4\%$, respectivamente, do que as de PP/JFs não tratados. A temperatura de cristalização (T_c) dos compósitos PP/JFs-silano-GONPs foi aumentada em cerca de 3 °C. Os autores indicaram que esses compósitos de PP de alto desempenho reforçados por JFs de enxerto de GONPs têm grande potencial de aplicação no futuro.

Costa et al. (2019) investigaram o desempenho balístico de compósitos matriz epóxi reforçadas com fibras de curauá funcionalizadas com óxido de grafeno (GO/CF/EM) para aplicações em sistemas de blindagem balística (SBM) contra disparos de munição de 7,62 mm nível III. Os autores verificaram que não só o compósito GO/CF/EM com 30 %vol de fibras atendeu ao parâmetro balístico padrão de $27,4 \pm 0,3$ mm de indentação comparável ao Kevlar™ 24 ± 7 mm com a mesma espessura, mas também permaneceu intacto, o que não foi o caso da fibra de curauá não funcionalizada com GO. Os autores ressaltaram os mecanismos de fratura dos compósitos reforçados com fibras, tais quais: Mecanismos de captura de fragmentos de cerâmica e do projétil, separação de fibrilas da fibra de curauá, arrancamento de fibras (*pullout*), delaminação do compósito, ruptura de fibras e fratura da matriz foram sinérgicos e formaram uma combinação favorável para o material como segunda camada de um SBM para dissipar efetivamente a energia de impacto do projétil.

Esses compósitos de fibras de curauá à base de GO foram mais tarde avaliados com respeito às suas propriedades mecânicas (COSTA et al., 2020). Em comparação com o compósito não funcionalizado com GO, como o grupo controle CF/EM, os resultados revelaram um aumento na resistência ao escoamento (64%), resistência à tração (40%), módulo de Young (60%) e tenacidade (28%) do composto CF/GOEM. Quanto à ductilidade, dentro do desvio padrão, não foi observada alteração entre as amostras funcionalizadas pelo GO e as do controle.

Karim et al. (2021) relataram compósitos inteligentes multifuncionais e ambientalmente sustentáveis de fibras naturais de juta funcionalizadas com óxido de grafeno reduzido (rGO). Os resultados mostraram excelentes propriedades de tração das fibras e interfaciais de compósitos com matriz epóxi. Em seus resultados, foram alcançadas excelentes propriedades mecânicas. O módulo de elasticidade e a resistência à tração das fibras sem tratamento (UT) foram de ~ 30 GPa e ~ 295 MPa, respectivamente, que aumentam ligeiramente após o tratamento térmico e alcalino (NaOH0.5). Após revestimentos de rGO5 (5% em peso), o módulo de elasticidade da fibra de juta aumentou cerca de 30 para ~ 78 GPa e a resistência à tração de ~ 295 a ~ 814 MPa, que são $\sim 160\%$ e $\sim 174,5\%$ de incremento em comparação com as fibras UT.

O módulo de elasticidade e a resistência à tração dos compósitos preparados aumentaram significativamente, de $\sim 27,6$ a ~ 55 GPa e ~ 232 a ~ 510 MPa com fibras de juta revestidas com rGO (0,50% em peso). A combinação de todos os tratamentos físicos e químicos junto com o revestimento rGO resultou em $\sim 450\%$ e $\sim 183\%$ de melhoria no módulo de Young e na resistência à tração dos compósitos, que é a maior melhoria nas propriedades de tração de qualquer tipo de compósitos de fibra natural relatados na literatura até o momento dessa presente pesquisa.

A partir desses resultados, o potencial de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais lignocelulósicas e funcionalizados com grafeno e seus derivados para proteção

balística em coletes e capacetes se torna cada vez mais atraente.

Com isso, o presente trabalho objetiva avaliar o comportamento mecânico, térmico e dinâmico de compósitos laminados de matriz de HDPE funcionalizada com 0,10 a 0,25 e 0,50 %p de nanoplaquetas de grafeno reforçada com de tecidos de aramida e de juta.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Conceitos Gerais

Para realização deste trabalho, várias etapas foram realizadas. Primeiramente, os materiais foram preparados para fabricação dos laminados de compósito. A preparação consistiu em cortar e secar os tecidos de juta e aramida nas dimensões 120 x 120 mm, assim como funcionalizar o HDPE com GNPs.

A partir disso, as placas foram fabricadas segundo condições descritas na Tabela 3.1. O percentual de reforço foi 50%vol (Juta + Aramida), logo 50%vol de HDPE.

Tabela 3.1 – Condições das diferentes placas (Autor)

Condição	%vol Juta	%vol Aramida	nº camadas Juta	nº camadas Aramida
1	50	0	20	0
2	0	50	0	20
3	37,5	12,5	15	5
4	25	25	10	10
5	12,5	37,5	5	15

Seguidamente, respeitando as condições da Tabela 3.1, na etapa 2, foram produzidas as placas dos grupos 1, e 2 de acordo com a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Diferentes grupos das condições dos laminados de compósitos (Autor)

Grupo	Compósitos	Nomenclatura
1	HDPE + 50%vol Juta	HDPE/20Juta
	HDPE + 0,10%p GNP + 50%vol Juta	HDPE/0,10%GNP/20Juta
	HDPE + 0,25%p GNP + 50%vol Juta	HDPE/0,25%GNP/20Juta
	HDPE + 0,50%p GNP + 50%vol Juta	HDPE/0,50%GNP/20Juta
2	HDPE + 0,X%p GNP + 50%vol Juta	HDPE/GNP/20Juta
	HDPE + 0,X%p GNP + 50%vol Aramida	HDPE/GNP/20Ar
	HDPE + 0,X%p GNP + 37,5%vol Juta + 12,5%vol Aramida	HDPE/GNP/15Juta/5Ar
	HDPE + 0,X%p GNP + 25%vol Juta + 25%vol Aramida	HDPE/GNP/10Juta/10Ar
	HDPE + 0,X%p GNP + 12,5%vol Juta + 37,5%vol Aramida	HDPE/GNP/5Juta/15Ar

0,X%p GNP – concentração que apresentar melhor combinação de propriedades do grupo 1

Após a fabricação dos compósitos, a etapa 3 foi conduzida para realizar ensaios de caracterização mecânica, térmica, química e morfológica dos nanocompósitos. Nesse sentido, foram realizados ensaios de tração, impacto, ângulo de contato, DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), DMA (Análise Dinâmico-Mecânica), RAMAN (Espectroscopia

Raman), DRX (Difração de raios-X), MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). O objetivo desses ensaios foi determinar a concentração ideal de GNP (Grafeno) que otimiza as características desses materiais.

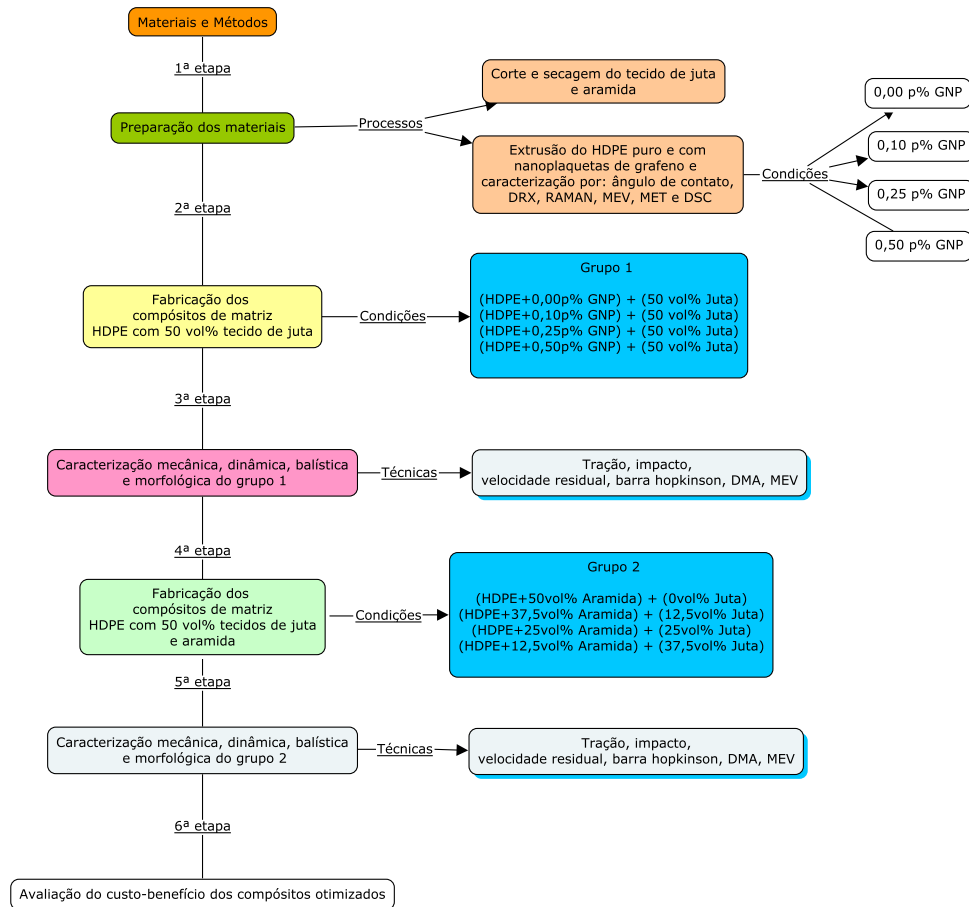


Figura 3.1 – Fluxograma das etapas do presente trabalho (Autor).

Na sequência, ocorreu a quarta etapa, na qual os nanocompósitos híbridos foram fabricados, levando em consideração a condição mais otimizada em termos de propriedades térmicas e mecânicas do grupo 1. Em seguida, na quinta etapa, foram conduzidos ensaios para avaliar o comportamento dinâmico desses nanocompósitos híbridos. Os ensaios de velocidade residual e barra de pressão Hopkinson foram utilizados com esse propósito.

O objetivo principal foi produzir um compósito que apresentasse propriedades mecânicas, dinâmicas e térmicas otimizadas, incluindo menores peso e custo em relação aos materiais comercialmente utilizados. Essas características foram analisadas na sexta e última etapa do processo, visando à sua aplicação em capacetes balísticos.

3.2 Materiais Utilizados

3.2.1 Tecido de Fibra de Juta

O tecido de juta foi adquirido da empresa SISALSUL, Figura 3.2, de São Paulo-SP. A quantidade utilizada foi de 25 m². A densidade das fibras foi adotada em $\sim 1,3$ g/cm³ segundo (MONTEIRO et al., 2011).



Figura 3.2 – Juta: (a) Planta (*Corchorus Capsulares*); (b) Tecido de fibras de juta (Autor).

O tecido de juta com trama tipo simples foi cortado nas dimensões das placas 12 x 12 cm e devidamente seco em estufa a 60 °C por 24 h.

3.2.2 Polietileno de Alta Densidade

O HDPE foi adquirido pela Braskem, o grade HE150 na forma de *pellets*. A densidade e propriedades fornecidas pela própria empresa estão mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Propriedades do HDPE de grade HE150 da Braskem (Adaptado das especificações da própria empresa)

Propriedades	Método	Unidade	Valores
Índice de fluidez	ASTM D1238	g/10 min	1,00
Densidade	ASTM D792	g/cm ³	0,948
Temperatura de fusão	ASTM D3418	°C	128
Limite de escoamento	ASTM D638	MPa	28
Tensão de ruptura	ASTM D638	MPa	40
Módulo de flexão secante a 1%	D790	MPa	1280

A resina HE150 é um polímero especialmente desenvolvido para o processo de extrusão de monofilamentos. É Aplicada para extrusão de estruturas orientadas, apresentando um bom balanço entre processabilidade, fiabilidade e estabilidade, além de baixíssimo nível de gel. Excelente compatibilidade para blendas com polietileno de baixa densidade (LDPE), principalmente em filmes que focam aumento de rigidez e barreira a gorduras. Aditivada com agente de processamento e antioxidante.

3.2.3 Nanoplaquetas de Grafeno (GNPs)

As GNPs utilizadas no estudo foram fornecidas pela UCSGraphene em Caxias do Sul, Brasil. Elas estavam na forma de pó, consistindo em nanopartículas com 10 a 140 camadas de grafeno. O pó formava aglomerados com tamanho lateral de até $25\ \mu\text{m}$, conforme mostrado na Figura 3.3. Esses aglomerados foram utilizados para decorar a matriz de HDPE nos nanocompósitos. Como mencionado anteriormente, as quantidades de cargas de GNP utilizadas nos nanocompósitos híbridos variaram de 0,10 a 0,50%p.

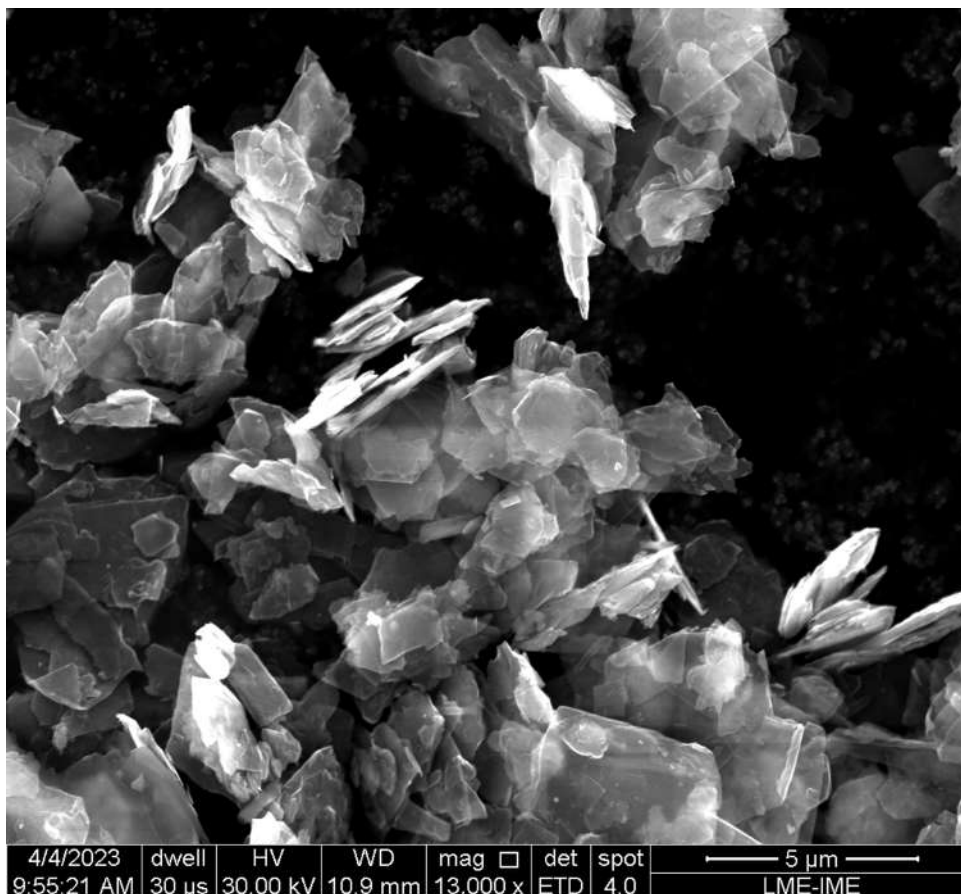


Figura 3.3 – Micrografia por MEV, indicando tamanho e morfologia das GNP utilizadas neste trabalho. (Autor).

3.2.4 Tecido de Aramida

O tecido de aramida foi fornecido pela Teijin Aramid da Alemanha. O código de referência do produto é o Twaron® TC 736, trama tipo cesto 2x2, $410\ \text{g}/\text{m}^2$, espessura por camada de 2 mm. O qual é usado para a produção de capacetes balísticos de última geração, assim como de sanduíche de botas de minas, além disso, possui boa processabilidade com vários sistemas de resina.

3.3 Métodos Propostos

3.3.1 Preparação do HDPE e HDPE/GNP

A partir dos *pellets* de HDPE e do pó de GNP, foi produzido um *masterbatch* (concentrado) por agitação mecânica com concentração inicial de 4,3%p. de GNP. A partir disso, foram feitas 3 diluições a fim de obter-se frações mássicas de HDPE com 0,10, 0,25 e 0,50%p de GNP. Cada diluição foi realizada pelo processo de extrusão, em uma extrusora de dupla rosca interpenetrante e co-rotativa Tecktril, modelo DCT-2. Segundo Escocio et al. (2015), as condições ideais de extrusão foram definidas como: rotação do parafuso de 300 rpm; rotação do alimentador de 15 rpm; temperatura nas zonas de processamento: primeira: 90 °C; segunda à quinta: 140 °C; sexta à nona: 160 e 180 °C, Pertencente ao Instituto de Macromoléculas Prof^a. Eloisa Mano (IMA). Em seguida, foram produzidos filmes com espessura de 300 µm de cada condição por moldagem por compressão a quente. O processamento se deu em temperatura constante de 170 °C, utilizando uma prensa térmica pertencente ao Instituto Militar de Engenharia (IME).

3.3.2 Fabricação dos Compósitos

Para produzir as placas dos nanocompósitos, adotou-se um esquema de laminado, conforme ilustrado na Figura 3.4, em que as camadas de tecido foram intercaladas com filmes de HDPE. Dessa forma, foi possível alcançar a proporção de 50% em volume de reforço na matriz de HDPE para placas com dimensões de 120 x 120 x 10 mm, utilizando os equipamentos disponíveis. O processo envolveu o uso de 20 camadas de tecido e 21 camadas de filmes de HDPE. Durante o processamento, a pressão foi aumentada gradualmente, adicionando uma tonelada por vez, com cada nova pressão mantida por 1 minuto e seguida por 30 segundos de degasagem, até atingir a pressão de 13 toneladas. O resfriamento das placas foi realizado ao ar livre, até a temperatura ambiente, para possibilitar a desmoldagem.



Figura 3.4 – Esquema de fabricação das placas de compósito (Autor).

O capacete PASGT foi usado como referência para os compósitos HDPE/GNP/Juta/Aramida. Para o trabalho atual, o número de camadas correspondentes aos distintos reforços de fibras sintéticas e naturais é uma questão essencial diretamente relacionada ao *design* do compósito híbrido. O capacete balístico PASGT tradicional tem uma espessura final de 8-10 mm (WALSH et al., 2008; MELIANDE et al., 2022), que é o critério chave para uma densidade de 10 a 12 kg/m² igual a um peso de pilha de cerca de 200 g, e para o conforto do usuário. Como resultado, foram utilizadas 20 camadas de tecido de aramida para simular o capacete PASGT, correspondendo a 100% de compósito de fibras sintéticas. A fim de otimizar o custo-benefício, a redução das camadas de aramida, bem como o aumento das camadas de juta, seguiram a sequência indicada na Figura 3.5, correspondente a 100, 75, 50, 25 e 0 % de camadas de aramida.

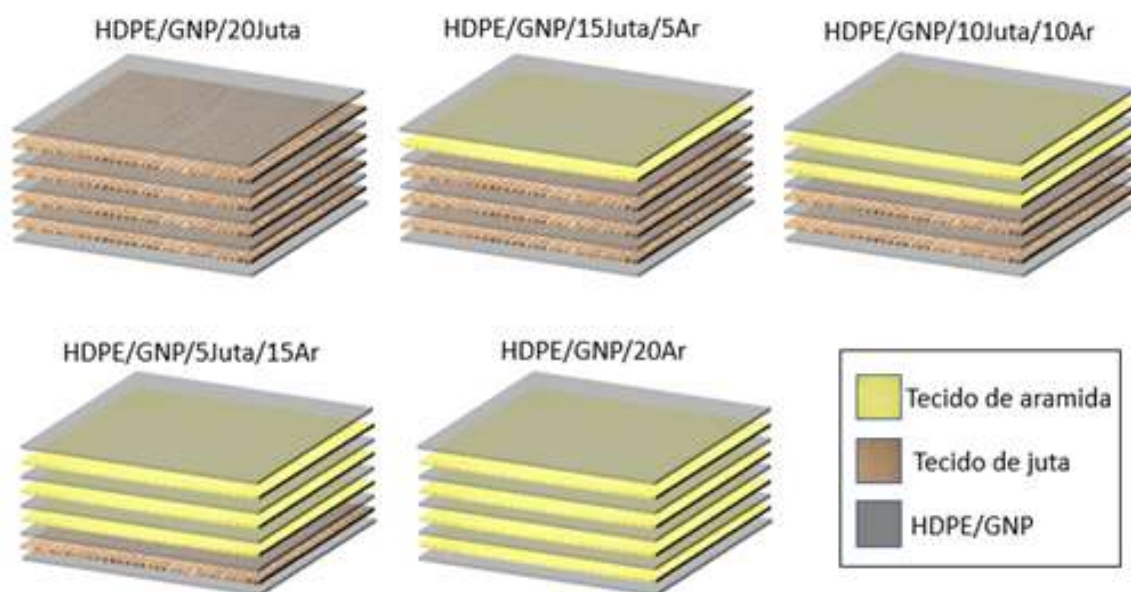


Figura 3.5 – Esquema da fabricação de nanocompósitos de HDPE/GNP reforçados com tecidos híbridos de aramida e juta (Autor).

3.3.3 Ângulo de contato

A molhabilidade da superfície dos filmes de HDPE/GNP foi determinada medindo-se o ângulo de contato com o goniômetro modelo FTA-100, First Ten Angstroms, disponível no Laboratório de Biomateriais do IME. Foi utilizado o volume de 1 μL de água deionizada. O ângulo foi medido durante aproximadamente 5 s após a colocação da gota na superfície do disco a 25 °C e foram feitas 3 medidas para cada filme de nanocompósito. Como são 4 tratamentos, ao total foram 12 medidas de molhabilidade. As imagens foram salvas e analisadas com o software do goniômetro.

3.3.4 Ensaio de Tração dos Compósitos

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos da PUC-Rio, utilizando-se de uma máquina universal INSTRON 3365. Os parâmetros velocidade de ensaio e carga da célula foram de 2 mm/min e 10 KN, respectivamente. O corte das amostras foi realizado manualmente com serra de fita, nas dimensões dos compósitos adaptadas da norma ASTM D3039.

3.3.5 Ensaio de Impacto Izod dos Compósitos

Para o ensaio de impacto, os corpos e prova foram cortados com dimensões de acordo com a ASTM D256-10. Para cada tratamento, 7 corpos de prova das condições descritas na Tabela 3.2 foram utilizados. O entalhe foi realizado em um entalhador manual

pertencente ao laboratório de fibras naturais e compósitos do Instituto Militar de Engenharia – IME.

Os ensaios de impacto foram realizados utilizando um pendulo de 22 J Pantec XC-50 pertencente a Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

3.3.6 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Os testes de DMA foram executados de acordo com a ASTM D7028 - 08, e foram realizados em um equipamento modelo Q800 TA Instruments, pertencente ao Grupo de Durabilidade e Integridade Mecânica de Materiais Estruturais (DIMME), Universidade Rey Juan Carlos, Escola de Ciências e Tecnologia Experimental, Espanha. No ensaio foi utilizada uma frequência de 1 Hz e uma faixa de temperatura de -140 a 150 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. As curvas de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente delta ($\tan \delta$) foram registradas para as amostras listadas na Tabela 3.2. No entanto para o ensaio de DMA as dimensões das amostras foram 37 x 12 x 2 mm para o modo de teste de flexão de três pontos. Através das curvas de E' , E'' e $\tan \delta$, foi possível identificar o comportamento viscoelástico e transição vítrea dos materiais.

3.3.7 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para a análise por DSC das amostras supracitadas na Tabela 3.2, foram realizadas utilizando um cadinho de alumínio em um calorímetro da TA Instruments modelo Q1000, pertencente ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA). O equipamento operou em atmosfera de nitrogênio com taxas de aquecimento de 10°C/min, em uma faixa de temperatura de 20 a 200°C. Com esse ensaio foi possível calcular através das curvas fluxo de calor versus temperatura, as temperaturas de cristalização (T_c) e de fusão (T_m) respectivamente dos nanocompósitos, bem como o grau de cristalinidade dos compósitos. Para essa última propriedade foi utilizado a Equação 3.1 de acordo com Evgin et al. (2020).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{[\Delta H_0 \times (1 - \phi)]} \times 100 \quad (3.1)$$

Em que ΔH equivale ao calor de fusão da amostra, $\Delta H_0 = 293$ J/g refere-se ao calor de fusão para HDPE 100% cristalino (MCNALLY et al., 2005) e ϕ refere-se à fração de peso do nanocarga em cada amostra. Além disso, uma análise de cinética de cristalização não isotérmica dos nanocompósitos HDPE e HDPE/GNP foi realizada com as seguintes taxas de resfriamento: 5, 10, 15 e 20 °C/min, no intuito de avaliar o efeito das GNPs na matriz de HDPE.

3.3.8 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Interfaces do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). A análise foi utilizada para as GNPs, para o HDPE puro e para os nanocompósitos de HDPE reforçados com GNP em todas as condições: HDPE/0,10%GNP, HDPE/0,25%GNP e HDPE/0,50%GNP. Os espectros Raman foram obtidos em geometria de retroespalhamento à temperatura ambiente usando um espectrômetro Raman na temperatura ambiente equipado com um espectrômetro Andor Shamrock com um detector de dispositivo de carga acoplada (CCD) iDus, um laser de 488 nm (2,54 eV) e um sistema óptico. Todas as medidas foram obtidas usando diâmetro do ponto do laser ótimo de 1 μm e potência de 1 mW. O alargamento espectral do espectrômetro para esta configuração foi determinado usando um pico de pastilha de silício em 520 cm^{-1} , ajustado usando uma forma de linha gaussiana com um máximo de meia largura total (FWHM) de 4 cm^{-1} . Os espectros Raman foram obtidos pelo software de análise de dados Origin Pro.

3.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta FEG 250, FEI, pertencente ao Instituto Militar de Engenharia (IME). Objetivou-se observar a relação entre o desempenho balístico dos grupos 0 e 1 com a microestrutura dos mesmos, de modo a identificar os mecanismos de fratura que ocorreram após os ensaios balísticos e mecânicos dos compósitos estruturais e das camadas individuais.

Para o recobrimento metálico das amostras um equipamento de deposição de filme metálico de alto vácuo da marca LEICA, modelo EM ACE600, foi utilizado. Esse equipamento pertence ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

3.3.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia e estrutura cristalina das GNPs foram analisadas pelos modos de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) e difração eletrônica de área selecionada (SAED). As análises foram realizadas no microscópio JEOL 2100F, no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro, Brasil. O microscópio foi equipado com uma câmera CMOS e operado com uma tensão de aceleração de 200 kV.

3.3.11 Ensaio de Barra de Pressão Hopkinson

O ensaio de barra de pressão Hopkinson, também conhecido pela sigla SHPB–*Split Hokinson pressure bar*, foi realizado em um equipamento pertencente ao Grupo de Durabilidade e Integridade Mecânica de Materiais Estruturais (DIMME), Universidade Rey Juan Carlos, Escola de Ciências e Tecnologia Experimental. Nesse equipamento as

barras incidente e transmissora são de alumínio, incidente e transmissora. O objetivo desse ensaio foi analisar as amostras em uma taxa de deformação 600 s^{-1} , mediante controle da pressão de disparo responsável pela velocidade do impactador. Assim, 5 amostras foram analisadas para cada um dos compósitos listados na Tabela 3.2. O procedimento de cálculo empregado foi de acordo com metodologia descrita por Meyers (1994). As amostras foram cortadas utilizando uma serra copo de 19 mm de diâmetro.

3.3.12 Velocidade Residual (VR)

Para avaliar o desempenho balístico dos nanocompósitos e das placas individuais que formam as camadas dos compósitos estruturais, empregou-se o teste não previsto pela NIJ 0101.06 (2008) de medição de velocidade residual no Centro de Avaliações do Exército (CAEX). Nesse caso, foram utilizadas munições calibre 9 mm com 8,0 g de massa. Para tanto, esse ensaio utiliza-se um radar Doppler, que consiste em duas barreiras ópticas para aferir as velocidades de impacto e residual (após o impacto) para cada disparo. A amostra foi posicionada a 2,75 m da segunda barreira do radar. Com as velocidades calculadas, pode-se determinar a variação da quantidade de movimento (Δq) e da energia cinética (ΔK) pelas equações abaixo:

$$\Delta q = m(V_{imp} - V_{res}) \quad (3.2)$$

$$\Delta K = \frac{1}{2}m(V_{imp}^2 - V_{res}^2) \quad (3.3)$$

Em que:

m é a massa do projétil;

V_{imp} é a velocidade de impacto;

V_{res} é a velocidade residual após o impacto.

3.3.13 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada para determinar os planos de difração e a cristalinidade do HDPE, HDPE/0,10%GNP, HDPE/0,25%GNP e HDPE/0,50%GNP. Através dos difratogramas é possível avaliar a qualidade do processamento do polímero. O equipamento utilizado foi um difratômetro X'pert Pro da Panalytical, anodo de Co (cobalto), detector tipo contador de cintilação (NaI), potência 40 mA x 40 kV, varredura de 10° a 80° , na com figuração θ - 2θ acoplados, pertencente ao Instituto Militar de Engenharia (IME).

3.3.14 Análise Estatística

3.3.14.1 Análise de Variância (ANOVA)

A análise de variância (ANOVA - “*analysis of variance*”) foi utilizada para verificar se existem diferenças significativas entre as médias dos ensaios balísticos e mecânicos dos grupos da Tabela 3.2. A Tabela 3.4 foi utilizada como modelo ao longo das discussões deste trabalho. A coluna do GL significa o grau de liberdade, a coluna SQ representa a soma dos quadrados, QM os quadrados médios, gl os graus de liberdade, Fcalc o valor de F calculado e p-valor (igual) indica a probabilidade α das médias serem iguais. Logo, pode-se afirmar com um nível de confiança de $(1 - \alpha).100\%$ que as amostras são diferentes.

Tabela 3.4 – Tabela padrão de cálculo - ANOVA

Fonte da Variação	GL	SQ	QM	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	t-1	SQeg	QMeg	Fcalc		
Dentro dos grupos	t(r-1)	SQdg	QMdg			
Total	tr-1	SQtotal	QMtotal			

Onde: t é o número de tratamentos (8 neste trabalho, Tabela 3.2), r é o número de repetições para cada tratamento e os demais valores calculados de acordo com as equações abaixo. A soma dos quadrados entre os g grupos, para ng repetições do grupo g, média do grupo \bar{X}_g e média de todas as medidas \bar{X}_t :

$$SQeg = \sum_g n_g (\bar{X}_g - \bar{X}_t)^2 \quad (3.4)$$

Sabendo que o grau de liberdade entre os grupos é t-1, o QMeg resulta:

$$QMeg = \frac{SQeg}{(t - 1)} \quad (3.5)$$

Para o cálculo dos parâmetros dentro dos grupos (dg – dentro dos grupos) o procedimento é o seguinte:

$$SQdg = \sum_g \sum_i (X_i - \bar{X}_g)^2 \quad (3.6)$$

$$QMdg = \frac{SQdg}{(t(r - 1))} \quad (3.7)$$

E o total:

$$SQtotal = SQeg + SQdg \quad (3.8)$$

$$QM_{total} = \frac{SQ_{total}}{(tr - 1)} \quad (3.9)$$

Por fim o valor de F calculado é obtido dividindo-se os quadrados entre grupos SQeg e dentro dos grupos SQdg.

$$F_{calc} = \frac{QM_{eg}}{QM_{dg}} \quad (3.10)$$

Com o valor de Fcalc, foi aplicada uma função inversa de probabilidade para se definir o menor valor α que corresponda a amostras diferentes, caracterizando o p-valor (igual).

3.3.14.2 Teste de Tukey

Uma vez adotado um nível de confiança, a ANOVA pode apontar para diferenças entre as médias sem contanto definir quais são as distintas. O teste de Tukey representa um teste independente da ANOVA para apontar valores estatisticamente diferentes para um dado α . Como as análises são distintas, a ANOVA pode indicar que as médias sejam distintas e o teste de Tukey pode identificar médias distintas. Este teste foi utilizado, pois representa um dos testes mais rigorosos de comparação de médias.

A amplitude estudentizada estatística Q, calculada para cada par de interações entre dois grupos g1 e g2, é dada por:

$$Q = \frac{|\bar{X}_{g2} - \bar{X}_{g1}|}{\sqrt{\frac{QM_{dg}}{n}}} \quad (3.11)$$

A probabilidade máxima para que as médias sejam consideradas iguais é calculada usando a função inversa de probabilidade, que utiliza os valores calculados de Q e os graus de liberdade. A partir disso, uma tabela é gerada com os valores das médias ou diferenças entre as médias dos tratamentos, permitindo a comparação dois a dois. O objetivo é identificar quais tratamentos apresentam diferenças significativas entre si.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ângulo de contato

Na Figura 4.1 estão mostrados os ângulos de contato para os filmes poliméricos reforçados com nanoplaquetas de grafeno. A partir dela, é possível notar um aumento no valor do ângulo de contato à medida que a concentração de GNPs também aumenta. Isso ocorre devido ao caráter hidrofóbico das GNP, que tornam a superfície dos filmes de HDPE mais hidrofóbicas. Isso pode prejudicar a compatibilidade entre a matriz polimérica e as fibras de juta nos compósitos. Tal influência será avaliada nos ensaios mecânicos com auxílio de microscopia eletrônica de varredura.

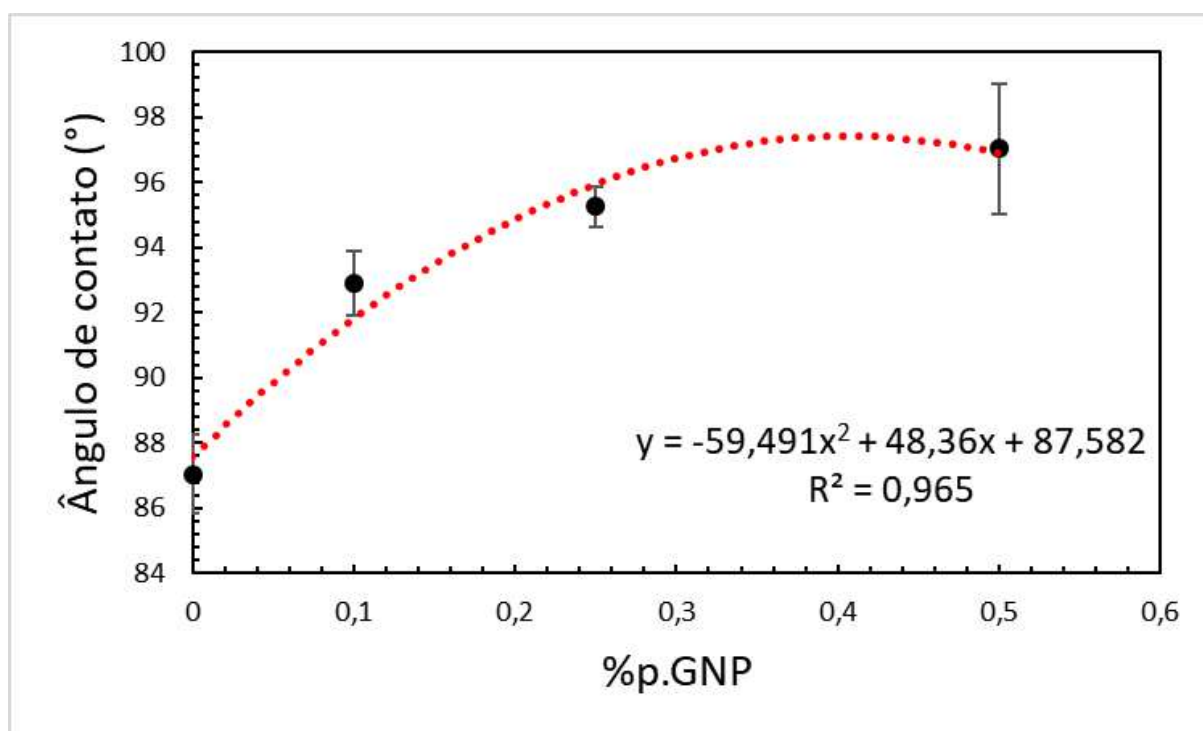


Figura 4.1 – Curva do ângulo de contato versus concentração de GNP nos filmes de HDPE (Autor).

4.2 Análise de difração de Raios X (DRX)

As estruturas cristalinas de nanocompósitos de GNPs, HDPE e HDPE/GNP foram estudadas e seus padrões de DRX são mostrados na Figura 4.4. O difratograma de GNP mostra um pico acentuado em $2\theta \approx 30,69^\circ$ e picos fracos em $2\theta \approx 51,96^\circ$ e $64,18^\circ$ correspondendo a reflexões de carbono $\{002\}$, $\{100\}$ e $\{004\}$, respectivamente (EVGIN

et al., 2020; TESSARI et al., 2022; XIANG et al., 2018). O pico agudo localizado em $2\theta \approx 30,69^\circ$ é característico de nanoplaquetas hexagonais, com espaçamento d de $0,338 \text{ \AA}$, calculado pela lei de Bragg.

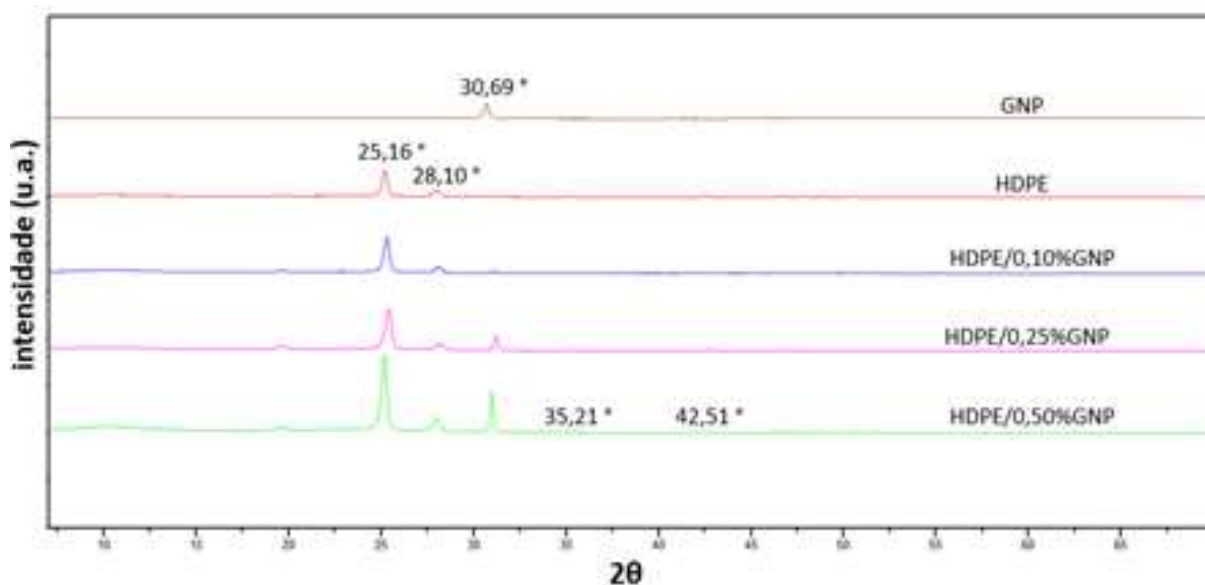


Figura 4.2 – Espectros de DRX dos nanocompósitos HDPE/GNP com diferentes concentrações da nanocarga (Autor).

Além disso, dois picos fortes centrados em $2\theta = 25,16^\circ$ e $2\theta = 28,10^\circ$, correspondendo às reflexões $\{110\}$ e $\{200\}$ da fase ortorrômbica do HDPE, e dois picos fracos centrados em $2\theta = 35,21^\circ$ e $42,51^\circ$, correspondendo aos planos de reflexão $\{210\}$ e $\{020\}$, respectivamente, foram claramente vistos no padrão de DRX do HDPE puro (XIANG et al., 2018). Nos padrões de DRX dos nanocompósitos HDPE/GNP, as intensidades dos picos em $2\theta \approx 25,16^\circ$ e $2\theta \approx 28,10^\circ$ diminuíram com o aumento da carga de GNP, enquanto as intensidades dos picos em $2\theta \approx 35,21^\circ$ e $2\theta \approx 42,51^\circ$ aumentaram. O padrão DRX dos nanocompósitos baseados em HDPE exibiu uma combinação de picos associados de HDPE e GNP. A fração cristalina foi estimada usando a razão da área sob os picos cristalinos para a área total sob o espectro para cada nanocompósito (SEGAL et al., 1959). Como resultado, a fração de cristalinidade aumenta à medida que a quantidade de GNP aumenta, HDPE (57,45%), HDPE/0,10%GNP (58,60%), HDPE/0,25%GNP (60,17%) e HDPE/0,50%GNP (65,43%). Assim, esses resultados indicam que os GNPs podem estar atuando como agentes nucleantes e que a nucleação se inicia nas proximidades dos GNPs (EVGIN et al., 2020; TESSARI et al., 2022; XIANG et al., 2018).

O alargamento do perfil de reflexão do padrão de DRX é usado para calcular o tamanho cristalino e a posição do pico correspondente é utilizada para determinar o espaçamento interlamelar. O tamanho cristalino médio (L_c) (dimensão cristalina no eixo c) das GNPs foi determinado a partir da equação de Scherrer, Equação 4.1, e o d_{002} (espaçamento d para o plano (002)) foi calculado a partir da Lei de Bragg, Equação 4.2.

$$L_C = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos(\theta)} \quad (4.1)$$

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (4.2)$$

Onde θ , β , λ e κ representam o ângulo de Bragg, a largura total à meia altura (FWHM) em radianos (0,004712 rad), o comprimento de onda dos raios-X (0,1789010 nm) e o fator de forma (0,91), respectivamente. O tamanho médio dos domínios cristalinos foi calculado em 35,83 nm, significativamente superior ao o valor calculado por Albetran (2020), mas de acordo com o observado por MET. De acordo com Seehra et al. (2015), N_c é definido como o número de camadas ao longo do eixo c e é obtido pela razão entre o tamanho do cristal e o espaçamento interplanar. Com base nisso, o número de camadas das GNPs neste trabalho foi calculado como $N_c = 106$ camadas. Essa observação pode indicar que a maior parte das partículas consiste em estruturas gráficas em vez de grafeno. Porém, a técnica de DRX pode não ser tão eficiente nesse sentido, pois a informação consiste em um somatório de todas as estruturas presentes nas GNPs, como grafite, grafeno, óxido de grafeno, folhas enroladas e semi-enroladas, etc.

Para o HDPE e seus nanocompósitos, os tamanhos dos cristalitos foram calculados pela Equação 4.1. Como resultado, o tamanho dos cristais tende a diminuir à medida que são incorporadas mais GNPs, HDPE (31,11 nm), HDPE/0,10%GNP (28,37 nm), HDPE/0,25%GNP (26,13 nm) e HDPE/0,50%GNP (33,32 nm). Esse resultado sugere a influência das GNPs na fase de nucleação durante o processo de cristalização do HDPE.

4.3 Análise de espectroscopia Raman

De acordo com a Figura 4.3, na região espectral de 200 à 4000 cm^{-1} as bandas entre 1400 e 1480 cm^{-1} correspondem a vibrações de flexão de metileno ($\delta(CH_2)$). Além disso, pode ser observado nas Figuras 4.3(b), (c) e (d) que a banda em 1440 cm^{-1} é referente à banda D presente nas nanoplaquetas mas que sofreu um deslocamento em relação à mesma banda quando analisada separadamente como discutido na Figura 4.4. De acordo com Fischer, Wallner e Pieber (2008), Kelkar et al. (2019), Nabiyeve et al. (2018), Silva e Wiebeck (2019), a fase cristalina é representada pela banda em 1418,7 cm^{-1} (banda de cristalinidade). A banda de cristalinidade em 1418,7 cm^{-1} geralmente usada para determinar o grau de cristalinidade ortorrômbica de amostras de HDPE (FISCHER; WALLNER; PIEBER, 2008). As bandas em 1060 e 1367,3 cm^{-1} são atribuídas à fase amorfa. Os picos Raman em 1060,8 e 1127,7 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas das ligações $C - C$. Os picos Raman 2849,7 cm^{-1} , 2883,8 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento dos grupos (CH_3). As bandas em 2907,7 cm^{-1} ,

$3068,5\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos ao (grupo $C - H$). (FISCHER; WALLNER; PIEBER, 2008; KELKAR et al., 2019; NABIYEV et al., 2018; SILVA; WIEBECK, 2019).

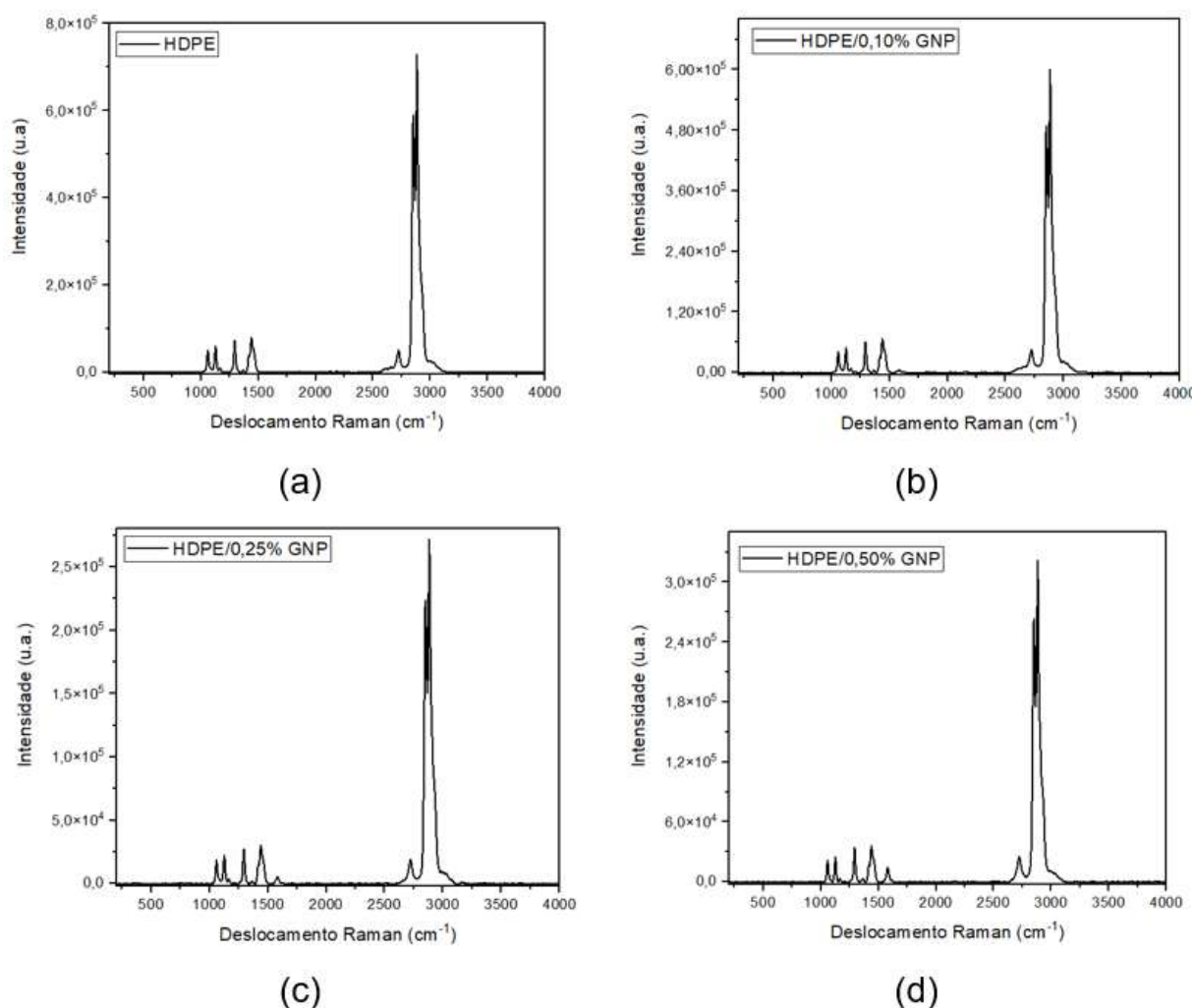


Figura 4.3 – Espectros de RAMAN dos filmes de HDPE/GNP com diferentes concentrações de GNP (Autor).

Os espectros Raman de materiais derivados do grafite apresentam quatro bandas principais. A primeira delas é a banda G, com pico em aproximadamente 1580 cm^{-1} , que está associada ao modo vibracional E_{2g} (estiramento das ligações C-C nos planos cristalinos), representando a natureza grafítica do mesmo. A segunda é a banda D, com pico em aproximadamente 1350 cm^{-1} , que está associada aos modos vibracionais dos átomos de carbono com hibridização do tipo sp^3 , o que remete a defeitos na estrutura hexagonal, como por exemplo: vacâncias, anéis de pentágonos e heptágonos, efeitos de bordas e grupos funcionais. A razão entre as intensidades das bandas D e G, designada como razão I_D/I_G , é utilizada, muitas vezes, como um parâmetro para correlacionar o grau de desordem da estrutura do material carbonáceo. Para o material do presente trabalho a razão I_D/I_G foi de 0,10, que segundo Moriche et al. (2015) indica que a densidade de defeitos na estrutura é baixa.

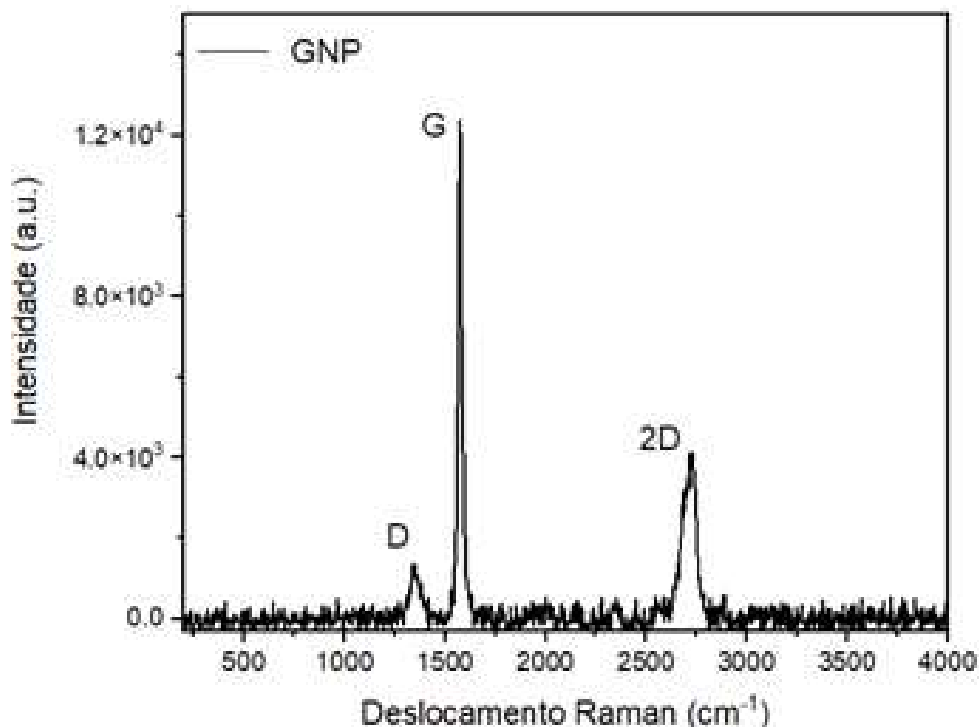
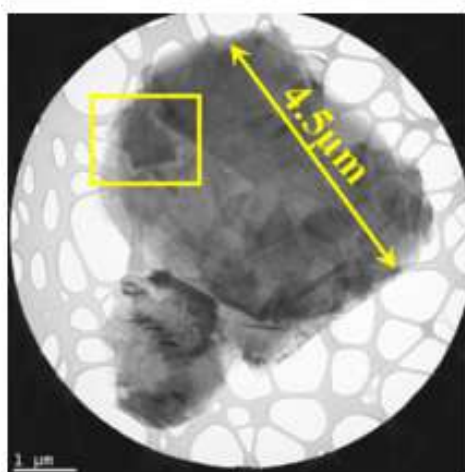


Figura 4.4 – Espectro RAMAN das nanoplaquetas de grafeno (Autor).

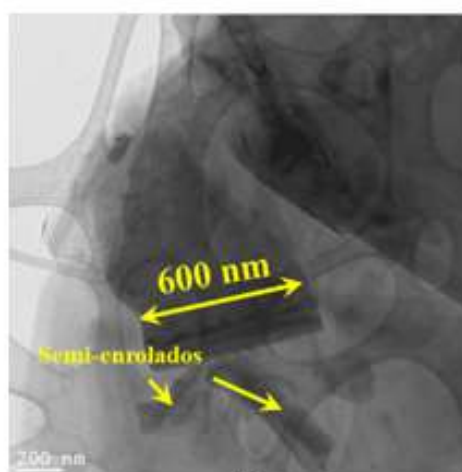
A terceira é conhecida como banda G' (ou 2D), que aparece entre 2680 e 2730 cm⁻¹, sendo esta a segunda ordem da banda D, que está associada com as vibrações dos átomos de carbono fora do plano lamelar, podendo ser relacionada com o número de camadas do material. Nas GNPs, a banda 2D tem intensidade menor do que a banda G e pode ser decomposta em outros picos, ambas as características são indicações de que elas são compostas por muitas camadas, como também mostrado por observações microscópicas e DRX. A quarta e última é a banda D', que também está relacionada a defeitos e ocorre em aproximadamente 1620 cm⁻¹ (KRISHNAMOORTHY et al., 2012).

4.4 Análise por MET das GNP e dos nanocompósitos HDPE e HDPE/GNP com diferentes porcentagens de nanocarga.

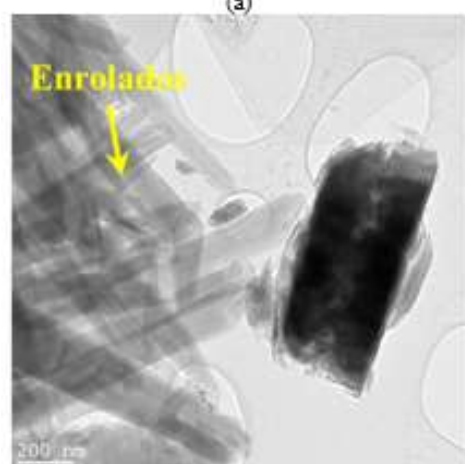
A caracterização por HR-TEM foi realizada para visualizar a morfologia das folhas de grafeno, conforme apresentado na Figura 4.5 (a). Essas folhas têm formas e tamanhos diferentes (variando de micrômetros a nanômetros); no entanto, apresentam espessuras de camada nanométricas. Algumas dessas folhas são enroladas ou semi-enroladas, como mostrado nas Figuras 4.5 (b) e (c). Isso se deve à maior estabilidade termodinâmica da membrana 2D resultante do amassamento microscópico por meio de flexão ou flambagem (WANG et al., 2008). A nanoestrutura foi analisada por SAED, conforme mostrado na Figura 4.5 (d), com padrão monocristalino, indexado por ICSD-76767, P63/mmc.



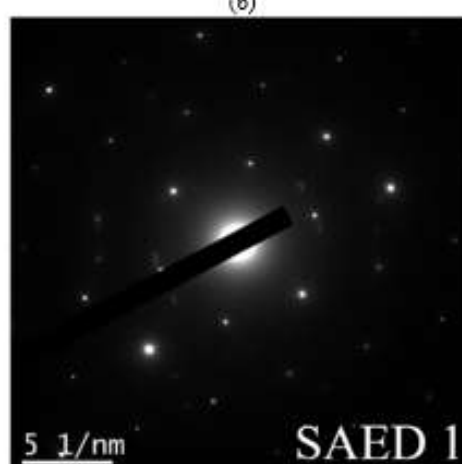
(a)



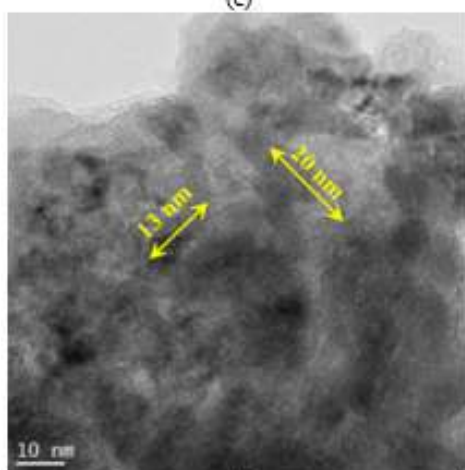
(b)



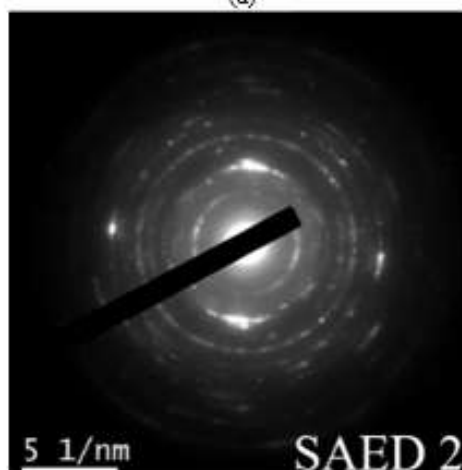
(c)



(d)



(e)



(f)

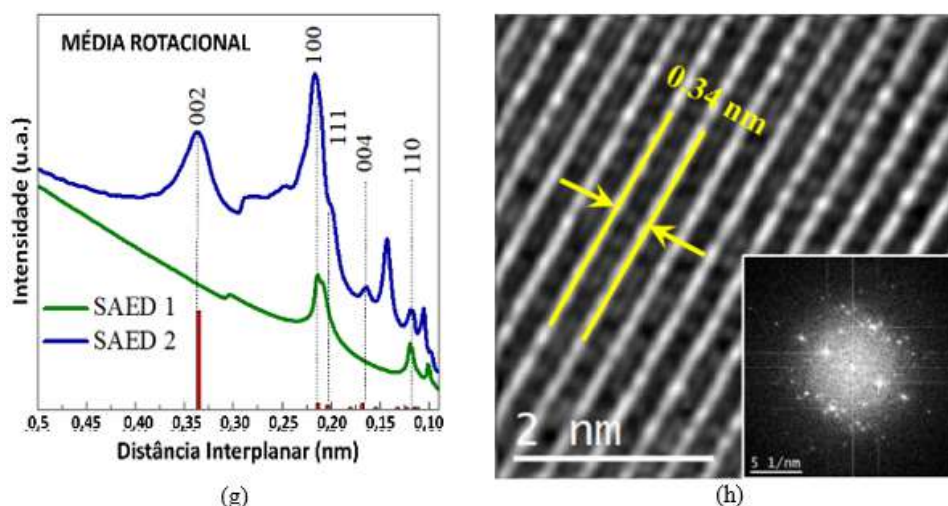


Figura 4.5 – Imagens de HR-TEM das GNP (a) aglomerado de GNP; (b) apresenta a estrutura monocristalina de GNP semi-enroladas; (c) exibe as GNP completamente enroladas; (d) padrão de difração das estruturas de GNP monocristalinas; (e) aglomerados de GNP nanométricos; (f) Padrão de difração do aglomerado policristalino; (g) Perfil de intensidade e distâncias interplanares dos planos indexados através dos pontos de difração indicados no painel de áreas; (h) distância interplanar dos planos $\{002\}$. (Autor).

Além das folhas, também foram encontrados aglomerados de GNP, Figura 4.5 (d), com menos de 20 nm de comprimento conforme mostrado na Figura 4.5 (e). No entanto, todos as GNP juntas atuam como uma folha policristalina, o que foi confirmado pelo padrão de difração SAED na Figura 4.5 (f). A intensidade angular integrada dos padrões de difração na Figura 4.5 (g) mostra picos com máximos em distâncias interplanares semelhantes a $P63/mmc$ (hexagonal), que são consonantes com os encontrados na literatura (SUJITH et al., 2018; ARMUGAM; S; DORAISWAMY, 2020; WANG; DRZAL, 2018). Como pode ser visto na Figura 4.5 (g), as distâncias interplanares para os planos monocristalinos $\{002\}$, $\{100\}$, $\{111\}$, $\{004\}$ e $\{110\}$ do SAED foram calculadas como 0,34, 0,22, 0,20, 0,17 e 0,12nm, respectivamente. A Figura 4.5 (h) mostra a distância interplanar de 0,34 nm que corresponde ao espaçamento d dos planos $\{002\}$ de GNP que foi posteriormente confirmado pela análise XRD. Os planos cristalinos difratados registrados no XRD ($\{002\}$ e $\{004\}$) também são confirmados pelo SAED. No entanto, a Figura 4.5 (g) mostra algumas reflexões não identificadas que podem ter sua origem devido ao comprimento de onda do elétron ser menor que no XRD, e com isso causou difração em ângulos menores, ou seja, o espalhamento múltiplo em SAED. Isso é atribuído às interações da matéria com os elétrons sendo mais intensas do que com os raios X, resultando em reflexões no SAED que não são observadas no difratograma (GUERRA et al., 2019; XIANG et al., 2018). Os planos cristalinos difratados registrados em XRD ($\{002\}$ e $\{004\}$) são diferentes dos identificados em SAED $\{104\}$ e $\{015\}$, exceto por $\{100\}$.

4.5 Resultados de DSC

Foram conduzidas análises de DSC em compósitos de HDPE e HDPE/GNP com diferentes concentrações de GNP (0,10 a 0,50 p%) e em taxas de resfriamento variáveis (5-20 °C/min). Os resultados mostraram as temperaturas de cristalização (T_c) e fusão (T_m), que estão apresentadas na Tabela 4.1. Observou-se que, à medida que a concentração de GNP aumenta no compósito, tanto T_c quanto T_m se deslocam em média 1 °C para temperaturas mais elevadas em relação ao HDPE puro. Conforme destacado por Evgin et al. (2020), esse resultado indica um efeito de nucleação causado pela carga de grafeno na matriz polimérica.

Tabela 4.1 – Temperaturas de cristalização e de fusão dos compósitos para cada taxa de resfriamento

Cristalização	HDPE	HDPE/0,10GNP	HDPE/0,25GNP	HDPE/0,50GNP	Média
5 °C/min	115,5	116,4	116,3	117,1	116,3
10 °C/min	113,2	114,6	114,9	114,5	114,3
15 °C/min	111,1	112,3	112,6	112,9	112,2
20 °C/min	110,9	111,5	111,7	111,9	111,5
Média	112,7	113,7	113,9	114,1	
Fusão					
5 °C/min	133,3	134,5	133,5	134,1	133,9
10 °C/min	133,9	133,4	132,9	134,4	133,7
15 °C/min	131,8	133,8	134,1	134,3	133,5
20 °C/min	132,4	133,3	133,4	133,6	133,2
Média	132,9	133,8	133,5	134,1	

Além disso, a cristalização dos nanocompósitos com GNPs é afetada pela aglomeração dessas nanopartículas, o que pode explicar o aumento observado na temperatura de cristalização à medida que a quantidade de grafeno aumenta. A rejeição da fase cristalina dessas unidades dificulta o empacotamento regular das cadeias poliméricas de HDPE, como apontado por Evgin et al. (2020). Assim, apesar de atuarem como agentes nucleantes, os GNPs também reduzem a cristalinidade do HDPE. Esses resultados sugerem que a quantidade de GNPs adicionada tem um papel crucial na estrutura e propriedades do compósito.

Adicionalmente, para os nanocompósitos, as temperaturas de cristalização e fusão são levemente superiores às do HDPE puro, especialmente em taxas de resfriamento mais baixas. Isso ocorre porque os processos de cristalização e fusão são dependentes do tempo e, portanto, taxas de resfriamento mais baixas permitem mais fluidez e difusividade para as moléculas, graças à menor viscosidade e ao maior tempo disponível para a perfeição da cristalização e fusão. Conseqüentemente, ambas as temperaturas T_c e T_m aumentam com a diminuição da taxa de resfriamento, de acordo com Evgin et al. (2020), Jiang e Drzal (2010).

A Figura 4.6 mostra a temperatura de cristalização do HDPE e seus compósitos versus a taxa de resfriamento. Observa-se que a temperatura do pico de cristalização dos compósitos HDPE/GNP é ligeiramente superior à do HDPE puro para todas as taxas de resfriamento. Isso indica que a presença das partículas de GNP na matriz HDPE pode induzir a nucleação heterogênea criando sítios de nucleação para as cadeias poliméricas, durante a cristalização do fundido, que é intensificada especialmente para as taxas de 10 e 15 °C/min.

No entanto, a incorporação de GNP não parece ter influência na temperatura de cristalização para os nanocompósitos em baixas taxas de resfriamento. Contudo, para taxas superiores a 10 °C/min, as temperaturas de cristalização aumentaram ligeiramente com o aumento da porcentagem de GNP na matriz de HDPE.

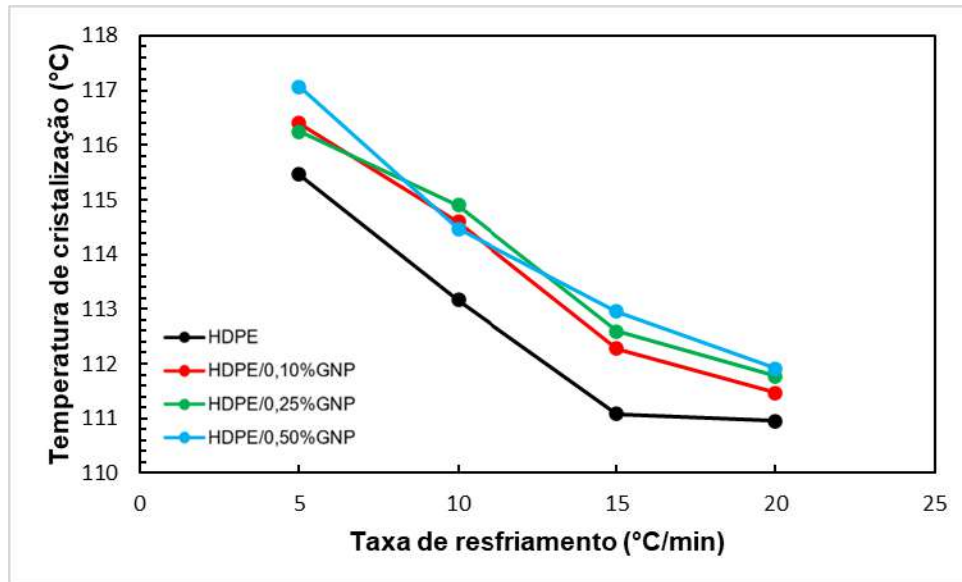


Figura 4.6 – Temperatura de cristalização dos compósitos de HDPE e HDPE/GNP (Autor).

Utilizando as curvas de aquecimento a 10 °C/min dos filmes de HDPE e HDPE/GNP, o grau de cristalinidade de todos os compósitos foi calculado usando a Equação 4.3. Os valores obtidos foram os seguintes: HDPE (50,17%), HDPE/0,10%GNP (62,19%), HDPE/0,25%GNP (63,71%), HDPE/0,50%GNP (75,10%). Esses resultados estão próximos e obedecendo a mesma tendência dos resultados obtidos por DRX. Além disso, sabe-se que o calor de cristalização pode ser utilizado para o cálculo do grau de cristalinidade relativo (X_T), pela divisão do calor em cada temperatura de cristalização T (ΔH_T) pelo calor total (ΔH_0) correspondente à cristalização completa.

$$X_T = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT} \quad (4.3)$$

Em que T_0 , T e T_∞ são as temperaturas inicial e de cristalização no tempo t e a temperatura final de cristalização total, respectivamente, e dH é a entalpia de cristalização liberada durante um intervalo de temperatura infinitesimal dT . O tempo de cristalização t pode ser derivado da temperatura de cristalização usando a seguinte equação.

$$t = \frac{T_0 - T}{\phi} \quad (4.4)$$

Em que T_0 e T são a temperatura no início e no tempo de cristalização t , respectivamente, e ϕ é a taxa de resfriamento. O grau relativo de cristalinidade X_T em função do tempo t e da temperatura T é mostrado nas Figuras 4.7 e 4.8. Existe uma forte dependência do processo de cristalização da taxa de resfriamento, como pode ser visto nessas curvas. À medida que a cristalização progride, as curvas tendem a se assemelhar a uma linha plana devido ao impacto e apinhamento dos esferulitos (KOURTIDOU et al., 2020). O tempo necessário para a cristalização se torna mais curto à medida que a taxa de resfriamento aumenta.

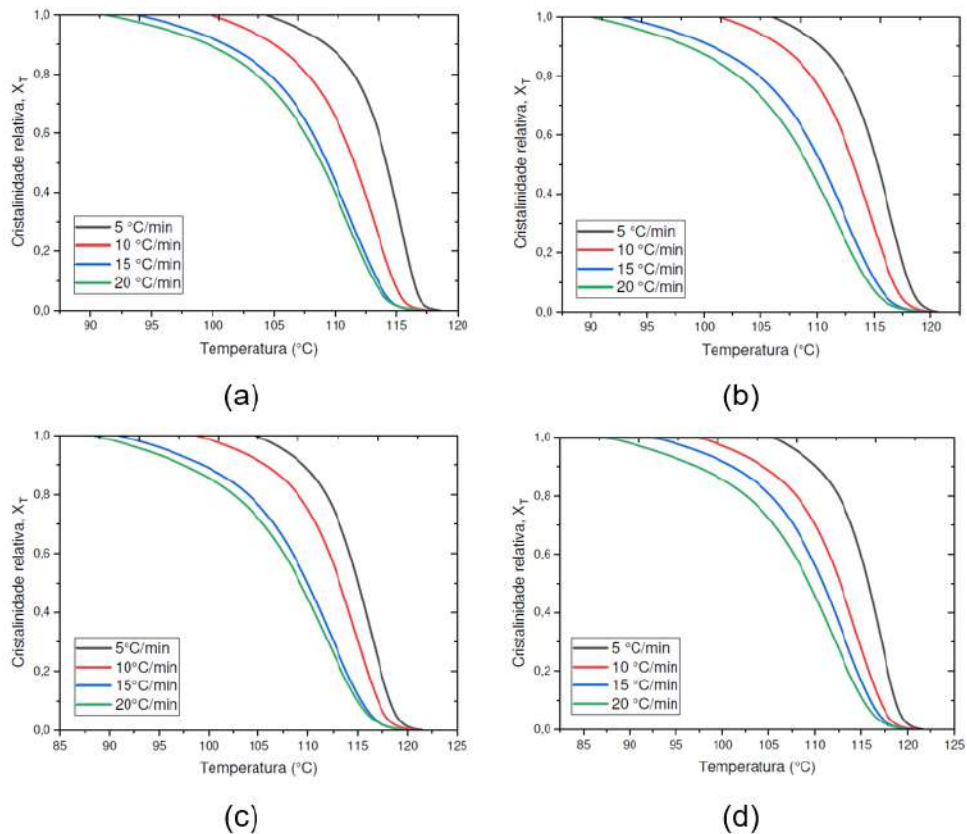


Figura 4.7 – Gráficos de cristalinidade relativa para cristalização não isotérmica em taxas de resfriamento de 5 a 20 °C/min em função da temperatura para (a) HDPE e (b) HDPE/0,10%GNP, (c) HDPE/0,25%GNP, (d) HDPE/0,50%GNP (Autor).

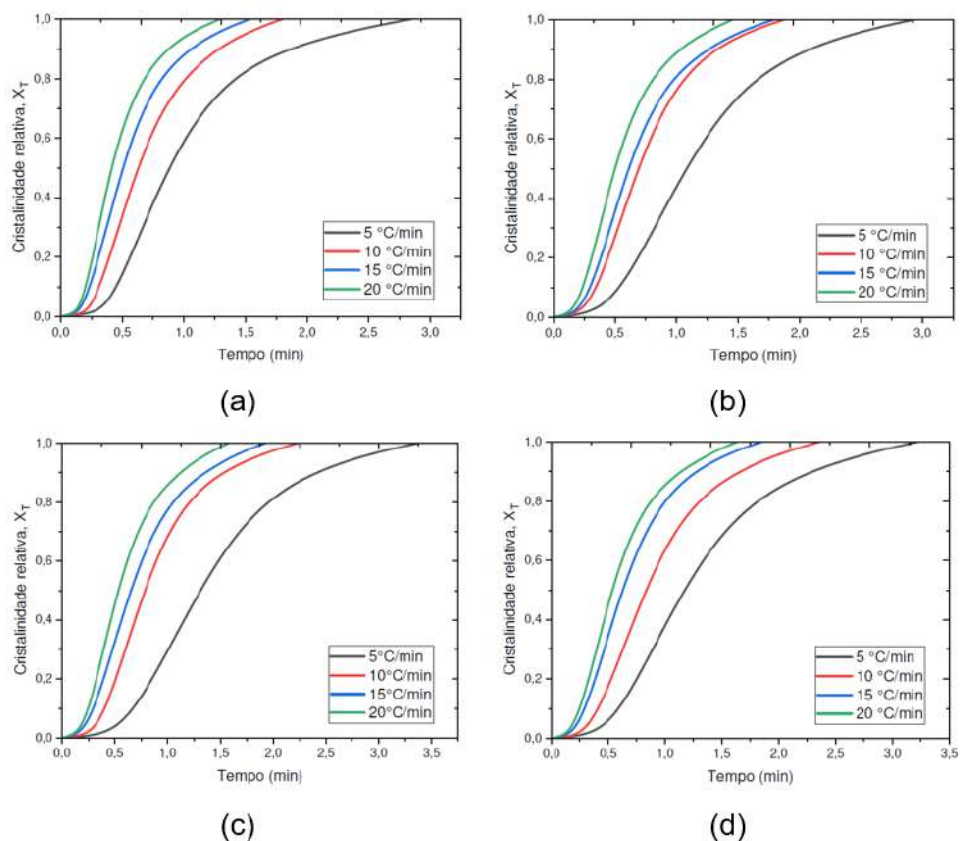


Figura 4.8 – Gráficos de cristalinidade relativa para cristalização não isotérmica em taxas de resfriamento de 5 a 20 °C/min em função do tempo para (a) HDPE e (b) HDPE/0,10%GNP, (c) HDPE/0,25%GNP, (d) HDPE/0,50%GNP (Autor).

A partir das curvas da Figura 4.9, o tempo desde o início da cristalização até o momento em que o grau relativo de cristalinidade atinge 50 %, foi calculado e plotado para cada taxa de resfriamento ϕ . O valor $t_{\frac{1}{2}}$ dos compósitos HDPE/GNP é ligeiramente maior em comparação com o HDPE em uma determinada taxa, o que é mais perceptível em taxas de resfriamento mais baixas. Isso indica que a adição da carga de grafeno complica o tempo necessário para o polímero atingir a metade do grau de cristalização levando a uma menor taxa de cristalização por nucleação heterogênea. Ademais, parece que a carga não afeta o valor de $t_{\frac{1}{2}}$ entre os nanocompósitos HDPE/GNP.

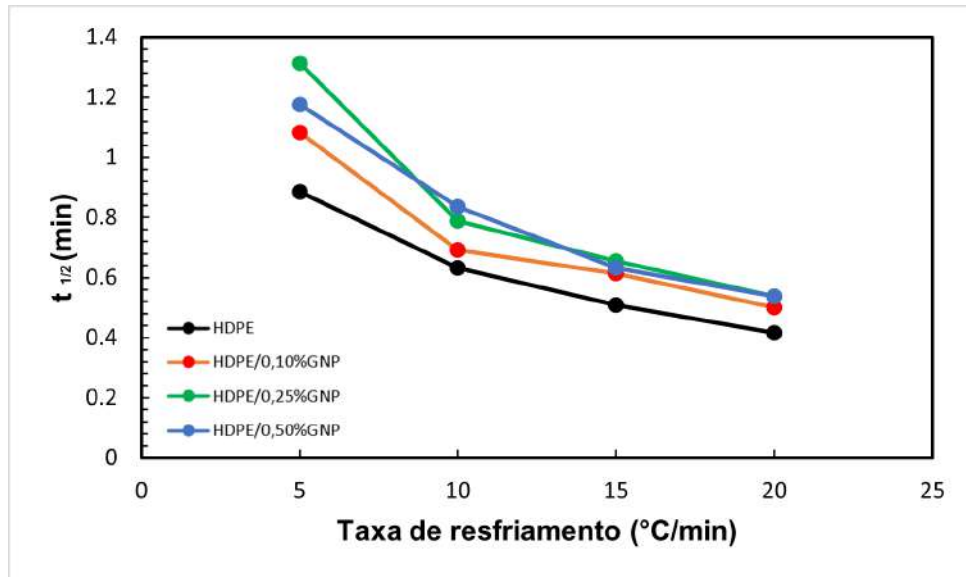


Figura 4.9 – Tempo de meia cristalização ($t_{\frac{1}{2}}$) de HDPE puro e seus compósitos versus taxa de resfriamento. (Autor).

Geralmente, a cinética da transição tem sido interpretada em termos da equação de Avrami em uma forma logarítmica dupla, a fim de analisar a cinética de cristalização não isotérmica de um processo de nucleação e crescimento a uma temperatura de cristalização fixa Equação 4.5.

$$\text{Log}[-\ln(1 - X_T)] = \text{Log}(k) + n\text{Log}(t) \quad (4.5)$$

Em que X_T é o grau relativo de cristalinidade; t é o tempo desde o início da transformação de fase, k é a constante da taxa de cristalização e n é um parâmetro que depende da forma das entidades cristalinas que estão sendo cultivadas e do processo de nucleação. pode-se notar que esses parâmetros afetam as taxas de formação de núcleos e crescimento de esferulito atribuídas à sua dependência de temperatura. Nesse cenário, a Figura 4.10 apresenta o gráfico de $\text{Log}[-\ln(1 - X_T)]$ versus $\text{Log}(t)$ (uma área de cristalização representativa foi selecionada $5\% < X_T < 95\%$) para os nanocompósitos de HDPE e HDPE/GNP em todas as taxas de resfriamento de 5 a 20 °C/min. A Figura 4.10 foi usada para determinar os parâmetros de Avrami n e k da inclinação e a interceptação das linhas, cujos quais estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Expoente de Avrami e Z_c dos nanocompósitos de HDPE e HDPE/GNP, sob condições não isotérmicas para o ajuste linear de duas regiões a 5 e 10 °C/min e de uma única região a 15 e 20 °C/min

	Taxa de resfriamento (°C/min)	n_1	Z_{c1}	R^2	n_2	Z_{c2}	R^2
HDPE	5	2,8	1,0	0,9889	1,4	1,0	0,9970
	10	2,7	1,1	0,9904	1,6	1,0	0,9995
	15	2,4	1,1	0,9945	1,5	1,1	0,9991
	20	2,6	1,1	0,9923	1,5	1,1	0,9991
HDPE/0,10%GNP	5	2,6	0,9	0,9963	1,7	0,9	0,9991
	10	2,7	1,1	0,9960	1,7	1,0	0,9990
	15	2,6	1,1	0,9960	1,5	1,0	0,9988
	20	2,5	1,1	0,9961	1,5	1,0	0,9991
HDPE/0,25%GNP	5	2,9	0,8	0,9968	1,8	0,9	0,9973
	10	2,9	1,0	0,9954	1,7	1,0	0,9959
	15	2,4	1,0	0,9976	1,5	1,0	0,9979
	20	2,4	1,1	0,9963	1,5	1,0	0,9989
HDPE/0,50%GNP	5	2,8	0,9	0,9955	1,6	0,9	0,9982
	10	2,6	1,0	0,9976	1,6	1,0	0,9985
	15	2,4	1,1	0,9955	1,5	1,0	0,9992
	20	2,4	1,1	0,9959	1,4	1,0	0,9990

Através das curvas da Figura 4.10, é possível notar que existem duas regiões de inclinações diferentes, o que significa que dois mecanismos diferentes estiveram envolvidos no processo de cristalização. O parâmetro de Avrami da primeira região, n_1 , está entre 2,4 e 2,9 para HDPE e seus compósitos, enquanto n_2 na segunda região apresenta valores menores que n_1 variando de 1,4 a 1,8 e um leve aumento com a incorporação de GNPs.

Seus valores fracionários sugerem a presença de uma cristalização secundária mais lenta, unidimensional e controlada por difusão, causada pelo impacto do esferulito e pelo aperfeiçoamento ou reorganização da cristalização interna do esferulito.

Os valores do expoente n do HDPE foram interpretados na literatura como indicação de crescimento de cristal esferulítico com nucleação heterogênea, juntamente com cristalização secundária, associada a esse comportamento de cristalização de duas regiões e diferentes expoentes Avrami.

Segundo Cruz-Pinto, Martins e Oliveira (1994), n_1 corresponde à formação de esferulito menos perfeito, enquanto o valor de n_2 pode ser consistente com a formação de lamelas estáveis e mais perfeitas, uma vez que o espessamento das lamelas atua como o principal contribuinte para o progresso do processo secundário.

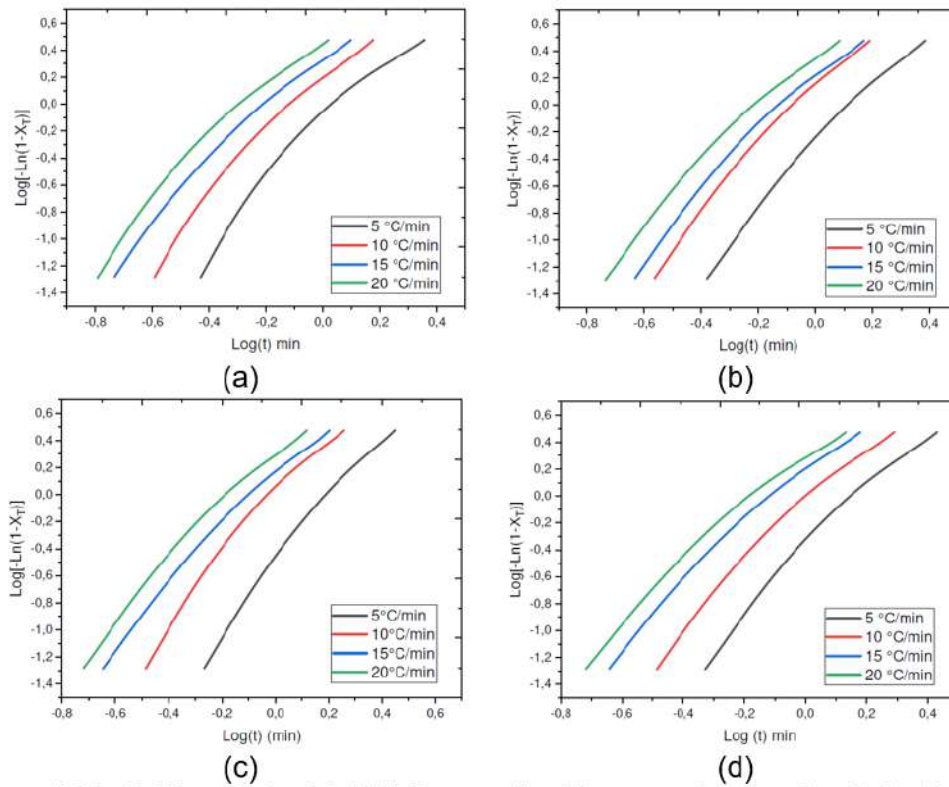


Figura 4.10 – Gráficos de $\text{Log}[-\ln(1 - X_T)]$ versus $\text{log}(t)$ para a cristalização não isotérmica de (a) HDPE e (b) HDPE/0,10%GNP, (c) HDPE/0,25%GNP, (d) HDPE/0,50%GNP em taxas de resfriamento variando de 5 a 20 °C/min. (Autor).

É representado que o valor do expoente n diminui à medida que a taxa de resfriamento aumenta para todos os materiais. Este é um resultado esperado, pois o aumento desse parâmetro reduz o tempo de cristalização, o que, por sua vez, não permitirá que as entidades cristalinas se desenvolvam plenamente durante o processo de cristalização. Adicionalmente, os expoentes n_1 e n_2 não mostraram mudanças significativas. Tais resultados indicam que o tamanho das partículas de grafeno não favoreceu a nucleação.

No entanto, os significados físicos dos parâmetros de Avrami não se relacionam bem ao caso não isotérmico de cristalização de maneira simples, estudos de cinética de cristalização, conforme indicado por n , sugerem que a adição de carga de grafeno não altera significativamente o mecanismo de nucleação e a geometria de crescimento do cristal de HDPE puro, embora as taxas de resfriamento sejam diferentes. Resultados semelhantes são relatados na literatura (TARANI et al., 2016; KOURTIDOU et al., 2020).

Considerando a cristalização não isotérmica do processo, Jeziorny (1978) havia proposto uma correção dividida pela taxa de resfriamento da seguinte forma:

$$\text{Log}Z_c = \frac{\text{Log}K}{\phi} \quad (4.6)$$

Em que ϕ é a taxa de resfriamento e Z_c é a constante de taxa de cristalização cinética. O parâmetro Z_c para os estágios de cristalização primária e secundária, Tabela 4.2, aumentaram ligeiramente com o aumento das taxas de resfriamento para todos os materiais estudados. Os valores variáveis de Z_c indicam a ocorrência de dois processos concorrentes de nucleação e crescimento. Com referência ao efeito da taxa de resfriamento na cristalização não isotérmica do fundido, assumindo que pode ser composto de processos de cristalização isotérmica infinitamente pequenos, Ozawa (1971) estendeu a equação de Avrami em duplo logarítmico.

$$\text{Log}[-\ln(1 - X_T)] = \text{Log}[K(T)] - m\text{log}(\phi) \quad (4.7)$$

Em que $K(T)$ é a constante da taxa de cristalização, X_T é a cristalinidade relativa, ϕ é a taxa de resfriamento e m é o expoente de Ozawa. Plotando $\text{log}[-\ln(1 - X_T)]$ versus $\text{log}(\phi)$ a uma determinada temperatura (Figura 4.11), os parâmetros cinéticos m e $K(T)$ podem ser derivados da inclinação e da interceptação das curvas, Tabela 5. Foram escolhidas 5 temperaturas para cada grupo.

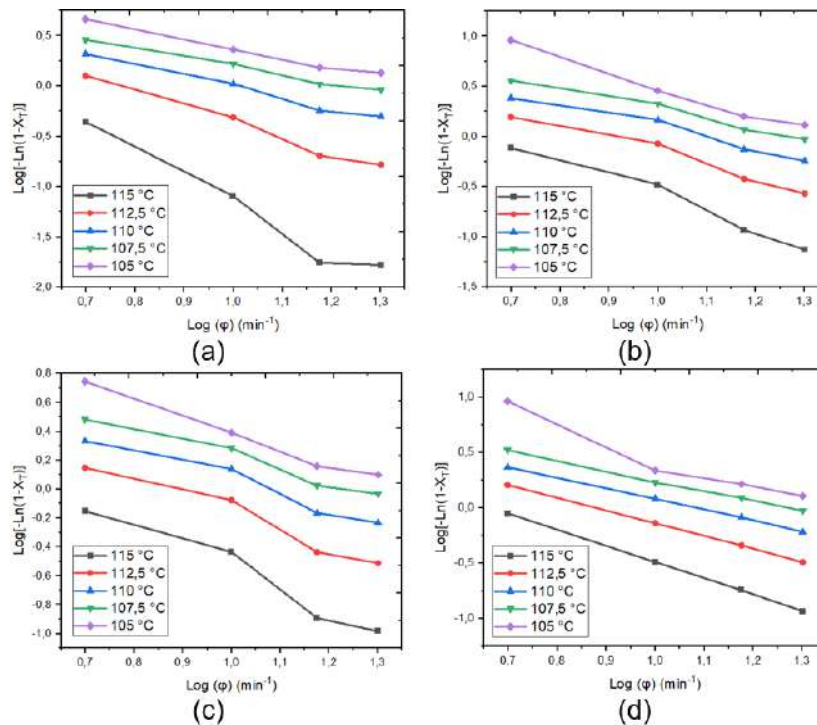


Figura 4.11 – Gráficos de $\text{Log}[-\ln(1 - X_T)]$ versus $\text{log}(\phi)$ para a cristalização não isotérmica dos compósitos (a) HDPE e (b) HDPE/0,10%GNP, (c) HDPE/0,25%GNP, (d) HDPE/0,50%GNP. (Autor).

Tabela 4.3 – Parâmetros cinéticos de cristalização baseados no método de Ozawa para compósitos HDPE e HDPE/GNP em condições não isotérmicas

	T (°C)	m	Log[K(T)]	R ²
HDPE	115	2,5	1,4	0,96557
	112,5	1,5	1,2	0,98461
	110	1,1	1,1	0,98346
	107,5	0,9	1,1	0,98943
	105	0,9	1,3	0,98645
HDPE/0,10%GNP	115	1,7	1,1	0,97426
	112,5	1,3	1,1	0,97004
	110	1,1	1,2	0,96700
	107,5	1,0	1,3	0,98180
	105	1,4	1,9	0,98316
HDPE/0,25%GNP	115	1,5	0,9	0,95123
	112,5	1,2	1,0	0,95259
	110	1,0	1,1	0,95447
	107,5	0,9	1,1	0,95111
	105	1,1	1,5	0,98645
HDPE/0,50%GNP	115	1,5	1,0	0,99991
	112,5	1,2	1,0	0,99988
	110	1,0	1,0	0,99957
	107,5	0,9	1,1	0,99835
	105	1,4	1,9	0,91178

O parâmetro m dos compósitos HDPE puro e HDPE/GNP aumenta com o aumento da temperatura. Verificou-se que a constante de velocidade K(T) diminuiu como resultado da cristalização mais lenta do polímero em temperaturas mais altas (Tabela 4.3). No entanto, como mostrado na Figura 4.11, o desvio da linearidade é observado para todas as amostras quando as taxas de resfriamento variam, pois o coeficiente de determinação dos valores (R-quadrado) é menor que 0,95 em alguns casos. Isso se deve ao fato de que, em uma determinada temperatura, o processo de cristalização em diferentes temperaturas de resfriamento ocorre em diferentes estágios, ou seja, em temperaturas mais baixas, o processo de cristalização está no final, enquanto em temperaturas mais alta, o processo de cristalização está em sua fase inicial.

Dessa forma, sugere-se que a quantidade de GNP incorporada na matriz de HDPE não auxilia no processo de cristalização. Isso pode ser resultado de outro fator muito importante em compósitos HDPE/GNP, que é a largura da partícula de GNP. Segundo Tarani et al. (2020) e Evgin et al. (2020), quanto maior o diâmetro da nanoplaqueta, menor é o efeito na cristalinidade. Além disso, os resultados dos parâmetros calculados na Tabela 4.3, estão de acordo com os encontrados para o mesmo tamanho das partículas desses autores. Portanto, pode-se sumarizar que as propriedades térmicas como Tg e Tm são mais sensíveis ao tamanho lateral das nanoplaquetas de grafeno do que da sua quantidade.

Para descrever o processo de cristalização não isotérmica, Liu et al. (1997) propuseram uma combinação das equações de Avrami e Ozawa, chamado de método de Mo.

$$\text{Log}(k) + n\text{Log}(t) = \text{Log}[K(T)] - m\text{Log}(\phi) \quad (4.8)$$

$$\text{Log}(\phi) = \text{Log}[F(T)] + \alpha\text{Log}(t) \quad (4.9)$$

Em que $F(T) = [\frac{K(T)}{Z_t}]^{\frac{1}{m}}$, ϕ é a taxa de resfriamento e α é a razão entre os expoentes Avrami e Ozawa $\frac{n}{m}$. O parâmetro $F(T)$ tem um significado físico e prático definido e representa o valor necessário da taxa de resfriamento para atingir um certo grau de cristalinidade em uma unidade de tempo de cristalização. Os gráficos de $\text{Log}(\phi)$ em função de $\text{Log}(t)$ em vários graus de cristalinidade para os compósitos HDPE e HDPE/GNP são mostrados na Figura 4.12. Em todos os casos, observa-se boa linearidade dos gráficos, uma vez que a maioria dos valores do coeficiente de determinação (R-quadrado) é maior que 0,95 em qualquer caso.

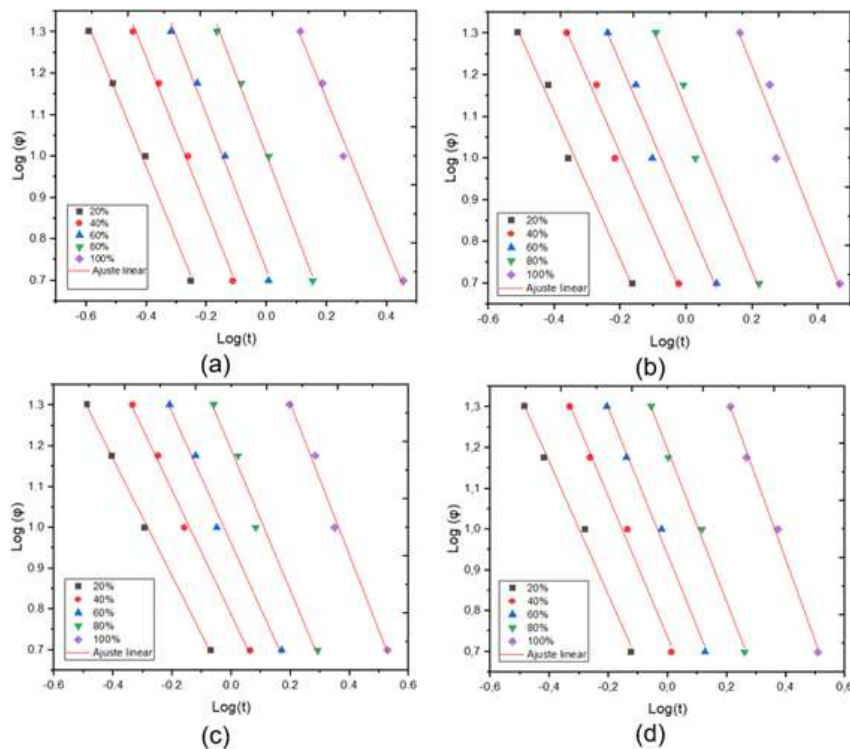


Figura 4.12 – Gráficos de $\text{Log}(\phi)$ versus $\text{log}(t)$ para a cristalização não isotérmica dos compósitos (a) HDPE e (b) HDPE/0,10%GNP, (c) HDPE/0,25%GNP, (d) HDPE/0,50%GNP. (Autor).

Os valores dos parâmetros α e $\text{Log}[F(T)]$ foram obtidos pelos interceptos e inclinações das linhas ajustadas, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 4.4. Verificou-se que o valor de $\text{Log}[F(T)]$ aumenta com o aumento do grau de cristalinidade porque,

em valores baixos de $X(t)$, a matriz polimérica está em seu estado fundido e a taxa de cristalização é alta.

Tabela 4.4 – Parâmetros cinéticos de cristalização baseados no método de Mo (LIU et al., 1997) para os compósitos HDPE e HDPE/GNP, em condições não isotérmicas.

	X_T (%)	α	$\text{Log}[F(T)]$	R^2
HDPE	20	1,8	0,3	0,99683
	40	1,8	0,5	0,99533
	60	1,9	0,7	0,99425
	80	1,9	1,0	0,99644
	100	1,8	1,5	0,99042
HDPE/0,10%GNP	20	1,8	0,4	0,98809
	40	1,8	0,6	0,97888
	60	1,8	0,9	0,98201
	80	1,9	1,1	0,97077
	100	2,0	1,6	0,95336
HDPE/0,25%GNP	20	1,4	0,6	0,99915
	40	1,5	0,8	0,99466
	60	1,6	1,0	0,98930
	80	1,7	1,2	0,98481
	100	1,9	1,7	0,99177
HDPE/0,50%GNP	20	1,6	0,5	0,99246
	40	1,7	0,7	0,99684
	60	1,8	0,9	0,99532
	80	1,9	1,2	0,99598
	100	2,0	1,7	0,99633

Além disso, o parâmetro $\text{Log}[F(T)]$ dos compósitos HDPE/GNP apresenta valores ligeiramente superiores ao HDPE puro para todas os graus de cristalinidade. Isso indica que as partículas de GNP não facilitaram o processo de cristalização de compósitos HDPE levando a taxas de cristalização mais baixas (KOURTIDOU et al., 2020; TARANI et al., 2016). No entanto, a medida que a quantidade de GNP aumenta, os valores de $\text{Log}[F(T)]$ também aumentam, indicando que o compósito HDPE/0,10%GNP foi o que menos dificultou o processo de cristalização. Os valores de α são paralelos e quase constantes para uma dada composição e diferentes valores de X_T . Além disso, a proporção do expoente de Avrami para Ozawa assume valores de 1,4 a 2,0, o que está de acordo com os relatos da literatura (KOURTIDOU et al., 2020; TARANI et al., 2016). O mecanismo de nucleação e as geometrias de crescimento do cristal são semelhantes e isso indica que o método é bem sucedido em descrever o processo de cristalização não isotérmica do HDPE e seus nanocompósitos. Além disso, o método isoconversional diferencial de Friedman (1964) foi usado para avaliar as energias de ativação efetivas conforme mostrado na Equação 4.10:

$$\text{Ln}\left(\frac{dX_T}{dt}\right)_{X_T} = C - \frac{\Delta E_{X_T}}{RT_{X_T}} \quad (4.10)$$

Em que $\frac{dX_T}{dt}$ é a taxa de cristalização instantânea em função do tempo para um dado valor da cristalinidade relativa (X_T), R é a constante universal dos gases e ΔE_{X_T} é a barreira de energia efetiva do processo para um dado valor de X_T . Essa abordagem requer a realização de uma série de experimentos em diferentes programas de temperatura para obter essa energia. Especificamente, em várias taxas de resfriamento, os valores de $\frac{dX_T}{dt}$ em um X_T específico são correlacionados com a temperatura de cristalização correspondente neste X_T , ou seja, T_{X_t} , uma linha reta pode ser obtida plotando $\ln\left(\frac{dX_T}{dt}\right)_{X_T}$ versus $\frac{1}{T_{X_T}}$, e a inclinação é $-\frac{\Delta E_{X_T}}{R}$. A dependência de tal barreira de energia com a cristalinidade relativa para o HDPE e seus nanocompósitos baseado na equação de Friedman é mostrado na Figura 4.13.

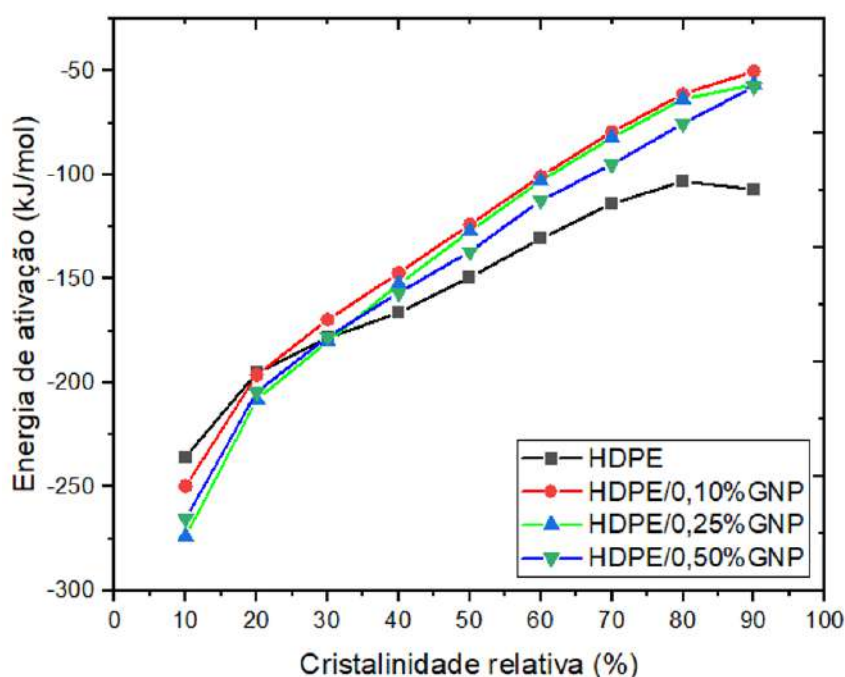


Figura 4.13 – Dependência da energia de ativação efetiva em relação cristalinidade para HDPE e seus nanocompósitos. (Autor).

Conforme observado na Figura 4.13, é possível constatar que os compostos contendo grafeno apresentaram uma energia de ativação para a cristalização superior à do HDPE puro quando a cristalinidade atingiu uma porcentagem superior a 30%. Entretanto, em frações transformadas iguais ou inferiores a 30%, ou seja, desde a nucleação até a temperatura de máxima taxa de cristalização, os compósitos com GNP apresentaram uma energia de ativação inferior à do HDPE. Isso indica que o grafeno exerce um efeito nucleante na fase inicial do processo de cristalização do HDPE. Isso está de acordo com o processo de nucleação e crescimento. Nucleação heterogênea, apresenta menor energia de ativação que a nucleação homogênea. Porém no processo de crescimento, inverte-se a energia de ativação.

Tabela 4.5 – Resumo dos resultados dos métodos utilizados para avaliar o processo de cristalização

Método	Avrami	Ozawa	Mo	Friedman
Resultados	<p>Sugere cristalização heterogênea em 2 etapas</p> <p>Indícios de que o tamanho das GNP não favoreceu a cristalização</p> <p>A incorporação de GNP não altera o formato dos cristais</p> <p>Não se ajusta bem para cristalização não isotérmica</p>	<p>Sugere cristalização heterogênea em 2 etapas</p> <p>A quantidade de GNP não favorece a cristalização</p> <p>Não se ajusta bem para cristalização não isotérmica</p>	<p>Sugere cristalização heterogênea em 2 etapas</p> <p>As GNP não facilitaram o processo de cristalização</p> <p>Bom ajuste para cristalização não isotérmica</p>	<p>Possibilitou o cálculo da energia de ativação para a cristalização</p> <p>Sugere que as GNP favorecem o processo de nucleação até 30% de cristalinidade</p> <p>Quando mais GNP menores são as energias de ativação durante todo o processo</p> <p>Bom ajuste dos resultados</p>

No entanto, durante a fase final do processo de cristalização, com o crescimento dos cristalitos, ocorre a expulsão das GNP da estrutura cristalina. Tal fenômeno causa a diminuição do espaço para o cristal crescer, aumentando a complexidade do processo de crescimento dos cristais. Dessa forma, quanto maior a fração de GNP presente, menor é a energia de ativação para todas as frações transformadas, o que está de acordo com os resultados apresentados nas Figuras 4.6 e 4.9.

Em resumo, os resultados obtidos evidenciam o efeito nucleante do grafeno no processo de cristalização do HDPE, o que é extremamente relevante para o desenvolvimento de materiais com propriedades aprimoradas.

4.6 Resultado do ensaio de tração dos compósitos

Através dos ensaios de tração, obteve-se a resistência à tração (σ_u), módulo de elasticidade (E), ductilidade (ϵ_t) e tenacidade (T) (área sob a curva σ vs ϵ). A Figura 4.14 mostra os resultados para o módulo de elasticidade dos compósitos do grupo 1.

À medida que a fração de peso da nanocarga aumenta, observa-se que o valor de E apresenta uma tendência a aumentar, conforme visto na Figura 4.14. Os resultados dos testes ANOVA e Tukey, para determinar se os valores médios são substancialmente diferentes entre si, são apresentados na Tabela 4.6.

Como o valor F calculado (6,30) é maior que o F-crítico (3,49), fica evidente que os valores médios de E são significativamente diferentes. Pelo teste de Tukey, com dms de (297,15 GPa), nota-se que HDPE/0,10%GNP/20Juta e HDPE/0,25%GNP/20Juta são distintos da HDPE/20Juta, como mostrado na Tabela 4.6.

No entanto, a concentração de GNP parece não influenciar nos valores do módulos

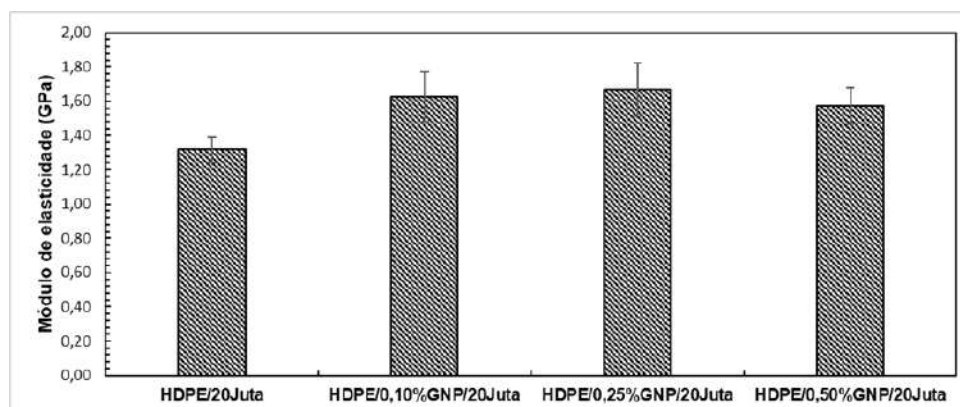


Figura 4.14 – Módulo de elasticidade dos nanocompósitos com diferentes cargas de GNP. (Autor).

de elasticidade dos nanocompósitos, visto que são considerados iguais pelo teste de Tukey.

Tabela 4.6 – Teste de Tukey para os valores de módulo de elasticidade dos nanocompósitos com diferentes cargas de GNP (GPa)

	HDPE/ 20Juta	HDPE/ 0,10%GNP/20Juta	HDPE/ 0,25%GNP/20Juta	HDPE/ 0,50%GNP/20Juta
HDPE/ 20Juta	0,00	308,45	349,07	255,64
HDPE/ 0,10%GNP/20Juta	308,45	0,00	40,62	52,80
HDPE/ 0,25%GNP/20Juta	349,07	40,62	0,00	93,42
HDPE/ 0,50%GNP/20Juta	255,64	52,80	93,42	0,00

Assim, em termos de custo-benefício, menores quantidades de GNP mostram-se mais eficientes em melhorar o comportamento mecânico. Este fenômeno pode estar associado a pontos de concentração de tensões devido à aglomeração de GPNs na matriz de HDPE (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017; HONAKER; VAUTARD; DRZAL, 2021; SARKER et al., 2018). No entanto, os valores E encontrados para os compósitos HDPE/Juta ($1,32 \pm 0,73$ GPa) foram muito superiores aos relatados na literatura ($\approx 1,0$ GPa) (MOHANTY; NAYAK, 2006; GUPTA; SRIVASTAVA; BISARIA, 2015). Um aumento superior a 30 % foi demonstrado pelo compósito HDPE/0,10%GNP/20Juta ($1,63 \pm 0,15$ GPa) em comparação ao compósito HDPE/20Juta estudado neste trabalho. Quando comparado ao valor relatado na literatura, o aumento supera 60% (MOHANTY; NAYAK, 2006; GUPTA; SRIVASTAVA; BISARIA, 2015).

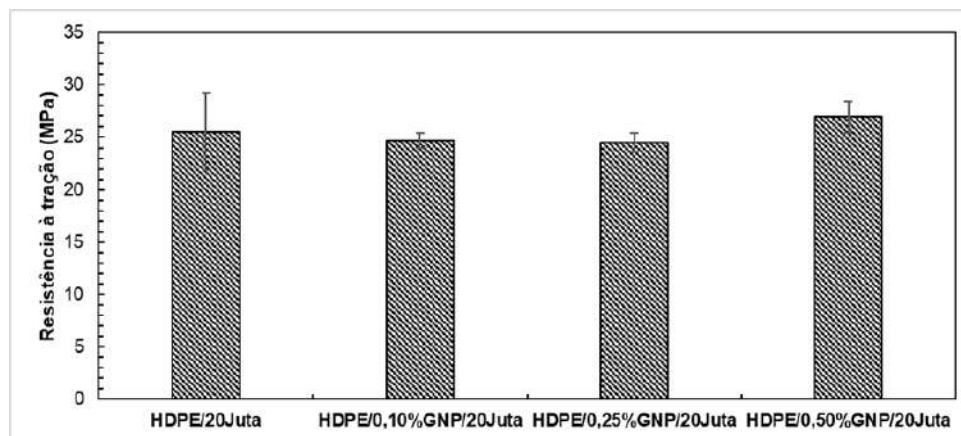


Figura 4.15 – Resistência à tração dos nanocompósitos com diferentes cargas de GNP. (Autor).

Em relação à resistência à tração, a Figura 4.15 mostra os valores médios e seus desvios padrão. Devido às barras de desvio padrão sobrepostas, os testes ANOVA e Tukey foram realizados para verificar se os valores médios apresentam alguma diferença significativa.

A partir da ANOVA, como F -calculado (3,23) é menor que f -crítico (3,49), foi possível afirmar que os valores médios são iguais com 95% de confiança. Este resultado indica que o grafeno não causou modificações na resistência à tração da matriz de HDPE. Dessa forma, pode-se afirmar que com baixo teor de nanocarga, as nanoplaquetas de grafeno apresentam desempenho significativamente melhor do que em quantidades maiores devido à aglomeração e alinhamento dos GNPs na matriz de HDPE (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017; RAFIEE et al., 2009; SHEN et al., 2012; CHIENG et al., 2014; HAN et al., 2019).

Analogamente, os resultados obtidos indicam que a incorporação de GNP na matriz de HDPE não teve influência significativa na ductilidade (ϵ_t) do material, Figura 4.16. Visto que o valor de F calculado = 1,59 < F crítico = 3,49. Essa falta de influência pode ser atribuída à baixa compatibilidade entre os GNPs e a matriz de HDPE, resultando em vazios ao redor dos GNPs e na aglomeração dos mesmos na matriz de HDPE após uma certa deformação plástica (HAN et al., 2019). Essas características levam a uma diminuição na área superficial dos GNPs, reduzindo a transmissão de carga através da matriz e, conseqüentemente, mantendo a ductilidade do polímero similar à do HDPE puro.

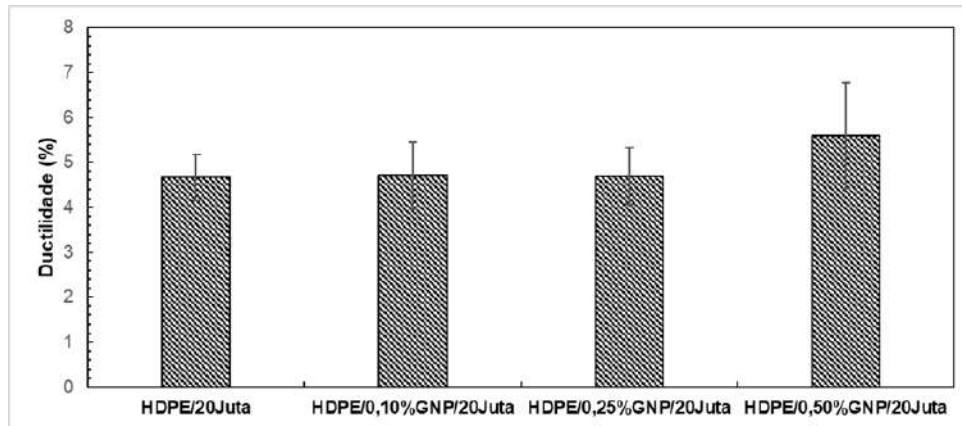


Figura 4.16 – Ductilidade dos nanocompósitos com diferentes cargas de GNP. (Autor).

A tenacidade, conforme mostrado na Figura 4.17, é a energia necessária para levar o compósito à fratura, e pode ser calculada a partir da área sob a curva tensão-deformação ou pela planilha de dados do ensaio de tração. Pode-se notar um aumento na tenacidade com o aumento da quantidade de GNP. Em comparação com a HDPE/20Juta ($0,66 \text{ MJ/m}^3$), o compósito HDPE/0,10%GNP/20Juta ($0,93 \text{ MJ/m}^3$), apresentou um aumento de quase 37% na tenacidade. Adicionalmente, o compósito HDPE/0,50%GNP/20Juta ($0,98 \text{ MJ/m}^3$), apresentou um aumento de quase 50%.

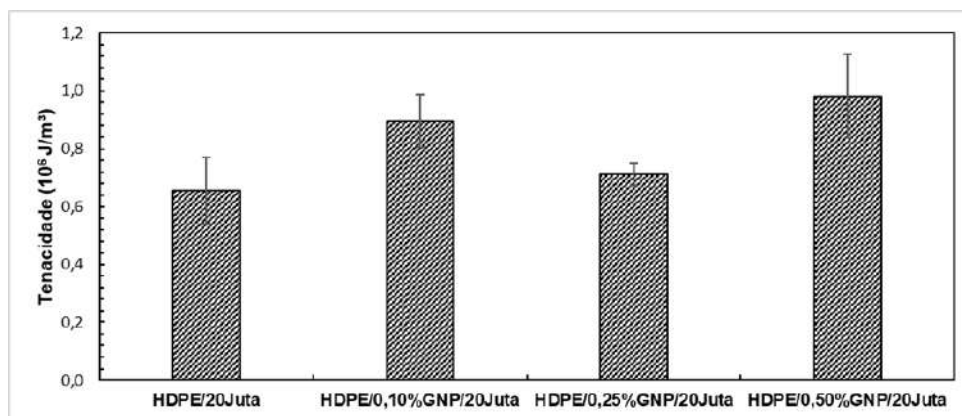


Figura 4.17 – Tenacidade dos nanocompósitos com diferentes cargas de GNP. (Autor).

De acordo com a análise de ANOVA o valor de F calculado = 4,70 > F crítico = 3,49, dessa forma foi confirmado que os valores médios são diferentes entre si e de acordo com o Teste de Tukey, Tabela 4.7, para o $dms = 0,20 \text{ MJ/m}^3$, o compósito HDPE/0,10%GNP/20Juta e o compósito HDPE/0,50%GNP/20Juta mostraram as maiores diferenças significativas em relação ao compósito HDPE/20Juta.

Tabela 4.7 – Teste de Tukey para os valores de tenacidade dos nanocompósitos com diferentes cargas de GNP (MJ/m^3)

	HDPE/ 20uta	HDPE/ 0,10%GNP/20Juta	HDPE/ 0,25%GNP/20Juta	HDPE/ 0,50%GNP/20Juta
HDPE/ 20uta	0,00	0,21	0,03	0,22
HDPE/ 0,10%GNP/20Juta	0,21	0,00	0,24	0,01
HDPE/ 0,25%GNP/20Juta	0,03	0,24	0,00	0,25
HDPE/ 0,50%GNP/20Juta	0,22	0,01	0,25	0,00

A Figura 4.18a mostra a morfologia típica de bandas de cisalhamento e características da fratura do HDPE/20Juta. O mecanismo de fratura dos compósitos HDPE/20Juta difere dos nanocompósitos HDPE/GNP/20Juta. A fibrilação faz parte do processo de rasgamento, como visto na Figura 4.18b, como resultado de deformação plástica localizada significativa. Além disso, micrografias de MEV dos materiais nanocompósitos contendo 0,10% em peso de GNP mostram a presença de vazios e o início de rachaduras desses vazios. Neste caso, as fibrilas poliméricas estabilizam os vazios (TARANI et al., 2020).

No mecanismo de fratura de nanocompósitos de HDPE preenchidos com GNP em altos teores de carga, ou seja, > 0,25% em peso, a porcentagem de fibrilação e rasgamento aumentam com o aumento do diâmetro dos aglomerados.

As superfícies de fratura dos nanocompósitos HDPE/0,25%GNP/20Juta e HDPE/0,50%GNP/20Juta são mostradas nas Figuras 4.18c e 4.18d. Pode-se notar nessas figuras que a matriz HDPE/GNP deformou-se entre as fibras do tecido de juta. Isso mostra que as matrizes HDPE e HDPE/GNP tiveram forte aderência ao tecido de juta e preencheram as lacunas entre as camadas do tecido. A análise MEV confirmou que o cisalhamento é o mecanismo que governa a fratura dúctil em compósitos de HDPE/GNP/20Juta, enquanto a fratura por fibrilação e crazing é o mecanismo para nanocompósitos de HDPE/GNP/20Juta com tamanhos de diâmetro maiores e conteúdo de GNP (TARANI et al., 2020).

Em relação aos compósitos do grupo 2, a concentração de 0,10% de GNP foi escolhida como a que mais otimizou as propriedades de tração de todos os compósitos do grupo 1, bem como a que menos aumenta os custos e diminui as chances de formação de aglomerados e defeitos internos.

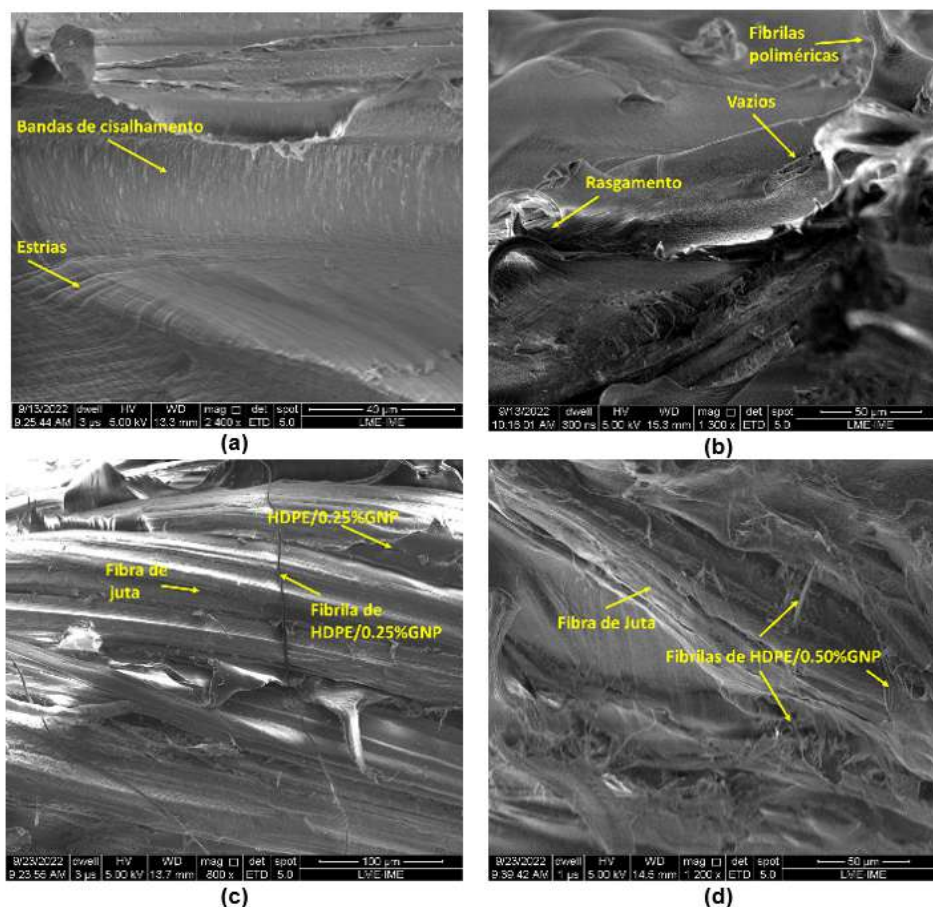


Figura 4.18 – Superfícies de fratura dos nanocompósitos (a) HDPE/20Juta e (b) HDPE/0,10%GNP20Juta, (c) HDPE/0,25%GNP/20Juta, (d) HDPE/0,50%GNP/20Juta. (Autor).

Dessa forma, os resultados de tração para os compósitos do grupo 2 com 0,10% de GNP estão discutidos abaixo. A Figura 4.19 mostra os resultados para a resistência à tração representada pela tensão máxima atingida pelos compósitos. Pode-se observar que à medida que a quantidade de camadas de aramida aumenta, o valor da resistência à tração também tende a aumentar. Isso pode indicar que existe uma melhor compatibilidade da matriz de HDPE com as fibras sintéticas de aramida do que com as fibras naturais.

Além disso, é possível notar a grande diferença na contribuição para resistência à tração das fibras sintéticas e naturais. Uma vez que as fibras de aramida são cerca de 5 vezes mais resistentes do que a fibra de juta (MONTEIRO et al., 2011). A partir desses resultados a análise de variância foi implementada para verificar se os valores são significativamente diferentes com 95% de confiabilidade, bem como foi realizado o teste de Tukey para verificar quais compósitos apresentaram diferenças comparados dois a dois.

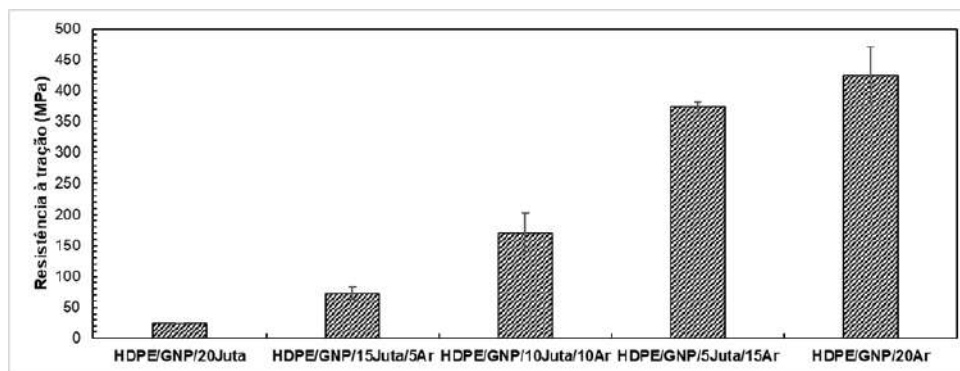


Figura 4.19 – Resistência à tração dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida. (Autor).

De acordo com os resultados da ANOVA, o F calculado = 254,09 foi muito superior ao F crítico = 3,06. Com isso, é possível afirmar que os valores não são iguais. Seguidamente, com o $dms = 47,41$ Mpa, o resultado do teste de Tukey está mostrado na Tabela 4.8. A partir dessa tabela, pode-se notar que todos os valores apresentaram diferença significativa em relação aos demais. Adicionalmente, é possível verificar que quanto mais camadas de tecido de aramida, maior a diferença entre as médias. Assim, em relação ao compósito HDPE/GNP/20Juta, os compósitos HDPE/GNP/15Juta/5Ar, HDPE/GNP/10Juta/10Ar, HDPE/GNP/5Juta/15Ar e, HDPE/GNP/20Ar, apresentaram diferenças na resistência à tração de 195, 591, 1.411 e, 1.622%, respectivamente.

Tabela 4.8 – Teste de Tukey para os valores de resistência a tração dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida (MPa)

	HDPE/GNP/ 20Juta	HDPE/GNP/ 15Juta/5Ar	HDPE/GNP/ 10Juta/10Ar	HDPE/GNP/ 5Juta/15Ar	HDPE/GNP/ 20Ar
HDPE/GNP/ 20Juta	0,00	47,91	145,93	348,41	400,57
HDPE/GNP/ 15Juta/5Ar	47,91	0,00	98,02	300,50	352,66
HDPE/GNP/ 10Juta/10Ar	145,93	98,02	0,00	202,49	254,65
HDPE/GNP/ 5Juta/15Ar	348,41	300,50	202,49	0,00	52,16
HDPE/GNP/ 20Ar	400,57	352,66	254,65	52,16	0,00

A Figura 4.20 revela os valores médios para o módulo de elasticidade dos compósitos com diferentes frações de tecidos de juta e aramida. Nota-se que para os compósitos com altas frações de tecido de juta o módulo parece permanecer constante e menor do que para os compósitos com frações maiores de tecido de aramida. De acordo com a ANOVA, o F calculado = 6,36 > F crítico = 3,06. Então, pode-se afirmar com 95% de confiabilidade que a incorporação de fibras de aramida influencia para o aumento do módulo de elasticidade dos nanocompósitos.

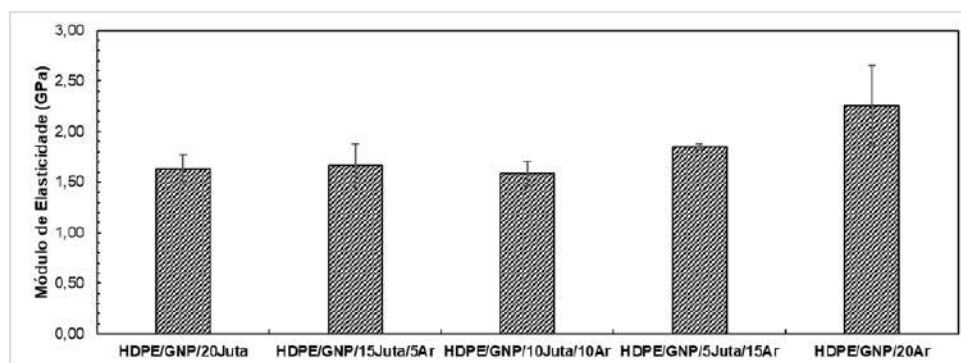


Figura 4.20 – Módulo de elasticidade dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida. (Autor).

De acordo com o teste de Tukey, com $dms = 501,04$ GPa, Tabela 4.9, o compósito HDPE/GNP/20Ar apresentou a maior diferença entre os demais compósitos. Em relação ao compósito HDPE/GNP/20Juta, o compósito HDPE/GNP/20Ar apresentou aumento de quase 40% no módulo de elasticidade, o que indica a melhor compatibilidade das fibras sintéticas com a matriz de HDPE. No entanto, para os compósitos com frações abaixo de 50% de fibras sintéticas e fibras naturais, foi observado delaminação na interface entre as diferentes fibras, e por isso o módulo de elasticidade se aproxima do compósito HDPE/GNP/20Juta.

Tabela 4.9 – Teste de Tukey para os valores de módulo de elasticidade dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida (GPa)

	HDPE/GNP/ 20Juta	HDPE/GNP/ 15Juta/5Ar	HDPE/GNP/ 10Juta/10Ar	HDPE/GNP/ 5Juta/15Ar	HDPE/GNP/ 20Ar
HDPE/GNP/ 20Juta	0,00	39,20	40,20	224,97	628,03
HDPE/GNP/ 15Juta/5Ar	39,20	0,00	79,40	185,77	588,83
HDPE/GNP/ 10Juta/10Ar	40,20	79,40	0,00	265,17	668,23
HDPE/GNP/ 5Juta/15Ar	224,97	185,77	265,17	0,00	403,06
HDPE/GNP/ 20Ar	628,03	588,83	668,23	403,06	0,00

A Figura 4.21 exibe os resultados do módulo de tenacidade mecânica dos compósitos com diferentes frações de fibras sintéticas e naturais. Esse resultado é obtido calculando-se a área sobre a curva tensão versus deformação ou pela tabela dos valores fornecidos pelo equipamento. Esse resultado indica a energia necessária para fraturar o material sob tensões tratativas aplicadas de forma quase estáticas. Nesse cenário, é possível observar um aumento expressivo da energia ao passo que são incorporadas mais fibras sintéticas. Isso revela o grande ganho nas propriedades mecânicas pela utilização de fibras sintéticas.

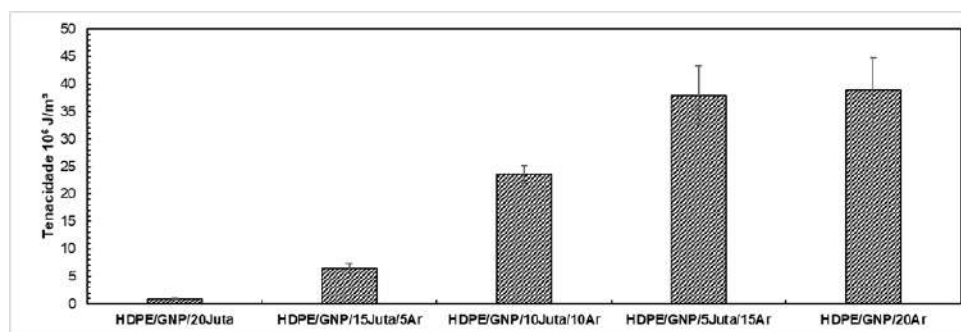


Figura 4.21 – Tenacidade dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida. (Autor).

Com a ANOVA, o F calculado = 133,28 > F crítico = 3,06, então, pode-se afirmar que as médias dos valores de tenacidade mecânica não são iguais com 95% de confiabilidade. Seguidamente, com o $dms = 6,77 \text{ MJ/m}^3$, o resultado do teste de Tukey pode ser visto na Tabela 4.10. A partir disso, pode-se perceber que a partir de 10 camadas de aramida, todos os compósitos apresentam diferenças significativas, bem como o aumento do número de camadas de aramida, promove maiores valores de tenacidade. Isso reforça o potencial da utilização de diferentes fibras em compósitos de matrizes poliméricas. No entanto, da Tabela 4.10, os compósitos com 15 e 20 camadas de aramida podem ser considerados iguais. Isso indica que, em relação à tenacidade mecânica, os compósitos HDPE/GNP/5Juta/15Ar e HDPE/GNP/10Juta/10Ar podem ser considerados os mais otimizados.

Além disso, o compósito HDPE/GNP/5Juta/15Ar ($37,92 \pm 5,33 \text{ MJ/m}^3$) apresentou um aumento de 3.986% em relação ao compósito HDPE/GNP/20Juta ($0,93 \pm 0,09 \text{ MJ/m}^3$). Vale a pena ressaltar o aumento apresentado pelo compósito HDPE/GNP/10Juta/10Ar ($23,56 \pm 1,60 \text{ MJ/m}^3$) de 2.433% em relação ao HDPE/GNP/20Juta.

Tabela 4.10 – Teste de Tukey para os valores de tenacidade mecânica dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida (MJ/m^3)

	HDPE/GNP/ 20Juta	HDPE/GNP/ 15Juta/5Ar	HDPE/GNP/ 10Juta/10Ar	HDPE/GNP/ 5Juta/15Ar	HDPE/GNP/ 20Ar
HDPE/GNP/ 20Juta	0,00	5,49	22,63	34,71	38,04
HDPE/GNP/ 15Juta/5Ar	5,49	0,00	17,14	29,21	32,55
HDPE/GNP/ 10Juta/10Ar	22,63	17,14	0,00	12,07	15,41
HDPE/GNP/ 5Juta/15Ar	34,71	29,21	12,07	0,00	3,34
HDPE/GNP/ 20Ar	38,04	32,55	15,41	3,34	0,00

Em relação à ductilidade, Figura 4.22, definida pela deformação máxima alcançada pelos compósitos, pode-se perceber um aumento expressivo na deformação máxima ao passo que aumenta-se a quantidade de tecidos de aramida no compósito. Por exemplo, o compósito HDPE/GNP/10Juta/10Ar (26,50%) apresentou um aumento de 430% em relação ao compósito HDPE/GNP/20Juta (5,00%). Esse resultado revela o potencial de conformação dos compósitos de matriz termoplástica com combinações de fibras sintéticas e naturais, o que é de suma importância para produzir capacetes balísticos com melhor custo-benefício e com propriedades mecânicas.

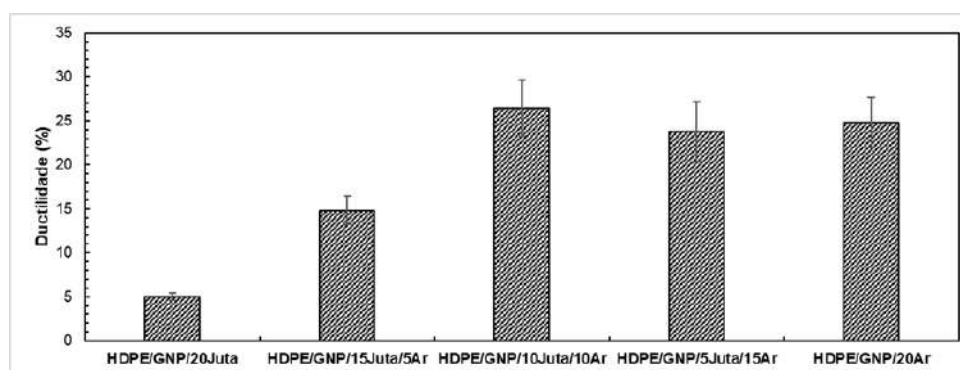


Figura 4.22 – Ductilidade dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida. (Autor).

De acordo com a ANOVA, o F calculado = 62,68 > F crítico = 3,06, com isso, pode-se dizer que as médias não são iguais com 95% de confiabilidade. Ademais, com o $dms = 5,13\%$, é possível distinguir quais tratamentos apresentaram maiores diferenças significativas. A partir da Tabela 4.11, nota-se que todos os compósitos mostraram-se ser diferentes entre si, exceto os que têm número de camadas de aramida superior a 10.

Tabela 4.11 – Teste de Tukey para os valores de ductilidade mecânica dos nanocompósitos com diferentes frações de juta e aramida (%)

	HDPE/GNP/ 20Juta	HDPE/GNP/ 15Juta/5Ar	HDPE/GNP/ 10Juta/10Ar	HDPE/GNP/ 5Juta/15Ar	HDPE/GNP/ 20Ar
HDPE/GNP/ 20Juta	0,00	10,12	21,76	19,04	20,09
HDPE/GNP/ 15Juta/5Ar	10,12	0,00	11,63	8,91	9,97
HDPE/GNP/ 10Juta/10Ar	21,76	11,63	0,00	2,72	1,67
HDPE/GNP/ 5Juta/15Ar	19,04	8,91	2,72	0,00	1,06
HDPE/GNP/ 20Ar	20,09	9,97	1,67	1,06	0,00

A Tabela 4.12 resume todas as propriedades discutidas anteriormente para os compósitos supracitados, bem como para alguns compósitos encontrados na literatura com matrizes termofixas e com HDPE puro. A partir desses valores, percebe-se um respectivo aumento de 50% e 193% na resistência e rigidez do compósito HDPE/20Juta em relação ao HDPE puro estudado por Mendes et al. (2021). Além disso, foram observados aumentos de 45% na resistência e 262% no módulo de elasticidade do compósito HDPE/0,10%GNP/20Juta em relação ao HDPE puro.

Tabela 4.12 – Resumo das propriedades de tração discutidas no presente trabalho em comparação com outros trabalhos da literatura

Material	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Ductilidade (%)	Tenacidade (MJ/m ³)	Ref.
HDPE/20Juta	25,53 ± 3,69	1,32 ± 0,73	4,67 ± 0,51	0,66 ± 0,11	
HDPE/0,10%GNP/20Juta	24,70 ± 0,72	1,63 ± 0,15	4,71 ± 0,75	0,93 ± 0,09	
HDPE/0,25%GNP/20Juta	24,50 ± 0,89	1,67 ± 0,16	4,69 ± 0,63	0,71 ± 0,04	
HDPE/0,50%GNP/20Juta	26,93 ± 1,49	1,57 ± 0,11	5,60 ± 1,18	0,98 ± 0,15	
HDPE/GNP/15Juta/5Ar	72,77 ± 9,74	1,66 ± 0,22	14,83 ± 1,61	6,42 ± 0,89	PT
HDPE/GNP/10Juta/10Ar	170,78 ± 30,60	1,60 ± 0,12	26,47 ± 3,22	23,56 ± 1,60	
HDPE/GNP/5Juta/15Ar	373,26 ± 8,94	1,85 ± 0,27	23,75 ± 3,43	37,92 ± 5,33	
HDPE/GNP/20Ar	425,42 ± 45,04	2,25 ± 0,39	24,80 ± 2,82	38,98 ± 5,80	
Epóxi/Curauá	134,67 ± 23,01	3,08 ± 0,55	7,87 ± 1,17	5,83 ± 1,61	1
Epóxi/0,10%GO/Curauá	190,20 ± 31,75	4,95 ± 0,47	6,94 ± 0,90	7,50 ± 1,92	1
Epóxi/Manta de Curauá	44,48 ± 13,11	3,87 ± 0,43	2,71 ± 0,38	0,66 ± 0,25	2
Epóxi/19Ar	280,21 ± 53,79	11,40 ± 1,93	3,97 ± 0,30	5,41 ± 1,25	2
Epóxi/2Curauá/10Ar	156,13 ± 9,93	7,26 ± 1,42	4,01 ± 0,38	3,16 ± 0,50	2
HDPE/2,0%PEG/SiO2	27,00 ± 1,50	0,80 ± 0,05	45,00 ± 5,00	-	3
HDPE	17,00 ± 2,00	0,45 ± 0,025	50,00 ± 4,00	-	4

¹(COSTA et al., 2020)²(MELIANDE et al., 2022)³(ZOU et al., 2004)⁴(MENDES et al., 2021)

4.7 Resultados do ensaio de impacto izod

A Figura 4.23 mostra as capacidades médias de absorção de impacto de Izod para os compósitos HDPE/20Juta e HDPE/GNP/20Juta com diferentes concentrações de GNP. Através da análise de ANOVA onde o F calculado = 5,60 > F crítico = 3,24. Logo, pode-se afirmar com 95% de confiabilidade que as médias não são iguais. Assim, foi realizado o teste de Tukey, Tabela 4.13, para verificar qual grupo apresenta diferença significativa. Com o dms calculado em 33,24 J/m, o teste de Tukey mostrou que o valor de energia absorvida do compósito HDPE/0,10%GNP/20Juta ($349,70 \pm 12,03$ J/m) foi significativamente superior ao compósito HDPE/20Juta ($308,00 \pm 17,43$ J/m), o que representa um aumento de 13,54% na energia absorvida. Esses valores são comparáveis à alguns compósitos poliméricos reforçados com outras fibras naturais conforme mostrado na Tabela 4.14. No entanto, a concentração de GNP não influenciou as propriedades de absorção de impacto. Isso pode ter ocorrido devido ao tamanho das partículas de GNP serem superiores à $25 \mu\text{m}$ (TARANI et al., 2016).

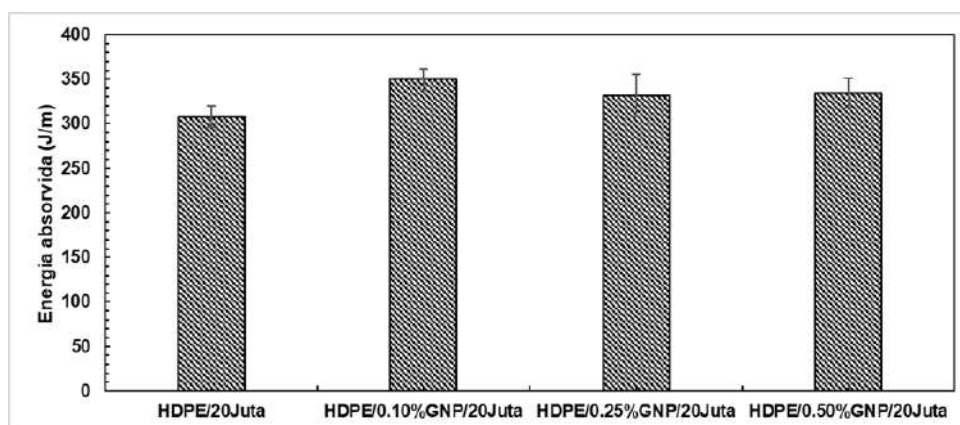


Figura 4.23 – Energia absorvida pelos compósitos HDPE/Juta, HDPE/GNP/Juta e HDPE/GNP/Juta/Ar mediante impacto Izod. (Autor).

Tabela 4.13 – Resultado do Teste de Tukey para os valores de energia absorvida mediante impacto Izod dos nanocompósitos (J/m)

	HDPE/ 20Juta	HDPE/ 0,10%GNP/20Juta	HDPE/ 0,25%GNP/20Juta	HDPE/ 0,50%GNP/20Juta
HDPE/ 20Juta	0,00	41,71	23,98	26,55
HDPE/ 0,10%GNP/20Juta	41,71	0,00	17,73	15,16
HDPE/ 0,25%GNP/20Juta	23,98	17,73	0,00	2,57
HDPE/ 0,50%GNP/20Juta	26,55	15,16	2,57	0,00

Entretanto, ao avaliar as propriedades dos compósitos HDPE/GNP/Juta/Ar, nota-se uma variação bem mais significativa na energia absorvida mediante impacto Izod, Tabela 4.14 e Figura 4.24. Através da análise de ANOVA, verifica-se que o valor do F-calculado = 25,88 > F-crítico = 3,49. Isso mostra que com 95% de confiabilidade os valores médios são distintos. Com isso, o teste de Tukey foi empregado para verificar quais grupos apresentam diferenças significativas nos valores de energia absorvida.

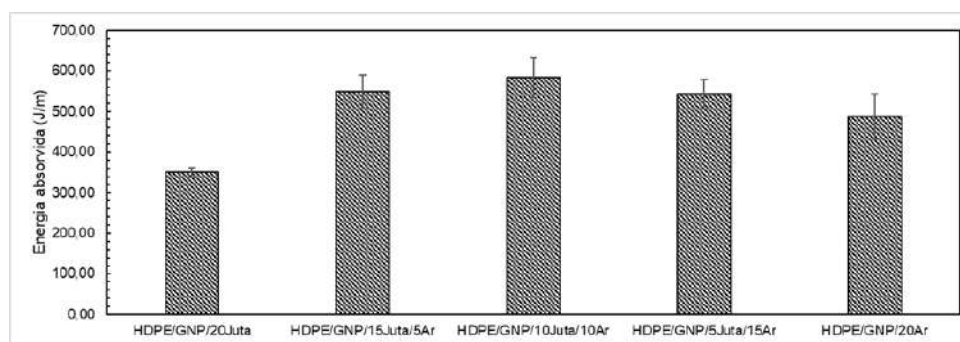


Figura 4.24 – Energia absorvida pelos compósitos HDPE/GNP/Juta/Aramida mediante impacto Izod para diferentes frações de juta e aramida. (Autor).

Tabela 4.14 – Energia absorvida por impacto Izod para diferentes compósitos reforçados com fibras naturais e sintéticas

Compósito	Resistência ao impacto (J/m)	Referência
HDPE/20Juta	308,00 ± 17,43	
HDPE/0,10/%GNP/20Juta	349,70 ± 12,03	
HDPE/0,25/%GNP/20Juta	331,98 ± 23,84	
HDPE/0,50/%GNP/20Juta	334,55 ± 16,85	
HDPE/GNP/15Juta/5Ar	548,25 ± 40,50	PT
HDPE/GNP/10Juta/10Ar	583,52 ± 48,59	
HDPE/GNP/5Juta/15Ar	542,76 ± 35,39	
HDPE/GNP/20Ar	487,35 ± 56,18	
HDPE	373,75 ± 30,00	(HONAKER; VAUTARD; DRZAL, 2021)
HDPE/GNP	213,52 ± 20,00	(MENDES et al., 2021)
CaCO ₃ /FS/HDPE	90,00 ± 5,67	(ALSHAMMARI et al., 2022)

PT-presente trabalho

De acordo com o teste de Tukey, Tabela 4.15, para valores do índice de diferença mínima significativa $dms = 90,90$ J/m, todos os compósitos apresentaram diferença significativa em relação ao compósito HDPE/20Juta, sendo o compósito HDPE/GNP/10Juta/10Ar o compósito que alcançou o valor máximo de energia absorvida de $583,52 \pm 48,59$ J/m, como mostrado na Tabela 4.14 e na Figura 4.23. Isto representa um aumento de 89,45 % em relação ao compósito HDPE/20Juta e de 20 % em relação ao compósito HDPE/20Ar.

Tabela 4.15 – Resultado do Teste de Tukey para os valores de energia absorvida mediante impacto Izod dos compósitos (J/m)

	HDPE/GNP/ 20Juta	HDPE/GNP/ 15Juta/5Ar	HDPE/GNP/ 10Juta/10Ar	HDPE/GNP/ 5Juta/15Ar	HDPE/GNP/ 20A
HDPE/GNP/ 20Juta	0,00	219,51	254,78	214,03	158,61
HDPE/GNP/ 15Juta/5Ar	219,51	0,00	35,27	5,48	60,90
HDPE/GNP/ 10Juta/10Ar	254,78	35,27	0,00	40,76	96,17
HDPE/GNP/ 5Juta/15Ar	214,03	5,48	40,76	0,00	55,42
HDPE/GNP/ 20A	158,61	60,90	96,17	55,42	0,00

O valor de energia absorvida pelo compósito HDPE/GNP/10Juta/10Ar é superior à vários compósitos poliméricos encontrados na literatura, inclusive para matrizes termofixas, que geralmente atingem valores altos de energia absorvida devido à geração de superfícies de fratura. Desse modo, com o aumento do número de camadas de tecido de aramida, a energia absorvida mediante impacto Izod diminui a partir de 10 camadas. Isso está relacionado à fratura dos compósitos, que em baixas concentrações de fibras de aramida, ocorre mais rompimentos de fibras naturais e da matriz de HDPE. Por outro lado, com o aumento da concentração de aramida, menos fraturas do reforço são observadas e com isso menos energia tende a ser absorvida (COSTA et al., 2020). Esse mecanismo pode ser corroborado pelas análises de microscopia eletrônica dos corpos de prova após o ensaio de impacto Izod.

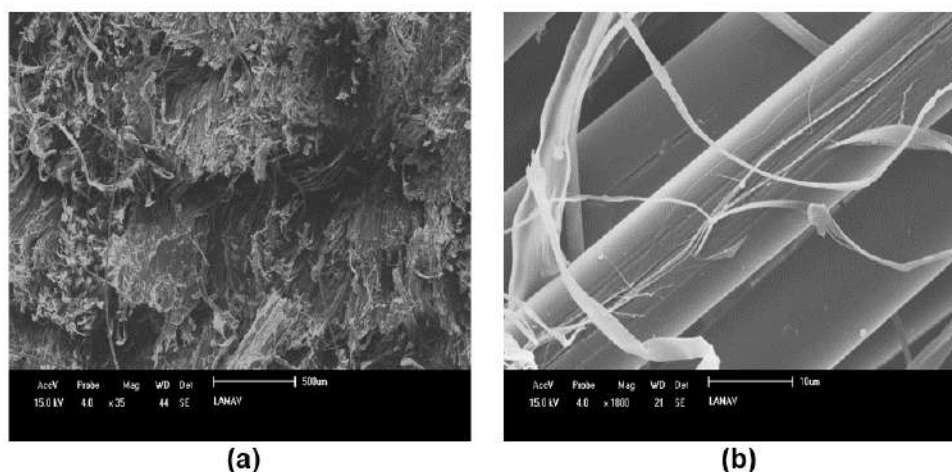


Figura 4.25 – Superfície de fratura dos compósitos do grupo 2 (a) HDPE/GNP/10Juta/10Ar; (b) HDPE/GNP/20Ar. (Autor).

Os mecanismos de fratura dos compósitos híbridos com ambas as fibras naturais e sintéticas, como mostrado na Figura 4.25, apresentaram mais delaminações e menos

ruptura de fibras, principalmente das fibras de aramida. Além disso, pode ser observado desfibramento das fibras de aramida e ruptura total das fibras de juta.

4.8 Resultados da análise de DMA

Testes de DMA foram realizados para todos os compósitos. As curvas de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente delta ($\tan(\delta)$) estão mostradas na Figura 4.26 para os compósitos HDPE/20Juta e HDPE/GNP/20Juta com diferentes cargas de GNP. A Figura 4.26 (a) mostra a variação de E' com a temperatura para os compósitos investigados. Para ambos os resultados de DMA de E' , compósitos sem GNP e compósitos com GNP, os valores diminuíram com a temperatura, mas para os compósitos com GNP incorporados na matriz de HDPE permaneceram acima dos compósitos com HDPE puro. Esta é uma indicação clara de que, o reforço com GNP melhorou a rigidez viscoelástica do compósito em qualquer nível de temperatura de -140 a 150 °C.

Além disso, os valores de E' na temperatura ambiente 35 °C para os compósitos com baixas concentrações de GNP, isto é, 0,10%p. alcançaram o maior valor de módulo de armazenamento (2,53 GPa). Isso representa um aumento superior a 30 % em comparação com o compósito HDPE/20Juta (1,90 GPa), semelhante ao que foi observado para o módulo de elasticidade em tração entre os mesmos compósitos nesse trabalho. Ademais, os valores de E' encontrados nesse trabalho estão de acordo com os encontrados por outros autores anteriormente (SALLEH et al., 2014; MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2006). Por fim, observa-se que com o aumento da carga de GNP na matriz de HDPE, os valores de E' tendem a diminuir se aproximando do HDPE puro.

Outro ponto de relevância são as quedas repentinas nos valores de E' , evidenciados por picos na Figura 4.26 (b), que ocorrem em -110 e 60 °C para todas as curvas. O primeiro pico refere-se a relaxação γ , que corresponde ao fim da região de comportamento vítreo do HDPE. Em princípio, esta queda pode estar associada à transição para uma região amorfa borrachosa, que é uma característica do aumento da mobilidade dos seguimentos de cadeia da fase amorda da matriz polimérica, ou seja, a Tg. A segunda queda repentina, relaxação α , está relacionada com a estabilidade térmica dos compósitos, isto é, com a mobilidade dos seguimentos da fase cristalina, que se tornam mais resistentes termicamente com a incorporação do GNP (MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2006).

Na Figura 4.26 (b), vale notar que, para todos os compósitos HDPE reforçado com GNP, os valores de E'' foram superiores aos do compósito HDPE/20Juta, bem como ligeiramente deslocados para temperaturas maiores. De fato, E'' é uma resposta viscosa do material e considerada como sua tendência para dissipar a energia mecânica aplicada (SABA et al., 2016).

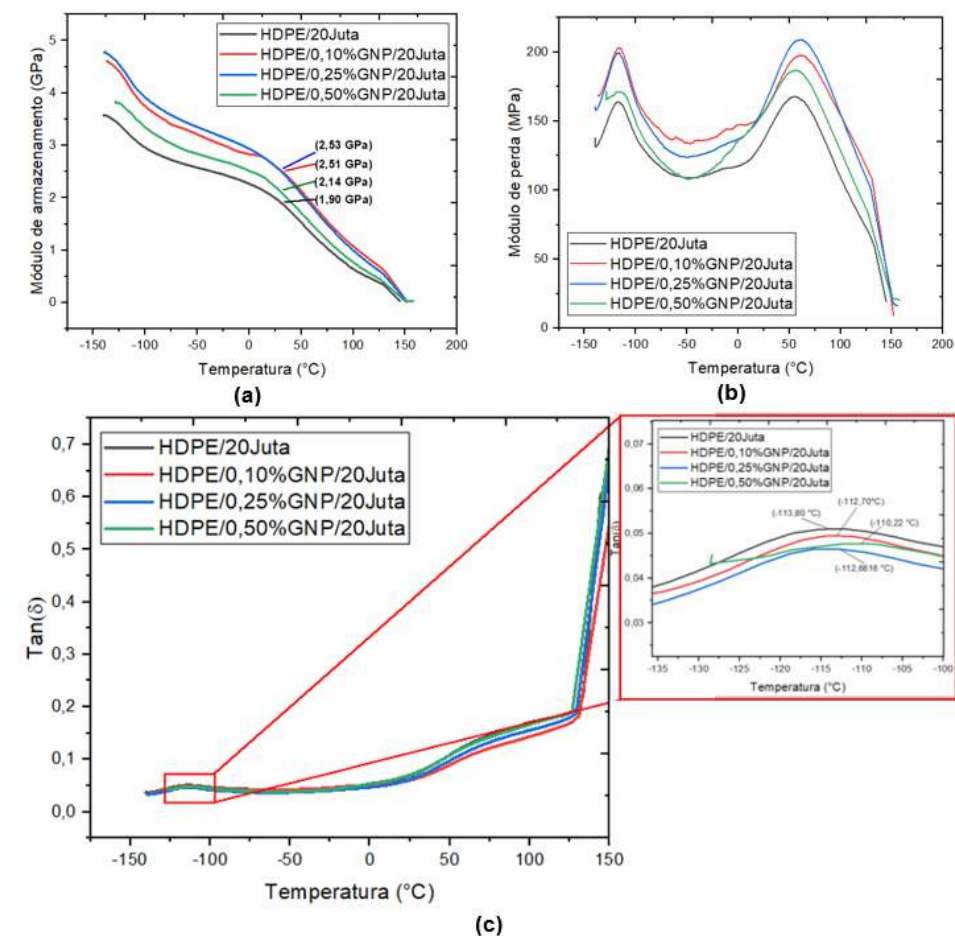


Figura 4.26 – Resultados do teste de DMA para os compósitos HDPE/20Juta e HDPE/GNP/20Juta, variação do (a) E' , (b) E'' e (c) $\tan \delta$ com a temperatura. (Autor).

No caso de compósitos, E'' é frequentemente descrito como o atrito interno e deve ser maior quanto maior for a fração de volume de reforço (FILHO et al., 2020). Isso resulta em mais superfície interfacial de matriz de carga/polímero. De acordo com Mohanty, Verma e Nayak (2006), o movimento molecular do polímero devido a heterogeneidades estruturais como a interface da carga, aumentaria diretamente o atrito interno e, conseqüentemente, o valor de E'' . No entanto, com o aumento da quantidade de GNP na matriz de HDPE, tem-se a formação de mais aglomerados, o que reduz a área superficial entre reforço e matriz. Como pode ser observado, os maiores valores de E'' foram obtidos para os compósitos com baixas quantidades de GNP ($\geq 0,25\%p.$).

A Figura 4.26 (c) mostra a variação de $\tan \delta$ com a temperatura para os compósitos investigados. A tangente delta é a relação entre dissipação de energia viscosa e o armazenamento de energia elástica por ciclo ($\tan \delta = \frac{E''}{E'}$) e, como tal, um número adimensional associado ao amortecimento mecânico do material. Segundo Saba et al. (2016), um alto valor de $\tan \delta$ é indicativo de um material com uma grande componente de deformação não

elástica sob carga, enquanto um baixo valor de $\tan\delta$ indica maior elasticidade (rigidez). Adicionalmente, a temperatura no pico de $\tan\delta$ é considerada a T_g dinâmica do material.

De acordo com o inserto da Figura 4.26 (c), o valor da $\tan\delta$ mostrou uma tendência crescente ao passo que aumentou a concentração de GNP na matriz de HDPE. Passando de $-113,80$ °C para $-110,22$ °C para o compósito com 0,50%GNP. Isso evidencia o comportamento mais rígido dos compósitos com GNP incorporados na matriz de HDPE, corroborando os resultados dos ensaios de tração e impacto.

Além disso, em comparação com o composto HDPE/20Juta, os compósitos funcionalizados com GNP apresentaram picos de $\tan\delta$ com menor magnitude, evidenciando uma tendência decrescente conforme a quantidade de GNP incorporada aumentou. Tal comportamento sugere que o compósito HDPE/20Juta possui uma fraca ligação interfacial entre as fibras e a matriz, o que o torna capaz de dissipar mais energia, resultando em uma alta magnitude de pico de amortecimento em comparação com um material com interface fortemente ligada. Entretanto, após a funcionalização do HDPE com GNP, a magnitude dos picos de $\tan\delta$ diminuiu, indicando uma melhora na ligação interfacial e uma consequente redução na capacidade de dissipação de energia.

Através da Figura 4.27 (a), pode-se notar que ao passo que aumenta o número de camadas de tecido de Twaron™, menores são os valores de E' a 35 °C. Isso pode ser devido à grande flexibilidade do tecido aramida em comparação com o tecido de juta (MOHANTY; VERMA; NAYAK, 2006). Por exemplo, comparando-se os valores de E' dos nanocompósitos HDPE/0,10%GNP/20Juta e o HDPE/GNP/20Ar, calcula-se uma redução de mais de 70%. Além disso, foram observados os mesmos dois fenômenos de relaxação ocorridos nas curvas de E' da Figura 4.26 (a).

No entanto, para os valores de E'' , encontrados na Figura 4.27 (b), observa-se um aumento considerável comparado aos compósitos sem aramida da Figura 4.26 (b). O nanocompósito híbrido HDPE/GNP/10Juta/10Ar alcançou um máximo de E'' por volta dos 60 °C de 230,32 MPa, o que representa um aumento de 16,47% em comparação com o nanocompósito HDPE/0,10%GNP/20Juta (197,75 MPa). Ainda da Figura 4.27 (b), pode-se notar um comportamento inusitado por volta de 15 °C para os nanocompósitos híbridos HDPE/GNP/10Juta/10Ar e HDPE/GNP/20Ar. Isso pode ter ocorrido devido à escorregamento ou acomodação entre as camadas de tecido durante o ensaio.

Em relação aos valores de $\tan(\delta)$, mostrados na Figura 4.27 (c), é possível notar que concernente ao valor máximo, os compósitos com aramida apresentaram um aumento em relação aos nanocompósitos sem aramida do grupo 1. Isso evidencia uma melhora da capacidade de dissipar energia dos compósitos HDPE/GNP/Juta/Ar. Em relação à T_g , o nanocompósito híbrido HDPE/GNP/10Juta/10Ar apresentou o maior valor em $-110,40$ °C, semelhante ao compósito HDPE/0,10%GNP/20Juta ($-110,22$ °C). Adicionalmente, com o aumento do número de camadas de tecido de aramida, ocorreu uma tendência decrescente

para os valores de T_g dos nanocompósitos híbridos.

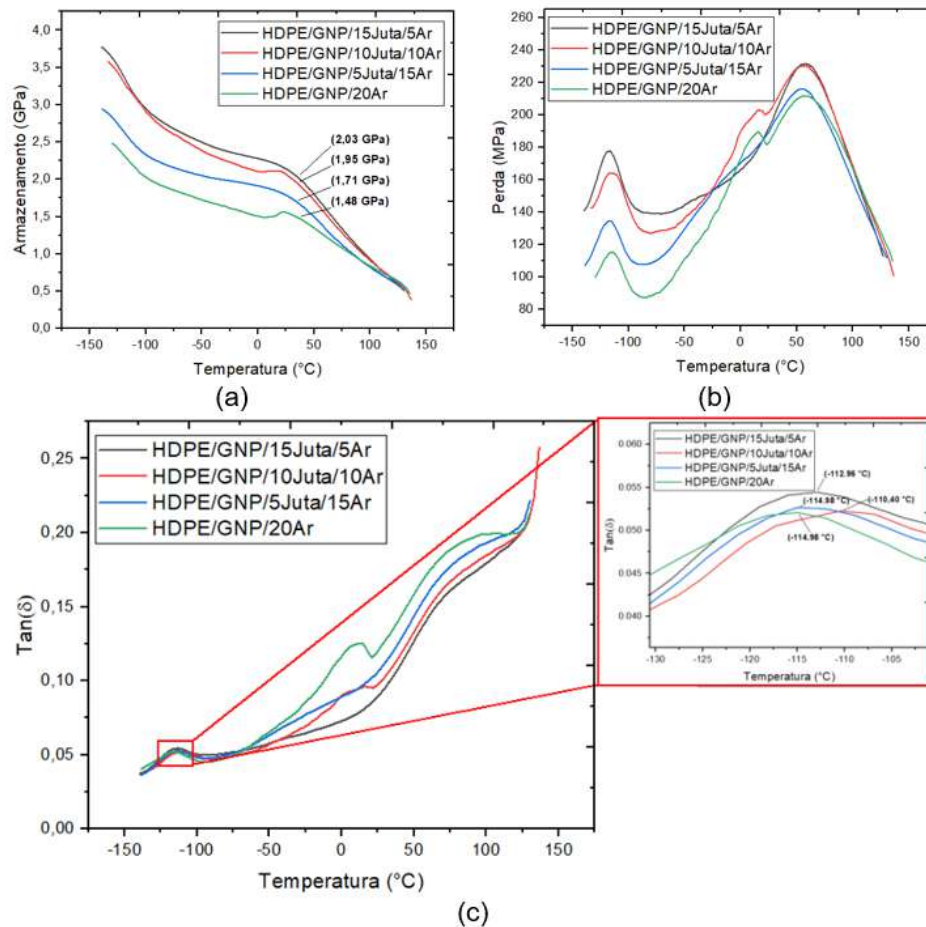


Figura 4.27 – Resultados do teste de DMA para os compósitos HDPE/GNP/Juta/Ar, variação do (a) E' , (b) E'' e (c) $\tan \delta$ com a temperatura. (Autor).

4.9 Resultados de Barra de pressão Hopkinson (SHPB)

O gráfico de taxa de deformação *versus* deformação é mostrado na Figura 4.28. Isso é feito para validar as condições de teste. Uma taxa de deformação constante deve ser detectada e, após o primeiro pico, um platô deve ser alcançado para o restante da faixa de deformação. Após o pico inicial, as curvas assumem uma tendência de platô, indicando uma taxa de deformação constante. A mesma tendência é observada no comportamento das amostras, indicando uma taxa de deformação média para todos os compósitos, significando que as condições de teste são válidas (TESSARI et al., 2022).

As Figuras 4.29 à 4.32 e a Tabela 4.16 apresentam os resultados mais representativos dos testes de barra Hopkinson das amostras de HDPE/20Juta, HDPE/0,10%GNP/20Juta, HDPE/0,25%GNP/20Juta, e HDPE/0,50%GNP/20Juta. Nesses gráficos, estão mostrados a tensão máxima, módulo de rigidez, energia absorvida, e deformação máxima.

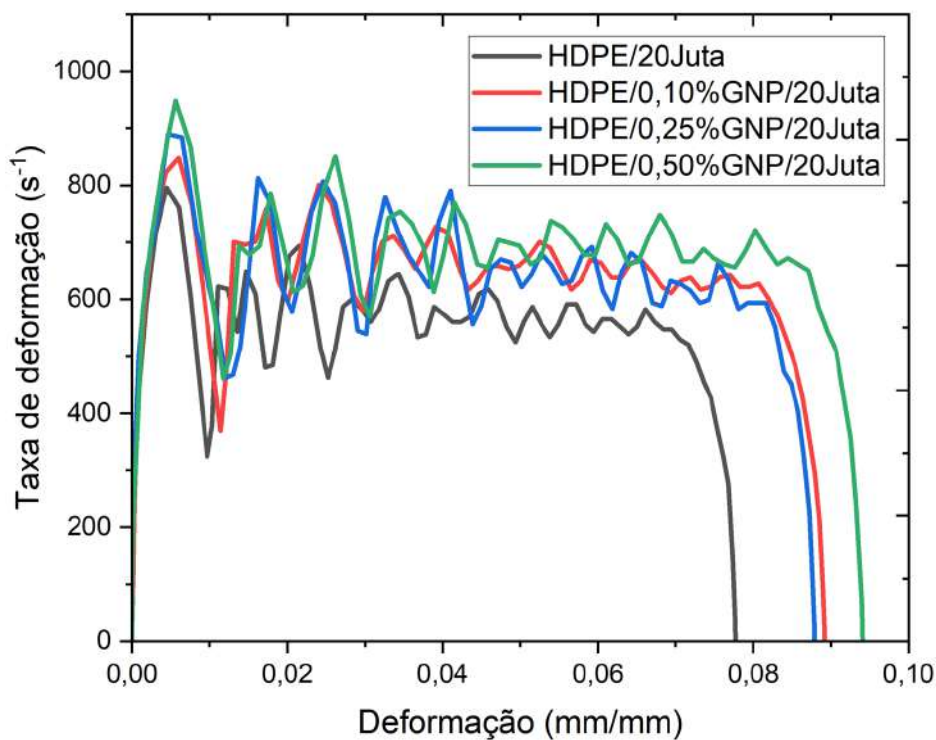


Figura 4.28 – Taxa de deformação em função da deformação no teste SHPB para todos os compósitos do grupo 1. (Autor).

Dessa forma, pode-se notar através da Figura 4.29 que, quase todas as condições que incorporaram GNP, apresentaram valores de tensão máxima superiores ao valor apresentado pelo compósito HDPE/20Juta. Isso ressalta o efeito reforçante das nanocargas incorporadas no HDPE.

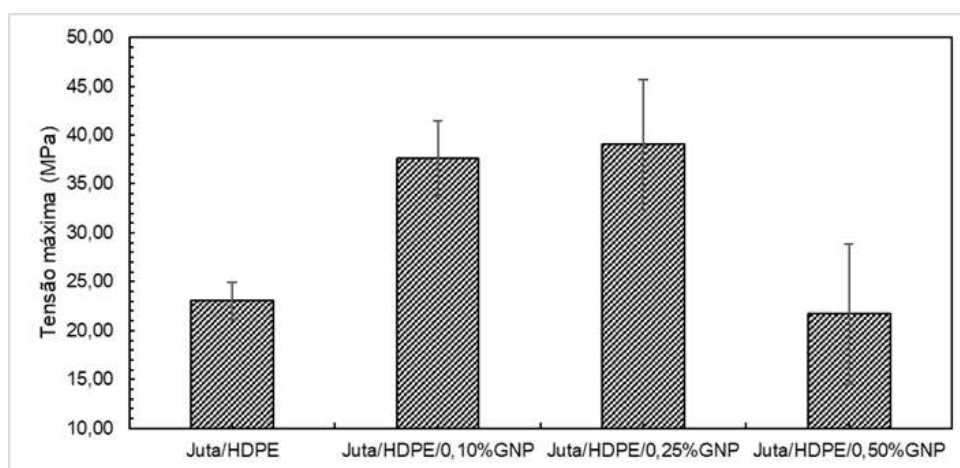


Figura 4.29 – Valores de resistência máxima dos resultados de barra Hopkinson para os compósitos do grupo 1. (Autor).

Tabela 4.16 – Resumo das propriedades obtidas do ensaio de barra Hopkinson para os compósitos do grupo 1

Material	Tensão máxima (MPa)	Módulo de rigidez (MPa)	Deformação máxima (%)	Energia absorvida (MJ/m ³)
HDPE/ 20Juta	23,03±1,90	256,19±32,55	20,89±3,71	3,22±1,00
HDPE/ 0,10%GNP/ 20Juta	37,58±3,85	475,87±21,17	16,53±5,23	3,78±1,54
HDPE/ 0,25%GNP/ 20Juta	39,03±6,69	462,10±86,15	18,74±1,82	4,64±0,90
HDPE/ 0,50%GNP/ 20Juta	21,71±7,19	423,76±111,05	20,24±3,26	4,11±2,04

Além disso, através da análise de ANOVA, verifica-se que o valor do $F_{calculado} = 11,86 > F_{crítico} = 3,49$. Isso mostra que com 95% de confiabilidade os valores médios são distintos. Com isso, o teste de Tukey foi empregado para verificar quais grupos apresentam diferenças significativas nos valores de resistência máxima. De acordo com o teste de Tukey, Tabela 4.17, para valores do índice de diferença mínima significativa $d.m.s = 11,72$ MPa, os compósitos com 0,10 e 0,25 % de GNP, apresentaram diferença significativa em relação ao compósito HDPE/20Juta, sendo o compósito HDPE/0,10%GNP/20Juta o compósito que alcançou o valor máximo de resistência máxima de $37,58 \pm 3,85$ MPa, como mostrado na Tabela 4.16 e na Figura 4.29. Isso representa um aumento de 63,20% em relação ao compósito HDPE/20Juta.

Tabela 4.17 – Resultado do Teste de Tukey para os valores de resistência máxima mediante os testes de barra Hopkinson dos compósitos do grupo 1 (MPa)

	HDPE/ 20Juta	HDPE/ 0,10%GNP/20Juta	HDPE/ 0,25%GNP/20Juta	HDPE/ 0,50%GNP/20Juta
HDPE/ 20Juta	0,00	14,55	16,00	1,32
HDPE/ 0,10%GNP/20Juta	14,55	0,00	1,45	15,87
HDPE/ 0,25%GNP/20Juta	16,00	1,45	0,00	17,32
HDPE/ 0,50%GNP/20Juta	1,32	15,87	17,32	0,00

Analogamente, de acordo com a Figura 4.30, os valores do módulo de elasticidade para os compósitos contendo GNP foram superiores ao do compósito HDPE/20Juta. Nesse cenário, o valor máximo de módulo de elasticidade foi obtido pelo nanocompósito

HDPE/0,10%GNP/20Juta (450 MPa). Nesse contexto, através dos dados de ANOVA, $F_{calculado} = 4,10 > F_{crítico} = 3,49$, tem-se que a incorporação de GNP no HDPE causou um aumento significativo de 85,75% na rigidez desse compósito, em comparação com o compósito HDPE/20Juta. Esse resultado foi confirmado através do teste de Tukey, Tabela 4.18. Além disso, o teste de Tukey mostrou que o aumento do teor de GNP não causou modificações significativas nos nanocompósitos.

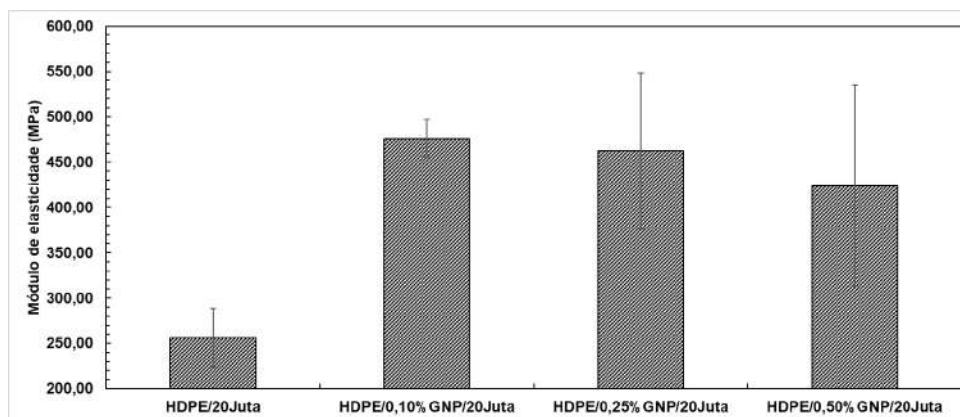


Figura 4.30 – Valores do módulo de elasticidade dos resultados de barra Hopkinson para os compósitos do grupo 1.(Autor).

Tabela 4.18 – Resultado do Teste de Tukey para os valores de módulo de elasticidade mediante os testes de barra Hopkinson dos compósitos do grupo 1 (MPa)

	HDPE/ 20Juta	HDPE/ 0,10%GNP/20Juta	HDPE/ 0,25%GNP/20Juta	HDPE/ 0,50%GNP/20Juta
HDPE/ 20Juta	0,00	219,68	205,91	167,57
HDPE/ 0,10%GNP/20Juta	219,68	0,00	13,77	52,11
HDPE/ 0,25%GNP/20Juta	205,91	13,77	0,00	38,34
HDPE/ 0,50%GNP/20Juta	167,57	52,11	38,34	0,00

Ademais, os resultados de energia absorvida mostrados na Figura 4.31, foram calculados com base na área sob a curva tensão *versus* deformação. Nesse caso, não foram encontradas evidências de modificações pela incorporação de GNP, uma vez que através dos dados de ANOVA, o valor de F calculado = $0,68 < F$ crítico = $3,49$. Dessa forma, com 95% de confiabilidade, deve-se considerar que as médias são iguais.

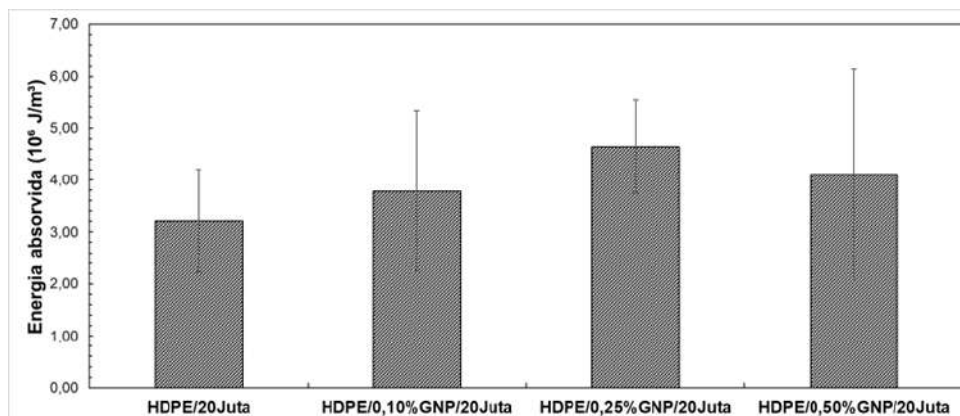


Figura 4.31 – Valores de energia absorvida dos resultados de barra Hopkinson para os compósitos do grupo 1. (Autor).

Semelhantemente, de acordo com a Tabela 4.16 e a Figura 4.32, os resultados de deformação máxima apresentaram-se iguais em média, pois, o F calculado = 1,09 < F crítico = 3,49. Em suma, a incorporação de GNP na matriz de HDPE foi considerada essencial para otimizar as propriedades mecânicas, sobretudo a tensão máxima e o módulo de elasticidade.

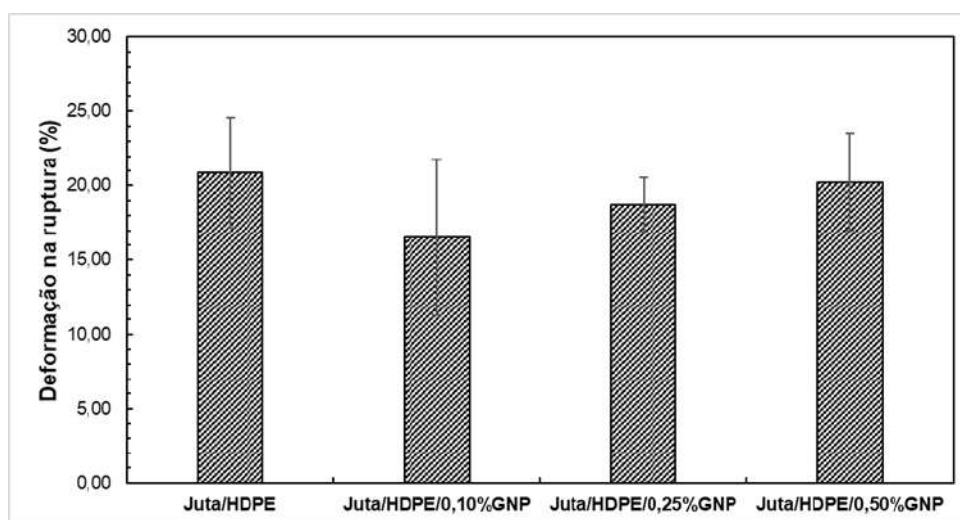


Figura 4.32 – Valores de deformação na ruptura dos resultados de barra Hopkinson para os compósitos do grupo 1. (Autor).

No contexto do estudo de otimização do reforço, a condição em que os nanocompósitos contendo 0,10% de GNP na matriz de HDPE foi considerada a mais favorável para a produção das condições do grupo 2. Assim, foram realizadas avaliações das mesmas propriedades por meio do ensaio de barra de pressão Hopkinson para amostras com diferentes quantidades de camadas de aramida, como mostrado na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Resumo das propriedades obtidas do ensaio de barra Hopkinson para os nanocompósitos híbridos

Material	Tensão máxima (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Deformação máxima (%)	Energia absorvida (MJ/m ³)
HDPE/ GNP/15Juta/5Ar	10,60±3,79	189,37±84,07	11,69±3,95	0,81±0,14
HDPE/ GNP/10Juta/10Ar	4,94±0,44	38,20±28,80	10,40±4,09	0,27±0,12
HDPE/ GNP/5Juta/15Ar	2,70±1,16	69,01±19,33	12,30±3,24	0,17±0,03
HDPE/ GNP/20Ar	1,69±0,48	41,42±15,74	9,04±1,61	0,09±0,02

No entanto, ao enfrentar a dificuldade de produzir os corpos de prova necessários para o ensaio, uma série de problemas ocorreu. Estes incluem a delaminação do compósito, o amolecimento da matriz de HDPE e a desconfiguração dos tecidos de aramida e juta. Essas questões comprometem a representatividade dos resultados obtidos, tornando necessário realizar análises adicionais para contornar tais problemas. Essa abordagem nos permitirá obter resultados mais consistentes e alinhados com as pesquisas conduzidas por outros estudiosos (TESSARI et al., 2022).

Com base nos resultados indicados na Tabela 4.19, observa-se uma diminuição nos valores de tensão máxima, deformação máxima e energia absorvida à medida que aumenta o número de camadas de tecido de aramida. Esses resultados são consistentes com a complexidade envolvida na fabricação dos corpos de prova utilizados nos ensaios.

Além disso, no contexto deste estudo, foram obtidas taxas de deformação em torno de 600 s⁻¹, as quais representam metade das taxas de deformação registradas por Tessari et al. (2022). Essa discrepância nos resultados pode estar relacionada ao tempo de relaxamento do material, o qual influencia seu comportamento em taxas de deformação mais elevadas (BRETAS; D'ÁVILA, 2005), tornando-o mais rígido. Portanto, a resposta mecânica de um material pode variar significativamente dependendo da taxa aplicada, devido às características viscoelásticas do material em análise.

4.10 Resultados de Velocidade residual

A Tabela 4.20 apresenta um resumo de todas as propriedades obtidas no ensaio de velocidade residual para todas as condições dos compósitos analisadas neste estudo. Essas propriedades incluem a velocidade de impacto do projétil, a velocidade residual após o impacto, a energia absorvida pelo compósito e a velocidade limite.

Tabela 4.20 – Resumo das propriedades obtidas do ensaio de velocidade residual para todos os compósitos estudados nesse trabalho

Material	Vel. Impacto (m/s)	Vel. Residual (m/s)	Energia absorvida (J)	Vel. Limite (m/s)
HDPE/ 20Juta	423,40±6,10	402,17±7,56	69,50±5,53	130,79±5,54
HDPE/ 0,10%GNP/20Juta	421,61±2,87	401,26±3,28	66,98±3,39	129,37±3,25
HDPE/ 0,25%GNP/20Juta	419,86±2,00	401,41±2,44	62,94±7,44	124,78±6,38
HDPE/ 0,50%GNP/20Juta	421,47±2,80	402,91±3,14	64,66±2,92	127,12±2,88
HDPE/ GNP/15Juta/5Ar	421,87±5,74	377,66±6,13	141,36±9,81	187,90±6,50
HDPE/ GNP/10Juta/10Ar(*)	422,59±2,20	262,94±74,93	419,84±146,45	320,13±55,60
HDPE/ GNP/5Juta/15Ar(*)	418,54±5,25	158,01±42,24	659,41±55,83	405,72±17,54
HDPE/ GNP/20Ar(**)	422,48±2,16	0	713,96±7,29	422,48±2,16

(*)houve perfuração parcial, (**) não houve perfuração

No que diz respeito a esse último parâmetro, utilizaram-se os valores das energias absorvidas juntamente com a equação da energia cinética para determinar a velocidade necessária para que não ocorresse perfuração do compósito.

Na Figura 4.33, são apresentados, para os nanocompósitos do grupo 1, os resultados da energia absorvida após o impacto de um projétil de calibre 9 mm. No entanto, não foram encontradas evidências de modificações causadas pela incorporação de GNP no HDPE. Como resultado, a ANOVA demonstrou que os valores das velocidades residuais são estatisticamente equivalentes, com uma confiabilidade de 95%, pois o F calculado 3,14 = < F crítico = 3,24.

Esse achado indica que os compósitos compostos por 20 camadas de tecido de juta não são adequados para aplicações em capacetes balísticos. Isso se deve ao fato de que a quantidade de energia absorvida é significativamente baixa em relação à energia do impacto, tornando-os insuficientes para proporcionar a proteção necessária.

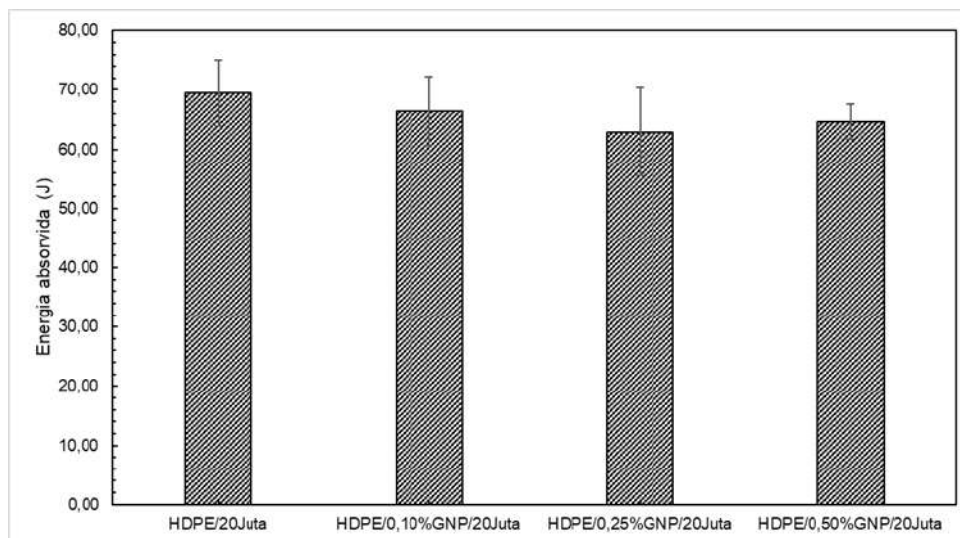


Figura 4.33 – Resultados de energia absorvida para os nanocompósitos. (Autor).

Tabela 4.21 – Resultado do Teste de Tukey para os valores de energia absorvida dos nanocompósitos híbridos (J)

	HDPE/ GNP/20Juta	HDPE/ GNP/15Juta/5Ar	HDPE/ GNP/10Juta/10Ar	HDPE/ GNP/5Juta/15Ar	HDPE/ GNP/20Ar
HDPE/ GNP 20Juta	0,00	74,39	352,86	592,43	646,98
HDPE/ GNP/15Juta/5Ar	74,39	0,00	278,47	518,05	572,60
HDPE/ GNP/10Juta/10Ar	352,86	278,47	0,00	239,57	294,12
HDPE/ GNP/5Juta/15Ar	592,43	518,05	239,57	0,00	54,55
HDPE/ GNP/20Ar	646,98	572,60	294,12	54,55	0,00

No entanto, à medida que as camadas de tecido de aramida foram incorporadas, observou-se um notável aumento na capacidade de absorção de energia, como evidenciado de maneira clara na Figura 4.34. Essa tendência também foi confirmada pela ANOVA, na qual o valor de F calculado (86,97) superou significativamente o valor de F crítico (2,87). De acordo com o teste de Tukey, Tabela 4.21, essa diferença significativa só foi observada para os nanocompósitos híbridos com mais de 10 camadas d.m.s = 137,43 J.

Além disso, observou-se perfuração parcial em alguns disparos nos nanocompósitos híbridos contendo 10 e 15 camadas de aramida. Por outro lado, nenhum dos disparos resultou em perfuração nos compósitos com 20 camadas de aramida, conforme indicado na Tabela 4.20. Nesse caso, em relação ao compósito HDPE/0,10%GNP/20Juta, o compósito HDPE/GNP/10Juta/10Ar apresentou um aumento de 526,81% para a energia absorvida.

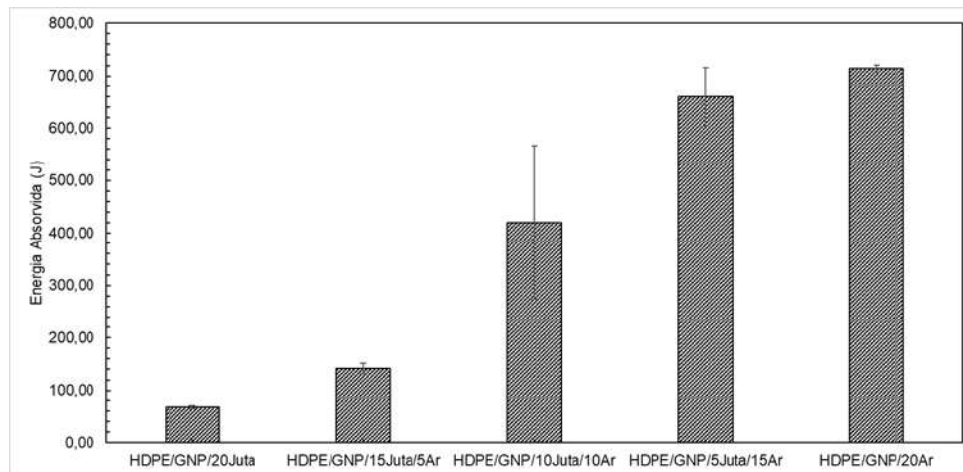


Figura 4.34 – Resultados do ensaio de velocidade residual para os nanocompósitos híbridos. (Autor).

Como resultado, os valores de velocidade limite dos nanocompósitos híbridos, conforme visualizado na Figura 4.35, demonstraram uma tendência crescente à medida que o número de camadas de aramida aumentou. Em relação ao compósito HDPE/0,10%GNP/20Juta, o compósito HDPE/GNP/10Juta/10Ar registrou um aumento significativo de 147,35% na velocidade limite. Além disso, o nanocompósito híbrido HDPE/GNP/5Juta/15Ar também se destacou por ser estatisticamente igual ao HDPE/GNP/20Ar em relação ao nível balístico.

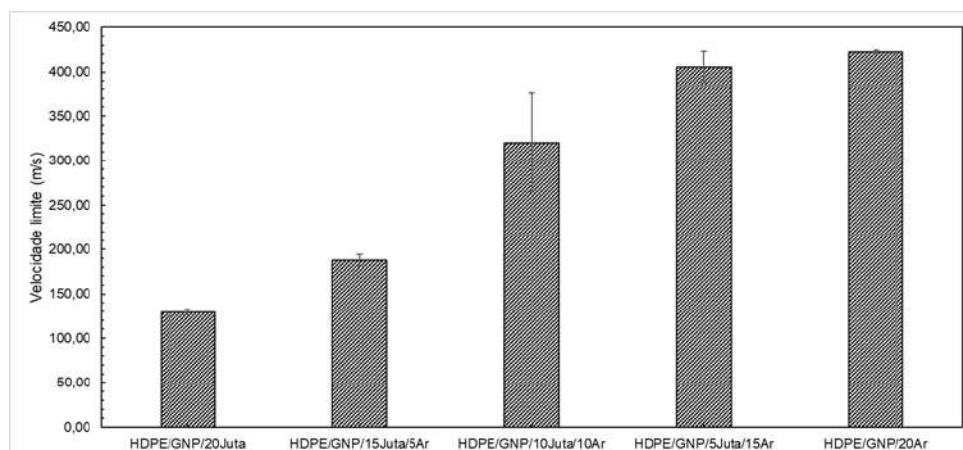


Figura 4.35 – Resultados de velocidade limite para os nanocompósitos híbridos. (Autor).

Para compreender os mecanismos de fratura associados aos nanocompósitos híbridos quando solicitados por um disparo de arma de fogo com calibre 9 mm, estão mostradas as placas antes e após os disparos na Figura 4.36. Na Figura 4.36 (a), pode-se observar a aparência das placas antes dos disparos. Em seguida, nas Figuras 4.36 (b) a (d), são exibidas as placas após os disparos. O nanocompósito híbrido HDPE/GNP/10Juta/10Ar,

representado na Figura 4.36 (b), apresentou uma significativa delaminação na interface entre as camadas de aramida e as camadas de juta. Isso ocorreu devido aos múltiplos disparos, especialmente próximos às bordas da placa. No entanto, a análise do perfil de velocidades obtido pelo equipamento indica que o primeiro disparo, que ocorreu no centro, não resultou em perfuração total.

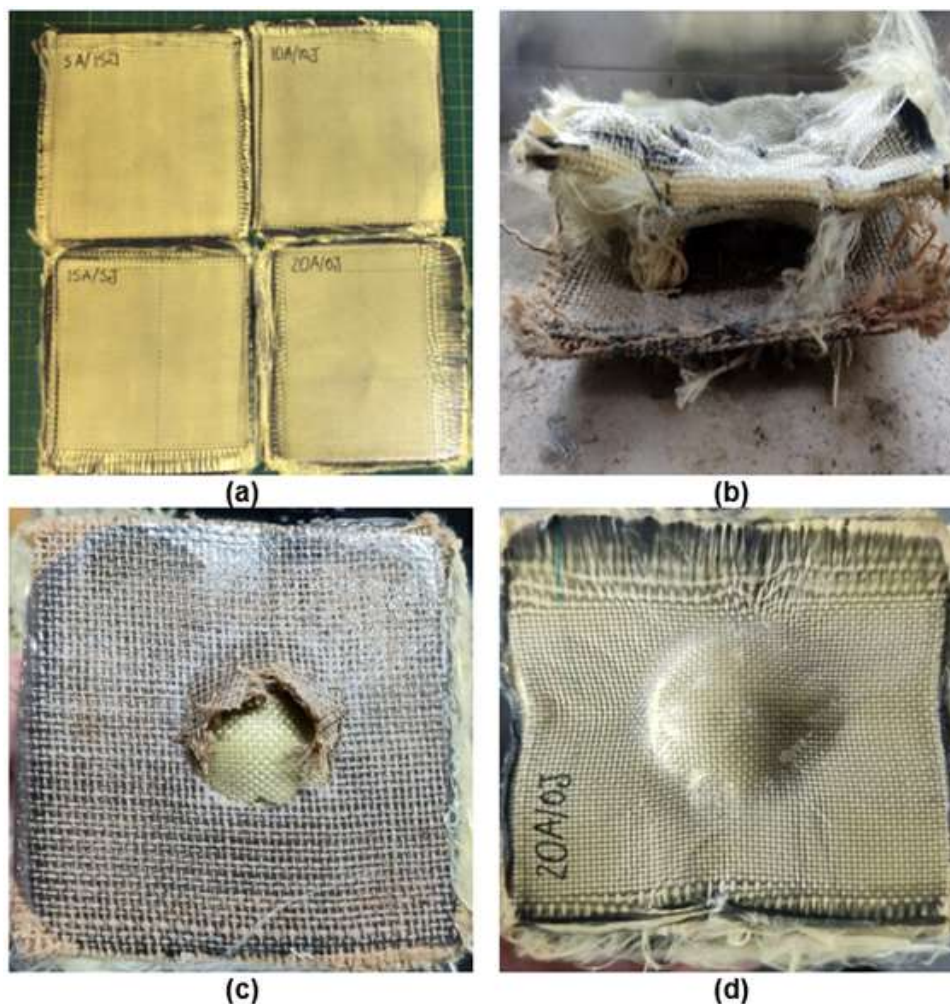


Figura 4.36 – Aspecto dos nanocompósitos híbridos antes e após os disparos: (a) Placas compósitas do grupo 2 antes dos disparos; (b) Placa de HDPE/GNP/10Juta/10Ar após múltiplos disparos; (c) Placa HDPE/GNP/5Juta/15Ar após um disparo; e (d) Placa de HDPE/GNP/20Ar após um único disparo (Autor).

Conforme mencionado anteriormente, ao analisar os nanocompósitos híbridos com mais de 10 camadas de aramida, não foi observada perfuração total, como evidenciado nas Figuras 4.36 (c) e (d). No entanto, é possível notar uma clara delaminação no compósito HDPE/GNP/5Juta/15Ar, representado na Figura 4.36 (c). Essa delaminação ocorre devido às diferenças nas propriedades mecânicas das fibras envolvidas. As fibras de juta, sendo mais frágeis em comparação com as fibras de aramida, não conseguem suportar grandes

deformações. Como resultado, ocorre a separação das camadas e a fratura das fibras de juta, enquanto as fibras de aramida permanecem intactas.

Por meio de análises de MEV nas superfícies de fratura dos nanocompósitos híbridos, representados na Figura 4.37, foi possível observar principalmente as regiões que sofreram delaminações. Na Figura 4.37 (a), pode-se identificar um mecanismo de fratura conhecido como *craze*, caracterizado por múltiplas microtrincas na matriz do compósito. No entanto, a formação de microfibrilas de HDPE/GNP contribui para estabilizar o coalescimento dessas microfissuras, conforme mostrado na Figura 4.37 (b) (TARANI et al., 2020).

Além disso, nas áreas de delaminação, pode-se observar a facilidade com que o tecido perde sua estrutura, resultando na abertura da trama, como mostrado na Figura 4.37 (c). Essa ocorrência pode ser atribuída à menor aderência das fibras de aramida com a matriz polimérica em comparação com as fibras de juta em combinação com a matriz de HDPE/GNP, como exemplificado na Figura 4.37 (d).

Por fim, é relevante realizar uma comparação entre os valores de velocidade limite alcançados pelos nanocompósitos híbridos e os níveis balísticos estabelecidos pela norma NIJ 0106.01 (1981), a fim de demonstrar o potencial de cada compósito para aplicações em capacetes balísticos. Conforme especificado na referida norma, considerando um projétil de 8 g e calibre 9 mm, os nanocompósitos híbridos com 10 camadas atingiram o nível balístico II-A, enquanto aqueles com 15 e 20 camadas alcançam o nível IIIA, mesmo após múltiplos disparos.

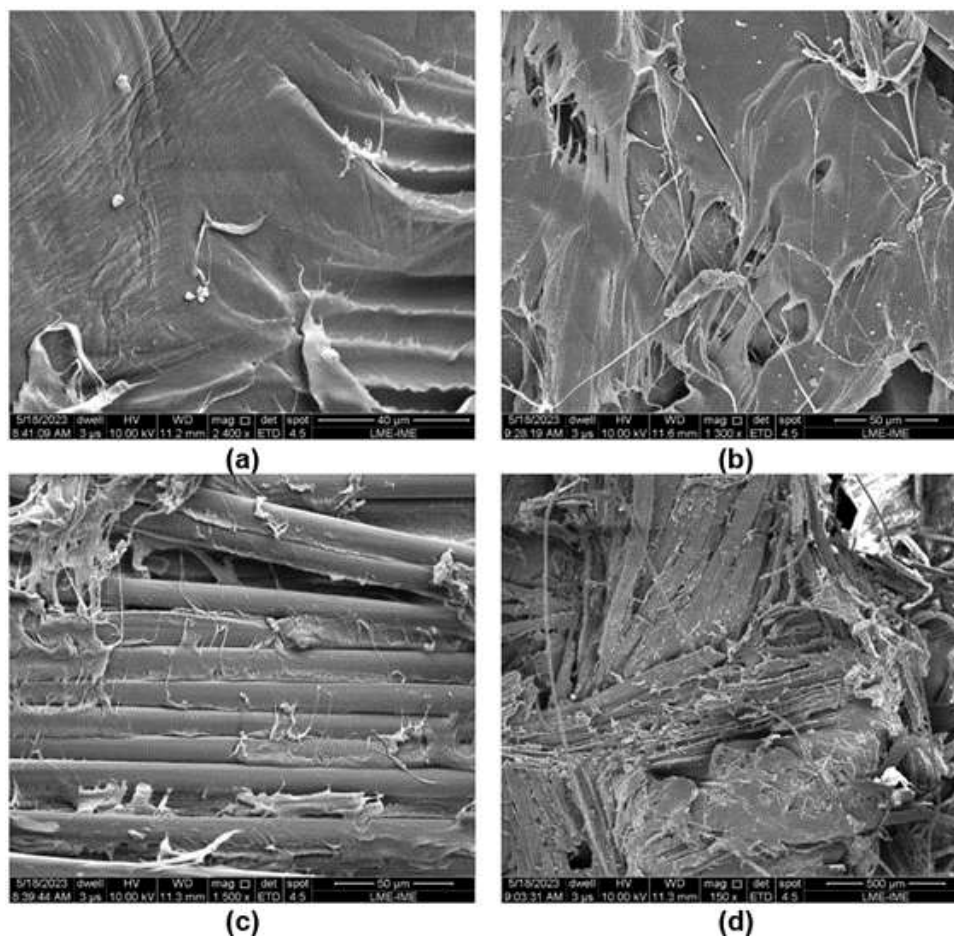


Figura 4.37 – Superfícies de fratura dos nanocompósitos híbridos observadas por MEV: (a) Fratura da matriz de HDPE; (b) Microfibrilas de HDPE; (c) Superfície de um camada de aramida com fios se desprendendo; (d) Fibras de juta rompidas com restos de HDPE (Autor).

4.11 Análise de custos

Considerando as informações fornecidas, uma análise de custo e peso por capacete foi realizada, tendo como referência o capacete PASGT com uma área de $0,14 \text{ m}^2$ e densidade aérea de $11,2 \text{ kg/m}^2$, de acordo com Folgar (2016). Nesse contexto, foi gerada a Tabela 4.22, na qual estão registrados o custo e o peso de cada capacete produzido nas condições dos nanocompósitos híbridos estudados neste trabalho. As densidades e os preços de cada material foram obtidos junto às respectivas empresas comerciais, como Braskem, Sisalsul, Teijin Aramid e UCSgraphene.

Para tanto, foram consideradas as placas de compósito com 20 camadas de tecido, 50 %vol de matriz HDPE e 50%vol de reforço de tecido. Dessa forma, foi possível estimar o peso e o custo de cada compósito conforme suas configurações específicas, em conformidade com o modelo PASGT descrito por Folgar (2016).

Tabela 4.22 – Estimativas de custo e peso para capacetes fabricados a partir dos nanocompósitos híbridos estudados nesse trabalho

Material	Densidade	Preço (USD)/kg	Peso/ Capacete (kg)	Custo/Componente (USD)				
				HDPE/ GNP/ 20Ar	HDPE/ GNP/ 5Juta/ 15Ar	HDPE/ GNP/ 10Juta/ 10Ar	HDPE/ GNP/ 15Juta/ 5Ar	HDPE/ GNP/ 20Juta
HDPE	0,95 (g/cm ³)	2,64	0,66	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Juta	320 (g/m ²)	8,70	0,90	0,00	1,95	3,90	5,85	7,80
Aramida	410 (g/m ²)	60,00	1,15	68,88	51,66	34,44	17,22	0,00
GNP	-	1.993,30	7,00E-04	0,00	1,40	1,40	1,40	1,40
Custo total/ Capacete (USD)				70,63	56,76	41,49	26,21	10,94
Redução de custo (%)				-	21,21	42,41	63,61	84,81
Peso total/ Capacete (kg)				1,81	1,75	1,69	1,62	1,56
Redução de peso (%)					3,60	7,47	11,64	16,15

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.22, foi constatado que a inclusão de 5 camadas de tecido de juta resulta em uma redução de custo de mais de 20%. Além disso, a adição de 5 camadas de tecido de juta promove uma redução de mais de 3% no peso dos compósitos. Esse resultado mostra a viabilidade de utilização desses materiais em aplicações de CBs, uma vez que o nanocompósito híbrido HDPE/GNP/5Juta/15Ar manteve o mesmo nível de proteção do nanocompósito HDPE/GNP/20Ar.

Conseqüentemente, o nanocompósito híbrido HDPE/GNP/10Juta/10Ar apresenta uma redução nos custos de mais de 40%. Assim como, é possível observar que o nanocompósito híbrido HDPE/GNP/10Juta/10Ar apresenta uma redução de mais de 7% em peso em relação aos capacetes produzidos com HDPE/GNP/20Ar. Esses números ressaltam o grande potencial desses materiais híbridos, especialmente os nanocompósitos, para aplicações em capacetes balísticos.

5 CONCLUSÃO

No presente estudo, foram examinados os comportamentos térmicos, mecânicos, dinâmicos e balísticos dos nanocompósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) reforçados com nanoplaquetas de grafeno (GNP) e tecidos de juta e aramida, pela primeira vez.

Através de diversas técnicas analíticas, como DRX, HR-TEM, MEV e espectroscopia Raman, foi possível entender a estrutura e a morfologia dos nanocompósitos. A análise HR-TEM revelou que as nanoplaquetas de grafeno são estruturas monocristalinas com morfologia de folha e espessura nanométrica. Os espectros de DRX demonstraram que as nanoplaquetas de grafeno atuam como facilitadoras do processo de cristalização do HDPE. Além disso, a espectroscopia Raman mostrou que a incorporação de 0,10% em peso de GNP no nanocompósito HDPE/GNP resulta em mudanças nas bandas características da matriz HDPE.

A análise térmica por DSC revelou que a presença de GNP aumenta as temperaturas de cristalização e fusão do HDPE, devido ao efeito de nucleação proporcionado pelas nanoplaquetas. A análise de cristalização não isotérmica indicou que a presença de GNP resulta em taxas de cristalização menores em frações cristalinas mais altas. Porém, os parâmetros de M_0 , α e $\text{Log}(F(T))$, confirmaram a consistência dos mecanismos de nucleação e crescimento do cristal com a literatura.

Utilizando o método de isoconversão diferencial de Friedman, foi possível avaliar a energia de ativação efetiva para o processo de cristalização dos nanocompósitos HDPE/GNP. Os resultados mostraram que as nanoplaquetas de grafeno reduzem a energia de ativação para frações cristalinas inferiores, por meio das quais a taxa máxima de cristalização é alcançada. No entanto, além dessas frações, o GNP dificulta o processo de crescimento dos cristais.

Em relação às propriedades mecânicas, os nanocompósitos HDPE/GNP apresentaram melhorias significativas em relação ao HDPE puro. O nanocompósito HDPE/0,10%GNP demonstrou maiores valores de módulo de elasticidade e tenacidade em comparação com o compósito HDPE/20Juta.

Semelhantemente, os testes de impacto Izod revelaram que a adição de GNP resultou em um aumento significativo na resistência ao impacto. Dessa forma, a condição do grupo 1 com 0,10%p. de GNP foi escolhida como a que mais otimizou as propriedades de interesse para a aplicação desejada.

Com isso, os nanocompósitos híbridos HDPE/GNP/juta/Ar apresentaram um aumento notável na resistência à tração e no módulo de elasticidade. Adicionalmente, os

nanocompósitos híbridos HDPE/GNP/juta/Ar mostraram um comportamento de fratura complexo, envolvendo delaminação, ruptura de fibra e ruptura de matriz.

Além disso, os nanocompósitos híbridos HDPE/GNP/juta/Ar demonstraram um aumento impressionante na resistência ao impacto em comparação com os nanocompósitos HDPE/GNP/juta. Isso indica um efeito reforçador significativo das nanoplaquetas de grafeno e das fibras de aramida. A análise de fratura revelou um comportamento complexo, com diferentes mecanismos de falha, como delaminação, ruptura de fibra e fibrilação.

Portanto, a incorporação de camadas de tecido de juta nos nanocompósitos híbridos HDPE/GNP/10Juta/10Ar e HDPE/GNP/5Juta/15Ar resulta em reduções de custo e peso. Além disso, a análise comparativa com os níveis balísticos estabelecidos pela norma NIJ NILECJ-STD-0106.00 demonstrou o potencial desses nanocompósitos para aplicações em capacetes balísticos. Os nanocompósitos híbridos com 10 camadas foram classificados como nível balístico II-A, enquanto os com 15 e 20 camadas alcançaram o nível III-A, mesmo após múltiplos disparos. Nesses casos, os compósitos com 10 e 15 camadas de aramida foram considerados como os mais promissores do grupo 2 para aplicação em CBs.

Nesse contexto, essas descobertas ressaltam o potencial promissor desses nanocompósitos para a fabricação de capacetes balísticos. Além de oferecerem características de resistência balística adequadas, eles também proporcionam benefícios significativos, como redução de custo e peso. A adição de 5 camadas de tecido de juta resulta em uma redução de aproximadamente 20% no custo e uma redução de cerca de 4% no peso em comparação com os capacetes produzidos apenas com HDPE/GNP/20Ar.

Em conclusão, os resultados obtidos neste estudo destacam o potencial desses nanocompósitos híbridos para aplicações em capacetes balísticos. Esses materiais oferecem um equilíbrio entre desempenho mecânico, resistência balística, redução de custo e peso. Com avanços contínuos na pesquisa e desenvolvimento, espera-se que esses nanocompósitos sejam amplamente adotados na indústria de equipamentos de proteção individual, proporcionando maior segurança e conforto aos usuários.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e conclusões deste trabalho, sugere-se:

- a) Substituir o tecido de aramida por fibras de UHMWPE;
- b) Substituir as nanoplaquetas de grafeno por outros materiais nanoestruturados como o borofeno;
- c) Substituir a matriz por uma matriz de origem reciclada;
- d) Realizar a moldagem das placas sem aquecer o molde;
- e) Substituir a FNL;
- f) Utilizar modelagem computacional;
- g) Produzir placas curvas por meio de manufatura aditiva.
- h) Realizar a reticulação da matriz de HDPE por radiação ultravioleta.

REFERÊNCIAS

- ALBETRAN, H. M. Structural characterization of graphite nanoplatelets synthesized from graphite flakes. Preprints, 2020.
- ALSHAMMARI, B. A.; ALENAD, A. M.; AL-MUBADDEL, F. S.; ALHARBI, A. G.; AL-SHEHRI, A. S.; ALBALWI, H. A.; ALSUABIE, F. M.; FOUAD, H.; MOURAD, A.-H. I. Impact of hybrid fillers on the properties of high density polyethylene based composites. *Polymers*, MDPI, v. 14, n. 16, p. 3427, 2022.
- ÁLVAREZ, C.; REYES-SOSA, F. M.; DÍEZ, B. Enzymatic hydrolysis of biomass from wood. *Microbial biotechnology*, v. 9, n. 2, p. 149–156, 2016.
- ALVES, R. T. Embrapa cerrados celebra centenário da imigração japonesa. *Cerrados Informa*, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D7028 - 08*: Standard test method for glass transition temperature (dma tg) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (dma). West Conshohocken, PA, 2015. 13 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D3039*: Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials. Philadelphia, 2017. 13 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D256*: Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics. Philadelphia, 2018. 20 p.
- ARMUGAM, A.; S, N. H.; DORAISWAMY, S. H. Enhanced corrosion resistance of atmospheric plasma-sprayed zirconia–gnp composite by graphene oxide nanoplatelet encapsulation. *Applied Physics A*, Springer, v. 126, p. 1–12, 2020.
- ASSIS, F. S. de; PEREIRA, A. C.; FILHO, F. da C. G.; JR Édio P. L.; MONTEIRO, S. N.; WEBER, R. P. Performance of jute non-woven mat reinforced polyester matrix composite in multilayered armor. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, n. 4, p. 535–540, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 15000*: Blindagens para impactos balísticos - classificação e critérios de avaliação. Rio de Janeiro, 2005. 15 p.
- BIANCO, A.; CHENG, H.-M.; ENOKI, T.; GOGOTSI, Y.; HURT, R. H.; KORATKAR, N.; KYOTANI, T.; MONTHIOUX, M.; PARK, C. R.; TASCÓN, J. M. D.; ZHANG, J. All in the graphene family—a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, v. 65, n. 1, p. 1–6, 2013.
- BISARIA, H.; GUPTA, M. K.; SHANDILYA, P.; SRIVASTAVA, R. K. Effect of fibre length on mechanical properties of randomly oriented short jute fibre reinforced epoxy composite. *Materials Today: Proceedings*, v. 2, n. 4-5, p. 1193–1199, 2018.

BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (iupac recommendations 1994). *Materials Today: Proceedings*, v. 66, n. 9, p. 1893–1901, 1994.

BORTZ, D. R.; HERAS, E. G.; MARTIN-GULLON, I. Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites. *Macromolecules*, v. 45, n. 1, p. 238–245, 2012.

BOURQUE, A. J.; LOCKER, C. R.; H.TSOU, A.; VADLAMUDI, M. Nucleation and mechanical enhancements in polyethylene-graphene nanoplate composites. *Polymer*, v. 99, p. 263–272, 2016.

BRAGA, F. de O. *Comportamento Balístico de uma Blindagem Multicamada utilizando Compósito Poliéster-Curauá como Camada Intermediária*. 131 p. Mestrado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015. 29 out. de 2022. Disponível em: <<https://bdex.eb.mil.br/jspui/bitstream/123456789/9355/1/Disserta\%c3\%a7\%c3\%a3o\%20F\%c3\%a1bio\%20de\%20Oliveira\%20Braga.pdf>>.

BRETAS, R. E.; D'ÁVILA, M. A. *reologia de Polímeros Fundidos-EdUfscar*. [S.l.]: SP, 2005.

BRETHAUER, S.; SHAHAB, R. L.; STUDER, M. H. Impacts of biofilms on the conversion of cellulose. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 104, n. 12, p. 5201–5212, 2020.

BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. Fabricating graphene supercapacitors: highlighting the impact of surfactants and moieties. *Chemical Communications*, v. 48, n. 10, p. 1425–1427, 2012.

BUNCH, J. S.; ZANDE, A. M. V. D.; VERBRIDGE, S. S.; FRANK, I. W.; TANENBAUM, D. M.; PARPIA, J. M.; CRAIGHEAD, H. G.; MCEUEN, P. L. Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science*, v. 315, n. 5811, p. 490–493, 2007.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. 9. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014. 912 p.

CAMPBELL, D.; PETHRICK, R. A.; WHITE, J. R. *Polymer characterization: physical techniques*. [S.l.]: CRC press, 2017.

CAMPBELL, S. Pasgt helmet test: An example of effective intra-government testing collaboration. *Army Evaluation Center, Aberdeen Proving Ground, Maryland*, p. 6, 2009.

CANEVAROLO JR., S. V. *Polymer science: a textbook for engineers and technologists*. [S.l.]: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2019.

CAO, S.; LIU, H.; GE, S.; WU, G. Mechanical and tribological behaviors of uhmwpe composites filled with basalt fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 30, n. 4, p. 347–355, 2011.

CAREY, M. E.; HERZ, M.; CORNER, B.; MCENTIRE, J.; MALABARBA, D.; PAQUETTE, S.; SAMPSON, J. B. Ballistic helmets and aspects of their design. *Neurosurgery*, v. 47, n. 3, p. 678–689, 2000.

CHANDEKAR, H.; CHAUDHARI, V.; WAIGAONKAR, S. A review of jute fiber reinforced polymer composites. *Materials Today: Proceedings*, v. 26, n. 2, p. 2079–2082, 2020.

CHANDRAMOHAN, D.; MARIMUTHU, K. A review on natural fibers. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, v. 8, n. 2, p. 194–206, 2011.

CHAWLA, K. K. *Composite materials: science and engineering*. 3. ed. New York: Springer Science & Business Media, 2012. 304 p.

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

CHEN, Y.; CHEN, W.; LIANG, W.; WANG, Q.; ZHANG, Y.; WANG, J.; CHEN, C. Graphene oxide nanoplatelets grafted jute fibers reinforced pp composites. *Fibers and Polymers*, Springer, v. 21, p. 2896–2906, 2020.

CHIENG, B. W.; IBRAHIM, N. A.; YUNUS, W. M. Z. W.; HUSSEIN, M. Z.; LOO, Y. Y. Effect of graphene nanoplatelets as nanofiller in plasticized poly (lactic acid) nanocomposites: Thermal properties and mechanical properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer, v. 118, p. 1551–1559, 2014.

COSTA, U. O.; NASCIMENTO, L. F. C.; GARCIA, J. M.; MONTEIRO, S. N.; LUZ, F. S. da; PINHEIRO, W. A.; FILHO, F. da C. G. Effect of graphene oxide coating on natural fiber composite for multilayered ballistic armor. *Polymers*, v. 11, n. 8, p. 1356, 2019.

COSTA, U. O.; NASCIMENTO, L. F. C.; GARCIA, J. M.; BEZERRA, W. B. A.; COSTA, G. F. F. da; LUZ, F. S. da; PINHEIRO, W. A.; MONTEIRO, S. N. Mechanical properties of composites with graphene oxide functionalization of either epoxy matrix or curaua fiber reinforcement. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 6, p. 13390–13401, 2020.

CRUZ-PINTO, J.; MARTINS, J.; OLIVEIRA, M. The isothermal crystallization of engineering polymers—pom and peek. *Colloid and Polymer Science*, Springer, v. 272, p. 1–16, 1994.

DEPARTMENT OF DEFENSE TEST METHOD STANDARD. *MIL-STD 662F: V50* ballistic test for armor. Aberdeen, 1997. 23 p. MIL-STD-662F.

DIMIEV, A. M.; CERIOTTI, G.; METZGER, A.; KIM, N. D.; TOUR, J. M. Chemical mass production of graphene nanoplatelets in ~ 100% yield. *ACS Nano*, v. 10, n. 1, p. 274–279, 2016.

DIMIEV, A. M.; TOUR, J. M. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, v. 8, n. 3, p. 3060–3068, 2014.

DINGENEN, J. van. High performance dyneema fibres in composites. *Materials & Design*, v. 10, n. 2, p. 101–104, 1989.

DITTENBER, D. B.; GANGARAO, H. V. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 43, n. 8, p. 1419–1429, 2012.

DOBAH, Y.; BOURCHAK, M.; BEZAZI, A.; BELAADIC, A.; SCARPA, F. Multi-axial mechanical characterization of jute fiber/polyester composite materials. *Composites Part B: Engineering*, v. 90, p. 450–456, 2016.

- EDA, G.; CHHOWALLA, M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Advanced materials*, v. 22, n. 22, p. 2392–2415, 2010.
- ESCOCIO, V. A.; VISCONTE, L. L.; CAVALCANTE, A. d. P.; FURTADO, A. M. S.; PACHECO, E. B. Study of mechanical and morphological properties of bio-based polyethylene (hdpe) and sponge-gourds (*luffa-cylindrica*) agroresidue composites. In: AIP PUBLISHING LLC. *AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2015. v. 1664, n. 1, p. 060012.
- EVGIN, T.; TURGUT, A.; HAMAOU, G.; SPITALSKY, Z.; HORNY, N.; MICUSIK, M.; CHIRTOC, M.; SARIKANAT, M.; OMASTOVA, M. Size effects of graphene nanoplatelets on the properties of high-density polyethylene nanocomposites: morphological, thermal, electrical, and mechanical characterization. *Beilstein journal of nanotechnology*, Beilstein-Institut, v. 11, n. 1, p. 167–179, 2020.
- FILHO, F. da C. G.; LUZ, F. S. da; OLIVEIRA, M. S.; PEREIRA, A. C.; COSTA, U. O.; MONTEIRO, S. N. Thermal behavior of graphene oxide-coated piassava fiber and their epoxy composites. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 9, n. 3, p. 5343–5351, 2020.
- FISCHER, J.; WALLNER, G. M.; PIEBER, A. Spectroscopical investigation of ski base materials. In: WILEY ONLINE LIBRARY. *Macromolecular symposia*. [S.l.], 2008. v. 265, n. 1, p. 28–36.
- FOLGAR, F. Thermoplastic matrix combat helmet with carbon-epoxy skin for ballistic performance. In: *Advanced Fibrous Composite Materials for Ballistic Protection*. [S.l.]: Elsevier, 2016. p. 437–456.
- FORD, R.; GRANT, R. G.; GILBERT, A.; PARKER, P.; HOLMES, R. *Weapon: A Visual History of Arms and Armor*. 1. ed. New York: DK Pub, 2010. 364 p.
- FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. application to a phenolic plastic. In: WILEY ONLINE LIBRARY. *Journal of polymer science part C: polymer symposia*. [S.l.], 1964. v. 6, n. 1, p. 183–195.
- GARCIA FILHO, F. D. C.; MONTEIRO, S. N. Piassava fiber as an epoxy matrix composite reinforcement for ballistic armor applications. *JOM*, v. 71, n. 2, p. 801–808, 2018.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- GIBSON, R. F. *Principles of composite material mechanics*. 4. ed. Boca Raton: CRC press, 2016. 700 p.
- GOPINATH, A.; KUMAR, M. S.; ELAYAPERUMAL, A. Experimental investigations on mechanical properties of jute fiber reinforced composites with polyester and epoxy resin matrices. *Procedia Engineering*, v. 97, p. 2052–2063, 2014.
- GOWDA, T. M.; NAIDU, A. C. B.; CHHAYA, R. Some mechanical properties of untreated jute fabric-reinforced polyester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 30, n. 3, p. 277–284, 1999.

- GUERRA, V.; WAN, C.; DEGIRMENCI, V.; SLOAN, J.; PRESVYTIS, D.; WATSON, M.; MCNALLY, T. Characterisation of graphite nanoplatelets (gnp) prepared at scale by high-pressure homogenisation. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 21, p. 6383–6390, 2019.
- GUO, Z.; RAN, S.; FANG, Z. Promoting dispersion of graphene nanoplatelets in polyethylene and chlorinated polyethylene by friedel–crafts reaction. *Composites Science and Technology*, v. 86, p. 157–163, 2013.
- GUPTA, M.; SRIVASTAVA, R.; BISARIA, H. Potential of jute fibre reinforced polymer composites: a review. *Int. J. Fiber Text. Res.*, v. 5, n. 3, p. 30–38, 2015.
- GÜVEN, O.; MONTEIRO, S. N.; MOURA, E. A. B.; DRELICH, J. W. Re-emerging field of lignocellulosic fiber – polymer composites and ionizing radiation technology in their formulation. *Polymer Reviews*, v. 56, n. 4, p. 702–736, 2016.
- HAMOUDA, A.; SOHAIMI, R.; ZAIDI, A.; ABDULLAH, S. Materials and design issues for military helmets. In: _____. *Advances in Military Textiles and Personal Equipment*. [S.l.]: Woodhead Publishing Series in Textiles, 2012. p. 103–138.
- HAN, S.; MENG, Q.; QIU, Z.; OSMAN, A.; CAI, R.; YU, Y.; LIU, T.; ARABY, S. Mechanical, toughness and thermal properties of 2d material-reinforced epoxy composites. *Polymer*, Elsevier, v. 184, p. 121884, 2019.
- HOLBERY, J.; HOUSTON, D. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *JOM*, v. 58, n. 11, p. 80–86, 2006.
- HONAKER, K.; VAUTARD, F.; DRZAL, L. Influence of processing methods on the mechanical and barrier properties of hdpe-gnp nanocomposites. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, Springer, v. 4, p. 492–504, 2021.
- JEZIORNY, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by dsc. *Polymer*, Elsevier, v. 19, n. 10, p. 1142–1144, 1978.
- JIANG, X.; DRZAL, L. T. Multifunctional high density polyethylene nanocomposites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets 1: morphology and mechanical properties. *Polymer Composites*, Wiley Online Library, v. 31, n. 6, p. 1091–1098, 2010.
- JOHN, M.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.
- KANEL, G. I.; BLESS, S. J.; RAJENDRAN, A. M. *Behavior of Brittle Materials Under Dynamic Loading*. Austin: Institute for Advanced Technology, 2000. 56 p.
- KARIM, N.; SARKER, F.; AFROJ, S.; ZHANG, M.; POTLURI, P.; NOVOSELOV, K. S. Sustainable and multifunctional composites of graphene-based natural jute fibers. *Advanced Sustainable Systems*, v. 5, n. 3, p. 2000228, 2021.
- KELKAR, V. P.; ROLSKY, C. B.; PANT, A.; GREEN, M. D.; TONGAY, S.; HALDEN, R. U. Chemical and physical changes of microplastics during sterilization by chlorination. *Water Research*, Elsevier, v. 163, p. 114871, 2019.

- KHAN, M. A.; RAHAMAN, M. S.; ABDULLAH-AL-JUBAYER; ISLAM, J. M. Cellulose-based graft copolymers: Structure and chemistry. In: _____. *Modification of jute fibers by radiation-induced graft copolymerization and their applications*. [S.l.: s.n.], 2015. p. 209–235.
- KOURTIDOU, D.; TARANI, E.; CHRYSAFI, I.; MENYHARD, A.; BIKIARIS, D. N.; CHRISAFIS, K. Non-isothermal crystallization kinetics of graphite-reinforced crosslinked high-density polyethylene composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer, v. 142, p. 1849–1861, 2020.
- KRISHNAMOORTHY, K.; VEERAPANDIAN, M.; KIM, G.-S.; KIM, S. J. A one step hydrothermal approach for the improved synthesis of graphene nanosheets. *Current Nanoscience*, Bentham Science Publishers, v. 8, n. 6, p. 934–938, 2012.
- KUNDU, B. C.; BASAK, K. C.; SARKAR, P. B. *Jute in India*. India: Calcutta : Indian Central Jute Committee, 1959. 395 p.
- KURTZ, S. M. *The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement*. San Diego: Elsevier, 2004. 379 p.
- KUTZ, M. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*. [S.l.]: William Andrew, 2011.
- LEE, H.; GONG, S. Finite element analysis for the evaluation of protective functions of helmets against ballistic impact. *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering*, v. 13, n. 5, p. 537–550, 2010.
- LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; ZHANG, H. Isothermal melt and cold crystallization kinetics of poly (aryl ether ether ketone ketone)(peekk). *European polymer journal*, Elsevier, v. 33, n. 9, p. 1405–1414, 1997.
- LUCAS, E.; SOARES, B.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica, editora e-papers. 2001.
- LUZ, F. S. da; FILHO, F. da C. G.; RÍO, M. T. G. del; NASCIMENTO, L. F. C.; PINHEIRO, W. A.; MONTEIRO, S. N. Graphene-incorporated natural fiber polymer composites: A first overview. *Polymers*, v. 12, n. 7, p. 1–36, 2020.
- LUZ, F. S. da; LIMA JR., E. P.; LOURO, L. H. L.; MONTEIRO, S. N. Ballistic test of multilayered armor with intermediate epoxy composite reinforced with jute fabric. *Materials Research*, v. 18, p. 170–177, 2015.
- LUZ, F. S. da; RAMOS, F. J. H. T. V.; NASCIMENTO, L. F. C.; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; MONTEIRO, S. N. Critical length and interfacial strength of palf and coir fiber incorporated in epoxy resin matrix. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, n. 4, p. 528–534, 2018.
- MAJEED, K.; JAWAID, M.; HASSAN, A.; BAKAR, A. A.; KHALIL, H. A.; A.A.SALEMA; INUWA, I. Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Materials & Design*, v. 46, p. 391–410, 2013.
- MANRICH, S. *Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes*. [S.l.]: Artliber Ed., 2013.

MCNALLY, T.; PÖTSCHKE, P.; HALLEY, P.; MURPHY, M.; MARTIN, D.; BELL, S. E.; BRENNAN, G. P.; BEIN, D.; LEMOINE, P.; QUINN, J. P. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, Elsevier, v. 46, n. 19, p. 8222–8232, 2005.

MELIANDE, N. M.; SILVEIRA, P. H. P. M. d.; MONTEIRO, S. N.; NASCIMENTO, L. F. C. Tensile properties of curaua–aramid hybrid laminated composites for ballistic helmet. *Polymers*, MDPI, v. 14, n. 13, p. 2588, 2022.

MENDES, J. F.; MARTINS, J. T.; MANRICH, A.; LUCHESI, B. R.; DANTAS, A. P. S.; VANDERLEI, R. M.; CLARO, P. C.; NETO, A. R. d. S.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS, M. A. Thermo-physical and mechanical characteristics of composites based on high-density polyethylene (hdpe) e spent coffee grounds (scg). *Journal of Polymers and the Environment*, Springer, v. 29, p. 2888–2900, 2021.

MEYERS, M. A. *Dynamic behavior of materials*. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 688 p.

MEYERS, M. A.; CHEN, P.-Y. *Biological Materials Science: Biological Materials, Bioinspired Materials, and Biomaterials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2014. 612–613 p.

MIAO, X.; TONGAY, S.; PETERSON, M. K.; BERKE, K.; RINZLER, A. G.; APPLETON, B. R.; HEBARD, A. F. High efficiency graphene solar cells by chemical doping. *Nano letters*, v. 12, n. 6, p. 2745–2750, 2012.

MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Mechanical and rheological characterization of treated jute-hdpe composites with a different morphology. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, v. 25, n. 13, p. 1419–1439, 2006.

MOHANTY, S.; VERMA, S. K.; NAYAK, S. K. Dynamic mechanical and thermal properties of mape treated jute/hdpe composites. *Composites Science and Technology*, Elsevier, v. 66, n. 3-4, p. 538–547, 2006.

MONTEIRO, S. N.; DRELICH, J. W.; LOPERA, H. A. C.; NASCIMENTO, L. F. C.; LUZ, F. S. da; SILVA, L. C. da; SANTOS, J. L. dos; FILHO, F. da C. G.; ASSIS, F. S. de; LIMA Édio P.; PEREIRA, A. C.; SIMONASSI, N. T.; OLIVEIRA, M. S.; DEMOSTHENES, L. C. da C.; COSTA, U. O.; REIS, R. H. M.; BEZERRA, W. B. A. Natural fibers reinforced polymer composites applied in ballistic multilayered armor for personal protection—an overview. *Green materials engineering*, p. 33–47, 2019.

MONTEIRO, S. N.; JR. Édio P. L.; LOURO, L. H. L.; SILVA, L. C. da; DRELICH, J. W. Unlocking function of aramid fibers in multilayered ballistic armor. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 46, n. 1, p. 37–40, 2015.

MONTEIRO, S. N.; LOPES, F. P. D.; BARBOSA, A. P.; BEVITORI, A. B.; SILVA, I. L. A. D.; COSTA, L. L. D. Natural lignocellulosic fibers as engineering materials—an overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 42, n. 10, p. 2963–2974, 2011.

MONTEIRO, S. N.; PEREIRA, A. C.; FERREIRA, C. L.; JÚNIOR Édio P.; WEBER, R. P.; ASSIS, F. S. de. Performance of plain woven jute fabric-reinforced polyester matrix composite in multilayered ballistic system. *Polymers*, v. 10, n. 3, p. 230, 2018.

- MORICHE, R.; PROLONGO, S.; SÁNCHEZ, M.; JIMÉNEZ-SUÁREZ, A.; SAYAGUÉS, M.; UREÑA, A. Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 72, p. 199–205, 2015.
- NABIYEV, A.; ISLAMOV, A. K.; MAHARRAMOV, A.; NURIYEV, M.; ISMAYILOVA, R.; DOROSHKEVIC, A.; PAWLUKOJC, A.; TURCHENKO, V.; OLEJNICZAK, A.; RULEV, M. Í. et al. Structural studies of dielectric hdpe+ zro2 polymer nanocomposites: filler concentration dependences. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2018. v. 994, n. 1, p. 012011.
- NAIR, R. R.; BLAKE, P.; GRIGORENKO, A. N.; NOVOSELOV, K. S.; BOOTH, T. J.; STAUBER, T.; PERES, N. M. R.; GEIM, A. K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, v. 320, n. 5881, p. 1308–1308, 2008.
- NASCIMENTO, L. F. C.; HOLANDA, L. I. F.; LOURO, L. H. L.; MONTEIRO, S. N.; GOMES, A. V.; JR. Édio P. L. Natural mallow fiber-reinforced epoxy composite for ballistic armor against class iii-a ammunition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 48, n. 10, p. 4425–4431, 2015.
- NASCIMENTO, L. F. C.; MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L.; LUZ, F. S. da; SANTOS, J. L. dos; BRAGA, F. de O.; MARÇAL, R. L. S. B. Charpy impact test of epoxy composites reinforced with untreated and mercerized mallow fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, n. 4, p. 520–527, 2018.
- NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE. *NIJ 0106.01: Ballistic helmets*. Washington, 1981. 16 p. NIJ Standard–0106.01.
- NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE. *NIJ 0101.04: Ballistic resistance of personal body armor*. Washington, 2000. 67 p. NIJ Standard–0101.04.
- NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE. *NIJ 0101.06: Ballistic resistance of body armor*. Washington, 2008. 89 p. NIJ Standard–0101.06.
- NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE. *NIJ 0115.01: Stab resistance of body armor*. Washington, 2020. 49 p. NIJ Standard–0115.01.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Review of Department of Defense test protocols for combat helmets*. New York: National Academies Press, 2014. 158 p.
- 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*, v. 19, n. 5, p. 1648–1658, 2020.
- NETO, J. R. A.; CARVALHO, L. H. de; ARAÚJO, E. M. Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho de compósitos poliuretano/fibra de juta. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 1, p. 10–15, 2007.
- NOVOSELOV, K. S.; FAL´KO, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G.; KIM, K. A roadmap for graphene. *Nature*, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012.

- NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *In Science, American Association for the Advancement of Science (AAAS)*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- NURAZZI, N. M.; ASYRAF, M. R. M.; KHALINA, A.; ABDULLAH, N.; AISYAH, H. A.; RAFIQAH, S. A.; SABARUDDIN, F. A.; KAMARUDIN, S. H.; NORRAHIM, M. N. F.; ILYAS, R. A.; SAPUAN, S. M. A review on natural fiber reinforced polymer composite for bullet proof and ballistic applications. *Polymers*, v. 13, n. 4, p. 646, 2021.
- 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.
- OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, Elsevier, v. 12, n. 3, p. 150–158, 1971.
- PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Graphene/elastomer nanocomposites. *Carbon*, v. 95, p. 460–484, 2015.
- PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, v. 90, n. 1, p. 75–127, 2017.
- PATCHKOVSKII, S.; TSE, J. S.; YURCHENKO, S. N.; ZHECHKOV, L.; HEINE, T.; SEIFERT, G. Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 102, n. 30, p. 10439–10444, 2005.
- PATON, K. R.; VARRLA, E.; BACKES, C.; SMITH, R. J.; KHAN, U.; O'NEILL, A.; BOLAND, C.; LOTYA, M.; ISTRATE, O. M.; KING, P.; HIGGINS, T.; BARWICH, S.; MAY, P.; PUCZKARSKI, P.; AHMED, I.; MOEBIUS, M.; PETTERSSON, H.; LONG, E.; COELHO, J.; O'BRIEN, S. E.; MCGUIRE, E. K.; SANCHEZ, B. M.; DUESBERG, G. S.; MCEVOY, N.; PENNYCOOK, T. J.; DOWNING, C.; CROSSLEY, A.; NICOLSI, V.; COLEMAN, J. N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials*, v. 13, n. 6, p. 624–630, 2014.
- PEACOCK, A. *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*. 1. ed. Boca Raton: CRC press, 2000. 544 p.
- 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.
- PEREIRA, A. C.; LIMA, A. M.; DEMOSTHENES, L. C. da C.; OLIVEIRA, M. S.; COSTA, U. O.; BEZERRA, W. B. A.; MONTEIRO, S. N.; RODRIGUEZ, R. J. S.; DEUS, J. F. de; PINHEIRO, W. A. Ballistic performance of ramie fabric reinforcing graphene oxide-incorporated epoxy matrix composite. *Polymers*, v. 12, n. 11, p. 2711, 2020.

- PICKERING, K.; EFENDY, M. A.; LE, T. 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.
- POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.
- RABELLO, M.; PAOLI, M.-A. D. Aditivaco de termoplásticos. *São Paulo: Artliber*, 2013.
- RACCICHINI, R.; VARZI, A.; PASSERINI, S.; SCROSATI, B. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature materials*, v. 14, n. 3, p. 271–279, 2015.
- RAFIEE, M. A.; RAFIEE, J.; WANG, Z.; SONG, H.; YU, Z.-Z.; KORATKAR, N. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano*, v. 3, n. 12, p. 3884–3890, 2009.
- RAJU, A. P. A.; LEWIS, A.; DERBY, B.; YOUNG, R. J.; KINLOCH, I. A.; ZAN, R.; NOVOSELOV, K. S. Wide-area strain sensors based upon graphene-polymer composite coatings probed by raman spectroscopy. *Advanced Functional Materials*, v. 24, n. 19, p. 2865–2874, 2014.
- REN, P.-G.; DI, Y.-Y.; ZHANG, Q.; LI, L.; PANG, H.; LI, Z.-M. Composites of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with graphene sheets and/or mwcnts with segregated network structure: preparation and properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 297, n. 5, p. 437–443, 2012.
- ROURKE, D. J. P.; PANDEY, P. A.; MOORE, J. J.; BATES, M.; KINLOCH, D. I. A.; YOUNG, P. R. J.; WILSON, D. N. R. The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 50, n. 1, p. 3173–3177, 2011.
- ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. Characterization and factors affecting fiber properties. In: _____. *Natural Polymers and Agrofibers Based Composites*. São Carlos, Brasil: EAI, 2000. p. 115–134.
- 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*, Elsevier, v. 106, p. 149–159, 2016.
- SALLEH, F. M.; HASSAN, A.; YAHYA, R.; AZZAHARI, A. D. Effects of extrusion temperature on the rheological, dynamic mechanical and tensile properties of kenaf fiber/hdpe composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 58, p. 259–266, 2014.
- SARKER, F.; KARIM, N.; AFROJ, S.; KONCHERRY, V.; NOVOSELOV, K. S.; POTLURI, P. High-performance graphene-based natural fiber composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, n. 40, p. 34502–34512, 2018.
- SARKER, F.; POTLURI, P.; AFROJ, S.; KONCHERRY, V.; NOVOSELOV, K. S.; KARIM, N. Ultrahigh performance of nanoengineered graphene-based natural jute fiber composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, n. 23, p. 21166–21176, 2019.
- SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—an overview. *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.

- SATYANARAYANA, K. G.; RAVIKUMAR, K. K.; SUKUMARAN, K.; MUKHERJEE, P. S.; PILLAI, S. G. K.; KULKARNI, A. G. Structure and properties of some vegetable fibres. *Journal of materials science*, v. 21, n. 1, p. 57–63, 1986.
- SCHWIERZ, F. Graphene transistors. *Nature nanotechnology*, v. 5, n. 7, p. 487, 2010.
- SEEHRA, M. S.; GEDDAM, U. K.; SCHWEGLER-BERRY, D.; STEFANIAK, A. B. Detection and quantification of 2h and 3r phases in commercial graphene-based materials. *Carbon*, Elsevier, v. 95, p. 818–823, 2015.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; JR, A. M.; CONRAD, C. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile research journal*, Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.
- SEVER, K.; SARIKANAT, M.; ERKAN, Y. S. G.; ERDOĞAN Ümit H.; ERDEN, S. Surface treatments of jute fabric: The influence of surface characteristics on jute fabrics and mechanical properties of jute/polyester composites. *Industrial Crops and Products*, v. 35, n. 1, p. 22–30, 2012.
- SHAMS, S. S.; ZHANG, R.; ZHU, J. Graphene synthesis: a review. *Materials Science-Poland*, v. 33, n. 3, p. 566–578, 2015.
- SHAPIRA, P.; GÖK, A.; SALEHI, F. Graphene enterprise: mapping innovation and business development in a strategic emerging technology. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 18, n. 269, p. 1–24, 2016.
- SHEN, X.-J.; LIU, Y.; XIAO, H.-M.; FENG, Q.-P.; YU, Z.-Z.; FU, S.-Y. The reinforcing effect of graphene nanosheets on the cryogenic mechanical properties of epoxy resins. *Composites Science and Technology*, Elsevier, v. 72, n. 13, p. 1581–1587, 2012.
- SHIM, V.; LIM, C.; FOO, K. Dynamic mechanical properties of fabric armour. *International Journal of Impact Engineering*, v. 25, n. 1, p. 1–15, 2001.
- SILVA, D. J. d.; WIEBECK, H. Predicting ldpe/hdpe blend composition by cars-pls regression and confocal raman spectroscopy. *Polímeros*, SciELO Brasil, v. 29, 2019.
- SIMMONDS, K.; BAGCHI, A.; LEUNG, A.; III, W. P.; MATIC, P.; BYERS, J.; HUBLER, G.; MOTT, D.; SCHWER, D.; CORSARO, R.; HOUSTON, B. Sensor systems for measuring helmet-head-brain response to blast. *Naval Research Lab Washington DC Material Science and Technology Div*, p. 12, 2009.
- SKODA, M.; DUDEK, I.; JAROSZ, A.; SZUKIEWICZ, D. Graphene: one material, many possibilities—application difficulties in biological systems. *Journal of Nanomaterials*, v. 2014, n. 190, p. 1–11, 2014.
- SUJITH, R.; CHAUHAN, P. K.; GANGADHAR, J.; MAHESHWARI, A. Graphene nanoplatelets as nanofillers in mesoporous silicon oxycarbide polymer derived ceramics. *Scientific Reports*, Springer, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2018.
- TARANI, E.; CHRYSAFI, I.; KÁLLAY-MENYHÁRD, A.; PAVLIDOU, E.; KEHAGIAS, T.; BIKIARIS, D. N.; VOURLIAS, G.; CHRISAFIS, K. Influence of graphene platelet aspect ratio on the mechanical properties of hdpe nanocomposites: Microscopic observation and micromechanical modeling. *Polymers*, MDPI, v. 12, n. 8, p. 1719, 2020.

- TARANI, E.; WURM, A.; SCHICK, C.; BIKIARIS, D.; CHRISAFIS, K.; VOURLIAS, G. Effect of graphene nanoplatelets diameter on non-isothermal crystallization kinetics and melting behavior of high density polyethylene nanocomposites. *Thermochimica Acta*, Elsevier, v. 643, p. 94–103, 2016.
- TESSARI, B. de T.; VARGAS, N.; DIAS, R. R.; PEREIRA, I. M.; BELTRAMI, L. V. R.; LAVORATTI, A.; POLETTO, M.; ZATTERA, A. J. Influence of the addition of graphene nanoplatelets on the ballistic properties of hdpe/aramid multi-laminar composites. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, Taylor & Francis, v. 61, n. 4, p. 363–373, 2022.
- THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K.; GUPTA, R. K. Review: Raw natural fiber-based polymer composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, v. 19, n. 3, p. 256–271, 2014.
- THAM, C.; TAN, V.; LEE, H. Ballistic impact of a kevlar® helmet: Experiment and simulations. *International Journal of Impact Engineering*, v. 35, n. 5, p. 304–318, 2008.
- WALSH, S. M.; SCOTT, B. R.; JONES, T. L.; CHO, K.; WOLBERT, J. *A materials approach in the development of multi-threat warfighter head protection*. [S.l.], 2008.
- WALSH, S. M.; VARGAS-GONZALEZ, L. R.; SCOTT, B. R.; LEE, D. *Developing an Integrated Rationale for Future Head Protection in Materials and Design*. UK: US Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground: Aberdeen, 2012.
- WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology*, v. 63, n. 9, p. 1259–1264, 2003.
- WAMBUA, P.; VANGRIMDE, B.; LOMOV, S.; VERPOEST, I. The response of natural fibre composites to ballistic impact by fragment simulating projectiles. *Composite Structures*, v. 77, n. 2, p. 232–240, 2007.
- WANG, F.; DRZAL, L. T. Development of stiff, tough and conductive composites by the addition of graphene nanoplatelets to polyethersulfone/epoxy composites. *Materials*, MDPI, v. 11, n. 11, p. 2137, 2018.
- WANG, G.; YANG, J.; PARK, J.; GOU, X.; WANG, B.; LIU, H.; YAO, J. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 112, n. 22, p. 8192–8195, 2008.
- WANG, X.; ZHI, L.; MÜLLEN, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano letters*, v. 8, n. 1, p. 323–327, 2008.
- WICK, P.; LOUW-GAUME, A. E.; KUCKI, M.; KRUG, H. F.; KOSTARELOS, K.; FADEEL, B.; DAWSON, K. A.; SALVATI, A.; VZQUEZ, E.; BALLERINI, L.; TRETACH, M.; BENFENATI, F.; FLAHAUT, E.; GAUTHIER, L.; PRATO, M.; BIANCO, A. Classification framework for graphene-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 30, p. 7714–7718, 2014.
- WUA, Y.; XIA, C.; CAI, L.; GARCIA, A. C.; SHI, S. Q. Development of natural fiber-reinforced composite with comparable mechanical properties and reduced energy consumption and environmental impacts for replacing automotive glass-fiber sheet molding compound. *Journal of Cleaner Production*, v. 184, p. 92–100, 2018.

- XIANG, D.; WANG, L.; TANG, Y.; ZHAO, C.; HARKIN-JONES, E.; LI, Y. Effect of phase transitions on the electrical properties of polymer/carbon nanotube and polymer/graphene nanoplatelet composites with different conductive network structures. *Polymer International*, Wiley Online Library, v. 67, n. 2, p. 227–235, 2018.
- YOO, J. J.; BALAKRISHNAN†, K.; HUANG, J.; MEUNIER, V.; SUMPTER, B. G.; SRIVASTAVA, A.; CONWAY, M.; REDDY, A. L. M.; YU, J.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Ultrathin planar graphene supercapacitors. *Nano letters*, v. 11, n. 4, p. 1423–1427, 2011.
- YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. *Introduction to polymers*. [S.l.]: CRC press, 2011.
- ZEL'DOVICH, Y. B. *Theory of Shock Waves and Introduction to Gas Dynamics*. Springfield: Clearinghouse for Federal Scientific & Technical Information, 1967. 186 p.
- ZHANG, Y.; WANG, Y.; YU, J.; CHEN, L.; ZHU, J.; HU, Z. Tuning the interface of graphene platelets/epoxy composites by the covalent grafting of polybenzimidazole. *Polymer*, v. 55, n. 19, p. 4990–5000, 2014.
- 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.
- ZOU, Y.; FENG, Y.; WANG, L.; LIU, X. Processing and properties of mwnt/hdpe composites. *Carbon*, Elsevier, v. 42, n. 2, p. 271–277, 2004.
- ZUKAS, J. A. *Impact Dynamics: Theory and Experiment*. Maryland: US Army Armament Research and Development Command, 1980. 67 p.