

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

**WENDELL BRUNO ALMEIDA BEZERRA**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, COMPORTAMENTO DINÂMICO E  
BIOINSPIRAÇÃO EM DIFERENTES MATERIAIS NATURAIS RESISTENTES  
AO IMPACTO**

**RIO DE JANEIRO  
2023**

WENDELL BRUNO ALMEIDA BEZERRA

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, COMPORTAMENTO DINÂMICO E  
BIOINSPIRAÇÃO EM DIFERENTES MATERIAIS NATURAIS RESISTENTES  
AO IMPACTO

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

Orientador(es): Sergio Neves Monteiro, Ph.D.  
Marc André Meyers, 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, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

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

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

Bezerra, Wendell Bruno Almeida.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, COMPORTAMENTO DINÂMICO E BIOINSPIRAÇÃO EM DIFERENTES MATERIAIS NATURAIS RESISTENTES AO IMPACTO / Wendell Bruno Almeida Bezerra. – Rio de Janeiro, 2023.  
125 f.

Orientador(es): Sergio Neves Monteiro e Marc André Meyers.

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

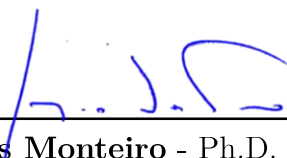
1. caracterização. 2. comportamento dinâmico. 3. cascos bovinos. 4. escamas de pirarucu. 5. compósitos. i. Monteiro, Sergio Neves (orient.) ii. Meyers, Marc André (orient.) iii. Título

**WENDELL BRUNO ALMEIDA BEZERRA**  
**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA,**  
**COMPORTAMENTO DINÂMICO E BIOINSPIRAÇÃO**  
**EM DIFERENTES MATERIAIS NATURAIS**  
**RESISTENTES AO IMPACTO**

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

Orientador(es): Sergio Neves Monteiro e Marc André Meyers.

Aprovado em Rio de Janeiro, 06 de abril de 2023, pela seguinte banca examinadora:



---

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



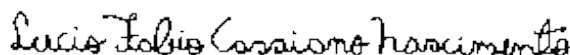
---

Prof. Marc André Meyers - Ph.D. da UCSD



---

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



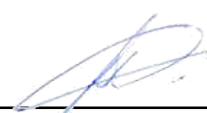
---

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



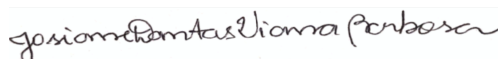
---

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



---

Fernanda Santos da Luz - D.Sc. do IPqM



---

Profa. Josiane Dantas Viana Barbosa - D.Sc. do Senai Cimatec

Rio de Janeiro  
2023

*Ao devir  
que há de vir  
para servir  
o povo.  
“Panta rei.”*

# AGRADECIMENTOS

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

À minha noiva, Joyce, pela paciência e conforto que sempre me deu, e por estar sempre comigo quando precisei, mesmo que à distância.

Ao meu orientador, Sergio Neves, pelos bons momentos, conselhos, ensinamentos e orientação neste trabalho. Serei eternamente grato ao senhor, professor.

Ao meu coorientador, Marc Meyers, pelos ensinamentos, pedaladas, brunchs e orientação do trabalho durante o período em San Diego.

À minha família no Rio, Adriana, Glória, Raimundo, Elane e demais, por todas as lembranças boas e pelo apoio que me ofereceram durante todo o percurso na Pós-Graduação.

Aos meus amigos conquistados durante a Pós-Graduação, pelos bons momentos que passamos juntos e experiências que compartilhamos, em especial à minha segunda família do laboratório de compósitos: Sheron, Ben, Fabio, Luana, Fernanda, Michelle, Pamela, Artur e Noan.

Aos meus velhos amigos, Suzana e Ulisses, que estão comigo desde a época da graduação, sempre dispostos a oferecer um ombro amigo, ajudar nos momentos de agonia e compartilhar aventuras.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do IME, em especial aos Professores André Ben-Hur e Lucio, pelos ensinamentos e conhecimentos passados.

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

*“Eis o meu segredo: só se vê bem com o coração.*

*O essencial é invisível aos olhos.”*

*Antoine de Saint-Exupéry*

## RESUMO

Ao longo de bilhões de anos, eventos cósmicos geraram os elementos que conhecemos hoje e que compõem tudo que está ao nosso redor. Analogamente, a vida surgiu na Terra e desenvolveu-se a partir de cadeias proteicas gerando, através da evolução, organismos com sistemas e estruturas das mais complexas e multifuncionais. Desse modo, o estudo dos materiais biológicos estruturais e de suas propriedades permite obter ideias para o desenvolvimento de novos materiais. Com base nisso, o presente estudo teve como objetivo estudar materiais biológicos com diferentes estruturas hierárquicas, visando disponibilizar um ponto de partida para a produção de materiais resistentes ao impacto bioinspirados. Para isso, cascos bovinos tiveram sua estrutura, composição e propriedades térmicas analisadas, considerando o efeito da plastificante da água na estrutura e propriedades. Análises de microscopia eletrônica confirmaram a estrutura tubular dos cascos, com um gradiente da região interna para a externa. Além disso, análises de FTIR, DRX e EDS confirmaram a presença majoritária da  $\alpha$ -queratina na parede dos cascos. As análises térmicas de DSC confirmaram o efeito da água na estrutura, todavia havendo um aumento da temperatura de desnaturação da  $\alpha$ -queratina devido aos componentes dos cascos bovinos. Além dos cascos, escamas de pirarucu tiveram seu comportamento mecânico avaliado através de ensaios de flexão, cisalhamento e tração em diferentes velocidades de ensaio e condições de hidratação. Os ensaios confirmaram um comportamento similar ao de compósitos laminados, devido à estrutura hierárquica lamelar das escamas. Ademais, a hidratação desempenhou um papel plastificante nas propriedades, reduzindo tanto o módulo elástico quanto as tensões máximas observadas. Para avaliar o desempenho das escamas de pirarucu em taxas de deformação mais elevadas, desenvolveram-se compósitos de matriz epóxi utilizando estes materiais biológicos como reforço. Os ensaios balísticos mostraram que os compósitos com escamas de pirarucu apresentam comportamento balístico superior a outros compósitos que utilizam a mesma matriz com reforço de fibras naturais vegetais. Por fim, a análise fractográfica revelou que mecanismos de deformação e fratura observados em taxas de deformação menores também são atuantes em taxas de deformação maiores, mostrando que as escamas eficazmente melhoraram a resistência ao impacto da matriz epóxi.

**Palavras-chave:** caracterização. comportamento dinâmico. cascos bovinos. escamas de pirarucu. compósitos.



## ABSTRACT

Over billions of years, cosmic events have generated the elements that we know today and that make up everything around us. Similarly, life arose on Earth and developed from protein chains, generating through evolution organisms with the most complex and multifunctional systems and structures. Thus, the study of structural biological materials and their properties allows us to obtain ideas for the development of new materials. Based on this, the present study aimed to investigate biological materials with different hierarchical structures, aiming to provide a starting point for the production of bioinspired impact-resistant materials. To do so, bovine hooves had their structure, composition, and thermal properties analyzed, considering the effect of water plasticization on structure and properties. Electron microscopy analysis confirmed the tubular structure of the hooves, with a gradient from the internal to the external region. In addition, FTIR, XRD, and EDS analyses confirmed the predominant presence of alpha-keratin in the hoof wall. DSC thermal analysis confirmed the effect of water on the structure, although there was an increase in the denaturation temperature of  $\alpha$ -keratin due to the components of bovine hooves. In addition to hooves, Arapaima gigas (i.e., pirarucu) scales had their mechanical behavior evaluated through bending, shearing, and tensile tests at different test speeds and hydration conditions. The tests confirmed a behavior similar to that of laminated composites, due to the lamellar hierarchical structure of the scales. Furthermore, hydration played a plasticizing role in the properties, reducing both the elastic modulus and the maximum stresses observed. To evaluate the performance of arapaima scales at higher deformation rates, epoxy matrix composites were developed using these biological materials as reinforcement. Ballistic tests showed that composites with arapaima scales exhibit superior ballistic behavior compared to other composites with the same matrix and reinforcement of natural vegetable fibers. Finally, fractographic analysis revealed that deformation and fracture mechanisms observed at lower deformation rates are also active at higher deformation rates, showing that the scales effectively improved the impact resistance of the epoxy matrix.

**Keywords:** characterization. dynamic behaviour. bovine hooves. arapaima scales. composites.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Evolução das publicações sobre materiais biológicos na última década . . . . .	26
Figura 2 – Heptaedro dos materiais biológicos: componentes fundamentais e únicos . . . . .	27
Figura 3 – Diagrama de Ashby para os materiais biológicos mostrando (a) módulo de elasticidade e (b) resistência em função da densidade . . . . .	29
Figura 4 – Arquitetura geral e elementos estruturais encontrados nos materiais biológicos resistentes ao impacto . . . . .	31
Figura 5 – Estrutura do filamento intermediário de $\alpha$ -queratina: (a) modelo da cadeia e $\alpha$ -hélice mostrando as ligações de hidrogênio e o passo de 0,51 nm da hélice; (b) esquema da formação do filamento intermediário . . . . .	32
Figura 6 – Estrutura dos filamentos de $\beta$ -queratina: (a) modelo da cadeia polipeptídica e ilustração da folha plissada; (b) esquema da formação do filamento de beta-queratina . . . . .	33
Figura 7 – Três modelos comuns na descrição do comportamento viscoelástico com as respectivas equações: (a) modelo de Maxwell; (b) modelo de Kelvin-Voigt; (c) modelo do sólido padrão . . . . .	34
Figura 8 – Propriedades reportadas de materiais queratinosos sob diferentes taxas de deformação: (a-c) Curvas de tensão-deformação do chifre de carneiro selvagem sob compressão em três direções diferentes; Comparação de (d) módulo de elasticidade e (e) tensões de escoamento, ambos em diferentes orientações de carregamento. (f) Curvas de tensão-deformação do casco do cavalo . . . . .	35
Figura 9 – Efeito de $Q^{-1} = \tan \delta$ na atenuação de ondas elásticas longitudinais; tensão e tempo são valores normalizados (adimensionais) . . . . .	36
Figura 10 – Diagramas esquemáticos das explicações propostas para a interação entre água e $\alpha$ -queratina . . . . .	37
Figura 11 – As principais partes do casco equino . . . . .	40
Figura 12 – Anatomia do casco bovino . . . . .	41
Figura 13 – (a) Esquema da parede do casco; (b) orientação do filamento intermediário na parede interna e na parede média . . . . .	42
Figura 14 – Diagrama do material intertubular da parede do casco equino, obtido através de microscopia óptica de luz polarizada . . . . .	43
Figura 15 – Estrutura proposta da parede do casco bovino . . . . .	44
Figura 16 – Representação gráfica do processo de fratura dos espécimes com pré-entelhes na direção transversal e longitudinal dos túbulos . . . . .	46
Figura 17 – Representação da estrutura hierárquica das escamas de pirarucu ( <i>Arapaima gigas</i> ) . . . . .	48

Figura 18 – Mecanismos de deformação das escamas de arapaima com a penetração de um dente de piranha . . . . .	50
Figura 19 – Principais mecanismos de deformação na estrutura das escamas de pirarucu . . . . .	51
Figura 20 – Mecanismos que contribuem para a deformação e tenacidade à fratura das escamas envolvendo lubrificação intermolecular e ligações de H . . .	52
Figura 21 – Trauma resultante do impacto do projétil medido por indentação no material de referência . . . . .	54
Figura 22 – Ilustração do mecanismo de absorção do impacto balístico realizado pela blindagem multicamada: (a) antes; (b) durante e (c) após o impacto balístico . . . . .	56
Figura 23 – Desenvolvimento de materiais bioinspirados a partir dos materiais naturais	57
Figura 24 – Parte superior: (a1-d1) mostram quatro projetos de vigas híbridas, onde as cores cinza e azul indicam a fase rígida e dúctil, respectivamente. Abaixo: gráfico de radar demonstrando o desempenho das vigas híbridos em comparação com as vigas microestruturais biomiméticos isoladas . .	59
Figura 25 – Cascos bovinos: (a) Vista frontal; (b) vista superior . . . . .	60
Figura 26 – Posições anatômicas dos cascos e regiões de amostragem . . . . .	61
Figura 27 – Regiões de retirada das amostras da parede e condições de hidratação .	61
Figura 28 – Escama de pirarucu em seu estado natural . . . . .	62
Figura 29 – Escamas de pirarucu após processo de aplanamento . . . . .	62
Figura 30 – Matriz metálica utilizada na confecção das placas de compósito epóxi-escamas . . . . .	63
Figura 31 – Placa do material compósito com reforço de 30%v/v de escamas de pirarucu . . . . .	64
Figura 32 – Sistema de blindagem multicamada (SBM) montado usando a placa de compósito de epóxi reforçado com escamas de pirarucu como segunda camada. . . . .	66
Figura 33 – Sistema a ser utilizado nos testes balísticos . . . . .	70
Figura 34 – Curva do aumento percentual em peso das amostras de casco bovino versus o tempo de imersão . . . . .	73
Figura 35 – Absorção média de água (%) para cada região da parede abaxial dos cascos bovinos: proximal e distal . . . . .	74
Figura 36 – Difractogramas obtidos para as amostras das diferentes regiões do casco bovino e em diferentes condições de hidratação . . . . .	76
Figura 37 – Espectros de infravermelho das amostras extraídas das diferentes regiões da parede abaxial dos cascos bovinos, nas diferentes condições de hidratação estudadas . . . . .	77

Figura 38 – Curva de DSC obtida no aquecimento de amostras da região distal dos cascos bovinos condicionadas em umidade ambiente . . . . .	80
Figura 39 – Curva de DSC obtida no aquecimento de amostras da região distal dos cascos bovinos hidratados por imersão . . . . .	80
Figura 40 – Micrografia da seção transversal da parede dos cascos na região proximal, evidenciando a presença de túbulos circulares (C), ovais (O), colapsados (Co) e trincas no material intertubular . . . . .	81
Figura 41 – Micrografia da seção transversal da parede dos cascos na região distal, evidenciando as quatro zonas observadas ao longo da parede e as direções de orientação dos FIs no material inter-tubular . . . . .	82
Figura 42 – Micrografia da seção transversal da parede dos cascos na região intermediária, evidenciando a região da interface entre as células de queratina, e as dimensões de um dos túbulos observados nessa região . . . . .	83
Figura 43 – Micrografia de um único túbulo na seção transversal da parede na região distal, apresentando o diâmetro medido . . . . .	84
Figura 44 – Micrografia da seção transversal da parede dos cascos na região intermediária, evidenciando uma trinca e os FIs nas camadas internas . . . . .	85
Figura 45 – Superfície de fratura dos cascos bovinos pigmentados (i.e., escuros) analisada por EDS . . . . .	85
Figura 46 – Superfície de fratura dos cascos bovinos sem pigmentação (i.e., claros) analisada por EDS . . . . .	86
Figura 47 – Curvas obtidas nos ensaios de flexão em três pontos das escamas de pirarucu secas, com aplicação da tensão na superfície externa . . . . .	87
Figura 48 – Curvas obtidas nos ensaios de flexão em três pontos das escamas de pirarucu secas, com aplicação da tensão na superfície interna . . . . .	87
Figura 49 – Curvas obtidas nos ensaios de flexão em três pontos das escamas de pirarucu hidratadas . . . . .	88
Figura 50 – Curvas obtidas nos ensaios de cisalhamento das escamas de pirarucu secas, na velocidade de deslocamento do travessão de $10^{-1}$ . . . . .	91
Figura 51 – Curvas obtidas nos ensaios de cisalhamento das escamas de pirarucu hidratadas, na velocidade de deslocamento do travessão de $10^{-1}$ . . . . .	91
Figura 52 – Curvas de tensão x deformação das escamas secas e hidratadas testadas em $10^{-2}$ . . . . .	94
Figura 53 – Valores médios de energia absorvida dos compósitos reforçados com 20, 30 e 40%vol de escamas de pirarucu contra munição .22 em comparação com os relatados para compósitos reforçados com fibras de junco e tucum . . . . .	99
Figura 54 – Valores médios de energia absorvida dos compósitos reforçados com 20, 30 e 40%vol. de escamas de pirarucu contra munição de 7,62mm em comparação com os relatados para Kevlar™ . . . . .	101

Figura 55 – Indentação na plastilina (BFS) medida nos sistemas de blindagem multicamadas com compósitos de diferentes frações volumétricas de escamas de pirarucu, o valor máximo permitido pelo padrão NIJ e os valores relatados para Dyneema . . . . .	103
Figura 56 – Amostras após testes de velocidade residual testadas com munições de calibre: (a) .22 e (b) 7,62mm . . . . .	104
Figura 57 – Aspecto macroscópico do SBM usando compósitos de epóxi-escamas de pirarucu como camada intermediária: (a) fragmentos cerâmicos presos na placa e fratura da placa em diferentes pedaços; (b) mecanismos de absorção de energia nos compósitos . . . . .	105
Figura 58 – Micrografias eletrônicas mostrando os diferentes mecanismos de absorção de energia das escamas do pirarucu: (a) e (b) delaminação, estiramento e fratura das fibras das camadas externas; (c) e (d) rotação e arrancamento de fibras . . . . .	106
Figura 59 – Micrografias eletrônicas apresentando diferentes mecanismos de absorção de energia mostrados pelos compósitos: (a) "marcas do rio" e os mecanismos das escamas do pirarucu, como fratura das camadas internas; e (b) separação interfacial . . . . .	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação de propriedades mecânicas de estruturas queratinizadas . . . . .	39
Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos cascos equinos e bovinos . . . . .	45
Tabela 3 – Propriedades mecânicas das escamas de pirarucu . . . . .	49
Tabela 4 – Classificação dos níveis de proteção em blindagens balísticas . . . . .	53
Tabela 5 – Nomenclatura das amostras para análise de DRX nas diferentes condições estudadas. . . . .	67
Tabela 6 – Teor de umidade médio das amostras de casco bovino após hidratação . . . . .	75
Tabela 7 – Espaçamento interplanar das amostras analisadas no presente trabalho e de materiais queratinosos reportados na literatura . . . . .	76
Tabela 8 – Frequências das bandas de absorção observadas nas amostras estudadas e em outros materiais queratinosos estudados na literatura . . . . .	78
Tabela 9 – Composição elementar de cascos através de EDS em comparação com cascos de vacas, ovelhas e cabras da literatura . . . . .	86
Tabela 10 – Parâmetros obtidos da distribuição de Weibull para os ensaios de flexão em três pontos das escamas de pirarucu nas diferentes condições avaliadas . . . . .	88
Tabela 11 – ANOVA dos valores de tensão máxima obtidos nos ensaios de flexão em três pontos das escamas de pirarucu considerando as escamas secas e hidratadas nas diferentes velocidades de ensaio . . . . .	89
Tabela 12 – Teste de Tukey de comparação das médias das tensões máximas de flexão das escamas de pirarucu, considerando as condições seca e hidratada nas diferentes velocidades de ensaio . . . . .	89
Tabela 13 – ANOVA dos valores médios de tensão máxima de flexão das escamas de pirarucu considerando as escamas secas e variando a superfície de contato com o cutelo (i.e., interna ou externa), nas diferentes velocidades de ensaio . . . . .	90
Tabela 14 – Teste de Tukey de comparação das médias das tensões máximas de flexão das escamas de pirarucu, considerando a condições seca testada nas diferentes superfícies e velocidades de ensaio . . . . .	90
Tabela 15 – ANOVA dos valores médios de tensão máxima durante os testes de cisalhamento das escamas de pirarucu nas diferentes condições estudadas . . . . .	92
Tabela 16 – Teste de Tukey de comparação das médias das tensões máximas de cisalhamento nas condições seca (S) e hidratada (H) nas diferentes velocidades de ensaio . . . . .	92
Tabela 17 – Parâmetros obtidos através da distribuição de Weibull para os testes de cisalhamento das escamas de pirarucu nas diferentes condições avaliadas . . . . .	93

Tabela 18 – Parâmetros da distribuição de Weibull para a resistência máxima à tração das escamas de pirarucu nas diferentes condições avaliadas . . .	94
Tabela 19 – Parâmetros da distribuição de Weibull para o módulo elástico das escamas de pirarucu nas diferentes condições avaliadas . . . . .	95
Tabela 20 – ANOVA dos valores médios de tensão máxima durante os ensaios de tração das escamas de pirarucu nas diferentes condições estudadas . . .	96
Tabela 21 – Teste de Tukey de comparação das médias das tensões máximas de tração nas condições seca (S) e hidratada (H) nas diferentes taxas de deformação . . . . .	96
Tabela 22 – ANOVA dos valores médios do módulo de elasticidade das escamas de pirarucu obtidos nos ensaios de tração nas diferentes condições estudadas	97
Tabela 23 – Teste de Tukey de comparação das médias do módulo de elasticidade nas condições seca (S) e hidratada (H) nas diferentes taxas de deformação	97
Tabela 24 – Resultados dos testes balísticos de velocidade residual com munição .22 nos compósitos de epóxi reforçados com 20, 30 e 40%vol. de escamas de pirarucu . . . . .	98
Tabela 25 – ANOVA da energia absorvida nos compósitos de epóxi reforçados com 20, 30 e 40%vol. de escamas de pirarucu testadas com munição .22 . .	99
Tabela 26 – Resultados dos testes balísticos de velocidade residual com munição 7,62mm nos compósitos de epóxi reforçados com escamas de pirarucu em comparação com os resultados relatados para epóxi e Kevlar individualmente . . . . .	100
Tabela 27 – ANOVA da energia absorvida nos compósitos de epóxi reforçados com escamas de pirarucu e do epóxi puro testados com munição 7,62mm . .	100
Tabela 28 – Profundidade de indentação na plastilina (BFS) de compósitos epóxi-escamas de pirarucu testados como camada intermediária em SBMs com munição de 7,62mm . . . . .	102
Tabela 29 – ANOVA da indentação na plastilina (BFS) obtida nos testes dos SBMs utilizando compósitos de epóxi-escamas de pirarucu como camada intermediária . . . . .	102

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	abaxial
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
$Al_2O_3$	Alumina
ANOVA	Análise estatística de variância
BFS	Backface signature
CAEx	Centro de Avaliações do Exército
D	distal
DGEBA	diglicidil éter do bisfenol-A
DMA	Análise dinâmico-mecânica
d.m.s	diferença mínima significativa
DRX	Difração de Raio-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EP-S	Escamas de pirarucu na condição totalmente seca
EP-H	Escamas de pirarucu após 72h de imersão em água
e.g.	exempli gratia (por exemplo)
etc.	etecetera
FI	Filamento intermediário
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GIC	taxa crítica de liberação de energia
GL	grau de liberdade
h	horas
HSD	diferença honestamente significativa
i.e.	id est (isto é)



IMA	Instituto de Macromoléculas
IME	Instituto Militar de Engenharia
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
KIC	fator crítico de intensidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	minutos
NIJ	National Institute of Justice
P	proximal
PE	parede externa
PI	parede interna
PLA	Poliácido láctico
QMR	quadrado médio do resíduo
SA	condição de umidade ambiente
SBM	Sistema de Blindagem Multicamada
SI	Superfície interna
TETA	trietileno tetramina
TU	Teor de umidade
UCSD	Universidade da Califórnia San Diego
UR	Umidade relativa

## LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura
K	Kelvin
atm	Atmosfera
C	Carbono
O	Oxigênio
H	Hidrogênio
P	Fósforo
N	Nitrogênio
S	Enxofre
Ca	Cálcio
Si	Silício
$\rho$	Densidade
MPa	Mega Pascal
GPa	Giga Pascal
m/s	metros por segundo
$\beta$	Letra grega beta
$\alpha$	Letra grega alfa
$\theta$	Letra grega teta
$\sigma$	Letra grega sigma, resistência mecânica
$\epsilon$	Letra grega epsilon, deformação elástica
$\eta$	Letra grega eta, viscosidade
$\psi$	Letra grega psi
$\delta$	Letra grega delta
t	tempo

E	Módulo elástico
$\mu\text{m}$	Micrômetro
mm	Milímetro
cm	Centímetro
kg	Quilo
$V_L$	Velocidade limite
$E_{abs}$	Energia absorvida
$V_S$	Velocidade de choque
$V_R$	Velocidade residual
m	Massa
3D	Tridimensional
Å	Ångstrom
kV	Quilovolt
mA	Micro Ampere
J	Joule
$\text{cm}^{-1}$	Número de onda
% <i>vol.</i>	Fração volumétrica
% <i>p.</i>	Fração em peso

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	21
1.2	JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	22
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>24</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>25</b>
3.1	INTRODUÇÃO À CIÊNCIA DOS MATERIAIS BIOLÓGICOS	25
3.2	MATERIAIS BIOLÓGICOS RESISTENTES AO IMPACTO	28
3.3	QUERATINA	31
3.3.1	VISCOELASTICIDADE	33
3.3.2	EFEITO DA HIDRATAÇÃO	36
3.4	MATERIAIS BIOLÓGICOS QUERATINOSOS	38
3.4.1	CASCOS DE BOVÍDEOS	39
3.4.2	PAREDE DO CASCO	42
3.5	ESCAMAS DE PIRARUCU	47
3.5.1	MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO E FALHA DAS ESCAMAS	49
3.6	BLINDAGEM BALÍSTICA	53
3.6.1	SISTEMAS DE BLINDAGEM MULTICAMADA	55
3.6.2	COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI	56
3.7	MATERIAIS BIOINSPIRADOS	56
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>60</b>
4.1	MATERIAIS	60
4.1.1	CASCOS BOVINOS	60
4.1.2	ESCAMAS DE PIRARUCU	61
4.1.3	RESINA EPÓXI	62
4.1.4	FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS	62
4.1.5	SISTEMAS DE BLINDAGEM MULTICAMADAS	64
4.1.5.1	TECIDO DE ARAMIDA	64
4.1.5.2	CORPOS CERÂMICOS	64
4.1.5.3	MONTAGEM DO SBM	65
4.1.6	MÉTODOS	66
4.1.6.1	ABSORÇÃO DE ÁGUA	66

4.1.6.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) . . . . .	67
4.1.6.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) . . . . .	67
4.1.6.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) . . . . .	68
4.1.6.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) . . . . .	68
4.1.6.6	ENSAIOS DE FLEXÃO . . . . .	68
4.1.6.7	ENSAIOS DE CISALHAMENTO . . . . .	69
4.1.6.8	ENSAIOS DE TRAÇÃO . . . . .	69
4.1.6.9	ENSAIOS DE VELOCIDADE RESIDUAL (CALIBRES .22 E 7,62MM) . . . . .	69
4.1.6.10	ENSAIOS DE INDENTAÇÃO NA PLASTILINA (BACKFACE SIGNATURE) . . . . .	70
4.1.6.11	DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL . . . . .	71
4.1.6.12	ANÁLISE ESTATÍSTICA DE VARIÂNCIA (ANOVA) . . . . .	71
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>73</b>
5.1	CASCOS BOVINOS . . . . .	73
5.1.1	ABSORÇÃO DE ÁGUA . . . . .	73
5.1.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) . . . . .	75
5.1.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) . . . . .	77
5.1.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) . . . . .	79
5.1.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) . . . . .	81
5.1.5.1	EDS . . . . .	84
5.2	ESCAMAS DE PIRARUCU . . . . .	86
5.2.1	ENSAIOS DE FLEXÃO . . . . .	86
5.2.2	ENSAIOS DE CISALHAMENTO . . . . .	90
5.2.3	ENSAIOS DE TRAÇÃO . . . . .	93
5.3	COMPÓSITOS EPÓXI-ESCAMAS DE PIRARUCU . . . . .	98
5.3.1	ENSAIOS DE VELOCIDADE RESIDUAL (CALIBRES .22 E 7,62MM) . . . . .	98
5.3.2	ENSAIOS DE INDENTAÇÃO NA PLASTILINA (BACKFACE SIGNATURE) . . . . .	101
5.3.3	ANÁLISE FRACTOGRÁFICA . . . . .	103
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>108</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>111</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>112</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações gerais

Os materiais têm uma importância significativa na história da humanidade. Isso pode ser observado no fato dos períodos da Pré-História, mesmo alguns após a invenção da escrita, serem nomeados em função dos materiais dos quais as ferramentas desenvolvidas e utilizadas eram feitas (1).

Os primeiros materiais eram de origem natural e biológica: pedras, ossos, madeira, chifres e peles. Gradualmente com a evolução da tecnologia, esses materiais naturais foram substituídos pelos sintéticos como cerâmicas, vidros e metais (2). Tais novos materiais acrescentaram uma cornucópia de opções e possibilitaram desempenhos significativamente melhores das ferramentas. Atualmente, os materiais disponíveis apresentam grande complexidade e variedade e são consequência de milhares de anos de expressão da criatividade humana e do desenvolvimento tecnológico. A área de ciência dos materiais biológicos normalmente é subdividida em três áreas, de acordo com a origem e aplicação: materiais biológicos, aqueles produzidos pela natureza; materiais bioinspirados, de origem sintética e cuja inspiração parte dos materiais biológicos; e biomateriais, aqueles destinados a aplicações biomédicas (e.g., implantes) (3).

Nesse contexto, o estudo dos materiais e sistemas biológicos surge como alternativa na inspiração criativa de novos materiais. Esses materiais biológicos apresentam estruturas complexas que resultam de milhões de anos de evolução, porém possuem componentes com propriedades menos atrativas que os materiais sintéticos (4). Dessa forma, a produção de novos materiais bioinspirados, fabricados a partir de componentes sintéticos mais resistentes, apresenta-se como uma excelente alternativa na área de ciência dos materiais.

Muitos materiais biológicos desenvolveram-se de tal modo a apresentar estruturas multifuncionais e capacidade de absorver consideráveis quantidades de energia sem fraturar. Podem ser citadas funções como proteção (e.g., concha de molusco, ossos), defesa e agressão (e.g., garras, dentes, presas, chifres e galhadas), suporte (e.g., ossos, concha de molusco e cascos) e mastigação (e.g., dentes) (5). Esses materiais são compostos por diferentes componentes estruturais com características químicas e físicas diferentes (2). Dentre esses componentes, destacam-se os constituídos à base de queratina e à base de colágeno (6, 7).

A queratina é formada por cadeias de polipeptídios. Esse componente apresenta variantes que podem ser encontradas tanto em mamíferos, constituindo cabelo, unhas, cascos, chifres e camada epidérmica da pele, quanto em répteis e aves, em suas garras, escamas, penas e bicos (8). Inicialmente, alguns desses materiais atraem maior interesse

por apresentarem a capacidade de absorver uma considerável quantidade de energia e resistir ao impacto (e.g., cascos e chifres) (9, 5, 6, 8). O colágeno tipo I, por sua vez, é de longe o mais comum e importante estruturalmente. Com suas moléculas longas, é particularmente importante, pois fornece a base para a resistência à tração e tenacidade de muitos materiais biológicos, incluindo pele, tendões, cartilagens, ossos e escamas de peixe, sendo apelidado de “o aço dos materiais biológicos” devido à sua onipresença e versatilidade (10).

Todavia, antes de conseguir aplicar as estruturas biológicas na fabricação de materiais bioinspirados é necessário um conhecimento aprofundado das relações entre estrutura e propriedades nesses materiais complexos. Vários estudos têm se dedicado à esse paradigma, em especial cascos equinos e chifres de carneiros-selvagens americanos (11, 9, 12). Além dessas, materiais de outras espécies tiveram suas estruturas e propriedades analisadas, como os cascos bovinos e escamas de pirarucu (13, 14, 15, 16, 17, 18), porém aplica-se pouco foco na relação entre estrutura e comportamento dinâmico e na utilização desses materiais como novos reforços em compósitos poliméricos.

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho é estudar as relações entre estrutura, composição e propriedades mecânicas quase-estáticas e dinâmicas em materiais biológicos, como cascos bovinos e escamas de pirarucu, visando possibilitar um ponto de partida para o desenvolvimento de novos materiais bioinspirados resistentes ao impacto. Além disso, avaliar a utilização das escamas de pirarucu como reforço em compósitos de matriz epóxi e sua aplicação em sistemas de blindagem multicamada.

## 1.2 Justificativa do trabalho

A pesquisa de base é fundamental em qualquer área do conhecimento. Sem o estabelecimento de fundamentos sólidos e bem embasados não há como seguir as etapas de desenvolvimento de novos materiais através da metodologia científica. O estudo da composição química, das estruturas físicas e das propriedades mecânicas dos materiais possibilita a formulação de teorias e leis que servem de alicerce para a criação de novos materiais.

Com base na literatura, a análise dessas características em materiais biológicos resistentes ao impacto demonstra-se útil no desenvolvimento de sistemas e estruturas bioinspirados dos quais se espera desempenhos cada vez melhores com os subsequentes aprimoramentos nas tecnologias de processamento e produção de materiais.

Além disso, o estudo de estruturas com funções similares de diferentes espécies permite estabelecer relações entre as propriedades apresentadas e a origem das diferentes estruturas. Tais correlações permitem um melhor entendimento dos materiais biológicos e, por conseguinte, maior embasamento para o desenvolvimento de novos materiais.

Visto que já são desenvolvidas pesquisas na área de comportamento dinâmico dos materiais no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia (IME), o estudo desse comportamento nos materiais biológicos possibilita uma nova metodologia na compreensão da relação estrutura-propriedades nesses materiais. Por fim, isso permite um ponto de partida para o desenvolvimento futuro de materiais e sistemas sintéticos dentro do próprio instituto.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo estudar a estrutura física, a composição química e as propriedades mecânicas quase-estáticas e dinâmicas de materiais biológicos resistentes ao impacto, como cascos e escamas, e desenvolver novos materiais a partir destes, tais como compósitos de matriz polimérica, avaliando seu comportamento dinâmico e aplicação em sistemas de blindagem multicamadas.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do teor de umidade na estrutura química e física dos cascos bovinos por meio das técnicas de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).
- Avaliar a influência do teor de umidade no comportamento mecânico das escamas de pirarucu por meio de ensaios de tração, flexão em três pontos e cisalhamento por punção.
- Produzir compósitos de matriz epóxi reforçada com escamas de pirarucu com diferentes frações volumétricas e avaliar a energia absorvida após impacto de projéteis (calibres 7,62mm e .22)
- Verificar se os sistemas de blindagem multicamada, formados pelo compósito de matriz epóxi reforçada com escamas de pirarucu, atendem aos requisitos da norma internacional NIJ 0101.04 (2000) para o nível III de proteção (7,62mm) através dos testes de indentação na plastilina;
- Avaliar qual fração volumétrica de escamas de pirarucu apresenta melhor desempenho balístico;
- Verificar os mecanismos de fratura dos compósitos após os ensaios balísticos por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Introdução à Ciência dos Materiais Biológicos

Desde o início das pesquisas no campo de Ciência e Engenharia de Materiais, uma grande quantidade de conhecimento foi acumulada nas grandes classes de materiais: metais, cerâmicas, polímeros e compósitos (19). No século XXI, com os avanços alcançados na medicina e na biologia, uma grande porção da atenção voltou-se para o estudo de materiais biológicos. Essa área de estudo engloba três áreas conhecidas como:

- Materiais biológicos: que consistem em células, materiais extracelulares, tecidos, órgãos ou organismos;
- Biomateriais: materiais sintéticos que são utilizados para correção, reparo ou suplementação de funções naturais nos organismos;
- Biomiméticos: materiais e estruturas que são inspirados em sistemas e/ou funções biológicas.

Diversos materiais biológicos podem ser encontrados na natureza apresentando as mais diferentes funções (3). Por sua vez, esses materiais biológicos resultam de milhares ou mesmo milhões de anos de um processo contínuo de evolução. A natureza possui uma capacidade inigualável de criar estruturas complexas que se formam e crescem desde o nível atômico até o nível macroscópico. Essas estruturas são definidas como hierárquicas e possibilitam a obtenção de características singulares em inúmeros materiais naturais (9, 20, 4, 3).

Apesar da Biologia ser uma área de estudo antiga e bem estruturada, a pesquisa sobre os materiais e sistemas biológicos na Ciência e Engenharia de Materiais é mais recente (2). A Figura 1 apresenta a evolução do número de publicações relacionadas aos termos “materiais biológicos”, “estrutura” e “propriedades” ao longo dos últimos dez anos, segundo a base de dados do Web of Science (21). Os principais objetivos desta tenra área são:

1. Fornecer meios para o desenvolvimento de novos materiais biologicamente inspirados. O campo da biomimética (22) atrai progressivamente mais atenção e é considerado um ramo promissor no estudo de materiais.
2. Enriquecer o conhecimento sobre a interação existente entre materiais sintéticos e estruturas biológicas visando possibilitar a incorporação de novos e complexos

sistemas no corpo humano, podendo ocasionalmente resultar na suplementação e substituição de órgãos (23, 24). Neste caso, são estudados os biomateriais.

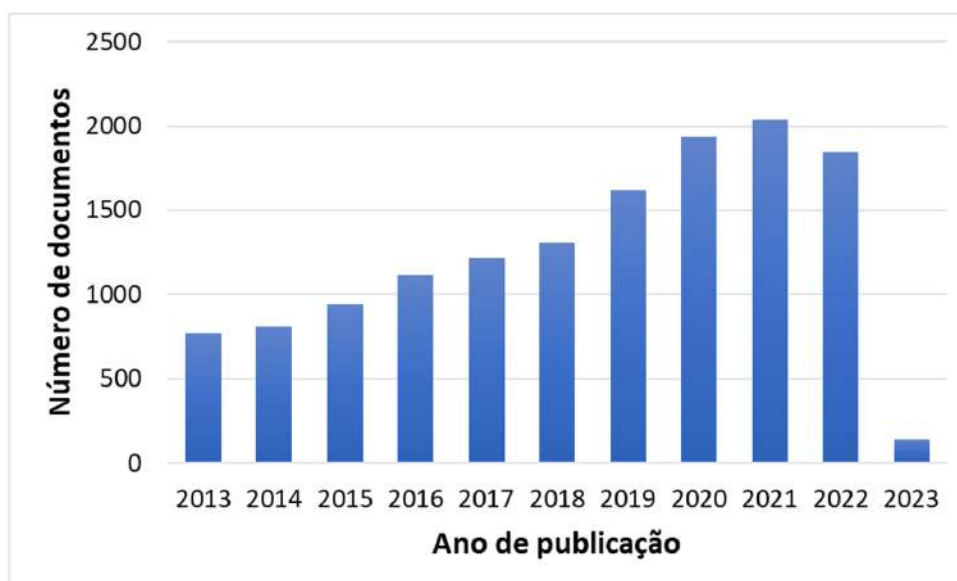


Figura 1 – Evolução das publicações sobre materiais biológicos na última década (21).

A Ciência e Engenharia de Materiais é associada ao tetraedro de vértices: estrutura, processamento, propriedades e aplicação (19). De modo similar, os materiais biológicos e bioinspirados podem ser representados por um heptaedro (2). Essa figura apresenta em seus vértices as características que são próprias desses materiais, como mostrado na Figura 2. São elas:

- Automontagem: diferentemente de diversos processos sintéticos de produção de materiais, as estruturas biológicas são montadas de baixo para cima, ao contrário de cima para baixo. Dá-se o nome de “automontagem” a este processo.
- Capacidade de recuperação: os materiais biológicos podem ter a capacidade de reverter os efeitos de danos sofridos, devido à vascularização e às células presentes na estrutura, em contraste aos materiais sintéticos que sofrem danos e falham de maneira irreversível.
- Condições brandas de síntese: na maioria dos materiais biológicos, a temperatura e pressão de fabricação são ambientes e o processo desenvolve-se em ambiente aquoso, de modo significativamente diferente dos materiais sintéticos.
- Evolução e restrições ambientais: na natureza, apenas alguns elementos úteis estão disponíveis, o que dita a morfologia e as propriedades resultantes nos sistemas. As estruturas não necessariamente possuem todas suas propriedades excelentes. Na verdade, são soluções satisfatórias e complexas para desempenhar melhor certas funções.

- **Funcionalidade:** vários componentes servem múltiplos propósitos. Por exemplo: as penas possibilitam o voo, a camuflagem e o isolamento térmico; já os ossos fornecem uma base estrutural, protegem órgãos internos e estão relacionados à produção de glóbulos vermelhos. Desse modo, alguns componentes são chamados de multifuncionais.
- **Hidratação:** o nível de água na estrutura está diretamente ligado às propriedades resultantes. Por exemplo, a pele seca (i.e., couro) e a pele viva têm propriedades mecânicas consideravelmente diferentes. Apesar de existirem algumas exceções, e.g., esmalte, a maioria dos materiais biológicos obedecem a essa regra de primordial importância.
- **Hierarquia:** as estruturas apresentam níveis de organização em diferentes escalas (i.e., de nano a ultraescala) responsáveis pelas propriedades diversas e transponíveis entre os diferentes níveis. As produções científicas recentes têm desenvolvido a compreensão dessa hierarquia, de modo sistemático e quantitativo, através da distinção dos níveis característicos, do desenvolvimento de descrições constitutivas para cada nível e da interconexão destes com o auxílio de equações apropriadas e fisicamente embasadas, possibilitando uma concepção preditiva completa.



Figura 2 – Heptaedro dos materiais biológicos: componentes fundamentais e únicos (Adaptado de (2))

A resposta mecânica dos diferentes materiais biológicos pode ser classificada e comparada através dos diagramas de desempenho de Wegst-Ashby, também conhecidos

como mapas de propriedades (25). Diferentes propriedades podem ser analisadas, como resistência, módulo de elasticidade, resiliência, densidade, entre outras. A Figura 3 apresenta o diagrama de Wegst-Ashby para as propriedades de resistência, à tração ou compressão, e de módulo de elasticidade em função da densidade de diversos materiais naturais.

Sabe-se que os materiais e sistemas biológicos apresentam propriedades inferiores aos materiais sintéticos. Todavia, esses materiais são resultado de um processo de evolução de milhões de anos e apresentam estruturas complexas, que possibilitam inúmeras características e funcionalidades aos mesmos (9). Dentre essas funções, a resistência ao impacto pode ser destacada, principalmente pela robustez dos mecanismos de atenuação de dano presentes nesses materiais.

Pode-se observar a presença de quatro grandes classes de materiais no diagrama de Wegst-Ashby, apresentado na Figura 3. As cerâmicas naturais e compósitos cerâmicos, como ossos, conchas, dentina e aragonita, apresentam uma menor variabilidade das propriedades dentro do grupo se comparadas aos demais. Os materiais naturais celulares, onde se incluem principalmente os materiais derivados de vegetais, como bambu, madeira, lenha de coqueiro verde e seca, palma etc. O grupo dos elastômeros naturais aparece com a maior variabilidade em relação à resistência dos materiais nele classificados. Nesse grupo encontram-se os músculos, as artérias, a elastina etc. Por fim, os polímeros naturais e compósitos poliméricos aparecem numa faixa intermediária de densidade e de variabilidade nas propriedades dos materiais integrantes deste grupo. Podem ser citados como exemplo: seda, celulose, cânhamo, lã e queratina.

## 3.2 Materiais biológicos resistentes ao impacto

Dado que os componentes dos materiais biológicos são produzidos em condições ambientais, uma pequena lista de elementos químicos encontra-se disponível para fabricação dos materiais (i.e., C, O, H, P, N, S, Ca e Si) (5). Apesar dessa simplicidade na composição química, esses sistemas apresentam performances excepcionais, se consideradas suas propriedades normalizadas por sua densidade (4, 15, 25, 26).

Além disso, os diferentes sistemas biológicos apresentam características comumente presentes entre si e que afetam sua resistência ao impacto. Grande parte dos materiais naturais apresentam uma hierarquia estrutural, com uma organização em diferentes níveis. Dessa forma, são observadas as seguintes características (9, 5, 27, 2):

- são compósitos naturais, apresentando duas ou mais fases com interfaces distintas e propriedades diferentes;
- possuem certo grau de porosidade, o que tende a diminuir sua densidade e aumentar sua capacidade de absorção de energia;

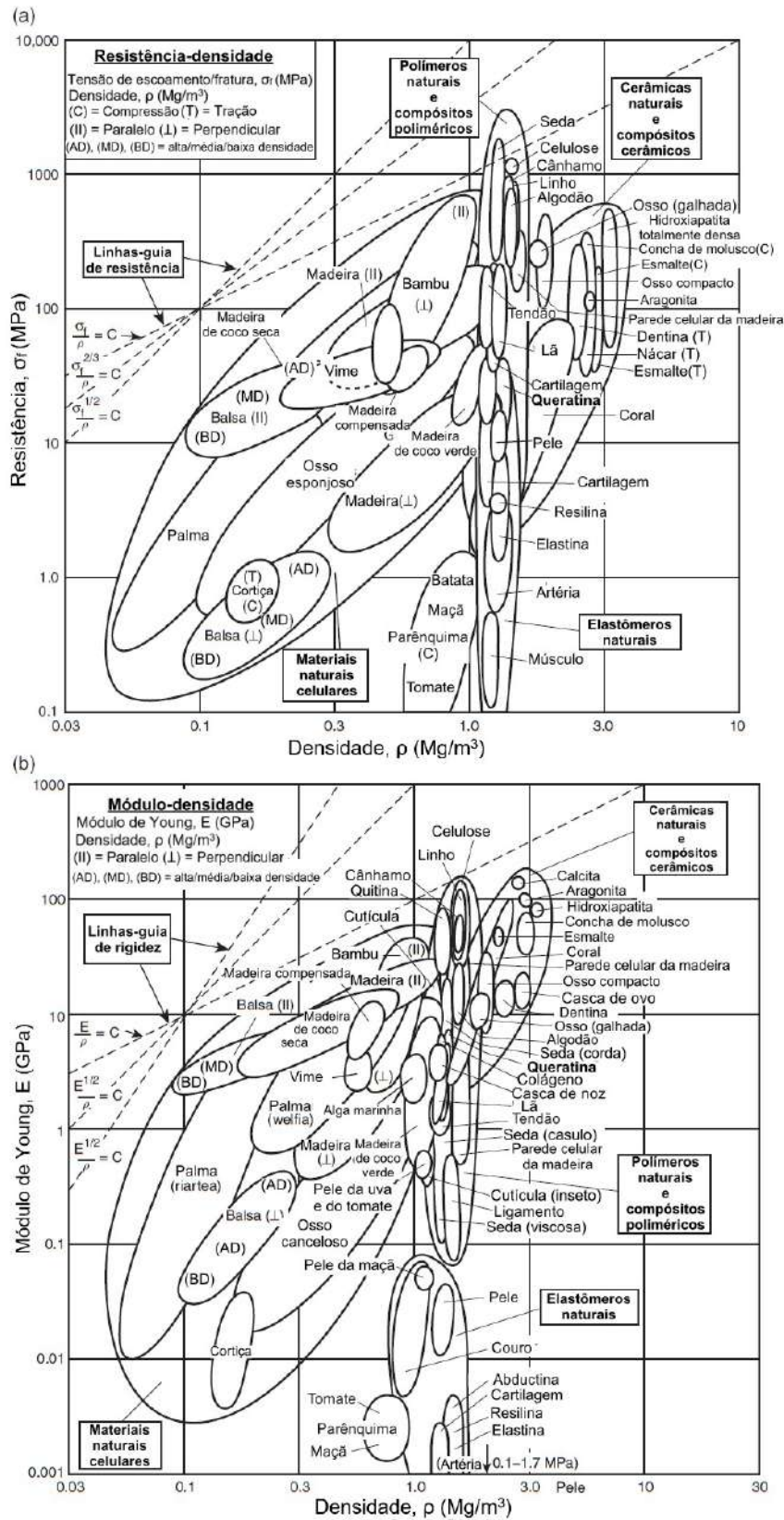


Figura 3 – Diagrama de Ashby para os materiais biológicos mostrando (a) módulo de elasticidade e (b) resistência em função da densidade (Adaptado de (2)).

- por serem compósitos, têm interfaces que podem dificultar a propagação de trincas, aumentar sua flexibilidade e contribuir no comportamento viscoso durante deformação.

Devido à sua composição restrita, esses compósitos naturais apresentam resistência ao impacto em faixas de velocidades mais baixas. As pinças da lagosta-boxeadora atingem uma velocidade de 23 m/s (28), possivelmente a maior velocidade registrada nos materiais biológicos. De modo distinto, os chifres de carneiros-selvagens apresentam velocidades de impacto em torno de 5,5 m/s (29), enquanto o bico de um pica-pau pode atingir uma velocidade de 7 m/s (30). Outro exemplo de material queratinoso, o casco de um cavalo a galope pode impactar o solo a uma velocidade de aproximadamente 8 m/s (31).

Os sistemas biológicos resistentes ao impacto podem ser agrupados de acordo com seus componentes nos seguintes grupos: celulose, hemicelulose e sistemas de lignina (e.g., frutas, nozes e madeira); sistemas queratinizados (e.g., chifres, cascos, escamas de pangolim); sistemas colagenosos (e.g., tendões, ligamentos, cartilagem); e sistemas mineralizados (e.g., ossos, crânios, escamas, carapaça de tartaruga e sistemas marinhos) (9).

Além da classificação quanto aos componentes, os materiais resistentes ao impacto podem ser categorizados de acordo com os elementos estruturais desenvolvidos através da evolução, encontrados nas escalas micro e meso, como proposto por Lazarus et al.(9):

- Camadas: estrutura em camadas laminadas com interfaces distintas que atuam dissipando trincas. As fibras geralmente apresentam orientações que variam de camada para camada, seja no plano (i.e., estruturas laminadas) ou fora do plano (i.e., estruturas de Bouligand (32)).
- Gradiente: há uma mudança gradual em uma propriedade do material (e.g., módulo de elasticidade, dureza, densidade), em sua arquitetura (e.g., porosidade) e/ou em sua composição.
- Tubular: existem canais ocos (i.e., túbulos) normalmente alinhados ao longo de um determinado eixo.
- Sanduíche: há uma camada mais macia e porosa entre duas camadas rígidas, essa configuração permite um material leve, porém rígido, forte e com boa capacidade de absorção de energia.
- Suturado: existe uma interface conectando dois componentes vizinhos.

A Figura 4 apresenta um esquema desta classificação e mostra alguns exemplos de materiais biológicos que apresentam essas estruturas.

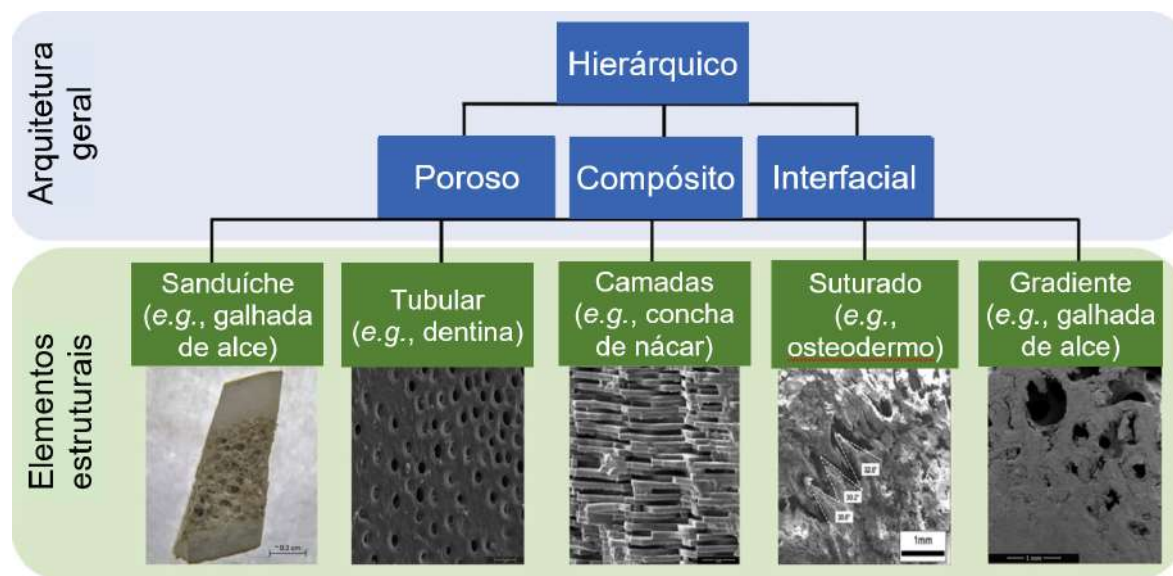


Figura 4 – Arquitetura geral e elementos estruturais encontrados nos materiais biológicos resistentes ao impacto. (Adaptado de (9))

Dentre esses sistemas, os queratinizados são amplamente encontrados na natureza nos tegumentos (i.e., conjunto formado pela pele e anexos) de diferentes animais, sendo a queratina o componente biológico mais importante depois do colágeno (6). Os materiais queratinizados apresentam grande variedade de morfologias dependendo da função que desempenham. Tais morfologias podem estar presentes tanto na forma de camadas simples à prova d'água (e.g., casco de tartaruga) quanto em estruturas robustas e resistentes ao impacto (e.g., chifre). Esse componente é mecanicamente eficiente tanto em tensão (e.g., lã) quanto em compressão (e.g., cascos) (27, 8, 26).

### 3.3 Queratina

As queratinas podem ser classificadas como tipos  $\alpha$  e  $\beta$ . Ambas apresentam uma característica estrutural de matriz-filamentos, observada em cada tipo na forma de: filamentos intermediários (FIs) de 7 nm de diâmetro no caso da  $\alpha$ -queratina, e filamentos de 3 nm de diâmetro na  $\beta$ -queratina, ambos embutidos em uma matriz de queratina amorfa (8).

A  $\alpha$ -queratina organiza-se em uma estrutura de superhélice (i.e., “coiled-coil”). Essa estrutura é estabilizada pelas ligações de hidrogênio dentro da cadeia da hélice, o que gera uma torção e atribui-lhe sua forma helicoidal (33). A Figura 5 mostra o processo de formação dos FIs desde a nanoescala (33, 34). Duas cadeias de  $\alpha$ -hélice isoladas formam uma superhélice, ou dímero, através de ligações cruzadas de dissulfeto. Em seguida, os dímeros agregam-se ponta a ponta e alternam-se lado a lado por meio das ligações dissulfeto (35), formando assim um protofilamento. Dois protofilamentos associam-se lateralmente



em uma protofibrila, e quatro protofibrilas combinam-se em um FI circular ou helicoidal com um diâmetro de 7 nm. No nível superior, os FIs compactam-se em uma conformação superenrolada e ligam-se às proteínas da matriz. A matriz de queratina amorfa rica em enxofre consiste de cadeias de proteínas que possuem uma grande quantidade de resíduos de cisteína ou grandes quantidades de resíduos de glicina, tirosina e fenilalanina (36).

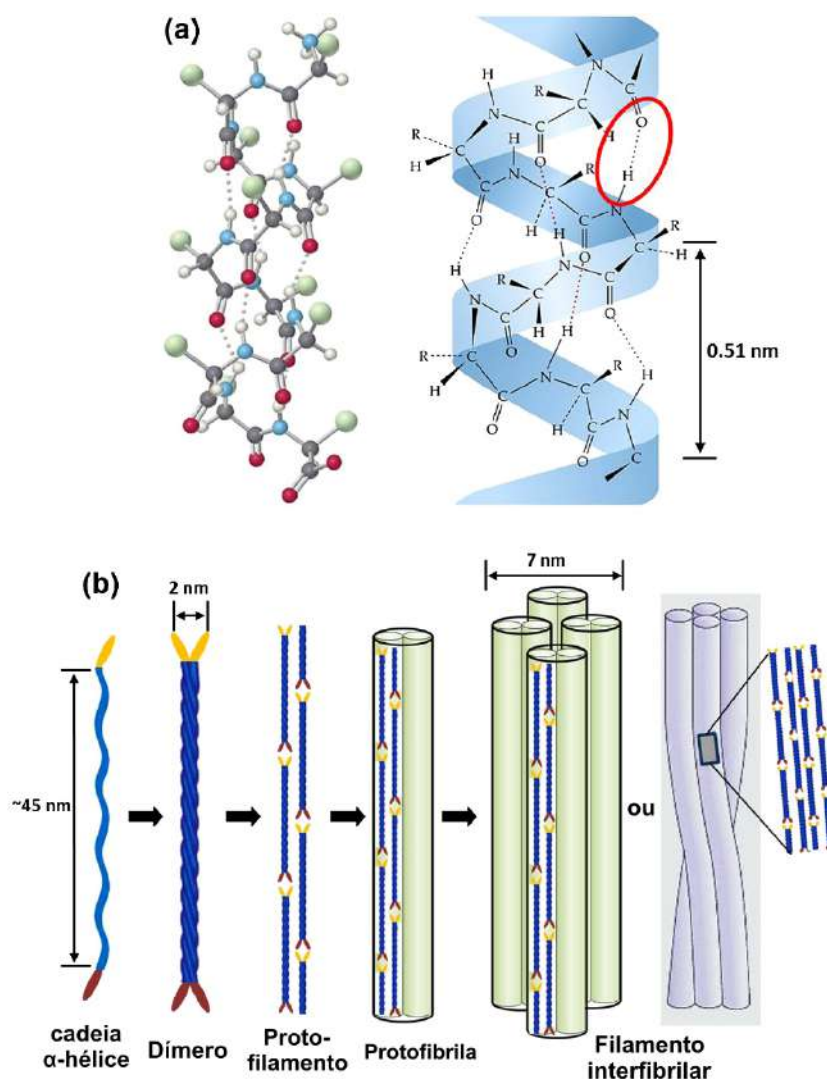


Figura 5 – Estrutura do filamento intermediário de  $\alpha$ -queratina: (a) modelo da cadeia e  $\alpha$ -hélice mostrando as ligações de hidrogênio e o passo de 0,51 nm da hélice; (b) esquema da formação do filamento intermediário. (Adaptado de (8))

De modo distinto, a  $\beta$ -queratina apresenta-se na forma de folha plissada. Essa folha consiste em fitas de  $\beta$ -queratina empacotadas lateralmente, paralelas ou antiparalelas, cujas cadeias são unidas por ligações de hidrogênio intermoleculares (8). A montagem dos filamentos de  $\beta$ -queratina é mostrada na Figura 6. Inicialmente, há um dobramento da região central de uma cadeia polipeptídica formando quatro segmentos  $\beta$  laterais que se ligam através de ligações de hidrogênio, o que resulta em uma folha plissada, como na Figura 6 (a). Em seguida, a folha distorce-se, assumindo a forma de uma superfície

helicoidal enviesada à esquerda. Duas das folhas plissadas distorcidas em direções opostas relacionam-se horizontalmente e sobrepõem-se, formando o filamento com diâmetro de 3,4 nm, como mostrado na Figura 6 (b). As partes terminais das cadeias de peptídeos enrolam-se em torno dos filamentos de  $\beta$ -queratina e formam a matriz (8). Dessa forma, as queratinas podem ser consideradas como um polímero/compósito polimérico composto de filamentos cristalinos embutidos em uma matriz amorfa (37).

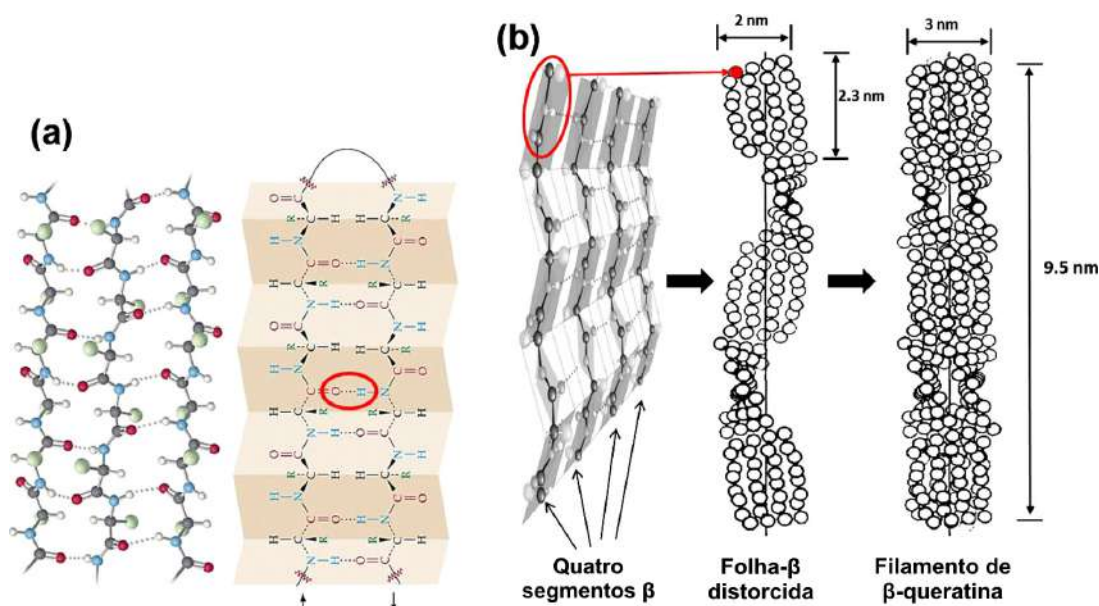


Figura 6 – Estrutura dos filamentos de  $\beta$ -queratina: (a) modelo da cadeia polipeptídica e ilustração da folha plissada; (b) esquema da formação do filamento de beta-queratina. (Adaptado de (8))

### 3.3.1 Viscoelasticidade

Quando submetidos à aplicação de uma carga, a maioria dos materiais biológicos não apresenta um comportamento puramente elástico ou viscoso. De modo distinto, esses materiais exibem uma combinação de ambos, sendo denominados viscoelásticos (38). No caso dos tecidos queratinosos, a viscoelasticidade apresenta importância fundamental, visto que estes tecidos não somente fornecem suporte mecânico e resistência ao impacto, mas também são responsáveis por absorver energia e amortecer as flutuações de carga decorrentes do impacto. A presença do componente viscoso intensifica o decaimento da intensidade de ondas longitudinais e transversais como consequência do deslizamento das cadeias, por suas ligações intermoleculares mais fracas em comparação às ligações intramoleculares na cadeia principal do polímero, e pelos processos de reorganização das cadeias sob tensão (8).

Sabe-se que um sólido viscoelástico sofre fluência (i.e., deformação em função do tempo quando a carga é mantida constante) e relaxação da tensão (i.e., redução do tensão

em função do tempo quando a deformação é mantida constante) (2). Foram propostos diferentes modelos para os componentes elásticos e viscosos, utilizando combinações de molas e amortecedores, respectivamente. A mola é caracterizada pela equação linear elástica (i.e., lei de Hooke):

$$\sigma = E\epsilon \quad (3.1)$$

Os amortecedores são considerados fluídos newtonianos ideais, descritos pela seguinte equação:

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (3.2)$$

As três principais configurações comumente utilizadas para descrever o comportamento viscoelástico são mostradas na Figura 7.

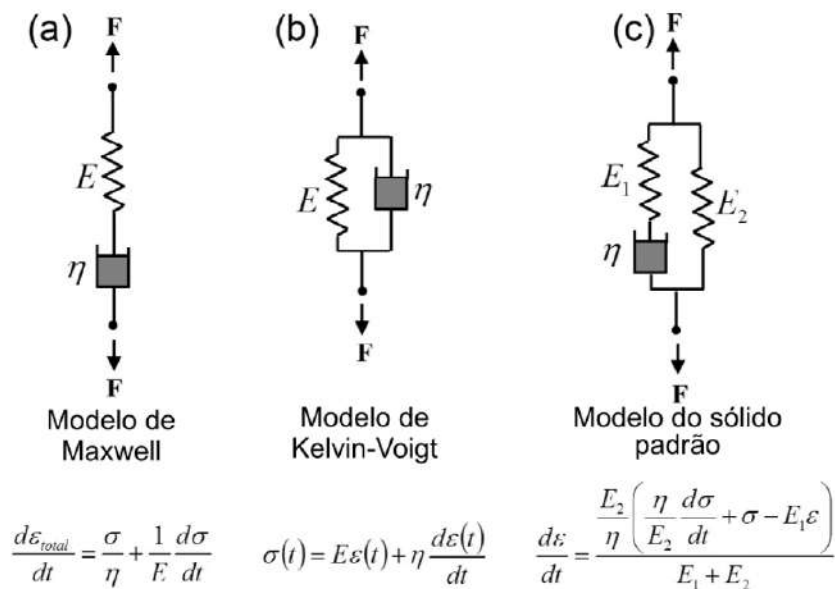


Figura 7 – Três modelos comuns na descrição do comportamento viscoelástico com as respectivas equações: (a) modelo de Maxwell; (b) modelo de Kelvin-Voigt; (c) modelo do sólido padrão. (Adaptado de (2))

O modelo de Maxwell apresenta uma mola e um amortecedor em série, submetidos a uma mesma tensão. No modelo de Kelvin-Voigt, há uma mola e um amortecedor em paralelo, compartilhando a mesma deformação. No terceiro modelo, o do sólido padrão, há uma configuração similar ao modelo de Maxwell em paralelo com uma mola (2). Esses são modelos simplificados, visto que o comportamento real do material se apresenta de forma mais complexa e há a necessidade de se acrescentar molas e amortecedores aos modelos para descrever a resposta mecânica observada experimentalmente nos materiais.

Nesse contexto, a sensibilidade à taxa de deformação, observada em alguns materiais, aparece como consequência da viscoelasticidade. Esse parâmetro é mais prático de ser avaliado pois pode ser controlado experimentalmente. Na prática, uma alteração nesse

parâmetro promove uma variação das propriedades mecânicas do material observadas, resultando em uma possível transição do comportamento de fratura dúctil para frágil com o aumento da taxa de deformação (11, 38). Geralmente, observa-se um aumento no módulo de elasticidade e uma diminuição na tensão de fratura à medida que a taxa de deformação aumenta, como pode ser observado na Figura 8. Apesar disso, a tenacidade do material (i.e., área sob a curva de tensão deformação) não necessariamente segue a mesma tendência, mas está diretamente relacionada às necessidades mecânicas específicas dos animais hospedeiros (9, 8).

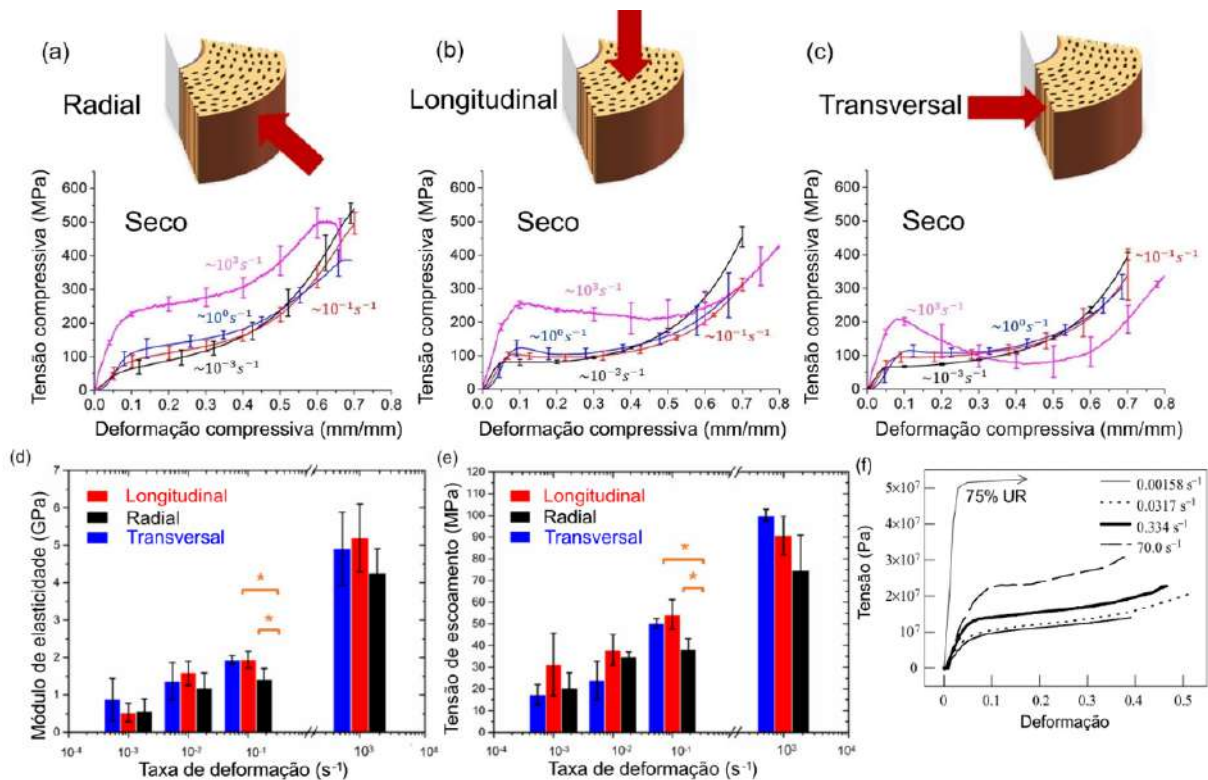


Figura 8 – Propriedades reportadas de materiais queratinosos sob diferentes taxas de deformação: (a-c) Curvas de tensão-deformação do chifre de carneiro selvagem sob compressão em três direções diferentes (Adaptado de (39)); Comparação de (d) módulo de elasticidade e (e) tensões de escoamento, ambos em diferentes orientações de carregamento (Adaptado de (11)). (f) Curvas de tensão-deformação do casco do cavalo (Adaptado de (38)).

Como descrito anteriormente, a viscoelasticidade desempenha um importante papel na capacidade de absorção de energia dos materiais queratinosos, como cascos e chifres, pela interação do componente viscoso com as ondas que se propagam no material. A atenuação das ondas elásticas em função da viscoelasticidade foi estudada por Kjartansson(40), que propôs o parâmetro Q:

$$\frac{1}{Q} = \tan \delta \quad (3.3)$$

Onde  $\delta$  é o ângulo de fase entre a tensão e a deformação e representa a razão entre os módulos de perda e de armazenamento ( $E''/E'$ ) do material.

Para um material perfeitamente elástico,  $\delta = 0$  e  $Q = \infty$ . A Figura 9 mostra a atenuação para quatro casos:  $Q = 1, 10, 100$  e  $1000$ . Bonser e Purslow(41) reportaram o valor de  $\tan \delta$  para a queratina de penas no intervalo de 0,03–0,07 à temperatura ambiente, aumentando com a temperatura. Kasapi e Gosline(38) mediram para a queratina dos cascos equinos  $\tan \delta$ , obtendo o valor de 0,145. Com isso, a constante  $Q$  flutua próximo a 10, exibindo um efeito considerável na absorção dos pulsos de tensão. Além desse componente, outros componentes estruturais influenciam no comportamento do material como os vazios e túbulos que causam o espalhamento das ondas, a serem discutidos nas próximas seções.

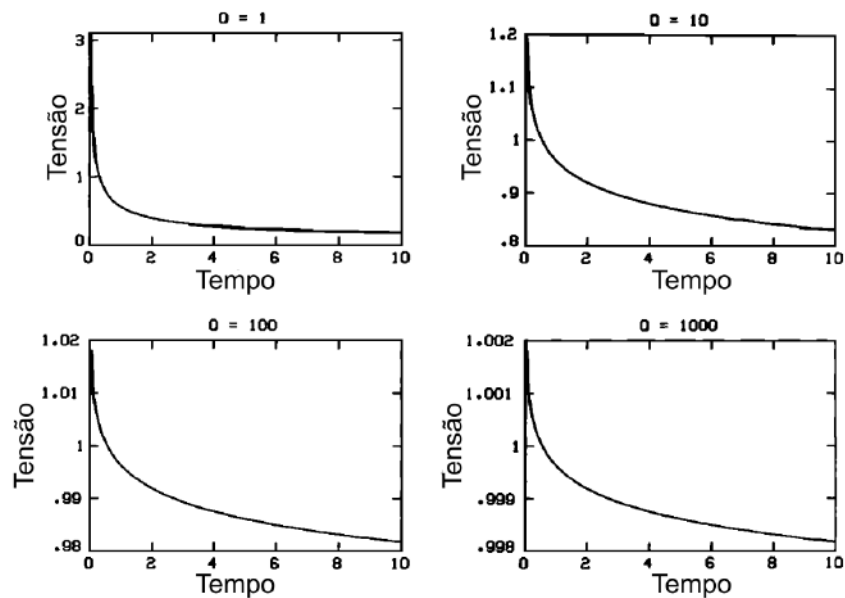


Figura 9 – Efeito de  $Q^{-1} = \tan \delta$  na atenuação de ondas elásticas longitudinais; tensão e tempo são valores normalizados (adimensionais). (Adaptado de (40))

### 3.3.2 Efeito da hidratação

A água desempenha um papel de fundamental importância nas propriedades mecânicas dos materiais biológicos estruturais. De modo similar, as propriedades mecânicas da  $\alpha$ -queratina e da  $\beta$ -queratina são influenciadas pelo conteúdo de água.

De modo geral, a água define as características estruturais e as propriedades físicas das proteínas e substâncias orgânicas atuando como plastificante nos materiais biológicos, aumentando sua ductilidade e diminuindo a tenacidade. Dessa forma, sem água, os materiais biológicos perdem suas propriedades mecânicas originais e tornam-se mais frágeis (2). O mesmo ocorre para a queratina: conforme se aumenta a umidade, a rigidez e a resistência diminuem, enquanto a tensão de ruptura aumenta (8).

Através de difração de raios X e estudos experimentais, trabalhos anteriores revelaram que se pode considerar as proteínas da matriz sensíveis à água, enquanto os FIs são cristalinos e não são afetados mecanicamente pela umidade (42, 43, 44, 45, 46). De modo geral, pode-se estender isso aos materiais queratinosos, visto que os FIs não se alteram nas diferentes queratinas rígidas dos mamíferos (43). Diferentes modelos foram propostos para explicar como ocorre a interação entre as moléculas de água e as proteínas da matriz, ilustrados na Figura 10.

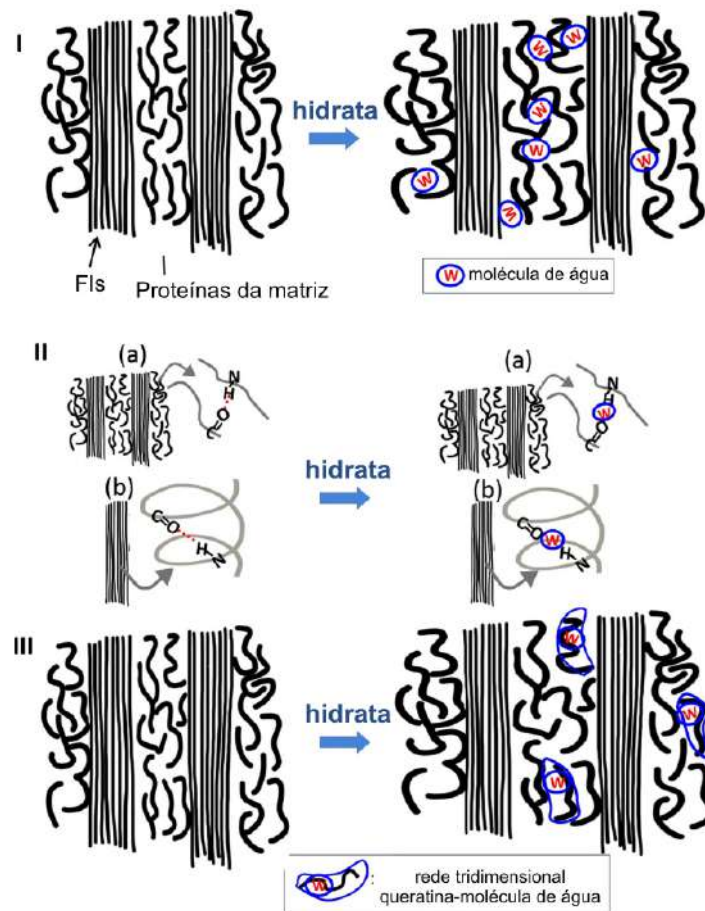


Figura 10 – Diagramas esquemáticos das explicações propostas para a interação entre água e  $\alpha$ -queratina. (Adaptado de (8))

Segundo os modelos propostos:

- I. A água pode agir como um agente de inchamento, formando uma ligação cruzada com as cadeias, resultando em uma redução na interação entre as cadeias e um aumento no espaço inter-cadeia (44), conforme mostrado na Figura 10 (I);
- II. A água pode quebrar/substituir as ligações secundárias presentes entre as proteínas ricas em glicina/tirosina na fase matriz, como as ligações de hidrogênio, resultando em uma maior mobilidade das proteínas (42, 46), de modo similar ao exposto na Figura 10 (II);



III. A água pode formar uma rede tridimensional de queratina-moléculas de água que age como um plastificante, resultando em menor rigidez e maior mobilidade segmentar da estrutura molecular da matriz (43, 44), conforme mostrado na Figura 10 (III).

Os materiais biológicos queratinosos, que apresentam diferentes estruturas tendo como componente principal a queratina, possuem suas propriedades diretamente ligadas à sensibilidade de tal componente. Quando desidratados, esses materiais perdem suas propriedades mecânicas originais e tornam-se mais frágeis. Dessa forma, para se aferir corretamente as propriedades mecânicas dos materiais biológicos é de suma importância levar em consideração o grau de hidratação (2).

### 3.4 Materiais biológicos queratinosos

Bem como outros sistemas biológicos, os materiais queratinosos possuem uma estrutura hierárquica complexa formada por:

- cadeias polipeptídicas e estrutura compósita de filamentos intermediários-matriz, na nanoescala;
- organização das células queratinizadas em estruturas lamelares, tubulares-inter-tubulares, de fibras ou em camadas, na microescala;
- e bainhas sólidas e compactas sobre um núcleo poroso, estruturas sanduíche ou fios, na macroescala.

Essas diferentes estruturas produzem uma ampla gama de propriedades mecânicas que atendem diversas funções, como barreiras de difusão, amortecimento de ataques externos, absorção de energia, resistência ao impacto e a ameaças perfurantes, resistência a esforços repetidos e forças aerodinâmicas e resistência à flambagem e penetração (11, 5, 8, 47).

Entre os materiais queratinosos resistentes ao impacto podem ser citados: as paredes dos cascos de cavalos, bovinos e burros, bem como chifres de carneiros-selvagens, iaques e rinocerontes (9). A Tabela 1 apresenta algumas das propriedades mecânicas desses materiais queratinosos. Tais componentes são submetidos a impactos repetidos durante a vida do animal e, considerando-se que a queratina é um tecido “morto” e não vascularizado, essas estruturas apresentam-se como interessantes candidatas à aplicação na biomimética e bioinspiração (6). Um outro exemplo de material biológico resistente ao impacto, as escamas de pangolim também são compostas de queratina e fornecem proteção de seus portadores contra o ataque de predadores, como os leões (48).

Tabela 1 – Comparação de propriedades mecânicas de estruturas queratinizadas (Adaptado de (2)).

	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Tenacidade (MJ/m <sup>2</sup> )	Trabalho de fratura (kJ/m <sup>2</sup> )	Teor de umidade (%p/p água)	Referência
Chifre de órix ( <i>Oryx gazella</i> )	4.3		212		19	na	Kitchener (2000)
	6.1	137				0	Kitchener (1987)
	4.3	122				20	Kitchener (1987)
	1.8	56				40	Kitchener (1987)
Chifre de inhacoso ( <i>Kobus ellipsiprymnus</i> )	3.3		245		20	na	Kitchener (2000)
Chifre de carneiro ( <i>Ovis canadensis</i> )	4.1		228		22	na	Kitchener (2000)
	9					0	Warburton (1948)
	1.5					20	Warburton (1948)
	2.20		127.1	56		10.6	Tombolato <i>et al.</i> (2010)
	0.81		39.1	12		34.5	Tombolato <i>et al.</i> (2010)
Casco bovino	0.4	16.2	14.3			29.9	Franck <i>et al.</i> (2006)
Casco equino	2.6	38.9	19.4			18.2	Bertram e Gosline (1987)
	0.2					41% UR	Wagner, Wood, e Hogan (2001)
	0.3–0.6	6.5–9.5				100% UR	Kasapi e Gosline (1997)

As ideias fornecidas pelos materiais biológicos e bioinspirados mostram-se valiosas na inovação presente em diversas áreas, como naval, aeroespacial, médica, de transporte e até mesmo habitação (24). Além disso, o processo de estudo e desenvolvimento desses novos materiais permite uma reavaliação da compreensão da biologia, bem como a promoção de uma relação mais harmoniosa e consciente entre a sociedade e a natureza.

Apesar de ser um tópico de pesquisa crescente nas últimas décadas (27, 4, 8), os estudos sobre os materiais biológicos têm uma característica limitante. Ainda que avaliando taxas de deformação variadas e reconhecendo que estas possuem um efeito significativo nos processos de deformação e falha, pode-se considerar o regime explorado nesses trabalhos como quase-estático (9). Dessa forma, percebe-se a necessidade de aprofundar o estudo da resposta desses materiais quando submetidos a esforços dinâmicos.

### 3.4.1 Cascos de bovídeos

Os cascos podem ser definidos como revestimentos duros que atuam protegendo os dígitos (i.e., dedos) dos mamíferos do ramo dos ungulados. Essas estruturas se assemelham às unhas, presentes em outros mamíferos. Os cascos podem ser encontrados na forma de dois dígitos, como no caso dos animais de patas fendidas (e.g., bovinos, ovelhas, cabras e porcos) ou em um único dígito (e.g., cavalos). Esses dois dígitos são análogos ao terceiro e quarto dedos da mão humana (49).



Recentemente, reportaram-se resultados que suportam hipóteses históricas sobre a origem de um único dígito nos equinos (50). Acredita-se que à medida que os membros do cavalo se alongaram, o custo de inércia de dedos laterais no pé superou a utilidade destes para estabilização ou suporte de carga, concomitantemente ao crescente aumento na massa corporal dos equinos. Com isso acredita-se que, evolutivamente, um osso central foi escolhido por compensar a redução no número de dedos e o aumento da massa corporal ao tornar-se mais resistente à flexão que os demais (50).

Os cascos, como outros materiais biológicos, são multifuncionais, sendo responsáveis por suportar o peso do animal, dissipar a energia de impacto com o solo ou superfície, proteger os tecidos e o osso dentro da cápsula do casco e fornecer tração ao animal. Diversos fatores afetam a estrutura e a saúde do casco, nomeadamente alimentação, genética, conformação do casco, influências ambientais e desempenho atlético do animal (51, 52, 53).



Figura 11 – As principais partes do casco equino (54).

O casco é formado pela parede, sola, ranilha e bulbo, como mostrado na Figura 11. A cobertura externa dura é conhecida como parede do casco, ou muralha. Essa região é constituída de  $\alpha$ -queratina e lida com uma variedade de forças de reação pelo impacto com o solo, transferindo-as para o esqueleto, e retendo quaisquer danos até o desgaste e regeneração desse tegumento (8).

A muralha, ou parede, apresenta três camadas bem definidas, nomeadamente: estrato externo, estrato médio e estrato interno (55). Dentre essas, estudos anteriores mostraram que o estrato médio é um dos materiais biológicos mais resistentes à fratura conhecidos, devido à sua estrutura hierárquica complexa (38, 56).

A anatomia dos cascos bovino e caprino é muito semelhante à do equino, porém

há algumas diferenças. Enquanto o casco equino apresenta uma estrutura contínua, os cascos bovino e caprino são divididos em dois dígitos. Como consequência disso, a sola bovina apresenta um espaço interdigital onde seria a região da ranilha da sola equina (49). A anatomia do casco bovino é mostrada na Figura 12. Em relação às posições anatômicas no casco, tanto o bovino quanto o equino apresentam as regiões: proximal e distal e axial e abaxial. As posições proximal e distal fazem referência ao eixo longitudinal dos cascos, sendo a primeira a região onde ocorre a produção de queratina, responsável pela regeneração do casco, e a segunda onde há o tecido mais velho que fica em contato com o solo (55). As posições axial e abaxial são referentes ao eixo do dígito dos animais, sendo a primeira referente a posição no eixo e a segunda referente à posição fora do eixo (11).

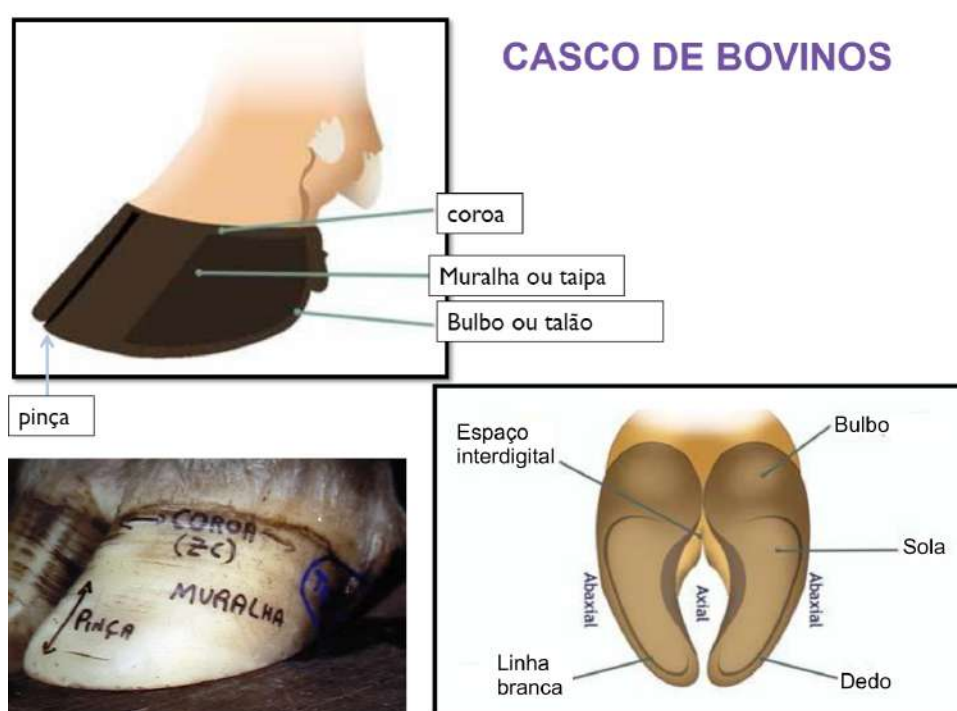


Figura 12 – Anatomia do casco bovino (57).

Na ampla gama de materiais biológicos queratinosos, os cascos destacam-se pela sua grande capacidade de absorção de impacto. Sabe-se que os cascos equinos são submetidos a elevados e repetitivos impactos, podendo sofrer uma desaceleração de 43 g (i.e., 43 vezes a aceleração gravitacional) (31), e os efeitos causados por essa alta desaceleração podem ser ainda maiores dependendo da superfície de impacto (58). Além dos cascos equinos, cascos de outras espécies da família dos bovídeos são estudados pelas suas funções e desempenho em trabalho, como os cascos de bodes (59, 60, 61, 62) e de diferentes raças de bovinos (63, 13, 14, 64, 65, 15, 47, 66). O principal objetivo do presente trabalho é estudar a estrutura e as propriedades da parede do casco, cuja literatura é discutida na seção subsequente.

### 3.4.2 Parede do casco

Os primeiros estudos sobre a estrutura e as propriedades da parede de cascos equinos foram realizados na década de 80 (67, 42, 46). Observou-se que a parede do casco pode ser considerada um compósito hierarquicamente estruturado em vários níveis, conforme apresentado na Figura 13:

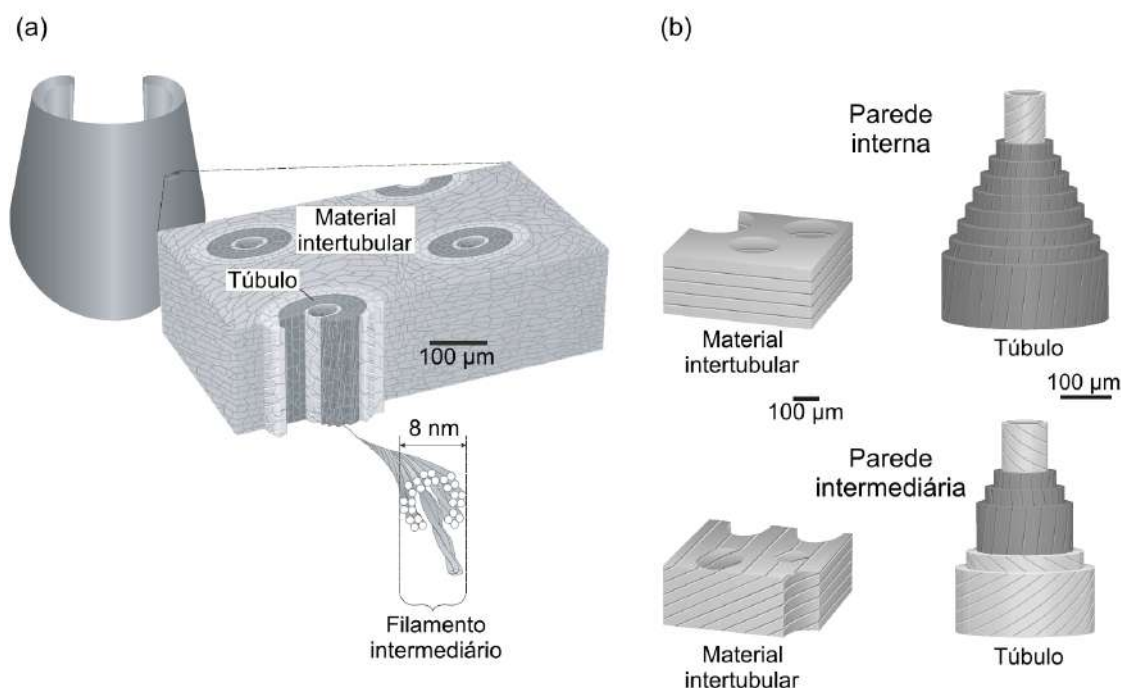


Figura 13 – (a) Esquema da parede do casco; (b) orientação do filamento intermediário na parede interna e na parede média. (Adaptado de (8))

Na escala microscópica, são observadas células queratinizadas achatadas que se organizam em túbulos (paralelos à direção de crescimento do casco), com diâmetro de 200 a 300 µm, apresentando cavidades medulares ou ocas (40-50 µm de diâmetro) e em material inter-tubular, orientado em diferentes ângulos em relação ao eixo dos túbulos, formando um compósito na escala macroscópica, conforme mostrado na Figura 13(a) (67, 42, 56, 68). Além disso, os cascos são formados por  $\alpha$ -queratina que, por sua vez, pode ser considerada um compósito de matriz de queratina amorfa reforçada por fibras curtas de queratina cristalina, na escala nanométrica (6, 8).

Kasapi e Gosline(56) observaram o arranjo dos filamentos intermediários (FIs) ao longo da espessura da parede do casco equino, através de microscopia de luz polarizada. Conforme exposto na Figura 13(b), os autores identificaram a maior parte dos FIs do material inter-tubular alinhada quase perpendicularmente ao eixo longitudinal dos túbulos na região mais interna da parede. Nessa mesma região, os túbulos apresentam-se divididos

em lamelas: a) internas, com os FIs em estruturas helicoidais cruzadas (ângulos helicoidais de 40–60°); e b) externas, enroladas em torno das anteriores, e dispostas em estrutura helicoidal destra (ângulos helicoidais de 0–12°), como mostrado no canto superior direito da Figura 13(b).

Na região intermediária da parede, o material inter-tubular apresenta FIs orientados em ângulos agudos, como no canto inferior esquerdo da Figura 13(b), ao passo que os túbulos apresentam diferentes orientações de acordo com o tipo de lamela: interna, média e externa. Nessa região, as lamelas internas são semelhantes àsquelas das lamelas de mesma nomenclatura na região interna da parede discutida acima. Nas lamelas intermediárias há uma concorrência nas orientações de lamelas adjacentes (ângulo de desorientação de 0–33°), enquanto nas lamelas externas há uma estrutura de hélices concorrentes nas lamelas adjacentes com ângulos helicoidais de 50–60°, de modo similar ao apresentado no canto inferior direito da Figura 13(b) (56).

Tal estrutura hierárquica apresentando túbulos e material inter-tubular, com diferentes orientações e frações volumétricas de FIs ao longo da espessura, fornecem ao material a capacidade de alta tenacidade à fratura e controle do crescimento de trincas (8).

Além desses fatores, há gradientes de densidade, forma e tamanho dos túbulos. Conforme se aproxima da superfície externa da parede, a fração volumétrica de túbulos aumenta, sua forma torna-se mais elíptica e seu tamanho tende a ser menor, como mostrado na Figura 14 (67, 42, 69). Esses gradientes na forma, tamanho e densidade do túbulo têm várias funções. A maior densidade de túbulos na parte externa do casco fornece maior reforço, gerando um gradiente de rigidez e desviando as trincas da direção do tecido vivo no interior do casco. Além disso, acredita-se que há um aumento no momento de inércia com a mudança na forma dos túbulos, em resposta às tensões de flexão presentes nas bordas dos cascos durante impacto (42, 70).

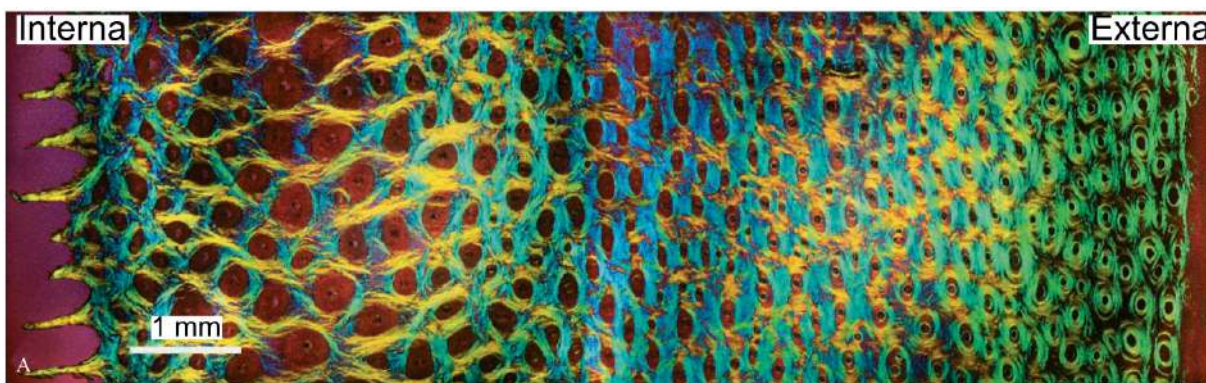


Figura 14 – Diagrama do material intertubular da parede do casco equino, obtido através de microscopia óptica de luz polarizada (Adaptado de (56)).

Além do gradiente associado aos túbulos da parede do casco, há dois gradientes

de hidratação: um horizontal, com baixos níveis de hidratação na superfície externa e altos níveis no interior, adjacente à derme; e um vertical, com hidratação maior na região germinativa do casco (proximal) e menor na região de contato com o solo (distal) (8).

Alguns dos resultados obtidos em estudos anteriores de cascos de diferentes espécies são apresentados na Tabela 2. É possível observar que, como em outros materiais estruturais biológicos, o módulo de Young da parede dos cascos em diferentes regiões aumenta significativamente com a diminuição da hidratação. No caso desses materiais, o efeito da hidratação é atribuído à influência mais intensa da água nas propriedades da fase matriz de queratina amorfa e menos intensa nos FIs, de modo semelhante ao encontrado na lã (42, 44).

A parede de cascos bovinos assemelha-se à dos equinos em sua estrutura e propriedades mecânicas, como pode ser observado na Figura 15 e pelos valores na Tabela 2 (67, 42, 14, 64, 56, 15, 66). Uma das principais diferenças entre esses cascos é a espessura da região tubular (6). No caso dos cascos equinos, os resultados de tenacidade à fratura com entalhe ao longo da direção do túbulo apresentaram um valor máximo a 75% UR, o que indica a existência de um nível de hidratação onde as propriedades são otimizadas, que normalmente corresponde à condição *in vivo*. Os valores obtidos corroboram a ideia de que a queratina da parede do casco é consideravelmente resistente à propagação de trincas.

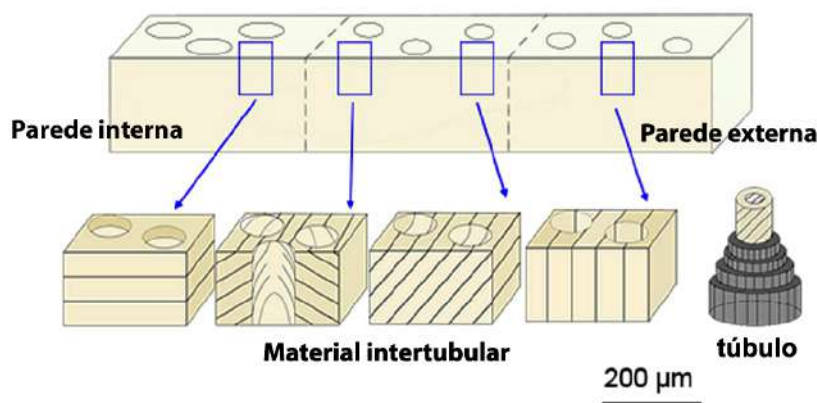


Figura 15 – Estrutura proposta da parede do casco bovino. (Adaptado de (15))

Wang et al.(15) estudaram a influência do teor de umidade e da orientação na resistência à fratura dos cascos bovinos. Os resultados mostraram que a tenacidade à fratura do material apresenta anisotropia, sendo a direção longitudinal (i.e., entalhe ao longo dos túbulos) mais resistente. Além disso, os autores observaram que o teor de umidade afeta significativamente a tenacidade à fratura da parede do casco bovino, atingindo um valor máximo para um teor de umidade de 17% (15).

O estudo da superfície de fratura em diferentes regiões e orientações do entalhe na parede permite a observação dos mecanismos de desvio de trincas e absorção de energia nos cascos (56, 15). A presença dos túbulos na parede impede que as trincas se propaguem



na direção do tecido interno dos cascos, enquanto o material inter-tubular desvia as trincas para a superfície externa, conforme apresentado na Figura 16. Os resultados apresentados por Wang et al.(15) na condição de pré-entalhe transversal, para a região distal da parede bovina, demonstraram o mesmo comportamento de propagação das trincas dos espécimes retirados da parede externa da região distal dos cascos equinos reportado por Kasapi e Gosline(56). Em ambos os casos, a trinca conseguiu vencer a resistência dos túbulos. Todavia, para todas as outras regiões de amostragem e direções de entalhe, os autores observaram o mesmo comportamento de deflexão das trincas protegendo a porção mais interna dos cascos equinos (56).

Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos cascos equinos e bovinos.

Parede do casco	Módulo de Young (GPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Integral J (kJ/m <sup>2</sup> )	Umidade relativa (UR) (%) ou teor de água (%H <sub>2</sub> O)	Referência
Equino	0,410 ± 0,032 (Tr)(L)	9,18 ± 0,42	11,9 ± 0,22	100 %	Bertram e Gosline (1986)
	0,485 ± 0,035 (Tr)(T)	11,8 ± 0,36	10,8 ± 0,08	100 %	
	2,630 ± 0,362 (Tr)(L)	38,9 ± 4,70	22,8 ± 0,31	75 %	Bertram e Gosline (1987)
	3,360 ± 0,629 (Tr)(L)	-	5,63 ± 0,54	53 %	
	14,600 ± 0,071 (Tr)(L)	-	8,73 ± 0,97	0 %	
	0,300 ± 0,030 (Tr)(L)(I)	6,50 ± 0,40	7,80 ± 0,40	100 %	Kasapi e Gosline (1997)
	0,430 ± 0,060 (Tr)(L)(M)	7,50 ± 0,10	6,40 ± 0,20	100 %	
	0,560 ± 0,059 (Tr)(L)(E)	9,50 ± 0,50	5,50 ± 0,40	100 %	
Bovino	0,382 ± 0,098 (F)(D)	14,30 ± 3,30	-	29,97 ± 2,40 %H <sub>2</sub> O	Franck et al. (2006)
	0,261 ± 0,109 (F)(A)	10,70 ± 4,50	-	29,97 ± 2,40 %H <sub>2</sub> O	
	3,290 ± 0,650 (Tr)(S)	33,10 ± 5,90	-	15 %H <sub>2</sub> O	Zhang et al. (2007)
	0,100 ± 0,030 (Tr)(S)	1,90 ± 0,60	-	50 %H <sub>2</sub> O	
	-	-	8,48 ± 1,33 (A)	100 %	Clark e Petrie (2007)
	-	-	8,39 (T)(A)	28,05 %H <sub>2</sub> O	Wang et al. (2020)
	-	-	18,51 (T)(A)	16,93 %H <sub>2</sub> O	
	-	-	4,91 (T)(A)	3,11 %H <sub>2</sub> O	
-	-	13,95 (L)(A)	27,15 %H <sub>2</sub> O		
-	-	20,95 (L)(A)	16,42 %H <sub>2</sub> O		
-	-	9,72 (L)(A)	3,28 %H <sub>2</sub> O		

\*Direção da carga: L – longitudinal; T – transversal. / Região da amostra: I – interna; M – média; E – externa; D – dorsal; A – abaxial; S – sola. / Ensaio: Tr – tração; F – flexão.

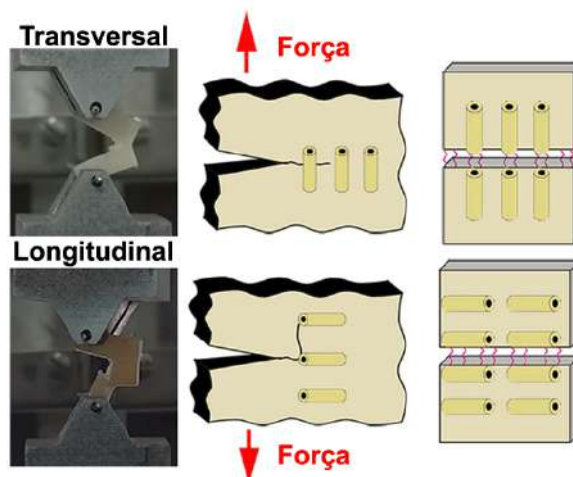


Figura 16 – Representação gráfica do processo de fratura dos espécimes com pré-entelhes na direção transversal e longitudinal dos túbulos. (Adaptado de (15))

Como exposto anteriormente, a parede dos cascos apresenta diferentes gradientes, seja de tamanho, forma e densidade dos túbulos, ou de orientação das FIs no material inter-tubular. Acredita-se que os mecanismos de resistência à propagação das trincas estão diretamente associados a essas características. Observou-se que ao longo da espessura da parede dos cascos equinos formaram-se superfícies de fraturas com características distintas (56, 9, 8). A partir dessas observações, foram propostos os mecanismos operantes no amortecimento das ondas de estresse que se propagam no material, nomeadamente: (a) o enfraquecimento da onda em consequência da resposta viscoelástica da queratina; e (b) o espalhamento da onda pelos túbulos e interfaces nas camadas internas (11, 56, 8, 15).

Além dos níveis de hidratação da parede do casco, outro fator importante considerado no estudo dos mecanismos de absorção de energia e resistência às trincas é a taxa de deformação aplicada (9). Testes de impacto dos cascos equinos na barra de Hopkinson mostraram trincas mínimas na região tubular, o que sugere a capacidade dos túbulos de desviar as trincas. Além disso, os túbulos impediram a formação de bandas de cisalhamento, comum em outros materiais biológicos queratinosos, como os chifres. Outros testes realizados, como testes de compressão ao longo do eixo dos túbulos, também possibilitaram a identificação dos mecanismos de deformação presentes. Pôde-se identificar o encurvamento e a fratura dos túbulos como modos de dissipação energia, além de uma grande resiliência, suportando deformações de até 30%, o que evidencia o comportamento viscoelástico da queratina (11).

Na estrutura interna da parede, as células de queratina são preenchidas pelos FIs e interligam-se através de superfícies onduladas semelhantes a suturas, consecutivamente se alinhando em camadas com fraca interação interfacial entre si (56). Essa estrutura hierárquica age desviando as trincas que se propagam dentro da parede do casco, evitando que atinjam o tecido vivo no interior do casco. Confirmou-se através de testes de tração

com alta taxa de deformação que, na porção central da parede do casco equino, as trincas apresentam uma forte tendência de propagação ao longo dos planos laminares intercelulares, semelhante aos testes de tração quase-estáticos. De modo distinto, nas regiões interna e externa do casco, as trincas percorrem as interfaces dos túbulos levando à delaminação (9).

A resposta do casco sob impacto é considerada um exemplo claro de como os testes quase-estáticos são úteis na compreensão do material submetido a uma carga dinâmica mas não necessariamente englobam toda a natureza da resistência ao impacto de um material. Em resumo, foram observados nos cascos os seguintes mecanismos de deformação e absorção de energia: delaminação, encurvamento e colapso dos túbulos na estrutura hierárquica da parede (9). Além desses, a resposta viscoelástica da queratina é outro fator determinante na resistência à propagação das trincas nesses materiais (8). Em conjunto, esses fatores são responsáveis por conceder aos cascos uma das maiores tenacidades à fratura entre os materiais biológicos estruturais.

### 3.5 Escamas de pirarucu

O pirarucu (*Arapaima gigas*) é um peixe teleósteo, da ordem dos Osteoglossiformes, e da família Arapaimidae (71). Este peixe é considerado um dos maiores peixes de água doce do Brasil, podendo chegar a pesar 200kg e apresentar um comprimento de 2 a 3 metros (72). A pele destes peixes é recoberta por escamas com até 10cm de comprimento, as quais agem como um sistema de proteção contra predadores, principalmente as piranhas, que habitam os rios da bacia Amazônica e os infestam com o avanço da estação seca (73).

Diferentemente dos cascos, as escamas de pirarucu evoluíram de modo a fornecer proteção contra predadores, resistindo à penetração dos dentes das piranhas que convivem nos mesmos rios (73, 74). Como em outros peixes osteoglossiformes, essas escamas apresentam estruturas compostas e laminadas formadas por fibras de colágeno mineralizadas (i.e., reforçadas com nanocristais de hidroxiapatita), em camadas (75, 76, 73). Nessas camadas, as fibras de colágeno apresentam-se dispostas em lamelas com orientações diferentes a cada camada, resultando em um compósito natural laminado (73). A Figura 17 apresenta um esquema representativo da estrutura hierárquica das escamas de pirarucu.

Nas últimas duas décadas, alguns trabalhos foram dedicados ao estudo da estrutura e das propriedades das escamas de pirarucu. Torres et al.(75) foram os primeiros a analisar a estrutura física e a composição das escamas através de análises de difração de raios X (DRX) e de espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), confirmando a presença de uma composição semelhante à dos ossos, com hidroxiapatita deficiente em cálcio e colágeno tipo I.

Torres, Troncoso e Amaya(77) analisaram a influência de diferentes teores de água na transição térmica das escamas através de análises de calorimetria diferencial (DSC).



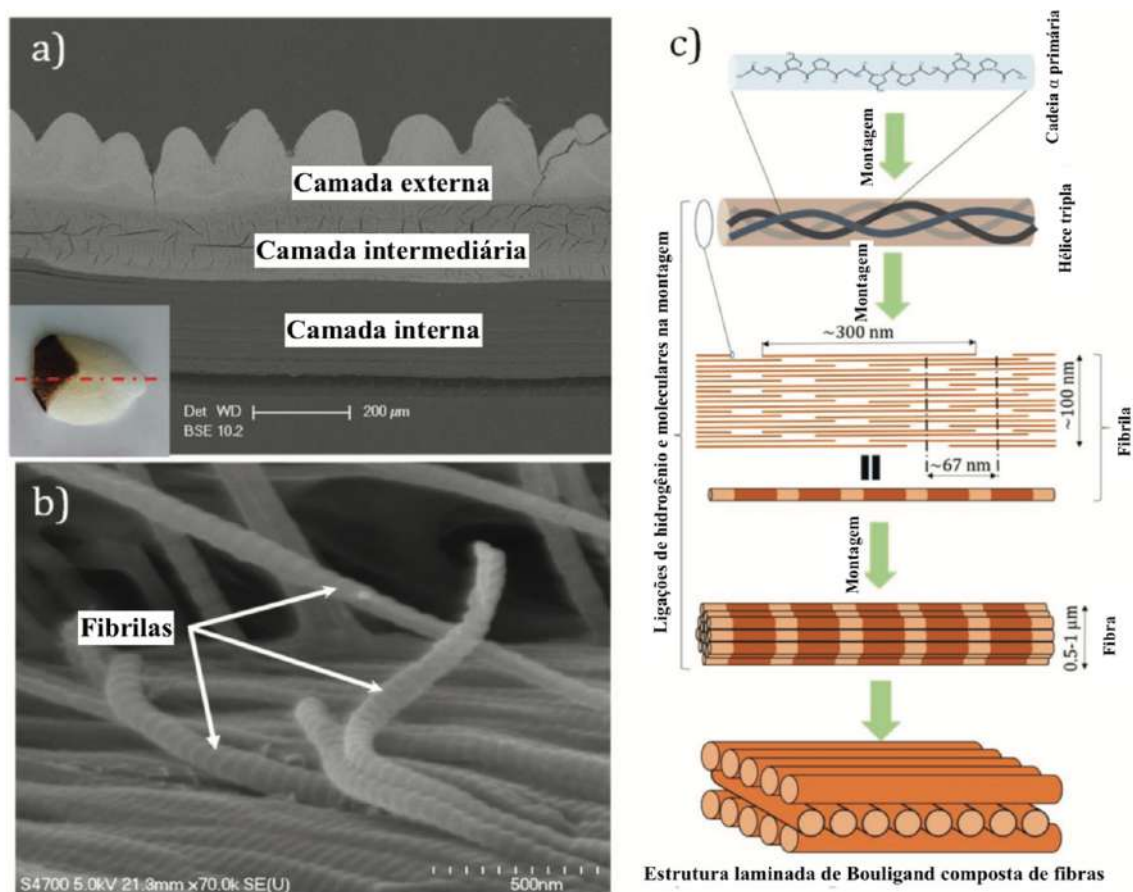


Figura 17 – Representação da estrutura hierárquica das escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*) (Adaptado de (74)).

Os autores observaram que com o aumento do teor de água na estrutura das escamas resulta no aumento da temperatura de desnaturação do colágeno e, conseqüentemente, da estabilidade térmica das escamas.

Sherman et al.(78) e Murcia et al.(79) realizaram estudos comparativos da estrutura das escamas de *A. gigas* com aquelas observadas em outras espécies de peixes, a partir dos quais foram confirmadas estruturas hierárquicas semelhantes entre as espécies, com as camadas: limite (externa), e elasmodinas interna e externa. Constatou-se que as escamas de pirarucu apresentam a maior espessura, tanto total quanto da camada limite, entre as três espécies estudadas, sendo sua camada limite de 2 a 6 vezes mais espessa que a das outras duas espécies (79).

Em outro estudo comparativo, Arola et al.(80) investigaram a estrutura, composição e comportamento mecânico da camada limite em três espécies diferentes: *Arapaima gigas*, *Megalops atlanticus* e *Cyprinus carpio*. Observou-se uma diferença significativa na resistência à penetração e na morfologia das camadas na estrutura das escamas estudadas, com valores menores de dureza ao longo da espessura para as escamas de pirarucu, 1,4-0,6GPa.

Alguns dos valores obtidos para as propriedades estudadas nos trabalhos citados anteriormente são mostrados na Tabela 3. Observando esses valores pode-se verificar que, assim como em outros materiais naturais, a resposta mecânica das escamas varia mesmo entre amostras da mesma espécie. Isso pode ser explicado pela variação da espessura das escamas em função da posição de extração (cabeça, corpo ou rabo) e do número de camadas da estrutura transversal (81, 79).

Tabela 3 – Propriedades mecânicas das escamas de pirarucu.

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

Em suma, as escamas de pirarucu consistem em um material híbrido de três camadas (camada limite, elasmódina externa e interna) composto de colágeno tipo I e nanocristais de hidroxiapatita. São materiais leves, mas que possuem força, tenacidade e flexibilidade notáveis. Apresentam superfícies hidrofílicas e texturizadas que mantêm uma camada estável de muco. Além disso, a combinação do relevo da superfície das escamas com o revestimento de muco age contra a ação microbiana e incrustação, enquanto reduz o atrito durante a natação (74). Dadas essas características, as escamas de arapaima apresentam-se como potencial candidato a utilização como reforço em compósitos poliméricos.

### 3.5.1 Mecanismos de deformação e falha das escamas

Uma importante característica estrutural das escamas é o fato destas apresentarem gradientes funcionais em sua formação, com uma superfície exterior mais rígida e protetora e uma parte interior flexível, capaz de absorver energia, resultando em um conjunto com maior resistência ao impacto ou à penetração (10).

Estudos sobre a resistência à tração de diferentes escamas revelam que a ausência da camada externa mineralizada produz maior resistência à tração do que a escamas in natura

(82, 78, 20). Apesar de parecer contraintuitivo à primeira vista, esse comportamento pode ser explicado pelo fato de a região mais mineralizada (i.e., camada externa) apresentar uma resistência muito menor à tração do que à compressão, o que promove o desenvolvimento de trincas e, conseqüentemente, fragilização logo nas primeiras etapas de deformação sobre tração (10).

Outros trabalhos sobre o comportamento das escamas em tração, verificaram a presença de mecanismos durante a fratura como a ruptura das fibras de colágeno, bem como a separação das fibras de colágeno das camadas entre si, delaminação, e do pullout das fibras em uma mesma camada (75, 76). Esses mecanismos ocorrem ao longo de diferentes escalas da estrutura hierárquica, e conferem às escamas uma grande capacidade de resistência à fratura (17).

Na Figura 18(a), é possível observar como as escamas em sobreposição possibilitam que o substrato sob elas resista à compressão resultante da penetração do dente da piranha, distribuindo as tensões em uma área maior do que a de aplicação da carga. De acordo com Yang et al.(82), a estrutura em camadas das escamas contribui para a ação coletiva das escamas, permitindo que o substrato se mantenha íntegro. Além disso, a flexibilidade das escamas individuais é favorecida pela camada externa corrugada, o que, em conjunto com a sobreposição das escamas, contribui para uma maior distribuição de tensão (83). A Figura 18(b), por sua vez, mostra como a estrutura natural das escamas favorece a compressão na região externa mais mineralizada e a tração nas camadas internas de colágeno.

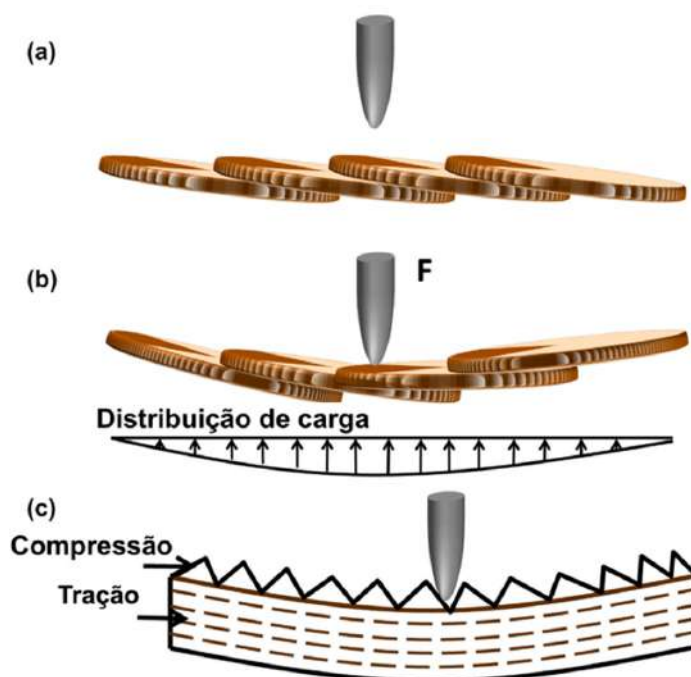


Figura 18 – Mecanismos de deformação das escamas de arapaima com a penetração de um dente de piranha (Adaptado de (82)).

Durante ensaios de tração, a resposta das camadas internas de colágeno foi analisada por meio de espalhamento de raios X de baixo ângulo (84). Os resultados indicaram que as fibras de colágeno próximas à direção de tração são esticadas e alinhadas ou rotacionadas no sentido da direção de tração, enquanto as fibras mais afastadas da direção de tração sofrem delaminação ou se separam. Conforme apresentado na Figura 19, foram identificados quatro mecanismos de reorientação adaptativa da estrutura: rotação, alongamento, abertura trativa e rotação simpática das lamelas.

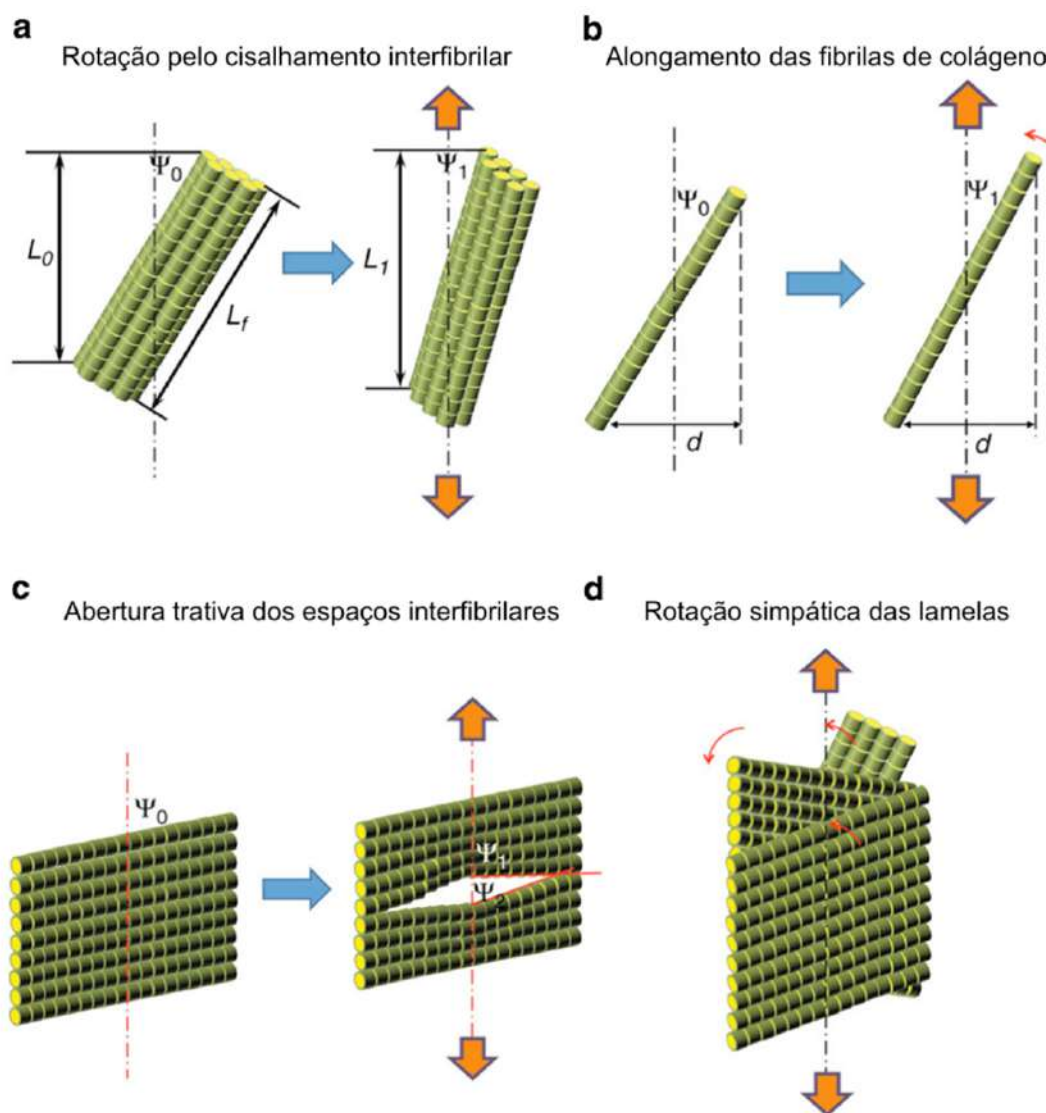


Figura 19 – Principais mecanismos de deformação na estrutura das escamas de pirarucu (Adaptado de (84)).

No processo de tração, as fibras de colágeno que estão mais alinhadas com a direção de tração sofrem uma rotação em direção à orientação do carregamento, por meio de cisalhamento interfibrilar, acompanhada de um alongamento. Já as fibras que possuem orientação mais distante da direção de tração sofrem rotação pela abertura entre as fibras de colágeno, o que aumenta o ângulo de  $\psi_0$  para  $\psi_1$  em um dos lados do

espaço interfibrilar. Esses ângulos estão representados na Figura 19(c) e indicam a rotação associada à separação das fibras de colágeno nas camadas. A mudança na orientação das fibras no sentido da direção da sollicitação de tração aumenta a capacidade de carregamento das fibras de colágeno, proporcionando um meio naturalmente projetado para aumentar a resistência à fratura das escamas (84, 82).

De modo geral, os mecanismos de falha e de deformação observados nas escamas de peixe mostram alguma correspondência com aqueles mecanismos que ocorrem em compósitos reforçados com fibras, tais como ruptura de fibra, delaminação e propagação de trincas na matriz (75, 76, 82, 85, 10).

Similarmente, em ensaios de tenacidade à fratura das escamas, quando as fibrilas de colágeno dentro da elasmódina interna estão hidratadas, elas giram na direção do carregamento, formando pontes de fibrilas que ajudam a diminuir a intensidade do entalhe. Nesse processo, os ligantes interfibrilares preenchem os espaços entre as fibrilas, sendo limitados pelas moléculas de água, que formam "bainhas" de água em suas superfícies, conforme o lado A da Figura 20.

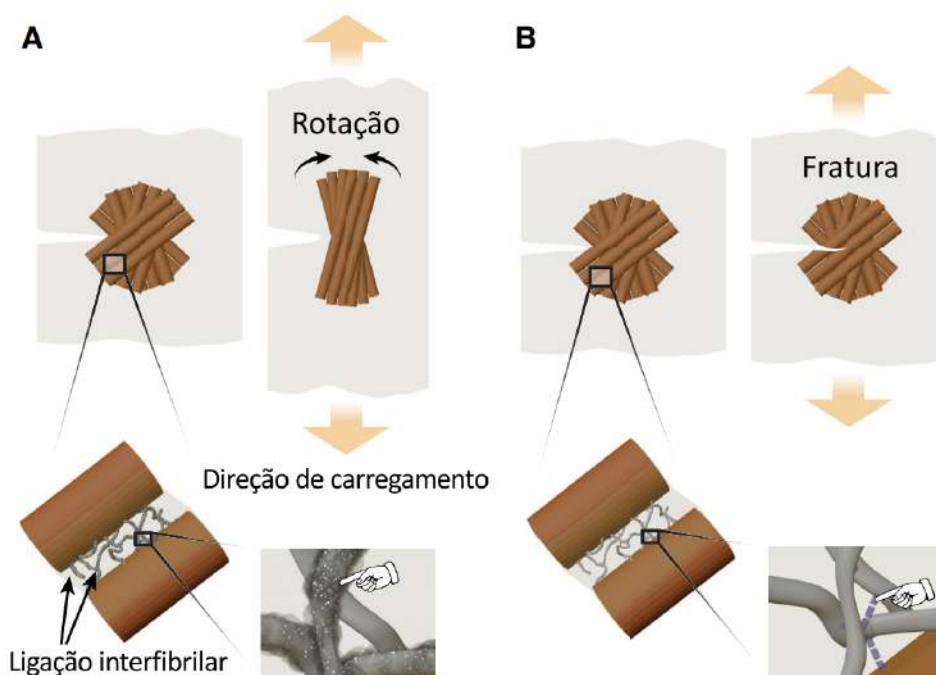


Figura 20 – Mecanismos que contribuem para a deformação e tenacidade à fratura das escamas envolvendo lubrificação intermolecular e ligações de H (Adaptado de (17)).

De modo distinto, quando a elasmódina interna está desidratada, o movimento entre as fibrilas e camadas de colágeno é limitado, o que reduz sua capacidade de resistir à fratura, o que está associado às ligações de H intermoleculares formadas diretamente entre

os ligantes interfibrilares e as fibrilas de colágeno (17).

### 3.6 Blindagem balística

A blindagem balística pode ser entendida como um meio de proteção desenvolvido para resistir a disparos de armas de fogo (86, 87). O Exército Brasileiro e Forças Auxiliares seguem a norma internacional NIJ 0101.04 (2000) (86) para avaliar o desempenho das blindagens. Esta norma classifica as blindagens em diferentes níveis de proteção com base em critérios como o calibre, a massa e a velocidade mínima do projétil. A Tabela 4 mostra a classificação dos diferentes níveis de proteção de acordo com esses critérios.

Tabela 4 – Classificação dos níveis de proteção em blindagens balísticas (Adaptado de (86)).

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

É importante destacar que a ausência de perfuração em um sistema de blindagem balística não é garantia de sua total eficácia, uma vez que o projétil pode causar uma deformação excessiva, resultando em trauma grave ou fatal ao usuário. A norma NIJ 0101.04 (2000) (86) estabelece uma deformação máxima permitida de 44mm na blindagem balística. Para avaliar o desempenho da blindagem, utiliza-se um método que verifica o trauma (indentação) causado em um material que simula a consistência do corpo humano, a plastilina, após testes balísticos com munição de calibre 7,62mm. Se a indentação medida for superior ao valor permitido, o sistema de blindagem balística é considerado ineficiente. A Figura 21 ilustra o método de avaliação do material de referência (plastilina) antes e após o impacto do projétil.

Existem outros testes realizados na avaliação da eficácia de blindagens, como a medição da velocidade em que um projétil atinge a blindagem, a fim de determinar a



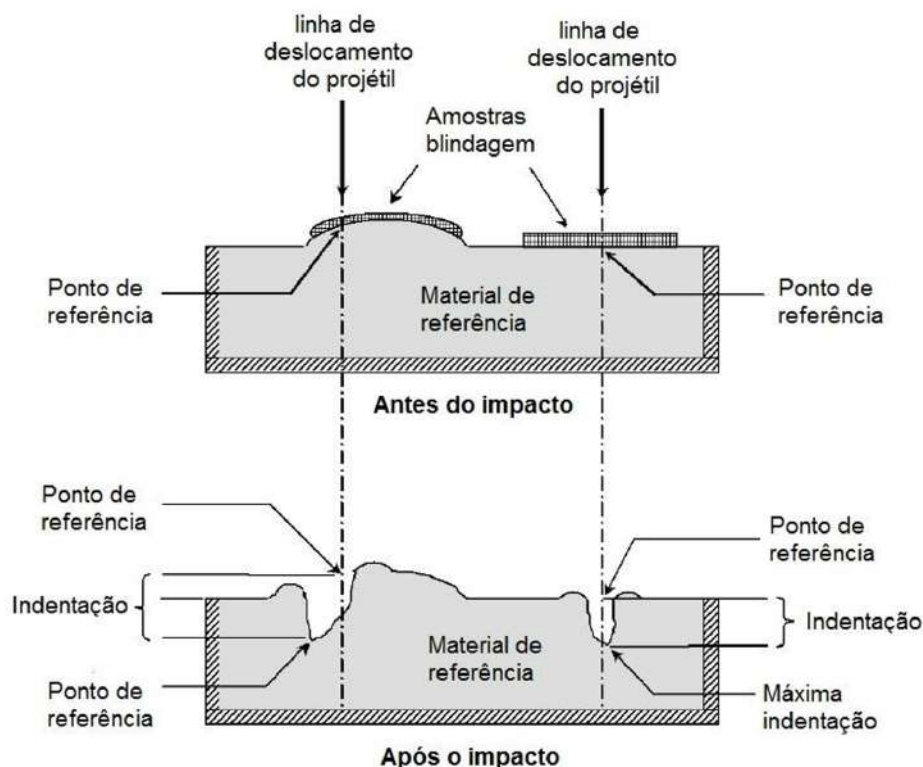


Figura 21 – Trauma resultante do impacto do projétil medido por indentação no material de referência (Adaptado de (88)).

velocidade limite ( $V_L$ ) necessária para perfurá-la. O principal parâmetro utilizado é o limite balístico V50, que representa a velocidade na qual a probabilidade de perfuração da blindagem pelo projétil é de 50% (89, 90).

O cálculo do parâmetro V50 torna-se inviável para algumas situações devido às características do projétil. Para munição 7,62mm, por exemplo, ainda que haja ajuste da massa de propelente, a velocidade de disparo é relativamente alta para calcular-se V50, enquanto em limites inferiores extremos de propelente o projétil pode chegar a não abandonar o equipamento de disparo.

Morye et al.(91) desenvolveram um modelo analítico alternativo que utiliza a energia absorvida pela blindagem, considerando um caso limite onde não ocorre perfuração da mesma, ou seja, toda a energia do projétil é absorvida. Para obter a energia absorvida,  $E_{abs}$ , considera-se a velocidade de choque do projétil,  $V_S$ , e sua velocidade residual,  $V_R$ , a partir da diferença de energia cinética expressa na Equação 3.4, na qual  $m$  representa a massa do projétil.

$$E_{abs} = \frac{m(V_S^2 - V_R^2)}{2} \quad (3.4)$$

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

velocidade limite a partir da Equação 3.5.

$$V_L = \sqrt{\frac{2E_{abs}}{m}} \quad (3.5)$$

### 3.6.1 Sistemas de Blindagem Multicamada

Diversos estudos recentes têm investigado materiais apropriados para aplicação em blindagem balística (92, 93, 94). Apesar de alguns materiais apresentarem excelentes propriedades, isolados estes não são capazes de agregar todas as características necessárias a um sistema de proteção de modo a apresentar baixo custo associado ao baixo peso. Desse modo, faz-se necessário o uso de múltiplas camadas, combinando materiais com propriedades complementares de forma a obter um sistema com efeito superior ao das partes individuais (95).

Os sistemas de blindagem multicamada (SBMs) são normalmente compostos por duas camadas: uma primeira camada composta de material cerâmico e uma segunda camada composta por fibras sintéticas ou um compósito polimérico reforçado com fibras naturais. Uma terceira camada constituída por uma camada delgada de um material metálico de relativamente pequena massa específica também pode ser utilizada (96).

Na maioria dos casos, a camada frontal é constituída por uma cerâmica avançada, como exemplo pode-se citar o óxido de alumínio ou alumina ( $Al_2O_3$ ), o carbetto de silício e o carbetto de boro, entre outros. Estes materiais apresentam em comum elevada dureza e resistência à compressão. Em geral, utiliza-se a alumina devido a sua boa relação custo-benefício, além de apresentar um processo de produção bastante consolidado (97). A camada cerâmica tem como principal função fragmentar a ponta do projétil e absorver grande parte da energia de impacto através de mecanismos de dissipação de energia como nucleação, crescimento e coalescimento de trincas, além de outros defeitos como a formação dinâmica de discordâncias na alumina por choque (98).

A camada intermediária é responsável por absorver a energia residual dos fragmentos do projétil, além de deter os estilhaços provenientes do projétil e da camada frontal (99). Geralmente, são utilizados materiais poliméricos como as aramidas, poliamidas e polietilenos, podendo-se utilizar também compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com fibras (100).

Uma camada terciária também pode ser utilizada. Em geral, no caso destas camadas pode-se utilizar alumínio aeronáutico, tecidos de aramida, entre outros (101, 102, 103). A Figura 22 ilustra os mecanismos de absorção do impacto do projétil pelo sistema de blindagem multicamada.



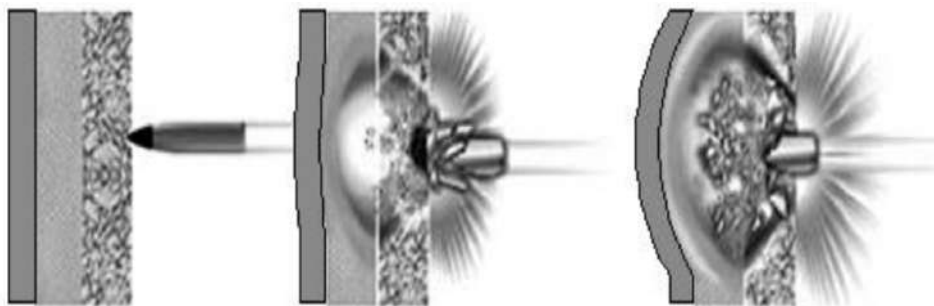


Figura 22 – Ilustração do mecanismo de absorção do impacto balístico realizado pela blindagem multicamada: (a) antes; (b) durante e (c) após o impacto balístico (Adaptado de (99)).

### 3.6.2 Compósitos de matriz epóxi

A aplicação de placas de compósitos de matriz epóxi com diferentes tipos de reforços naturais é facilmente encontrada em diversos trabalhos na literatura (104, 105, 106, 94). Com base nos mecanismos de captura semelhantes, apresentados pelas fibras de aramida, é proposto que tanto a matriz polimérica quanto as fibras naturais, em qualquer configuração, capturem fragmentos do impacto do projétil com a camada cerâmica frontal por incrustação, forças de Van der Waals e breves cargas estáticas superficiais geradas durante a interação fibra-cerâmica (94).

Luz et al.(104) verificaram que é possível utilizar sistemas rígidos de proteção, sem a camada terciária de alumínio. Os autores compararam os resultados com os de trabalhos anteriores para os SBMs com três camadas, concluindo que, mesmo sem a camada metálica, não houve perfuração do alvo e o valor da indentação medida estava abaixo do determinado pela NIJ.

Esses resultados corroboram a possibilidade de aplicação dos compósitos de matriz epóxi reforçado com escamas de pirarucu em sistemas de blindagem multicamadas.

## 3.7 Materiais bioinspirados

A biomimética pode ser equivocadamente entendida como um modo de reproduzir integralmente organismos vivos. Todavia, na prática, busca-se emular os princípios de projeto e montagem observados nos materiais naturais, que permitem a estes suas propriedades excepcionais quando consideradas suas composições (2).

Inicialmente, no desenvolvimento de materiais bioinspirados objetiva-se elucidar os princípios de projeto da natureza, que fundamentam os novos materiais estruturais fabricados para resolver problemas específicos de engenharia. A primeira etapa do processo envolve a descoberta de fenômenos e estruturas únicos nos materiais/sistemas biológicos e, por meio da observação, compreensão e quantificação destes, pode-se teorizar os mecanismos

fundamentais subjacentes a esses fenômenos (2, 24). A etapa seguinte consiste em empregar tais princípios estudados no projeto e manufatura de materiais que apresentem propriedades mecânicas e/ou funcionais direcionadas a uma aplicação e com desempenho aprimorado, como exposto esquematicamente na Figura 23.

Com efeito, há diversos desafios neste esforço. Entre estes defeitos, destacam-se a necessidade de instrumentos e técnicas de fabricação capazes de produzir as estruturas estudadas e a ampliação da produção de uma síntese de laboratório, em pequena escala, para a produção em massa. Todavia, até o presente momento, a inspiração nos materiais biológicos resulta em inovações em uma variedade de áreas, nomeadamente militar, aeroespacial, médica, de transporte e engenharia civil (107, 108, 5, 23, 24, 109).

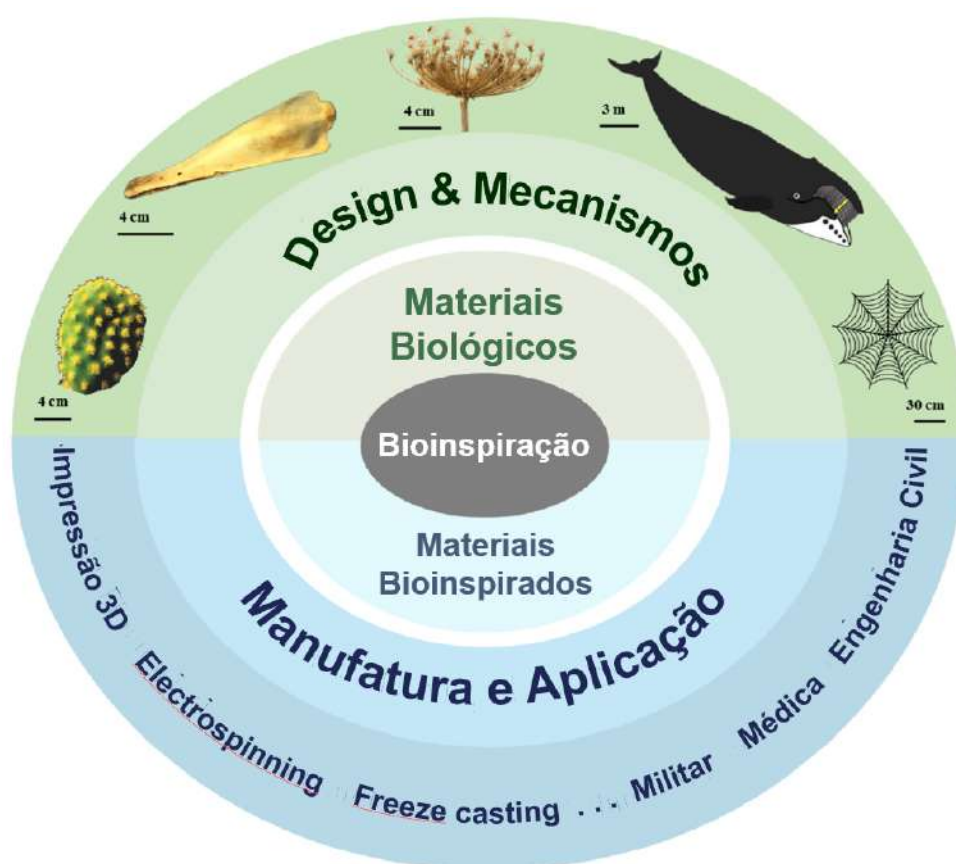


Figura 23 – Desenvolvimento de materiais bioinspirados a partir dos materiais naturais (Adaptado de (24)).

Na literatura recente, pode-se encontrar múltiplos artigos de revisão englobando os princípios de projeto e as propriedades mecânicas de materiais biológicos estruturais e seus materiais bioinspirados. Em um dos livros mais completos sobre o tópico, Meyers e Chen(2) apresentam não somente diversos exemplos de materiais bioinspirados disponíveis comercialmente, como o VELCRO®, mas também a composição, estrutura e os princípios de projeto de diversos materiais biológicos estruturais já estudados. Lazarus et al.(9) e Ha e Lu(108) ambos reportam os componentes estruturais e os mecanismos de absorção

de energia em diferentes materiais naturais. Entretanto, Lazarus et al.(9) introduzem a importância da consideração da taxa de deformação e citam trabalhos variados que se utilizaram de técnicas de ensaio com taxas dinâmicas no estudo dos materiais.

A partir do estudo da estrutura hierárquica de cascos equinos e do comportamento mecânico em diferentes taxas de deformação e condições de hidratação, Lazarus et al.(110) desenvolveram designs bioinspirados, usando uma impressora 3D multimaterial para replicar os arranjos tubulares, lamelares e gradientes encontrados no casco. Esses espécimes foram submetidos a testes de impacto por queda livre e tenacidade à fratura que mostraram a interação da matriz e dos túbulos, evidenciando que é possível melhorar a resistência ao impacto com a utilização de bioinspiração.

Além de Lazarus et al.(110), outros autores aderiram à bioinspiração como caminho para o desenvolvimento de novos materiais resistentes ao impacto. Jia et al.(111) desenvolveram quatro combinações diferentes a partir de cinco tipos de microestruturas bioinspiradas e propuseram critérios para seleção de arquitetura adotando o conceito de índices de materiais. A Figura 24 apresenta os designs propostos e sua correlação com os índices estudados. É importante notar que a combinação de diferentes tipos de componentes é capaz de produzir propriedades variadas, permitindo o controle dos padrões de fratura (111).

Em um dos poucos trabalhos sobre materiais bioinspirados em cascos, especificamente bovinos, Wang, Zhou e Zhang(112) propuseram um modelo de projeto estrutural e fabricaram três grupos distintos de corpos de prova de poliácido láctico (PLA), sendo um grupo controle e dois grupos com estruturas propostas diferentes. Os resultados dos testes de tenacidade à fratura mostraram que as estruturas propostas melhoraram a relação resistência-volume, e apresentaram um aumento de desempenho de 39% e 55% para o fator crítico de intensidade (KIC) e a taxa crítica de liberação de energia (GIC), respectivamente. Esses resultados corroboram o alto potencial de melhora nas propriedades mecânicas associado ao modelo estrutural bioinspirado.

Dessa forma, nota-se que o maior desafio da bioinspiração é desenvolver novos materiais, através do estudo de estruturas biológicas e da identificação dos mecanismos fundamentais de resistência ao impacto, e utilizando-se do auxílio de modelagem, técnicas de fabricação avançadas e testes mecânicos apropriados. A geração de projetos moldáveis por meio da variação da geometria e das propriedades do material permite investigar o modo como esses elementos estruturais deformam, absorvem e dissipam a energia de impacto (108, 9). Através do uso de modelagem, evidencia-se diversos desses elementos por sua capacidade de evitar falhas catastróficas através da atenuação e redistribuição de tensões (9). Portanto, faz-se necessário um entendimento mais completo da estrutura do material biológico e das iterações possíveis nos materiais bioinspirados, possibilitando assim pesquisas futuras, principalmente nos materiais queratinosos.

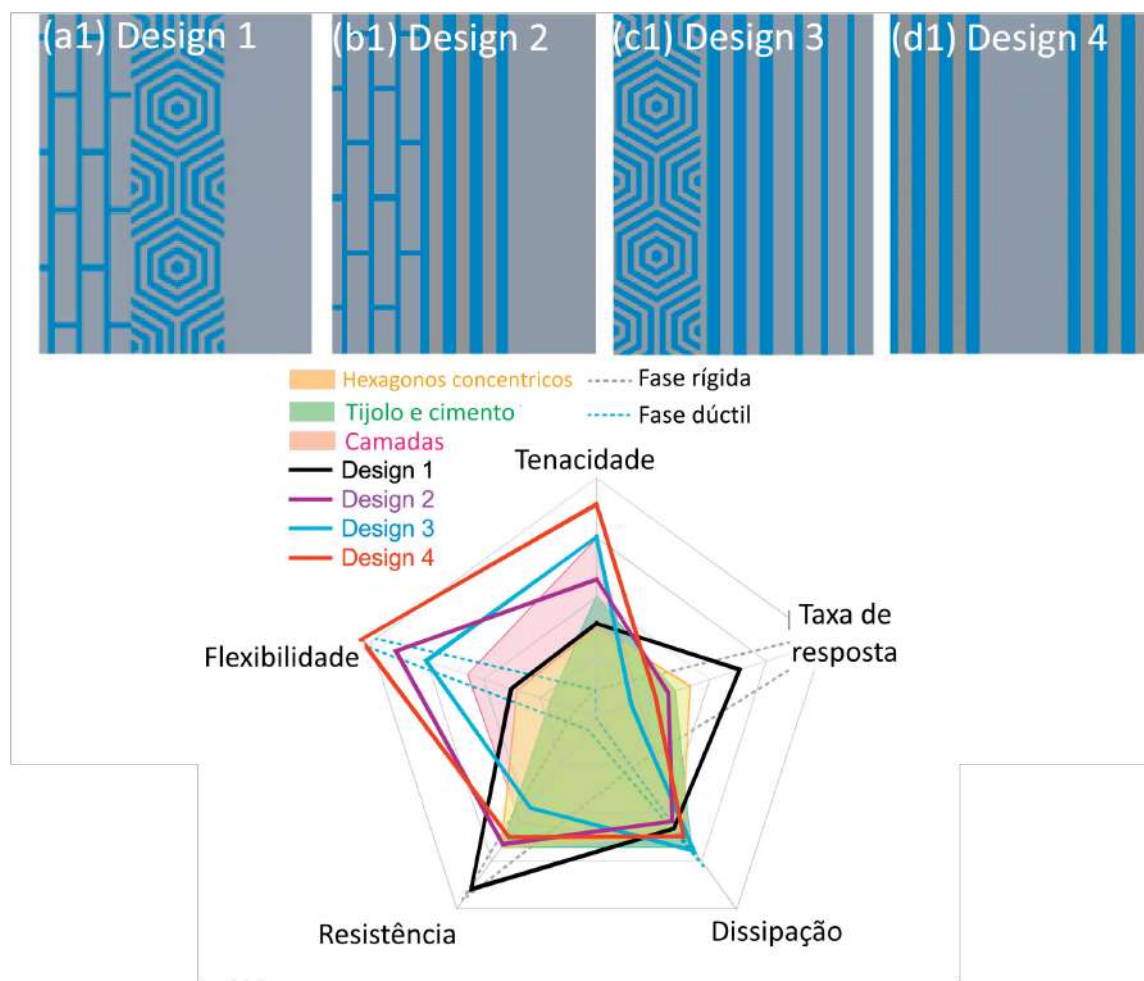


Figura 24 – Parte superior: (a1-d1) mostram quatro projetos de vigas híbridas, onde as cores cinza e azul indicam a fase rígida e dúctil, respectivamente. Abaixo: gráfico de radar demonstrando o desempenho das vigas híbridas em comparação com as vigas microestruturais biomiméticas isoladas (Adaptado de (111)).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Cascos bovinos

Cascos de espécies de bovinos típicas do Nordeste brasileiro foram estudados para análise de sua composição, estrutura e propriedades mecânicas. Os cascos de diferentes animais foram obtidos no matadouro municipal da cidade de Juazeiro do Norte, Ceará. Os cascos foram lavados, secados e armazenados nas condições normais de temperatura e pressão. A Figura 25 mostra os cascos após o procedimento descrito acima.



Figura 25 – Cascos bovinos: (a) Vista frontal; (b) vista superior.

Buscando preencher as lacunas de conhecimento encontrados na literatura atual sobre a parede dos cascos bovinos, a caracterização e os ensaios mecânicos foram realizados em duas condições de hidratação: umidade relativa ambiente (SA) e imersão (i.e., 100% UR). As regiões anatômicas estudadas e as condições são ilustradas na Figura 26 e no esquema da Figura 27.

A composição e estrutura química das amostras foram analisadas através de técnicas como espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A morfologia de superfície das amostras e a estrutura física dos materiais biológicos foram avaliadas através de técnicas de microscopia, como microscopia eletrônica de varredura (MEV). A estrutura atômica e molecular dos componentes da parede do casco foi estudada através da difração de raios X (DRX). Técnicas como calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram utilizadas para verificar as propriedades térmicas dos materiais nas diferentes condições de hidratação. Além disso, foram realizados o efeito do teor de água no comportamento dinâmico foi avaliado através de ensaios como de absorção de energia após impacto com munição de calibre .45.

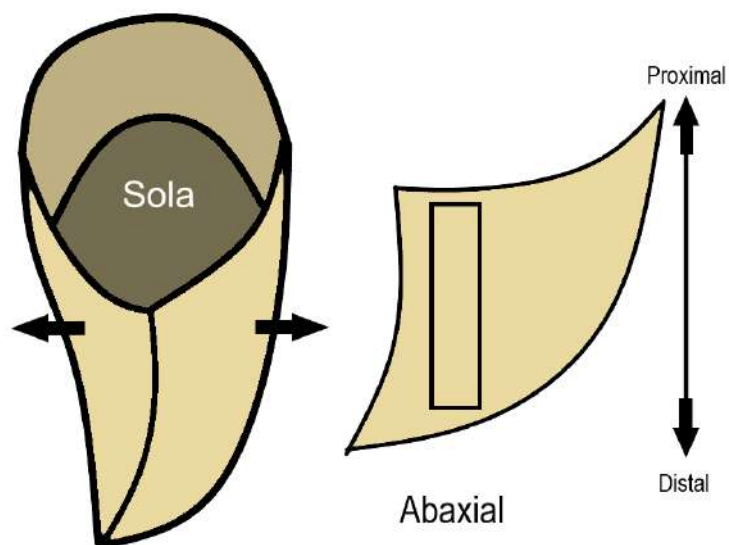


Figura 26 – Posições anatômicas dos cascos e regiões de amostragem.

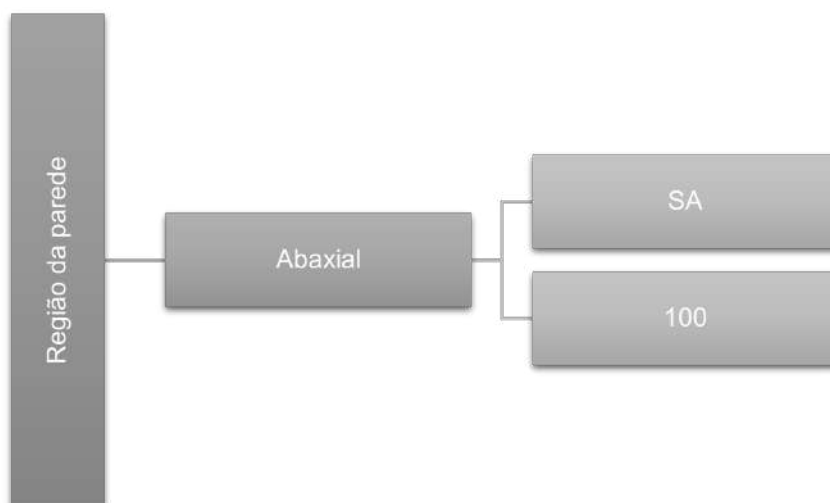


Figura 27 – Regiões de retirada das amostras da parede e condições de hidratação. Fonte: o autor

#### 4.1.2 Escamas de pirarucu

Além dos cascos bovinos, neste trabalho foram utilizadas escamas de pirarucu, que por sua vez foram obtidas no Mercado Municipal Adolpho Lisboa, Manaus, Amazonas. As escamas foram extraídas de diferentes peixes, secadas e armazenadas em condições normais de temperatura e pressão. A Figura 28 apresenta uma das escamas de pirarucu como recebida.

Para facilitar sua aplicação como reforço na matriz de resina epóxi, as escamas de pirarucu passaram por um processo de aplanamento seguindo o procedimento desenvolvido anteriormente e disponível na literatura (113). A Figura 29 ilustra as escamas após o aplanamento.



Figura 28 – Escama de pirarucu em seu estado natural (113).



Figura 29 – Escamas de pirarucu após processo de aplanamento (113).

### 4.1.3 Resina epóxi

Para a produção dos compósitos, utilizou-se a resina epóxi comercial do tipo diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) e endurecedor trietileno tetramina (TETA). Uma proporção estequiométrica de 13 partes de endurecedor para 100 partes de resina foi utilizada, seguindo as recomendações da literatura para otimizar as propriedades mecânicas desta combinação (114). A resina e o endurecedor foram fornecidos pela empresa Epoxyfiber, localizada na cidade do Rio de Janeiro.

### 4.1.4 Fabricação dos compósitos

Para avaliar a influência da fração volumétrica no desempenho balístico dos compósitos, estes foram preparados utilizando 20, 30 e 40% em volume de escamas de pirarucu. Optou-se pelo processo de moldagem por compressão, cuja matriz utilizada é apresentada



na Figura 30. As dimensões internas dessa matriz são de  $12x15x1,19\text{cm}^3$ , resultando no volume final da placa de aproximadamente  $214\text{cm}^3$ . Para o correto cálculo do volume das escamas, sua densidade foi determinada através do método de Arquimedes, obtendo-se  $1,60\text{g}/\text{cm}^3$ . Para a resina epóxi, foi utilizada a densidade informada pelo fornecedor, de  $1,10\text{g}/\text{cm}^3$ .

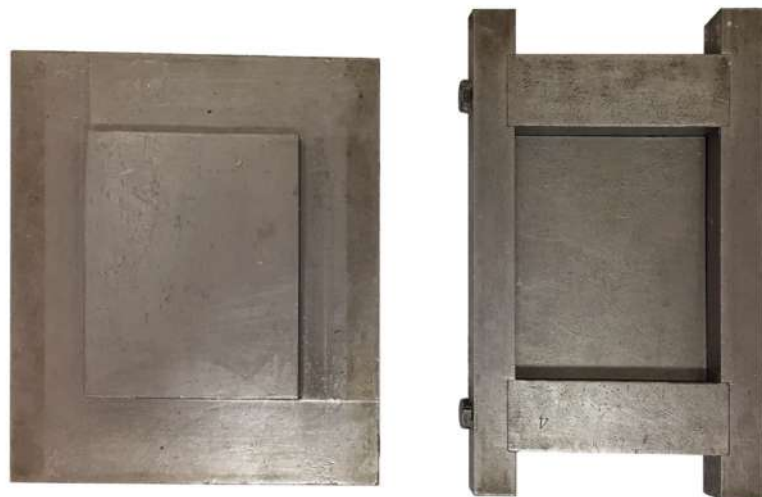


Figura 30 – Matriz metálica utilizada na confecção das placas de compósito epóxi-escamas (113).

As seguintes etapas foram realizadas no preparo das placas dos compósitos:

- I. Pesagem e separação das escamas.
- II. Aplicação de uma camada de graxa de silicone nas superfícies da matriz, de modo a evitar a aderência da placa à matriz e facilitar sua retirada.
- III. Após a disposição dos componentes no interior da matriz, o conjunto é prensado, utilizando 5 toneladas em uma prensa SKAY, disponível no laboratório de compósitos. O sistema permanece sob pressão à temperatura ambiente, durante um período de 24 horas, suficiente para que um considerável grau de cura seja alcançado (115).
- IV. Em seguida, a pressão é aliviada e a placa é extraída da matriz, usualmente sem necessidade de acabamento posterior.

Na etapa III, as escamas são dispostas em camadas e sobrepostas entre si, de modo a replicar o arranjo das mesmas na pele do peixe, a fim de simular a proteção encontrada na natureza. A Figura 31 apresenta o resultado final obtido no preparo de uma das placas de compósito de resina epóxi com 30%vol. de escamas de pirarucu.





Figura 31 – Placa do material compósito com reforço de 30%v/v de escamas de pirarucu (113).

#### 4.1.5 Sistemas de Blindagem Multicamadas

##### 4.1.5.1 Tecido de aramida

O tecido de aramida utilizado neste trabalho, de trama S745 e gramatura  $460g/m^2$ , foi fornecido pela empresa LFJ Blindagens, Comércio e Serviços S.A (Conquext), sob a forma de painéis de 8 camadas impregnadas com borracha cloroprênica (modelo ME-NEOKV08), assim como, monocamadas isoladas. A utilização das camadas de tecido de aramida deve-se à simulação do desempenho do colete balístico, que, por si só, oferece proteção de nível IIIA, isto é, resiste ao impacto de munições de baixa velocidade de impacto ( $<400m/s$ ), tais como a 9mm.

##### 4.1.5.2 Corpos cerâmicos

###### 4.1.5.2.1 Obtenção dos pós

A primeira etapa de processamento dos corpos cerâmicos é a preparação da mistura de pós. Pós de Alumina (700g, 94,5%p.), de Nióbia (29,15g, 3,94%p.) e o ligante PEG líquido (11,3g, 1,53%p.) foram misturados em um moinho de bolas, com bolas de alumina, modelo MA 500, durante 8 horas. O moinho utilizado localiza-se no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME.

Após o procedimento de moagem, a mistura foi secada em estufa à temperatura de  $60^{\circ}C$  por 48 horas. Na sequência, o pó foi desaglomerado com auxílio de almofariz e pistilo, e em seguida peneirado em uma peneira com abertura de 0,355mm.

#### 4.1.5.2.2 Prensagem

Após peneiramento, o pó cerâmico (100g) foi prensado em uma matriz hexagonal, formada por dois punções e uma camisa flutuante. Uma carga de 12 toneladas, equivalente a 30MPa foi aplicada, conforme descrito na literatura (116), com o auxílio da prensa hidráulica SKAY, disponível no laboratório de Fundição e Tratamentos Termomecânicos do IME.

#### 4.1.5.2.3 Sinterização

As pastilhas cerâmicas “verdes” foram sinterizadas em um forno INTI, modelo FE 1700, disponível no Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME. A rota de sinterização utilizada é bem consolidada na preparação de corpos de alumina com boa densificação (117, 115), e é descrita a seguir:

- I. Aquecimento de 25°C até 158°C, com taxa de 1°C/min;
- II. Patamar em 158°C por 1h;
- III. Aquecimento de 158°C até 375°C, com taxa de 1°C/min;
- IV. Aquecimento de 375°C até 1000°C, com taxa de 8°C/min;
- V. Aquecimento de 1000°C até 1400°C a uma taxa de 5°C/min;
- VI. Patamar de sinterização a 1400°C por 3h, e resfriamento no forno.

As três primeiras etapas dessa rota são responsáveis pela eliminação do ligante orgânico, e, sendo assim, a composição do material passa a ser 96% de Alumina e 4% de Nióbia.

As placas cerâmicas resultantes deste processamento, utilizando matérias primas dos mesmos fornecedores, foram anteriormente caracterizadas por outros autores (118, 119). Elas apresentam densificação média de 88,1% na sinterização, e densidade média do sinterizado de 3,53g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.1.5.3 Montagem do SBM

A preparação dos corpos de prova da blindagem multicamada foi realizada por meio da colagem das camadas de tecido de aramida, do compósito epóxi-escamas de pirarucu e da cerâmica, utilizando cola de cura rápida a base de poliuretano (PU). A blindagem multicamada consiste no conjunto compósito-cerâmica, e tem a finalidade de melhorar a proteção oferecida pelo tecido de aramida, que simula o colete balístico, de modo que este passe do nível de proteção IIIA para o nível III. A Figura 32 apresenta

uma blindagem multicamada utilizando uma placa de compósito de epóxi reforçado com escamas de pirarucu após a montagem.



Figura 32 – Sistema de blindagem multicamada (SBM) montado usando a placa de compósito de epóxi reforçado com escamas de pirarucu como segunda camada.

## 4.1.6 Métodos

### 4.1.6.1 Absorção de água

Com o objetivo de avaliar o tempo necessário até hidratação completa dos cascos após imersão, foram realizados testes de absorção de água. Por ausência de uma norma específica para materiais naturais, os testes foram baseados na norma ASTM D570-98(2018) (120). Foram preparadas cinco (5) amostras de duas regiões distintas da parede abaxial dos cascos bovinos, caracterizando assim dois grupos: abaxial-proximal (AB-P) e abaxial-distal (AB-D). As amostras foram pesadas e imersas em água deionizada e novas pesagens foram realizadas após períodos de imersão de: cinco (5min), dez (10min), vinte (20min) e trinta (30min) minutos, e uma (1h), duas (2h), três (3h), quatro (4h), vinte e quatro (24h), quarenta e oito (48h), setenta e duas (72h) e noventa e seis (96h) horas. Após o tempo final de imersão, as amostras foram separadas, pesadas e o teor de umidade das mesmas foi avaliado, seguindo o descrito em trabalhos anteriores (13, 15). As amostras foram colocadas em uma estufa a 70°C, durante um período de sete (7) dias. O teor de umidade (TU %) pode ser determinado através da Equação 4.1:

$$TU\% = \frac{massa_{úmida} - massa_{seca}}{massa_{úmida}} 100\% \quad (4.1)$$

#### 4.1.6.2 Difração de raios X (DRX)

Visando compreender melhor a estrutura molecular da parede do casco e o efeito da hidratação nesta, foram realizadas análises de difração de raios X em diferentes amostras extraídas dos cascos. Amostras foram preparadas de duas regiões distintas da parede abaxial, nomeadamente abaxial-proximal (AB-P) e abaxial-distal (AB-D). Uma amostra de cada grupo foi submetida a cada uma das duas condições distintas de hidratação: com secagem à temperatura ambiente (SA) e totalmente hidratadas (100). Além disso, na amostra AB-D foram avaliadas as superfícies da parede: interna (PI) e externa (PE). Dessa forma, as amostras foram nomeadas de acordo com a Tabela 5.

As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X, modelo X'Pert Pro Panalytical, disponível no Instituto Militar de Engenharia (IME), utilizando fonte de radiação  $\text{CoK}\alpha$  (1,790307Å). Os parâmetros utilizados foram: voltagem de 40kV, corrente de 40mA, degrau de 0,04 graus. Os espectros foram obtidos para valores de  $2\theta$  de 5 a 50°, baseado na literatura encontrada (121, 122).

Tabela 5 – Nomenclatura das amostras para análise de DRX nas diferentes condições estudadas.

Região	Hidratação	Superfície	Nomenclatura
<b>Abaxial-distal (AB-D)</b>	SA	Externa (PE)	<b>AB-D-SA-PE</b>
		Interna (PI)	<b>AB-D-SA-PI</b>
	100	Externa (PE)	<b>AB-D-100-PE</b>
		Interna (PI)	<b>AB-D-100-PI</b>
<b>Abaxial-proximal (AB-P)</b>	SA	Externa	<b>AB-P-SA</b>
	100	-	<b>AB-P-100</b>

Através do software OriginPro 2019, os dados obtidos foram submetidos a remoção de ruído, pelo método de Savitzky-Golay, e as curvas foram ajustadas, com deconvolução dos halos, a fim de determinar com maior precisão a posição dos picos.

#### 4.1.6.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para melhor compreender o efeito da hidratação na estrutura química dos componentes dos cascos, foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com diferentes condições das amostras. Amostras foram preparadas de duas regiões distintas da parede abaxial, nomeadamente abaxial-proximal (AB-P) e abaxial-distal (AB-D). De cada grupo de região foram preparadas duas condições de hidratação: com secagem à temperatura ambiente (SA) e totalmente hidratadas (100).

As análises foram realizadas em um equipamento PerkinElmer Frontier FT-IR/FIR, no modo de transmitância com pastilha de KBr, com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ , utilizando

uma faixa de números de onda de  $4000$  a  $400\text{cm}^{-1}$ . A escolha do modo de transmitância utilizando pastilhas de KBr foi feita para comparar os espectros obtidos com os reportados para outros materiais queratinosos e membranas da queratina dos cascos (121, 122).

#### 4.1.6.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Foram preparadas amostras das paredes abaxial-proximal (AB-P) e abaxial-distal (AB-D) dos cascos. Tais amostras foram submetidas a duas condições de hidratação, resultando em quatro grupos estudados: AB-P-SA, AB-P-100, AB-D-SA e AB-D-100.

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um equipamento Hitachi DSC7020, disponível no Instituto de Macromoléculas (IMA). Os parâmetros utilizados foram taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e faixa de temperatura de  $25$  a  $250^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Visando caracterizar a morfologia da superfície da parede dos cascos e sua estrutura interna, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Visto que os materiais não são condutores de eletricidade, os mesmos foram submetidos a um recobrimento metálico superficial utilizando o equipamento LEICA, modelo EM ACE600 e as análises foram realizadas em um equipamento modelo Quanta FEG 250, da FEI, ambos disponíveis no IME. Em acréscimo a estas, foram realizadas análises de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) das amostras para análise da composição da superfície destas. A avaliação da composição foi feita com o detector EDS acoplado ao equipamento. Para esta análise, a amostra foi fraturada após submersão em nitrogênio líquido por 5 minutos.

#### 4.1.6.6 Ensaios de flexão

As escamas de pirarucu foram testadas através de ensaios de flexão em 3 pontos para avaliar seu comportamento mecânico sob diferentes taxas de deformação, condições de hidratação e superfície relativa de contato. Esta última refere-se à superfície que esteve em contato com o cutelo do cabeçote, podendo ser a superfície externa ou interna das escamas (SI) (ou seja, maior ou menor teor mineral). As escamas foram testadas em duas condições de hidratação: totalmente seca (EP-S) e totalmente hidratada (EP-H), o que foi obtido após 72h de imersão em água. Cinco (5) amostras foram cortadas em fitas de aproximadamente ( $27,37 \times 1,37 \times 8,76$ ) mm (i.e., comprimento x largura x espessura) e ensaiadas para cada condição. Na ausência de uma norma específica para o teste dos materiais biológicos, utilizou-se a norma ASTM D790-17 (123) para a determinação da taxa de deformação das fibras externas,  $Z$ , conforme a Equação 4.2. Três taxas de deformação flexural distintas foram aplicadas para avaliar a sensibilidade da taxa de deformação das

escalas:  $Z = 1; 0,1$  e  $0,01$ .

$$R = \frac{ZL^2}{6d} \quad (4.2)$$

onde:  $R$  = taxa de movimento do cabeçote móvel, mm/min;  $L$  = distância entre pontos de apoio, mm;  $d$  = espessura da amostra, mm;  $Z$  = taxa de deformação da fibra externa, mm/mm/min.

#### 4.1.6.7 Ensaios de cisalhamento

Além dos ensaios de flexão, testes de cisalhamento foram realizados nas escamas para avaliar sua resposta ao cisalhamento sob diferentes taxas de deformação e condições de hidratação. O aparato e o procedimento de teste foram desenvolvidos baseado na literatura (124, 125). O punção (i.e., peça macho) foi projetado com diâmetro de 6,4mm enquanto a matriz foi projetada com um furo de 6,5mm de diâmetro interno, resultando em uma abertura de 0,1mm. as escamas foram testadas em duas condições de hidratação: totalmente seca (EP-S) e totalmente hidratada (EP-H), o que foi obtido após 72h de imersão em água. Três velocidades do travessão distintas foram aplicadas para avaliar a sensibilidade das escamas à taxa de deformação: 0,1; 0,01 e 0,001mm/s.

#### 4.1.6.8 Ensaios de tração

Amostras retangulares (30mm × 5mm) foram cortadas de escamas secas evitando a região escura que é mais espessa e serve como ponto de fixação à epiderme do peixe (75). Cinco (5) amostras das escamas foram testadas nas condições de secagem total (EP-S) e após imersão em água destilada por 4 dias (EP-H), para comparação dos resultados com os reportados na literatura (75, 76). Os ensaios foram realizados em três taxas de deformação diferentes:  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  e  $10^{-1}$ .

Os ensaios de flexão, tração e cisalhamento foram realizados em uma máquina de ensaios universal Instron 3367, com uma célula de carga de 20kN, disponível na Universidade da Califórnia San Diego (UCSD).

#### 4.1.6.9 Ensaios de velocidade residual (calibres .22 e 7,62mm)

Testes balísticos foram realizados para avaliar a capacidade de absorção de energia cinética dos compósitos com reforço de escamas de pirarucu. Para os compósitos, no mínimo cinco (5) amostras foram preparadas para cada fração volumétrica. Um rifle de precisão Gunpower SSS acoplado com um supressor de ruído padrão de arma foi utilizado nos ensaios, munido de projéteis calibre .22, com massa de 3,3g. O sistema foi arranjado conforme exposto na Figura 33. O rifle de ar foi posicionado a 5m do alvo, consistindo em uma placa fixada por uma morsa e alinhada perpendicularmente ao rifle. Um cronógrafo balístico foi posicionado 10cm antes do alvo e o outro 10cm atrás do alvo (126).

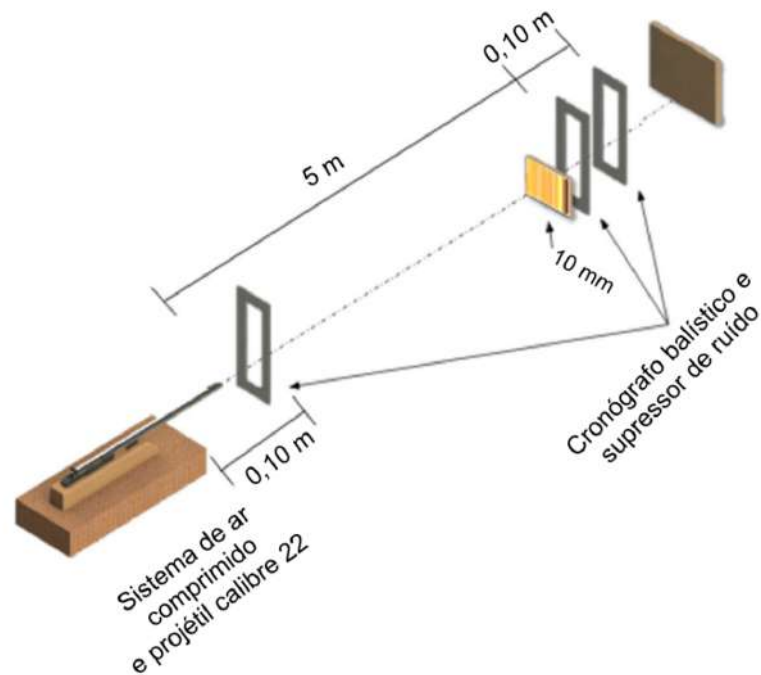


Figura 33 – Sistema a ser utilizado nos testes balísticos (Adaptado de (126)).

Para determinar a energia de absorção, foram utilizados: um cronógrafo balístico Air Chrony modelo MK3, com precisão de 0,15m/s, para medição da velocidade de impacto; e um cronógrafo balístico ProChrono modelo Pal, com precisão de 0,31m/s, para medição da velocidade residual. Dessa forma, a energia absorvida pelo alvo pode ser calculada através da Equação 4.3:

$$E_{\text{abs}} = \frac{m(V_S^2 - V_R^2)}{2} - E_0 \quad (4.3)$$

onde  $m$  é a massa do projétil,  $V_S$  é a velocidade de impacto,  $V_R$  velocidade residual e  $E_0$  é a energia de calibração, do projétil disparado sem alvo.

#### 4.1.6.10 Ensaios de indentação na plastilina (Backface signature)

O ensaio balístico objetiva verificar a capacidade de um material absorver a energia cinética de um corpo em movimento, i.e., o projétil. No presente trabalho, foram avaliadas as blindagens multicamada utilizando placas de compósito com reforço de escamas de pirarucu, em diferentes frações volumétricas, como camada intermediária.

Para isto, ensaios para a avaliação do nível da proteção balística oferecida pela blindagem multicamada foram realizados através da medição da deformação resultante da plastilina após disparo (ensaio de indentação na plastilina), e por meio da avaliação da perda de energia do projétil após impacto no material da camada intermediária (ensaio de velocidade residual). No ensaio de indentação na plastilina (backface signature), os sistemas de blindagem multicamada foram fixados em um bloco de plastilina (CORFIX®) com

50mm de espessura e densidade de  $1,07g/cm^3$ . Após o impacto do projétil, a deformação (indentação) deixada pela blindagem na plastilina foi medida, utilizando um sensor a laser. Os ensaios foram realizados utilizando munição de calibre 7,62 x 51mm M1, como fornecida comercialmente ao Exército, de modo a avaliar o nível de proteção III, conforme a NIJ 0101.04 - 2000. Nesse caso, o projétil apresenta massa de 9,7g.

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

Uma metodologia similar àquela utilizada nos testes de velocidade residual anteriormente descritos foi empregada nos testes de impacto com munição calibre 7,62mm. O sistema a ser utilizado nos ensaios foi disposto conforme relatado na literatura (127).

#### 4.1.6.11 Distribuição de Weibull

A distribuição de Weibull é a distribuição estatística mais popularmente utilizada em cálculos de engenharia de confiabilidade, e bastante utilizada no estudo de materiais naturais (2, 128). A função de distribuição cumulativa de Weibull é apresentada na Equação 4.4:

$$F(x) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{x}{\theta} \right)^\beta \right] \quad (4.4)$$

onde  $\theta$  e  $\beta$  são parâmetros estatísticos representando, respectivamente, a unidade característica (ou parâmetro de escala) e módulo de Weibull (ou parâmetro de forma).

A distribuição de Weibull foi utilizada para análise dos valores obtidos nos ensaios, a fim de se avaliar a variabilidade natural nos materiais.

#### 4.1.6.12 Análise estatística de variância (ANOVA)

A comparação dos valores obtidos nos diferentes ensaios foi realizada através das análises estatísticas de variância (ANOVA) e teste de Tukey, conforme a metodologia descrita anteriormente na literatura (129).

A ANOVA consiste em verificar se os resultados obtidos possuem diferenças significativas para as diferentes condições. Em caso afirmativo, é aplicado o teste de Tukey, ou teste de diferença honestamente significativa (HSD). Neste teste há uma averiguação sobre a presença ou não de igualdade nos tratamentos (i.e., diferentes grupos de amostras) através da aplicação de um teste de hipóteses. A partir dos resultados dos testes, a hipótese de igualdade entre as médias das propriedades pode ser rejeitada ou não considerando como fator determinante a diferença mínima significativa (d.m.s), apresentada na Equação



4.5:

$$\text{d.m.s.} = q \sqrt{\frac{\text{QMR}}{r}} \quad (4.5)$$

Onde:  $q$  é a amplitude total estudentizada, sendo esta função do grau de liberdade (GL) do resíduo e do número de tratamentos; QMR é o quadrado médio do resíduo; e  $r$  é o número de repetições de cada tratamento.

Dessa forma, a influência de possíveis gradientes estruturais e composicionais e diferentes condições de hidratação, nas diversas amostras de ensaios balísticos e mecânicos, pode ser verificada, e pode-se concluir qualitativamente e quantitativamente, qual configuração possibilitou resultados mais expressivos nas propriedades medidas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Cascos bovinos

#### 5.1.1 Absorção de água

Sabe-se que o teor de umidade é um dos fatores que afetam as propriedades mecânicas dos materiais biológicos estruturais, em especial da parede dos cascos (15). Sendo assim, visando agilizar o procedimento de preparação das amostras para os ensaios futuros, foram realizados testes de absorção de água nas duas regiões distintas da parede abaxial dos cascos bovinos.

A Figura 34 apresenta os aumentos percentuais em peso observados nas amostras após os intervalos de tempo de imersão propostos. As amostras apresentam uma absorção acelerada nos primeiros minutos com subsequente redução da taxa de absorção, devido à saturação de água na estrutura do material (130). Comportamentos similares são observados em outros materiais biológicos estruturais (42, 131). Além disso, é possível observar uma tendência assintótica dos pontos à um patamar a partir de três dias (4320min) de imersão. No caso dos chifres de órix, Kitchener(131) relata a hidratação total do material, representada pelo patamar, a partir de 3 dias, enquanto para os cascos equinos a hidratação completa ocorre após 5 dias (42).

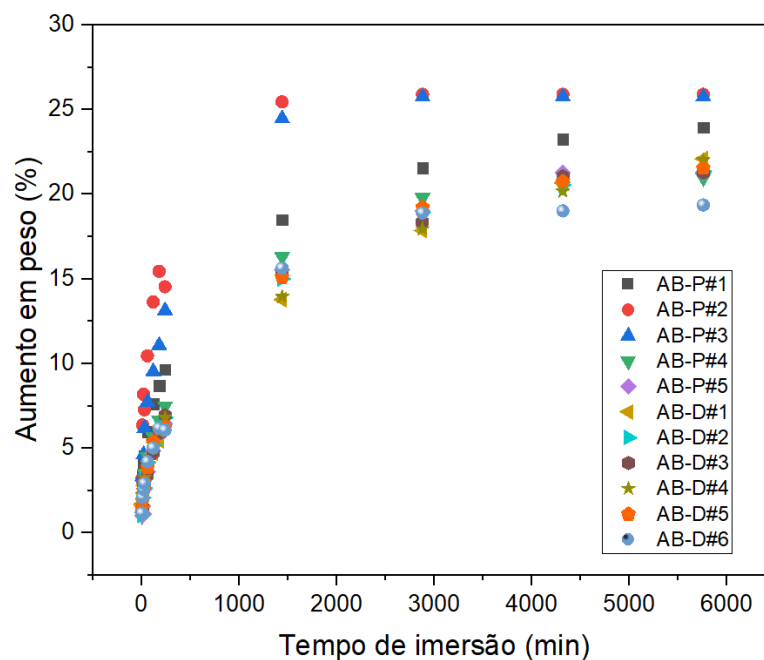


Figura 34 – Curva do aumento percentual em peso das amostras de casco bovino versus o tempo de imersão.

Visando elucidar possíveis diferenças na absorção de água entre as diferentes regiões da parede, a absorção média percentual, em peso, e o desvio padrão são apresentados em diferentes curvas na Figura 35. Apesar da aparente tendência a uma maior absorção, em média, por parte da parede abaxial-proximal, não foram observadas diferenças significativas entre as duas regiões. Após quatro dias de imersão (5760 min), foram observados valores médios de  $23,58 \pm 2,37\%$  para a região abaxial-proximal (AB-P) e  $21,28 \pm 1,00\%$  para a região abaxial-distal (AB-D).

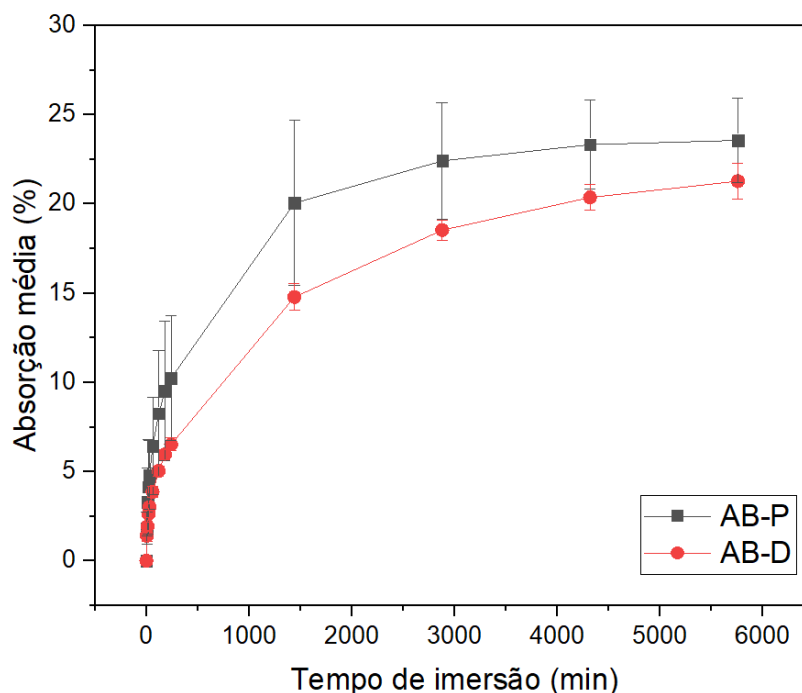


Figura 35 – Absorção média de água (%) para cada região da parede abaxial dos cascos bovinos: proximal e distal.

Trabalhos anteriores estudaram o efeito da umidade relativa atmosférica no teor de umidade de diferentes cascos, especialmente os de único dígito, como de cavalos e burros (42, 132). Em ambos os casos, as curvas de teor de umidade versus umidade relativa atmosférica demonstram um crescimento exponencial do nível de hidratação dos cascos com o aumento na umidade relativa ambiente.

Baillie et al.(13) propuseram que a melhor forma de simular os níveis de hidratação presentes nos cascos in vivo seria através da imersão em meio aquoso. Dessa forma, espera-se que, pela presença dos túbulos na estrutura interna da parede, ocorra um efeito direto da capilaridade na hidratação obtida. Todavia, nos cascos equinos, observou-se que não houve a formação de gradientes de hidratação (i.e., maior hidratação na região distal) esperados para esse caso (130). Ao contrário disso, observou-se uma taxa de desidratação maior na região distal devido presença das aberturas dos túbulos.

Os valores médios e os respectivos desvios padrões dos teores de umidade obtidos

para as amostras dos dois grupos estudados são apresentados na Tabela 6. Na literatura, podem ser encontrados valores para os cascos bovinos que variam de 3,11 a 35,50%p/p  $H_2O$ , dependendo das condições de hidratação ou desidratação empregadas (13, 15). Os valores encontrados no presente trabalho estão bem próximos dos reportados por Wang et al.(15), de 28,05 e 27,15%. Além disso, foi observada uma diferença significativa (i.e., intervalo de confiança = 95%) nos valores do teor de umidade das duas regiões estudadas, o que é similar ao reportado para os cascos equinos (42). O teor de umidade dos cascos secos na umidade ambiente (SA) foi de 10,03 e 11,32% para as regiões abaxial-distal (AB-D) e abaxial-proximal (AB-P), respectivamente.

Tabela 6 – Teor de umidade médio das amostras de casco bovino após hidratação.

Amostra	Teor de umidade médio (%p. $H_2O$ )	Desvio padrão
<b>AB-P-100</b>	25,05	1,50
<b>AB-D-100</b>	22,52	0,80

### 5.1.2 Difração de raios X (DRX)

A estrutura física das queratinas é estudada há bastante tempo, sendo amplamente reportada na literatura (45, 8). Através da difração de raios X, é possível identificar quatro padrões característicos: padrão  $\alpha$ , padrão  $\beta$ , padrão de penas e padrão amorfo. Na maioria dos mamíferos, a queratina encontrada apresenta o padrão  $\alpha$  (8), exibindo dois espaçamentos típicos: um relacionado à distância entre as moléculas que compõem a  $\alpha$ -hélice, de 9,80Å, e outro relacionado ao passo entre as duas moléculas da  $\alpha$ -hélice, de 5,15Å (133).

Os difratogramas obtidos para as amostras da parede abaxial do casco bovino, das regiões proximal e distal nas duas condições de hidratação, são apresentados na Figura 36. Através do ajuste das curvas, foi possível observar dois halos característicos nas diferentes amostras. A presença de halos ao invés de picos está associada tanto ao fato da parede dos cascos apresentar uma matriz de queratina amorfa, quanto pelo fato dos filamentos intermediários (FIs) apresentarem uma ordem de cristalinidade no nível nanométrico.

O primeiro halo foi encontrado em ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) que variam entre 10,28 e 10,93°. A partir desses valores, os espaçamentos interplanares puderam ser identificados, conforme exposto na Tabela 7, resultando em um espaçamento médio de  $9,60 \pm 0,24$ Å. Não foi identificada uma variação significativa entre a estrutura das paredes interna (AB-D-PI-SA) e externa (AB-D-PE-SA) dos cascos, ou entre as regiões distal e proximal. O segundo halo foi encontrado em ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) de 22,59 a 24,79°. Os espaçamentos

relacionados a esses ângulos são apresentados na Tabela 7. Pôde-se observar um espaçamento médio de  $4,33 \pm 0,18 \text{ \AA}$ , bem próximo do que é reportado para outros materiais queratinosos, conforme mostrado na Tabela 7.

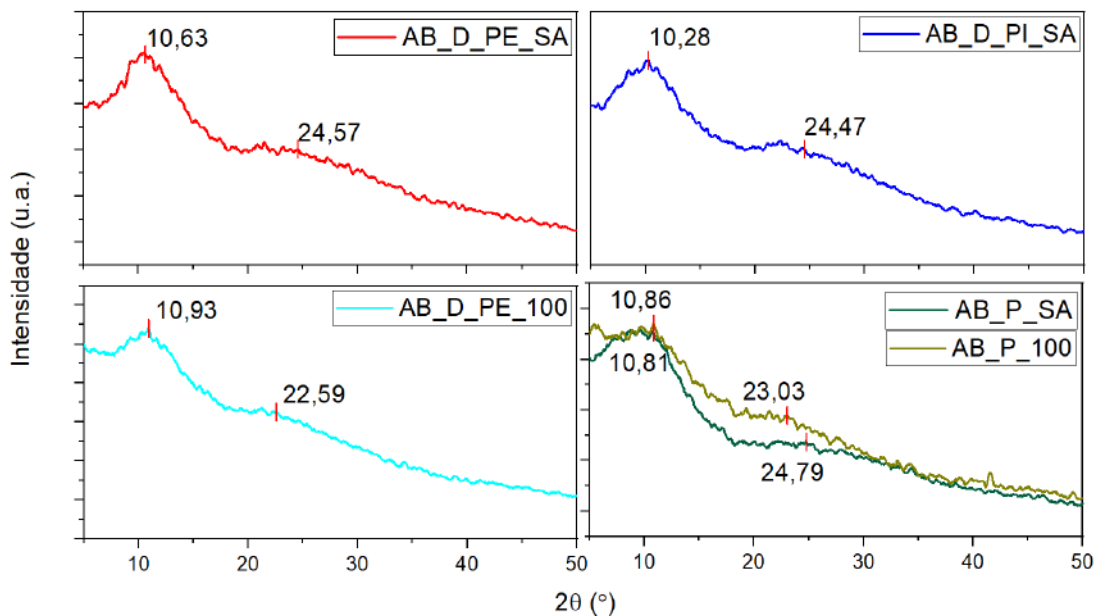


Figura 36 – Difratomogramas obtidos para as amostras das diferentes regiões do casco bovino e em diferentes condições de hidratação.

Tabela 7 – Espaçamento interplanar das amostras analisadas no presente trabalho e de materiais queratinosos reportados na literatura (122, 121, 45).

Material	d (Å)	Referência
AB-D-PE-SA	4,21	Presente trabalho (PT)
	9,66	
AB-D-PI-SA	4,22	
	9,99	
AB-D-PE-100	4,57	
	9,40	
AB-P-SA	4,17	
	9,50	
AB-P-100	4,48	
	9,46	
Lã	4,35	Wu e colaboradores (2017)
Queratina pura	4,46	
Queratina de cascos bovinos	4,62	Valkov e colaboradores (2020)
Queratina de cabelos	4,48	
Queratina de unhas	4,27	
Padrão da α-queratina	5,15	Fraser, MacRae e Rogers (1972)
	9,80	

A fim de se evitar a variabilidade inerente dos materiais naturais, as mesmas amostras foram avaliadas nas duas condições de hidratação, secas ao ambiente (SA) e imersas (100). Dessa forma, a comparação das duas condições permitiu o melhor entendimento da influência da hidratação na estrutura física dos cascos. Observou-se uma leve tendência à diminuição do espaçamento relacionado ao primeiro halo: de 9,66 para 9,40Å na região distal (AB-D), e de 9,50 para 9,46Å na região proximal. De modo oposto, uma tendência ao aumento foi observada no espaçamento referente ao segundo halo: de 4,21 para 4,57Å na região distal (AB-D), e de 4,17 para 4,48Å na região proximal.

Acredita-se que esses halos estão diretamente associados aos espaçamentos reportados para a estrutura da  $\alpha$ -hélice da queratina (45, 121). Os resultados encontrados reforçam a teoria de que as moléculas de água podem substituir ligações secundárias, como as de hidrogênio, presentes entre as proteínas ricas em glicina/tirosina na fase matriz (42, 46). A introdução das moléculas de água na estrutura gera um aumento na distância do passo da  $\alpha$ -hélice, resultando em um aumento nos espaçamentos observados em ambas as regiões no segundo halo.

### 5.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

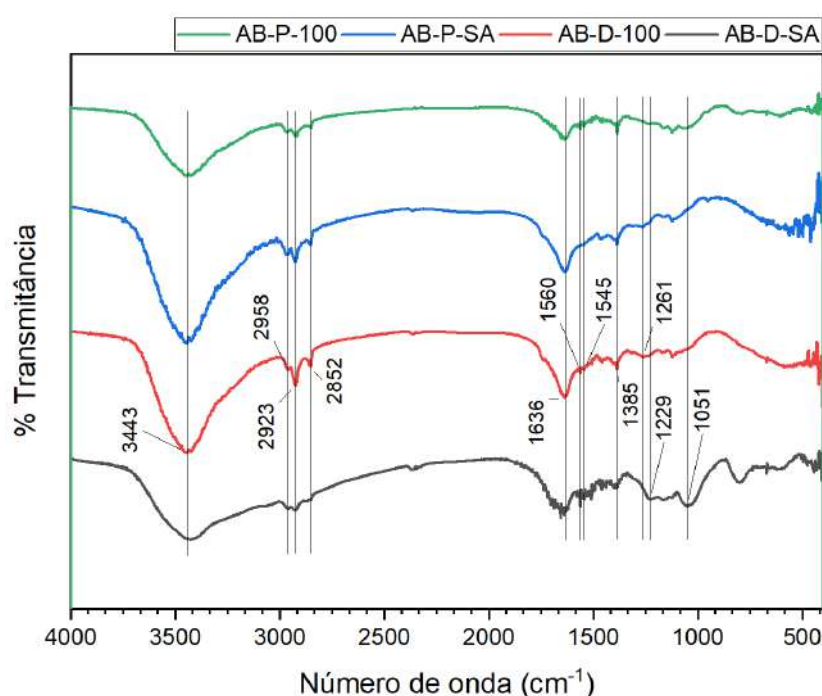


Figura 37 – Espectros de infravermelho das amostras extraídas das diferentes regiões da parede abaxial dos cascos bovinos, nas diferentes condições de hidratação estudadas.

A composição da parede dos cascos bovinos e o efeito da hidratação nestes podem ser avaliados através do estudo da estrutura das moléculas que compõem o material pela espectroscopia no infravermelho. Os espectros obtidos para as amostras extraídas das

regiões proximal e distal da parede abaxial dos cascos, nas duas condições de hidratação, secas e hidratadas, são apresentados na Figura 37. Pode-se observar a presença de bandas comuns a todas as amostras, com maior ou menor intensidade de transmitância associada. Destacam-se as bandas encontradas nas frequências entre  $3600$  e  $3200\text{cm}^{-1}$ , relacionadas às vibrações de estiramento de N-H e O-H; entre  $2958$  e  $2852\text{cm}^{-1}$ , referentes às vibrações de estiramento de C-H; e de  $1636\text{cm}^{-1}$ , associada às vibrações de estiramento de C=O e C-N presentes nas amidas I (121).

Tabela 8 – Frequências das bandas de absorção observadas nas amostras estudadas e em outros materiais queratinosos estudados na literatura (134, 121, 59).

Material	Tipo de vibração	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referência
<b>Parede de cascos bovinos</b>	Estiramento de N-H e O-H	3600-3200	Presente trabalho (PT)
	Estiramento de C-H	2958-2852	
	Estiramento de C=O e C-N de amidas I	1636	
	Deformação angular de N-H e estiramento de C-N e C-C de amidas II	1560-1530	
	Deformação angular de C-H e estiramento de $-\text{CH}_3$	1385	
	Estiramento de C-N e deformação angular de C=O de amidas III	1260-1230	
	Característica de cisteína	1070-1040	
<b>Queratina de cascos caprinos</b>	Estiramento de N-H e O-H	3650-3250	Kumar, Anandhavelu e Swathy (2019)
	Característica de amidas I	1665-1610	
	Característica de amidas II	1550-1520	
<b>Queratina de cascos bovinos</b>	Estiramento de N-H de amidas A e O-H de hidratação	3355-3295	Valkov et al. (2020)
	Estiramento de C=O e C-N de amidas I	1650	
	Deformação angular de N-H e estiramento de C-N e C-C de amidas II	1530	
	Estiramento de C-N e deformação angular de C=O de amidas III	1230	
<b>Parede de cascos caprinos</b>	Estiramento de N-H e O-H	3400	Kui et al. (2020)
	Estiramento de C-H	2960-2870	
	Estiramento de CO de amidas I	1655	
	Estiramento de CN e deformação angular de NH de amidas II	1540-1520	
	Deformação angular de C-H e estiramento de $-\text{CH}_3$	1387	
	Estiramento de CN e deformação angular de NH de amidas III	1238	
	Característica de -S-C	1051	
	Característica de S=O	1076	

Além disso, foram observadas bandas em  $1560$  e  $1545\text{cm}^{-1}$  que estão associadas ao modo de vibração de deformação angular de N-H e de estiramento de C-N e C-C das amidas II (59, 121). A Tabela 8 apresenta, em resumo, as frequências relacionadas às principais bandas observadas, os modos de vibração associados e os valores reportados na literatura para outras estruturas queratinosas.

A principal diferença observada entre as regiões proximal e distal da parede dos cascos está relacionada à intensidade da banda presente em  $1051\text{cm}^{-1}$ . Essa banda está associada às ligações -S-C, presentes na cisteína que compõe a queratina (59). Dessa forma, acredita-se que a maior intensidade da banda observada na região distal pode estar associada a uma maior quantidade desse aminoácido na estrutura.

Em relação à condição de hidratação, foi possível observar um considerável aumento na intensidade da banda de O-H em  $3443\text{cm}^{-1}$ , o que está diretamente relacionado ao nível de umidade das amostras (121). Além disso, observando a razão entre as intensidades das bandas características de C=O e de N-H, pode-se verificar uma diminuição na intensidade desta última em relação à primeira com o aumento do teor de umidade das amostras (135). É possível observar também uma alteração na razão de intensidades das bandas de  $1636$  e  $3443\text{cm}^{-1}$ , após a hidratação das amostras. A maior intensidade na banda de  $1636\text{cm}^{-1}$ , observada nas amostras hidratadas, pode estar associada à uma ocorrência mais frequente de ligações de hidrogênio (136). No caso dos chifres de carneiro selvagem (135), reportou-se também uma variação na posição das bandas que foi associada ao aumento do teor de umidade, todavia esse fenômeno não foi observado no presente estudo.

#### 5.1.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O efeito da hidratação na estabilidade térmica da parede dos cascos bovinos foi analisado através do DSC. As curvas obtidas durante o aquecimento das amostras extraídas da parede abaxial, condicionadas na umidade ambiente (AB-SA) e totalmente hidratadas após imersão (AB-100), são apresentadas nas Figuras 38 e 39. De modo distinto, durante o resfriamento, nenhum evento foi observado.

Em ambas as condições de hidratação foi possível observar dois eventos endotérmicos: um associado à perda de água e outro associado à desnaturação da  $\alpha$ -queratina da parede dos cascos, semelhante ao reportado na literatura para materiais queratinosos (137).

No caso da condição (AB-SA), observou-se uma maior temperatura associada à remoção da água nas amostras (i.e.,  $173,2^\circ\text{C}$ ) do que aquela observada na condição (100) (i.e.,  $57,3^\circ\text{C}$ ). Esse fenômeno está associado à saturação de água na estrutura que, como descrito anteriormente, determina a forma como as moléculas de água interagem com a matriz amorfa e os domínios cristalinos. Quanto maior o teor de água absorvido, maior



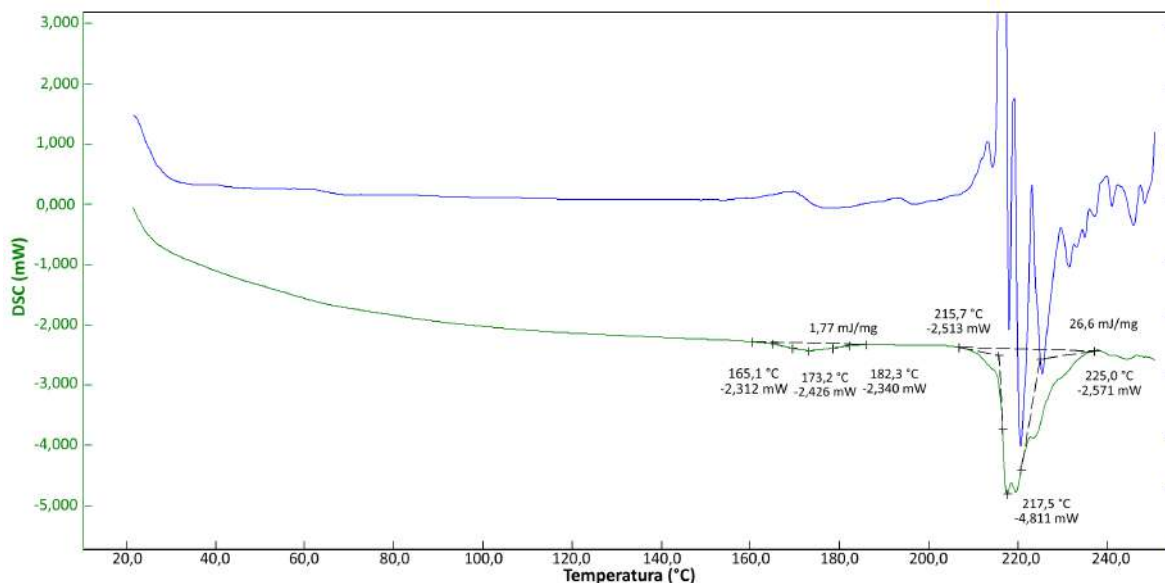


Figura 38 – Curva de DSC obtida no aquecimento de amostras da região distal dos cascos bovinos condicionadas em umidade ambiente (AB-SA).

o número de moléculas de água que interagem com a matriz, porém maior a facilidade com que elas podem ser retiradas, o que resulta em temperaturas mais baixas e maior quantidade de calor absorvido (i.e., de 1,77 para 91,7J/g). No caso oposto, as moléculas de água formam pontes de hidrogênio com as cadeias polipeptídicas da  $\alpha$ -queratina cristalina, o que dificulta sua remoção e resulta em maiores temperaturas (137).

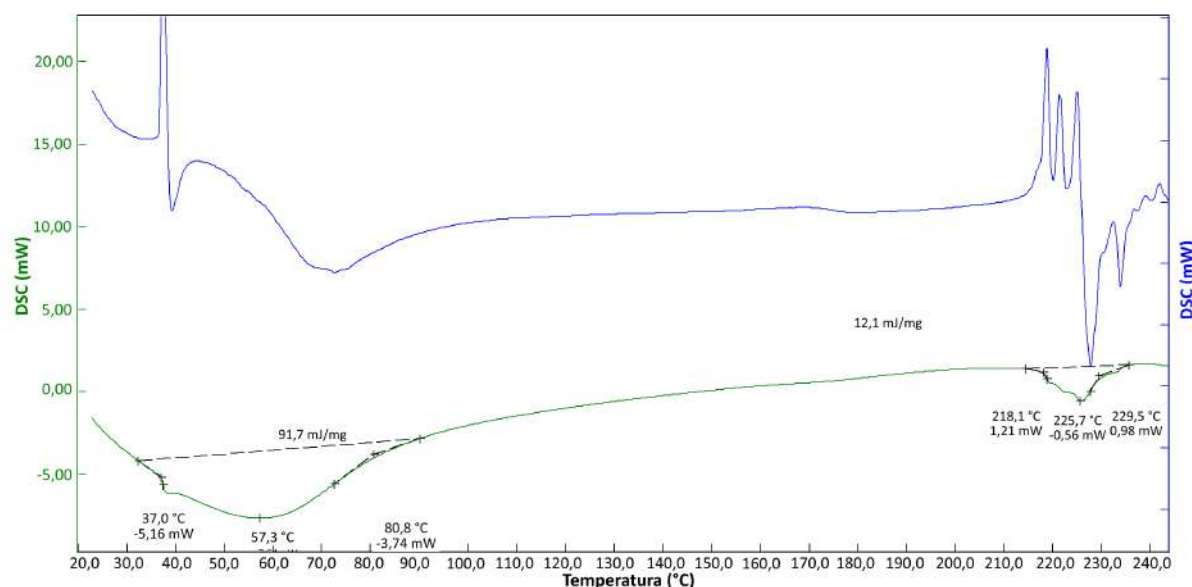


Figura 39 – Curva de DSC obtida no aquecimento de amostras da região distal dos cascos bovinos hidratados por imersão (AB-100).

É possível verificar um pico trimodal no segundo evento endotérmico, pela convolução de três transições associadas à desnaturação da  $\alpha$ -queratina. O aumento do teor

de água presente na estrutura gerou um aumento na temperatura de máximo fluxo de calor (i.e., de 217,5 para 225,7°C) e uma diminuição no calor total absorvido no evento (de 26,6 para 12,1J/g). Essa observação vai de encontro ao que é reportado na literatura para outros materiais que contém a  $\alpha$ -queratina, como lã e cabelo, onde há uma redução da temperatura de desnaturação com o aumento do teor de umidade (138, 137). Apesar disso, as temperaturas observadas são semelhantes a outros estudos térmicos realizados na queratina extraída dos cascos ( $\approx 210^\circ\text{C}$ ) (139, 140). De acordo com Zoccola, Aluigi e Tonin(139), as principais diferenças entre a queratina da lã e dos cascos são a menor quantidade de cistina, maior teor de  $\alpha$ -hélice, menor higroscopicidade e uma distribuição de pesos moleculares diferentes dos cascos. Portanto, a endotérmica trimodal sugere a ocorrência de eventos de transição de outros componentes na estrutura dos cascos bovinos além da  $\alpha$ -queratina (138).

### 5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

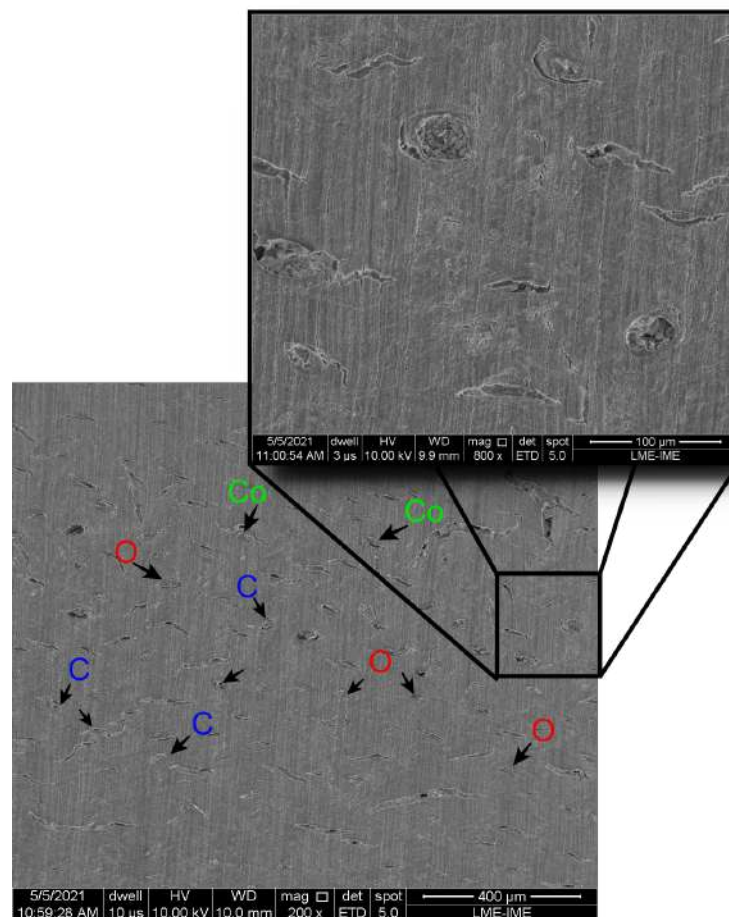


Figura 40 – Micrografia da seção transversal da parede dos cascos na região proximal, evidenciando a presença de túbulos circulares (C), ovais (O), colapsados (Co) e trincas no material intertubular.

Com o objetivo de melhor entender a estrutura interna do material, amostras

de diferentes regiões da parede abaxial dos cascos bovinos foram estudadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Amostras lixadas das regiões distal, intermediária e abaxial dos cascos foram observadas e suas micrografias são apresentadas a seguir.

A Figura 40 apresenta micrografias obtidas em diferentes aumentos da seção transversal da região proximal da parede dos cascos bovinos. É possível observar a presença da abertura da estrutura dos túbulos, alguns selecionados e indicados por setas. Essa estrutura é bem conhecida e reportada em diversos materiais queratinosos, inclusive nos cascos bovinos (13, 64, 141, 8, 15, 47). Um dos fatores importantes a ser considerado, é a quantidade desses componentes presentes em determinada área, conhecida por densidade de túbulos ( $mm^{-2}$ ). A importância desse fator está associada principalmente ao teor de umidade do material, visto que quanto menor a densidade de túbulos, maior a quantidade de material inter-tubular e, conseqüentemente, maior o teor de umidade (141). Ainda na Figura 40, são observados túbulos com formatos variados, como circulares, ovais e colapsados, de acordo com o que é reportado na literatura (64).

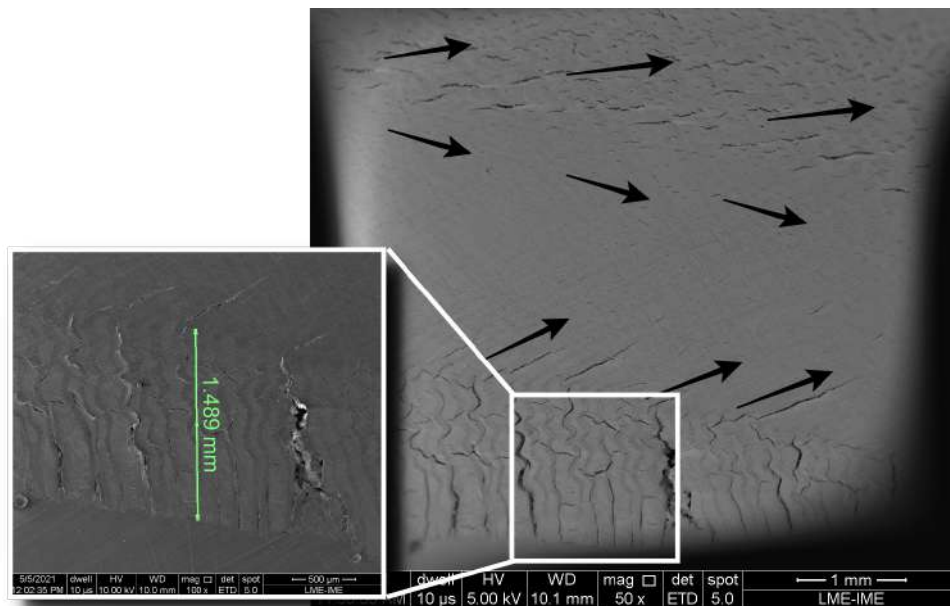


Figura 41 – Micrografia da seção transversal da parede dos cascos na região distal, evidenciando as quatro zonas observadas ao longo da parede e as direções de orientação dos FIs no material inter-tubular.

Em todas as regiões estudadas, pode-se identificar quatro zonas distintas: lamelar, na parede interna; interna; intermediária, dividida em duas outras com formatos dos túbulos e orientações das FIs distintos; e externa, com túbulos colapsados. Essa divisão é bem conhecida e reportada na literatura, todavia há escassez de informações sobre a orientação dos FIs na matriz inter-tubular. A Figura 41 apresenta a parede no total, sendo a zona lamelar destacada pelo quadrado, com 1,49  $\mu m$  de extensão na região distal. As

setas indicam a orientação do material inter-tubular, que pôde ser identificada pela direção das trincas, decorrentes do corte das amostras. No caso dos cascos equinos, as trincas seguem a orientação dos FIs presentes na células de queratina do material inter-tubular (9). Esse fenômeno parece ocorrer também nos cascos bovinos aqui estudados, conforme ilustrado pela direção das setas. Dessa forma, pode-se identificar a zona interna, encontrada imediatamente após a zona lamelar, e caracterizada pela ausência de túbulos, seguida de uma região intermediária subdividida pelas diferentes orientações dos FIs (15, 47). A quarta e última zona é a mais próxima da parede externa e parece apresentar em sua maior parte túbulos colapsados.

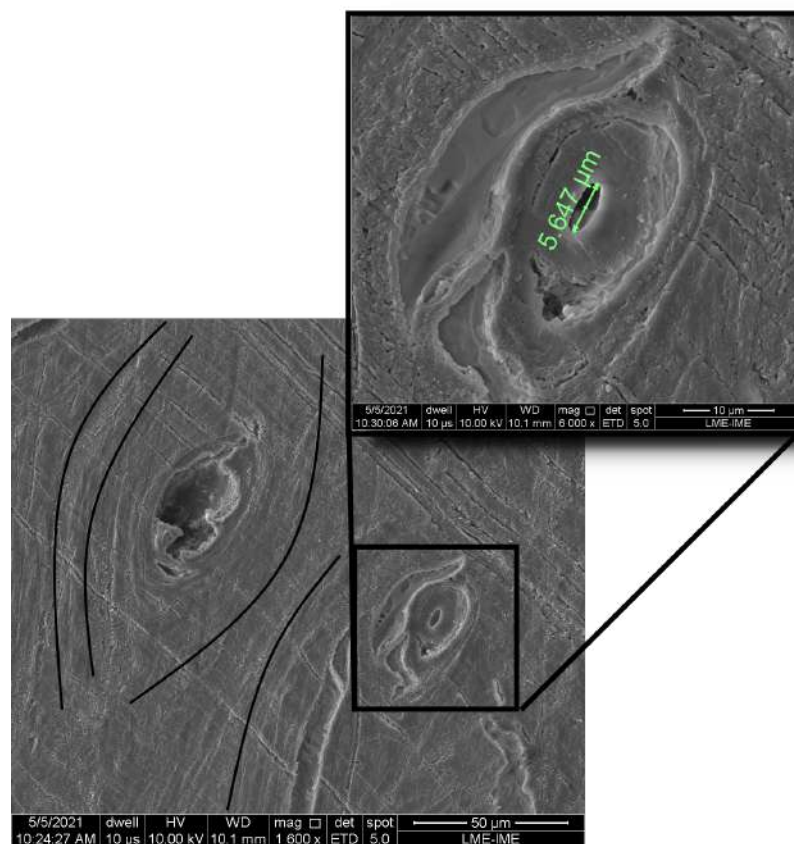


Figura 42 – Micrografia da seção transversal da parede dos cascos na região intermediária, evidenciando a região da interface entre as células de queratina, e as dimensões de um dos túbulos observados nessa região.

A Figura 42 apresenta uma micrografia da seção transversal da parede dos cascos na região intermediária, entre as regiões distal e proximal. É possível observar dois túbulos adjacentes de diâmetros aparentemente distintos, porém de formato elíptico. Em função do formato bastante irregular do túbulo à esquerda, acredita-se que houve um arrancamento da região central do túbulo. Além disso, pode-se observar na figura a interface presente no material inter-tubular entre o que seriam as duas células de queratina. A estrutura em camadas proposta para os túbulos pôde ser evidenciada pela delaminação observada na região magnificada da Figura 42, que apresenta o diâmetro do túbulo (i.e., 5,65 μm).

Pode-se ver claramente a separação das camadas adjacentes ao lúmen do túbulo, com um pequeno feixe de material inter-tubular unindo as camadas.

De modo similar ao reportado em estudos anteriores, foi identificada uma variação no diâmetro dos túbulos ao longo da parede dos cascos. A Figura 43 apresenta uma micrografia de um túbulo observado na região distal da parede, com 33,52 $\mu\text{m}$  de diâmetro. Além da variação no diâmetro em comparação ao túbulo da região intermediária, pode-se notar uma variação no formato, sendo este mais esférico no caso da região distal. Esses valores estão dentro do intervalo de diâmetros encontrado na literatura, que varia de 10 a 60 $\mu\text{m}$ , se considerado o diâmetro da camada externa do túbulo (63, 64, 15, 47).

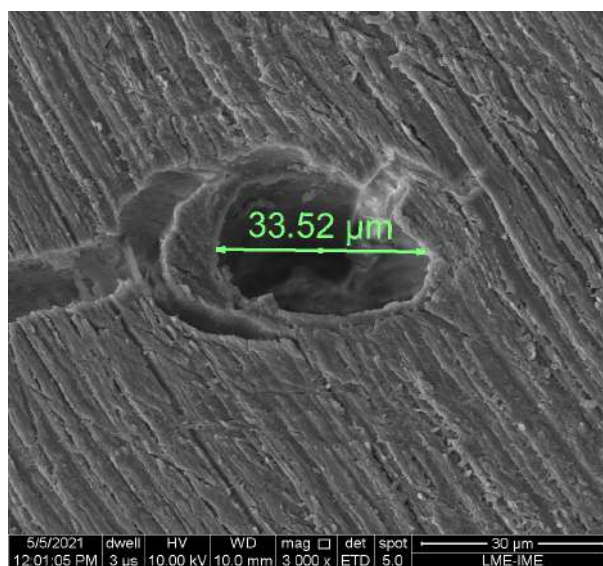


Figura 43 – Micrografia de um único túbulo na seção transversal da parede na região distal, apresentando o diâmetro medido.

A Figura 44 apresenta uma micrografia da região exatamente adjacente àquela mostrada na Figura 42. Através dessa figura, é possível observar os filamentos intermediários (FIs) das camadas de células de queratina internas, separadas pela propagação de uma trinca. Acredita-se que presença dessa estrutura em camadas e com uma interface bem definida entre as células está relacionada a uma maior capacidade de difusão de forças e absorção de energia (15). Isso ocorre em decorrência da delaminação, alongamento e ruptura dos filamentos intermediários de queratina, presentes no material inter-tubular (9).

#### 5.1.5.1 EDS

As micrografias eletrônicas de varredura e os resultados da análise EDS correspondentes são apresentados nas Figuras 45 e 46 e Tabela 9, respectivamente. O padrão de fratura revelou uma superfície ondulada associada à interface presente entre os queratinócitos adjacentes, semelhante ao observado em cascos de cavalos [11,13]



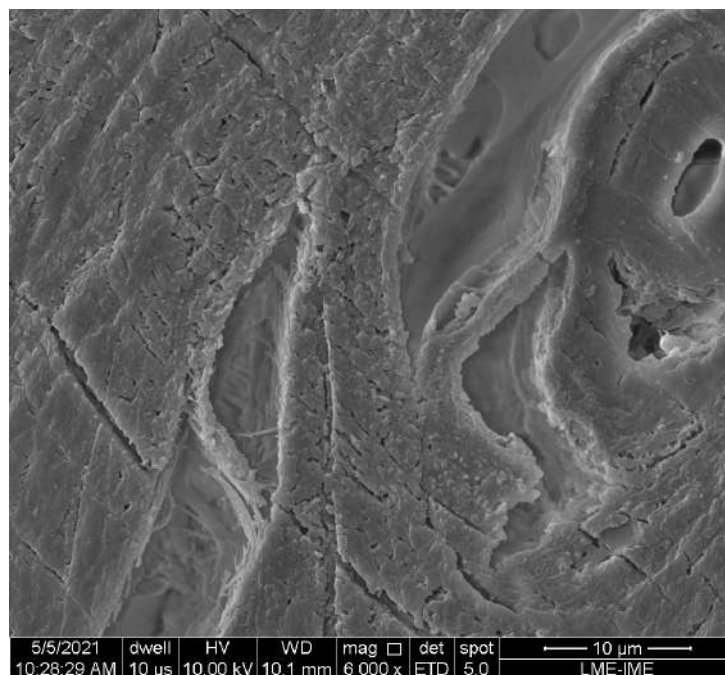


Figura 44 – Micrografia da seção transversal da parede dos cascos na região intermediária, evidenciando uma trinca e os FIs nas camadas internas.

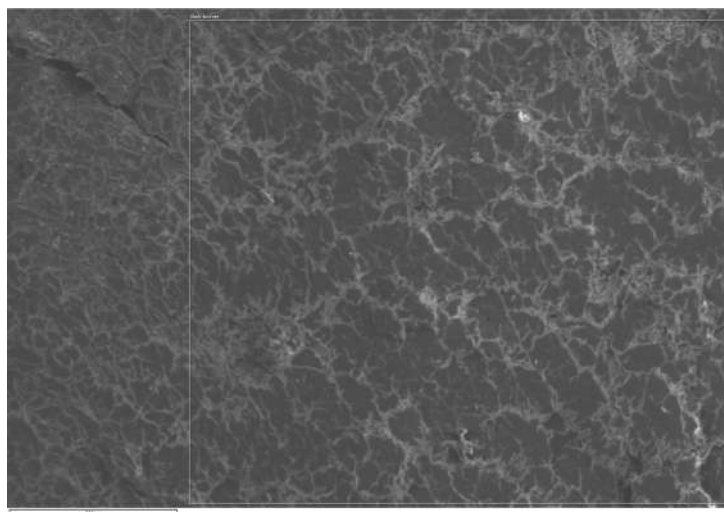


Figura 45 – Superfície de fratura dos cascos bovinos pigmentados (i.e., escuros) analisada por EDS.

Os elementos mais importantes foram selecionados a partir do espectro de EDS e são apresentados na Tabela 9. Pode-se observar que mesmo quando comparados aos resultados da mesma espécie, há uma variação na composição, que pode estar associada a diversos fatores como idade, nutrição, posição de aquisição da amostra, etc. (142).

O enxofre está diretamente ligado a aminoácidos essenciais, como metionina, cistina e cisteína, necessários para a formação da queratina, principal constituinte da parede do casco. Esses aminoácidos são ligados por pontes dissulfeto, resultando em uma rede tridimensional muito resistente. Em búfalos, foi relatado que a maior concentração de

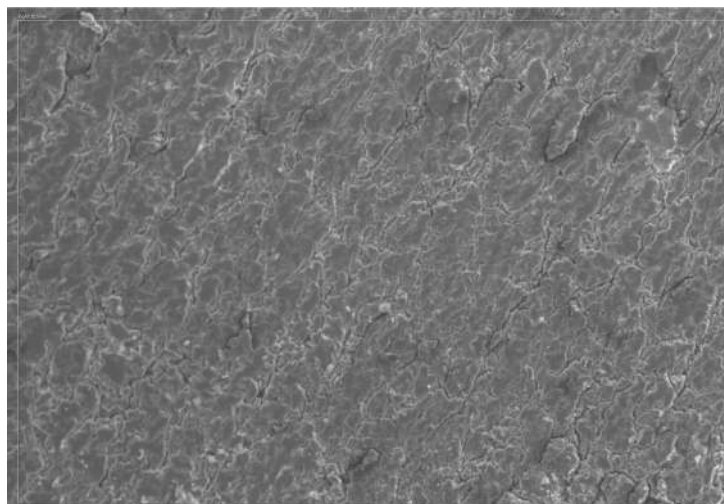


Figura 46 – Superfície de fratura dos cascos bovinos sem pigmentação (i.e., claros) analisada por EDS.

enxofre é encontrada em dígitos que suportam maior peso corporal e suportam maiores impactos (142).

Tabela 9 – Composição elementar de cascos através de EDS em comparação com cascos de vacas, ovelhas e cabras da literatura (143).

Elementos (%p.)	Casco escuro	Casco claro	Vaca	Ovelha	Bode
<b>C</b>	68,24	66,39	76,57	69,89	77,37
<b>N</b>	27,84	28,84	18,68	28,87	9,95
<b>S</b>	3,92	4,78	4,74	1,24	12,68
<b>Total</b>	100	100	100	100	100

## 5.2 Escamas de pirarucu

### 5.2.1 Ensaio de flexão

As Figuras 47, 48 e 49 apresentam as curvas obtidas nos ensaios de flexão em três pontos das escamas de pirarucu secas, na superfície externa e interna, e hidratadas, respectivamente, em diferentes taxas de deformação das fibras externas ( $Z$ ).

Avaliando graficamente o efeito da taxa de deformação em cada condição é possível observar uma variação aparentemente mais acentuada nas escamas secas testadas na superfície externa. Em seguida, observa-se uma variação menor nas escamas secas testadas

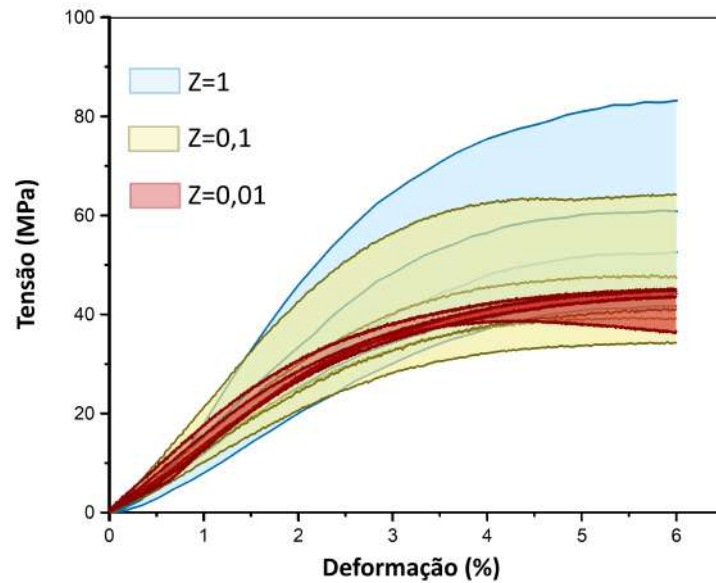


Figura 47 – Curvas obtidas nos ensaios de flexão em três pontos das escamas de pirarucu secas, com aplicação da tensão na superfície externa.

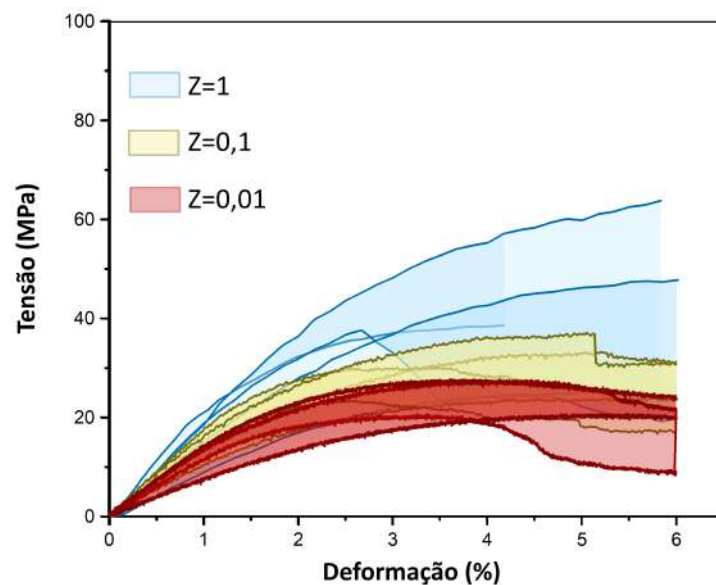


Figura 48 – Curvas obtidas nos ensaios de flexão em três pontos das escamas de pirarucu secas, com aplicação da tensão na superfície externa.

na superfície interna, seguidas pelas escamas hidratadas, onde quase não houve variação aparente do comportamento sob flexão.

Considerando a variabilidade intrínseca dos materiais naturais, a distribuição de Weibull foi realizada nos valores obtidos nos diferentes grupos de modo a possibilitar uma comparação dos resultados. Os valores obtidos a partir da distribuição de Weibull são apresentados na Tabela 10.

Em termos gerais, é possível observar valores aparentemente maiores nas condições



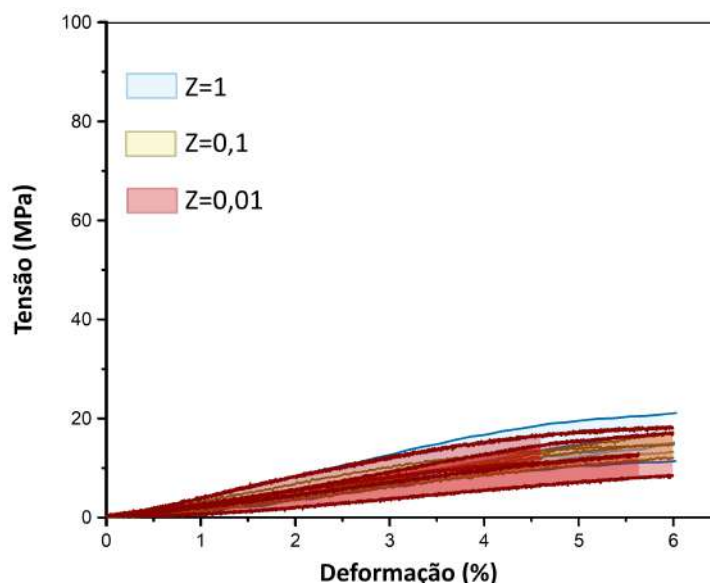


Figura 49 – Curvas obtidas nos ensaios de flexão em três pontos das escamas de pirarucu hidratadas.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos da distribuição de Weibull para os ensaios de flexão em três pontos das escamas de pirarucu nas diferentes condições avaliadas.

Parâmetro de Weibull	Condição avaliada								
	Seca (S)			Seca-SI (S-SI)			Hidratada (H)		
	Z								
	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1
<b>Forma (<math>\beta</math>)</b>	14,0	4,0	3,5	4,8	4,9	2,8	3,4	5,8	4,6
<b>Escala (<math>\theta</math>)</b>	45,2	50,2	63,6	28,3	32,3	49,1	15,7	16,7	17,8
<b>R<sup>2</sup></b>	0,79	0,87	0,86	0,76	0,90	0,95	0,96	0,94	0,95
<b>Média (MPa)</b>	43,7	45,6	57,1	29,2	29,7	43,4	14,1	15,5	16,3
<b>Desvio padrão</b>	2,8	11,7	16,9	11,6	5,9	15,6	4,0	2,7	3,5

secas, em ambas as superfícies testadas, em comparação com a condição hidratada. Todavia, o ajuste da reta foi melhor na condição hidratada, juntamente com maiores parâmetros de forma, o que pode indicar maior consistência dos resultados nessa condição. Esse fenômeno é esperado uma vez que as escamas in vivo apresentam certo teor de umidade e devem apresentar considerável flexibilidade para permitir a locomoção do peixe (74).

A fim de avaliar a veracidade dessas observações quantitativamente, realizou-se a análise de variância (ANOVA) dos valores obtidos para a resistência máxima de flexão nas diferentes condições. Os resultados da ANOVA são apresentados na Tabela 11.

De acordo com a Tabela 11, como  $F_{calc}$  (22,99) é maior que  $F_{crit}$  (2,62), a hipótese

Tabela 11 – ANOVA dos valores de tensão máxima obtidos nos ensaios de flexão em três pontos das escamas de pirarucu, considerando as escamas secas e hidratadas nas diferentes velocidades de ensaio.

Causas da variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	$F_{calc}$	$F_{crit}$
Tratamentos	8948,16	5,0	1789,63	<b>22,99</b>	<b>2,62</b>
Resíduo	1868,63	24	77,86		
Total	10816,79	29			

Tabela 12 – Teste de Tukey de comparação das médias das tensões máximas de flexão das escamas de pirarucu, considerando as condições seca e hidratada nas diferentes velocidades de ensaio.

	S-1	S-0,1	S-0,01	H-1	H-0,1	H-0,01
S-1	0,00	11,51	13,35	40,75	41,57	43,01
S-0,1	11,51	0,00	1,84	29,24	30,06	31,50
S-0,01	13,35	1,84	0,00	27,40	28,22	29,66
H-1	40,75	29,24	27,40	0,00	0,82	2,26
H-0,1	41,57	30,06	28,22	0,82	0,00	1,44
H-0,01	43,01	31,50	29,66	2,26	1,44	0,00

de que os valores médios das condições seca e hidratada são iguais foi rejeitada com nível de confiança de 95%. Portanto, para identificar quais grupos apresentaram diferença significativa realizou-se o teste de Tukey, obtendo-se um valor de d.m.s. de 17,24. Com base nisso, a Tabela 12 foi construída para apresentar a comparação entre as condições avaliadas, duas a duas.

Pode-se observar que não houve alteração significativa do comportamento em flexão em função da taxa de deformação aplicada nos ensaios quando considerando o mesmo tratamento de hidratação, i.e., comparando os valores médios dentro do mesmo grupo. Porém, uma variação significativa foi observada com a hidratação das amostras, que resultou em valores menores para as escamas hidratadas em todas as taxas aplicadas.

A ANOVA dos valores de tensão máxima de flexão nas escamas secas testadas nas superfícies externa e interna são apresentados na Tabela 13. Novamente observou-se que  $F_{calc}$  (3,96) foi maior que  $F_{crit}$  (2,62) e, portanto, a hipótese de que os valores médios obtidos nas superfícies externa e interna são iguais foi rejeitada, com nível de confiança de 95%. Dessa forma, realizou-se o teste de Tukey, no qual obteve-se um valor de d.m.s. de 23,20. Com base nisso, montou-se a Tabela 14, que apresenta a comparação entre as condições avaliadas, duas a duas.

Tabela 13 – ANOVA dos valores médios de tensão máxima de flexão das escamas de pirarucu considerando as escamas secas e variando a superfície de contato com o cutelo (i.e., interna ou externa), nas diferentes velocidades de ensaio.

Causas da variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	$F_{calc}$	$F_{crit}$
Tratamentos	2793,96	5,0	558,79	<b>3,96</b>	<b>2,62</b>
Resíduo	3383,30	24	140,97		
Total	6177,25	29			

Tabela 14 – Teste de Tukey de comparação das médias das tensões máximas de flexão das escamas de pirarucu, considerando a condições seca testada nas diferentes superfícies e velocidades de ensaio.

	S-1	S-0,1	S-0,01	S-SI-1	S-SI-0,1	S-SI-0,01
S-1	0,00	11,51	13,35	13,65	<b>27,39</b>	<b>27,88</b>
S-0,1	11,51	0,00	1,84	2,14	15,88	16,37
S-0,01	13,35	1,84	0,00	0,30	14,04	14,53
S-SI-1	13,65	2,14	0,30	0,00	13,74	14,23
S-SI-0,1	<b>27,39</b>	15,88	14,04	13,74	0,00	0,49
S-SI-0,01	<b>27,88</b>	16,37	14,53	14,23	0,49	0,00

É possível verificar a partir da Tabela 14 que houve diferença significativa entre os resultados obtidos na condição seca testada na maior taxa de deformação ( $Z = 1$ ) e nas escamas secas testadas na superfície interna com  $Z = 0,1$  e  $Z = 0,01$ . Os resultados desses testes experimentais de flexão corroboram os mecanismos de deformação propostos na literatura anteriormente para as escamas individuais (83, 73), revelando que, de fato, existe uma variação do comportamento de flexão dessas estruturas favorecendo a resistência à penetração e à deformação na superfície externa.

## 5.2.2 Ensaios de cisalhamento

As Figuras 50 e 51 apresentam as curvas obtidas nos testes de cisalhamento das escamas de pirarucu secas e hidratadas com uma velocidade de deslocamento do travessão de  $10^{-1}$ , respectivamente. É possível observar que as escamas apresentam um comportamento similar ao observado nos compósitos laminados, com múltiplos estágios de fratura associados à ruptura individual das camadas (75, 82).

Para verificar se a hidratação efetivamente modificou a resistência ao cisalhamento das escamas, realizou-se a ANOVA dos valores obtidos para a tensão máxima observada nas

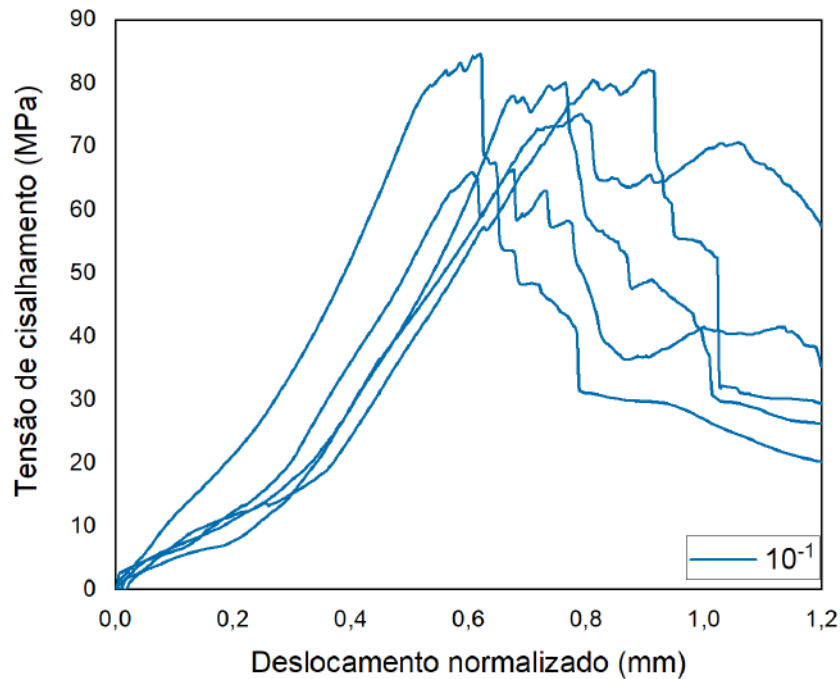


Figura 50 – Curvas obtidas nos ensaios de cisalhamento das escamas de pirarucu secas, na velocidade de deslocamento do travessão de  $10^{-1}$ .

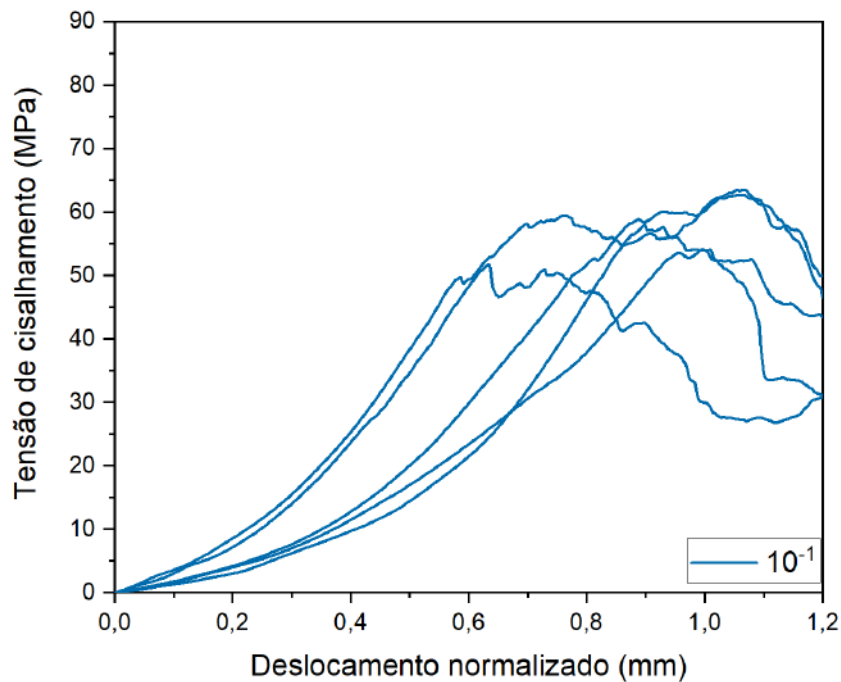


Figura 51 – Curvas obtidas nos ensaios de cisalhamento das escamas de pirarucu hidratadas, na velocidade de deslocamento do travessão de  $10^{-1}$ .

diferentes velocidades dos ensaios, conforme apresentado na Tabela 15. Como  $F_{calc}$  (8,33) foi maior que  $F_{crit}$  (2,62), foi descartada a hipótese de que os valores médios da tensão de cisalhamento máxima são iguais, mostrando que a hidratação altera o comportamento das escamas sob cisalhamento.

Tabela 15 – ANOVA dos valores médios de tensão máxima durante os testes de cisalhamento das escamas de pirarucu nas diferentes condições estudadas.

Causas da variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	$F_{calc}$	$F_{crit}$
Tratamentos	2143,79	5,0	428,76	<b>8,33</b>	<b>2,62</b>
Resíduo	1235,57	24	51,48		
Total	3379,36	29			

Para distinguir quais condições apresentaram diferença significativa, realizou-se o teste de Tukey de comparação das médias, obtendo-se um valor de d.m.s. de 14,02. A Tabela 16 apresenta a comparação das diferentes condições de hidratação e velocidade de ensaio.

Pode-se observar que as amostras testadas na condição hidratada nas velocidades do travessão de 0,001 e 0,01 (i.e., H-0,001 e H-0,01) apresentaram uma diferença significativamente relevante em relação às amostras na condição seca em 0,001 e 0,1 (i.e., S-0,001 e S-0,1). Além disso, as amostras na condição hidratada em 0,1 (H-0,1) apresentaram alteração significativa em comparação às amostras secas na mesma velocidade (S-0,1).

De modo similar ao observado nos ensaios de flexão, não foram observadas alterações significativas dos valores em função da velocidade do ensaio. Esse fenômeno pode estar associado à falta de precisão na medição da deformação da amostra, uma vez que utilizou-se o próprio sistema de calibração do equipamento.

Tabela 16 – Teste de Tukey de comparação das médias das tensões máximas de cisalhamento nas condições seca (S) e hidratada (H) nas diferentes velocidades de ensaio.

	S-0,001	S-0,01	S-0,1	H-0,001	H-0,01	H-0,1
S-0,001	0,00	7,52	3,87	<b>17,54</b>	<b>18,72</b>	12,60
S-0,01	7,52	0,00	11,39	10,02	11,20	5,08
S-0,1	3,87	11,39	0,00	<b>21,41</b>	<b>22,59</b>	<b>16,47</b>
H-0,001	<b>17,54</b>	10,02	<b>21,41</b>	0,00	1,18	4,94
H-0,01	<b>18,72</b>	11,20	<b>22,59</b>	1,18	0,00	6,12
H-0,1	12,60	5,08	<b>16,47</b>	4,94	6,12	0,00

A fim de caracterizar a variabilidade dos resultados, realizou-se a distribuição de Weibull dos valores obtidos nos ensaios de cisalhamento. A Tabela 17 apresenta os principais parâmetros obtidos através da distribuição.

Tabela 17 – Parâmetros obtidos através da distribuição de Weibull para os testes de cisalhamento das escamas de pirarucu nas diferentes condições avaliadas.

Parâmetro de Weibull	Condição avaliada					
	Seca (S)			Hidratada (H)		
	Velocidade do travessão					
	0,001	0,01	0,1	0,001	0,01	0,1
<b>Forma (<math>\beta</math>)</b>	6,89	8,61	10,59	13,52	10,63	11,06
<b>Escala (<math>\theta</math>)</b>	86,83	73,85	81,04	67,31	61,58	62,65
<b>R<sup>2</sup></b>	0,93	0,91	0,96	0,92	0,54	0,85
<b>Média (MPa)</b>	81,16	69,79	77,28	64,78	58,73	59,85
<b>Desvio padrão</b>	13,84	9,67	8,81	5,85	6,67	6,55

É possível observar que os valores dos parâmetros de escala ( $\theta$ ) se aproximam dos valores das médias, sendo maiores na condição seca. O ajuste das curvas, representado por  $R^2$ , diferentemente do que foi observado nos ensaios de flexão, foi melhor na condição seca ensaiada nas diferentes velocidades. Além disso, é possível verificar que, como confirmado pela ANOVA, não houve efeito significativo da velocidade do ensaio na tensão máxima de cisalhamento. Portanto, pode-se inferir que o principal tratamento de influência na variação foi a hidratação das escamas.

### 5.2.3 Ensaios de tração

A Figura 52 apresenta as curvas de tensão x deformação de amostras representativas das escamas testadas na taxa de deformação de  $10^{-2}$ , nas condições seca e hidratada. Dois comportamentos podem ser observados à primeira vista:

- Semelhante aos ensaios de flexão e cisalhamento, as escamas apresentam um comportamento similar ao de compósitos laminados, com a presença de picos associados à ruptura de diferentes lamelas de fibras de colágeno na estrutura interna das escamas. Este comportamento também foi verificado em estudos anteriores com as escamas utilizando taxas de deformação diferentes e formato dos corpos de prova (75, 76, 82, 84).
- A hidratação da estrutura das escamas pela imersão em água resultou nitidamente em um efeito plastificante no comportamento das escamas sob tração, tanto reduzindo

o módulo elástico e a tensão máxima quanto aumentando a deformação máxima obtida nas escamas hidratadas (75, 76).

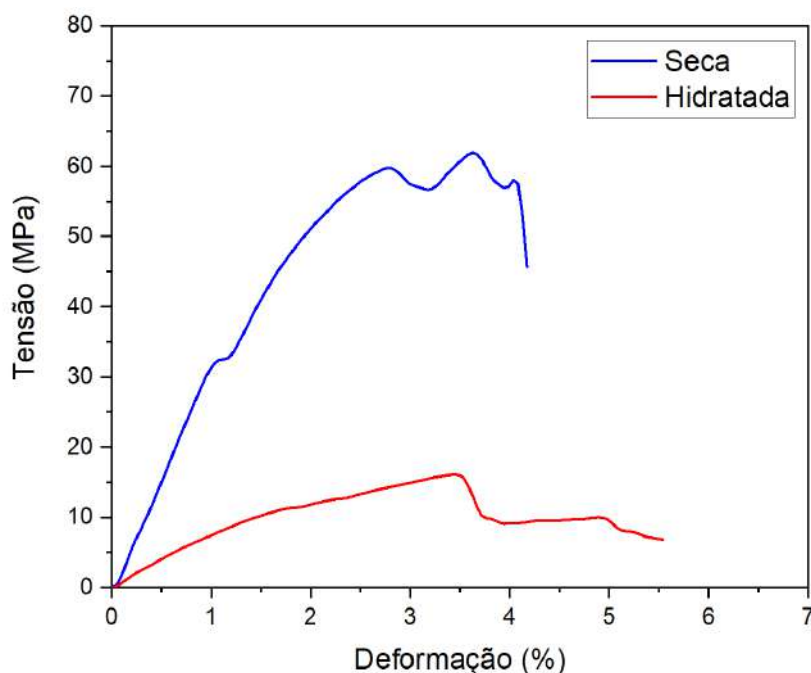


Figura 52 – Curvas de tensão x deformação das escamas secas e hidratadas testadas em  $10^{-2}$ .

Tabela 18 – Parâmetros da distribuição de Weibull para a resistência máxima à tração das escamas de pirarucu nas diferentes condições avaliadas.

Parâmetro de Weibull	Condição avaliada					
	Seca (S)			Hidratada (H)		
	Taxa de deformação					
	0,001	0,01	0,1	0,001	0,01	0,1
<b>Forma (<math>\beta</math>)</b>	4,87	5,73	11,67	6,69	3,59	3,31
<b>Escala (<math>\theta</math>)</b>	26,45	58,79	55,21	18,96	16,36	28,32
<b>R<sup>2</sup></b>	0,90	0,77	0,84	0,94	0,91	0,91
<b>Média (MPa)</b>	24,25	54,40	52,85	17,69	14,74	25,41
<b>Desvio padrão</b>	5,69	11,00	5,49	3,10	4,56	8,46

Visando caracterizar a variabilidade dos valores obtidos nos ensaios de tração, realizou-se a distribuição de Weibull tanto da tensão máxima quanto do módulo de elasticidade das escamas secas (S) e hidratadas (H) testadas nas diferentes taxas de

deformação. Os principais parâmetros da distribuição são apresentados nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 19 – Parâmetros da distribuição de Weibull para o módulo elástico das escamas de pirarucu nas diferentes condições avaliadas.

Parâmetro de Weibull	Condição avaliada					
	Seca (S)			Hidratada (H)		
	Taxa de deformação					
	0,001	0,01	0,1	0,001	0,01	0,1
<b>Forma (<math>\beta</math>)</b>	3,71	3,93	3,95	2,39	5,08	2,52
<b>Escala (<math>\theta</math>)</b>	2,15	2,92	1,59	0,79	0,90	0,88
<b>R<sup>2</sup></b>	0,91	0,85	0,92	0,98	0,94	0,95
<b>Média (MPa)</b>	1,94	2,85	1,44	0,69	0,79	0,77
<b>Desvio padrão</b>	0,49	0,73	0,34	0,27	0,16	0,33

A partir das tabelas pode-se observar que houve uma redução nos valores médios da resistência à tração e do módulo de elasticidade das escamas com a hidratação. Os parâmetros de escalas (i.e.,  $\theta$ ) em ambas as propriedades foram próximos dos valores das médias. Além disso, foi possível observar novamente o melhor ajuste à reta na condição hidratada testada nas diferentes taxas de deformação, que apresentaram valores de  $R^2$  maiores que as escamas secas nas mesmas taxas. Observado anteriormente em outros ensaios deste estudo, este fenômeno é esperado, uma vez que as escamas devem apresentar maior homogeneidade no estado hidratado, que é como elas são encontradas na epiderme dos peixes.

Os valores médios da tensão de tração máxima e do módulo de elasticidade foram maiores nas escamas secas testadas na taxa de deformação de  $10^{-2}$ , sendo, respectivamente, 54,50MPa e 2,85GPa. Na condição hidratada, a mesma taxa de deformação foi responsável pelo valor máximo do módulo (0,79GPa) enquanto a tensão máxima ocorre na taxa de deformação de  $10^{-1}$  (25,41MPa). Esses valores estão relativamente próximos aos valores reportados por Torres et al.(75) (53,86MPa e 1,38GPa, para as secas; e 22,26MPa e 0,83GPa, para as hidratadas).

Para verificar se os resultados obtidos nos ensaios de tração das escamas nas diferentes condições de tratamento apresentaram relevância estatística, realizou-se a análise de variância (ANOVA). Os resultados da ANOVA para a tensão máxima de tração são mostrados na Tabela 20.



Tabela 20 – ANOVA dos valores médios de tensão máxima durante os ensaios de tração das escamas de pirarucu nas diferentes condições estudadas.

Causas da variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	$F_{calc}$	$F_{crit}$
Tratamentos	7782,17	5,0	1556,43	<b>46,55</b>	<b>2,62</b>
Resíduo	802,38	24	33,43		
Total	8584,55	29			

Tabela 21 – Teste de Tukey de comparação das médias das tensões máximas de tração nas condições seca (S) e hidratada (H) nas diferentes taxas de deformação.

	S-0,001	S-0,01	S-0,1	H-0,001	H-0,01	H-0,1
S-0,001	0,00	<b>30,24</b>	<b>28,80</b>	6,51	9,56	1,01
S-0,01	<b>30,24</b>	0,00	1,44	<b>36,75</b>	<b>39,80</b>	<b>29,23</b>
S-0,1	<b>28,80</b>	1,44	0,00	<b>35,31</b>	<b>38,36</b>	<b>27,79</b>
H-0,001	6,51	<b>36,75</b>	<b>35,31</b>	0,00	3,05	7,52
H-0,01	9,56	<b>39,80</b>	<b>38,36</b>	3,05	0,00	10,57
H-0,1	1,01	<b>29,23</b>	<b>27,79</b>	7,52	10,57	0,00

Como  $F_{calc}$  (46,55) foi maior que  $F_{crit}$  (2,62), a hipótese de que os valores médios da tensão de tração máxima são iguais foi descartada. Dessa forma, realizou-se o teste de Tukey de comparação das médias para verificar, por comparações das condições duas a duas, quais condições diferiram entre si. Uma diferença mínima significativa (d.m.s.) de 11,30 foi encontrada, permitindo obter a Tabela 21, que apresenta a diferença entre os valores médios dos diferentes tratamentos, evidenciando os que apresentam diferença significativa em vermelho (i.e., maior que o d.m.s.).

Observa-se que a hidratação alterou significativamente as médias da tensão máxima nas taxas de  $10^{-2}$  e  $10^{-1}$  quando comparadas à condição seca nas mesmas taxas. Todavia, o efeito enrijecedor com o aumento da taxa de deformação, reportado anteriormente por Lin et al.(76), não foi significativamente relevante na tensão máxima, apesar de haver um aumento aparente dos valores médios quando a taxa aumenta de  $10^{-3}$  para  $10^{-2}$ . Em  $10^{-1}$  houve um decréscimo nos valores de tensão máxima, que pode estar associado à falta de aderência dos corpos de prova nas garras do equipamento, levando ao escorregamento das mesmas durante o carregamento.

Como não houve um aumento da tensão máxima com a elevação da taxa de deformação de  $10^{-2}$  para  $10^{-1}$ , a ANOVA foi realizada apenas para os valores do módulo de elasticidade das escamas nas taxas de  $10^{-3}$  e  $10^{-2}$ . A Tabela 22 apresenta os resultados obtidos na análise. Observou-se que  $F_{calc}$  (37,89) foi maior que  $F_{crit}$  (3,24) e, portanto, a

hipótese de que os valores médios do módulo elástico são iguais foi descartada. Com base nisso, realizou-se o teste de comparação das médias de Tukey para verificar quais grupos apresentaram diferença significativamente relevante. O teste revelou um d.m.s. de 0,66, por meio do qual se pôde construir a Tabela 23, que exhibe a diferença entre as médias dos tratamentos e evidencia os que apresentaram diferença maior que o d.m.s..

Tabela 22 – ANOVA dos valores médios do módulo de elasticidade das escamas de pirarucu obtidos nos ensaios de tração nas diferentes condições estudadas.

Causas da variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F <sub>calc</sub>	F <sub>crit</sub>
Tratamentos	11,86	3	3,95	<b>37,89</b>	<b>3,24</b>
Resíduo	1,67	16	0,10		
Total	13,53	19			

Tabela 23 – Teste de Tukey de comparação das médias do módulo de elasticidade nas condições seca (S) e hidratada (H) nas diferentes taxas de deformação.

	S-0,001	S-0,01	H-0,001	H-0,01
S-0,001	0,00	0,57	1,25	1,15
S-0,01	0,57	0,00	1,82	1,72
H-0,001	1,25	1,82	0,00	0,10
H-0,01	1,15	1,72	0,10	0,00

Pode-se observar que o módulo elástico foi significativamente diferente para as escamas secas e hidratadas nas duas taxas de deformação avaliadas (i.e.,  $10^{-3}$  e  $10^{-2}$ ), havendo uma diferença maior entre os valores médios do módulo na taxa de  $10^{-2}$ . Esses resultados confirmam o efeito plastificante da água na estrutura das escamas, que se mostra nos menores valores observados para as escamas hidratadas. Além disso, pode-se inferir que não houve variação do módulo elástico com o aumento da taxa de deformação, de modo diferente do que é reportado na literatura (76). Esse fenômeno pode estar associado a três fatores limitantes em relação à literatura: a preparação dos corpos de provas em forma de fitas retangulares com maior seção transversal em relação aos corpos de prova "gravatinha"; a metodologia de medição das deformações utilizando a referência do próprio equipamento e a falta de fricção entre os corpos de prova e a garra da máquina de tração.

## 5.3 Compósitos epóxi-escamas de pirarucu

### 5.3.1 Ensaios de velocidade residual (calibres .22 e 7,62mm)

Os resultados dos testes para as diferentes formulações dos compósitos com munição calibre .22 são mostrados na Tabela 24. São apresentados os valores da velocidade do projétil imediatamente antes e depois da perfuração com o impacto (i.e.,  $V_S$  e  $V_R$ , respectivamente), a energia absorvida após o impacto do projétil ( $E_{abs}$ ) e a velocidade limite ( $V_L$ ). Valores maiores de energia absorvida geralmente indicam um melhor desempenho balístico do material (144, 145).

Tabela 24 – Resultados dos testes balísticos de velocidade residual com munição .22 nos compósitos de epóxi reforçados com 20, 30 e 40%vol. de escamas de pirarucu.

Formulação	$V_S$ (m/s)	$V_R$ (m/s)	$E_{abs}$ (J)	$V_L$ (m/s)
<b>20 %vol. Escamas-Epóxi</b>	278,0 ± 5,8	169,8 ± 7,9	80,2 ± 2,7	218,2 ± 3,4
<b>30 %vol. Escamas-Epóxi</b>	285,8 ± 0,7	123,6 ± 12,9	100,0 ± 6,3	245,0 ± 8,4
<b>40 %vol. Escamas-Epóxi</b>	275,7 ± 7,2	148,4 ± 13,0	87,1 ± 1,8	228,7 ± 2,5

A Figura 53 apresenta uma comparação gráfica dos valores médios obtidos para os compósitos com 20, 30 e 40%vol. de escamas de pirarucu como reforço. A energia absorvida apresentou variação com o incremento da fração volumétrica de reforço. Os compósitos de epóxi com 20%vol. de escamas de pirarucu absorveram  $80,2 \pm 2,7$ J, e o aumento da fração de reforço para 30%vol. resultou na maior energia absorvida observada,  $100,0 \pm 6,3$ J. No entanto, um aumento adicional na fração de reforço, para 40%vol., reduziu a energia absorvida para valores de  $87,1 \pm 1,8$ J. Esta observação sugere que o teor de escamas influencia na energia absorvida pelo compósito. Assim, a análise de variância (ANOVA) foi empregada para verificar a existência ou não de diferença significativa entre os valores de energia absorvida nas diferentes formulações dos compósitos.

A Tabela 25 apresenta os dados obtidos da ANOVA da energia absorvida nos ensaios balísticos. De acordo com a tabela, como  $F_{calc}$  (6,04) é maior que  $F_{crit}$  (3,62), a hipótese de que os valores médios são iguais foi rejeitada com nível de confiança de 95%. Através do teste de Tukey, observou-se uma tendência de melhor desempenho balístico dos compósitos reforçados com 30%vol. de escamas de pirarucu em comparação com 20%vol.. Isso indica que a incorporação das escamas efetivamente melhorou a capacidade de absorção de impacto da matriz epóxi. Além disso, conforme mostrado na Figura 53, os

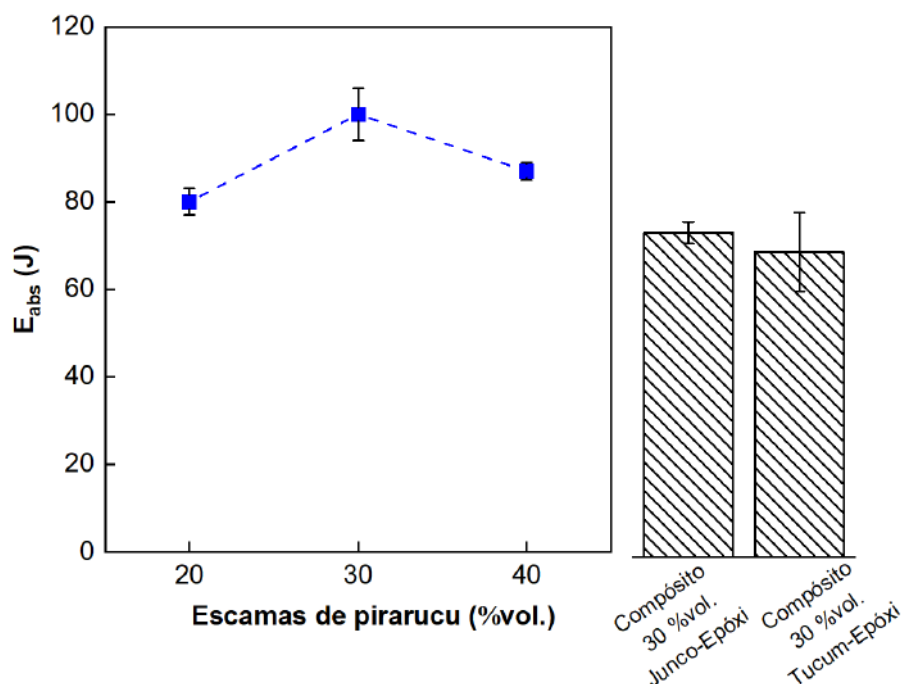


Figura 53 – Valores médios de energia absorvida dos compósitos reforçados com 20, 30 e 40%vol de escamas de pirarucu contra munição .22 em comparação com os relatados para compósitos reforçados com fibras de junco (145) e tucum (146).

compósitos reforçados com 30%vol. de escamas de pirarucu apresentaram maior capacidade de absorção de energia do que outros compósitos reforçados com fibras naturais, como tucum e junco (145, 146).

Tabela 25 – ANOVA da energia absorvida nos compósitos de epóxi reforçados com 20, 30 e 40%vol. de escamas de pirarucu testadas com munição .22.

Causas da variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	$F_{calc}$	$F_{crit}$
Tratamentos	1149,68	2	574,84	<b>6,04</b>	<b>3,63</b>
Resíduo	1521,83	16	95,12		
Total	2671,51	18			

Testes de velocidade residual (stand-alone) usando munição de calibre 7,62mm também foram empregados para avaliar a capacidade de absorção de energia das diferentes formulações dos compósitos. A Tabela 26 apresenta os valores obtidos nos testes e os relatados para a resina epóxi pura e para uma camada de Kevlar™ com 12 camadas (147). Além disso, a Figura 54 apresenta uma comparação gráfica para melhor visualização dos dados.

Assim como nos testes de calibre .22, a energia absorvida pelos compósitos revela uma variação com o incremento gradual na fração de reforço. Os compósitos de 20%vol. resultaram nos menores valores de energia absorvida ( $241 \pm 34\text{J}$ ), seguidos por 40%vol. ( $271 \pm 42\text{J}$ ), enquanto os compósitos reforçados com escamas de pirarucu de 30%vol. apresentaram a absorção de energia mais significativa de todas as formulações,  $293 \pm 41\text{J}$  (148).

Tabela 26 – Resultados dos testes balísticos de velocidade residual com munição 7,62mm nos compósitos de epóxi reforçados com escamas de pirarucu em comparação com os resultados relatados para epóxi (149) e Kevlar (147) individualmente.

Placa-alvo com 10mm de espessura	$V_s$ (m/s)	$V_R$ (m/s)	$E_{abs}$ (J)	$V_L$ (m/s)	Referência
<b>20 %vol. Escamas-Epóxi</b>	$768 \pm 65$	$735 \pm 64$	$241 \pm 34$	$223 \pm 16$	PT
<b>30 %vol. Escamas-Epóxi</b>	$847 \pm 8$	$810 \pm 12$	$293 \pm 41$	$246 \pm 17$	Bezerra (2020)
<b>40 %vol. Escamas-Epóxi</b>	$805 \pm 11$	$769 \pm 16$	$271 \pm 42$	$235 \pm 19$	PT
Epóxi DGEBA/TETA	$850 \pm 2$	$827 \pm 6$	$190 \pm 61$	$196 \pm 32$	Ribeiro et al. (2021)
Kevlar (placa de tecido de aramida)	$848 \pm 6$	$841 \pm 7$	$58 \pm 29$	$109 \pm 7$	Monteiro et al. (2015)

Tabela 27 – ANOVA da energia absorvida nos compósitos de epóxi reforçados com escamas de pirarucu e do epóxi puro testados com munição 7,62mm.

Causas da variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	$F_{calc}$	$F_{crit}$
Tratamentos	8097,91	2	4048,95	<b>0,69</b>	<b>3,89</b>
Resíduo	70440,54	12	5870,05		
Total	78538,45	14			

Apesar da semelhança com os resultados dos testes de calibre .22, a análise de variância desmentiu a hipótese de diferença significativa entre os valores médios de energia absorvida, uma vez que  $F_{calc} < F_{crit}$ , conforme mostrado na Tabela 27. Todavia, pela inspeção da Figura 54 fica claro que todas as formulações apresentaram melhora considerável

na absorção de energia quando comparadas aos valores médios relatados para a resina epóxi pura e a camada de Kevlar isoladamente. Esse fenômeno pode estar relacionado aos mecanismos intrínsecos de absorção de energia das escamas de pirarucu, associados à sua estrutura hierárquica (150).

Os valores de velocidade limite nas diferentes formulações foram consistentes tanto nos testes com calibre .22 quanto com calibre 7,62mm, conforme apresentado nas Tabelas 24 e 26. Ainda que haja certa variação na velocidade inicial do projétil, ambos os testes resultaram em um valor médio máximo de 245m/s para os compósitos epóxi-escamas de pirarucu com 30%vol. (148), que é superior aos valores relatados para o Kevlar<sup>TM</sup>.

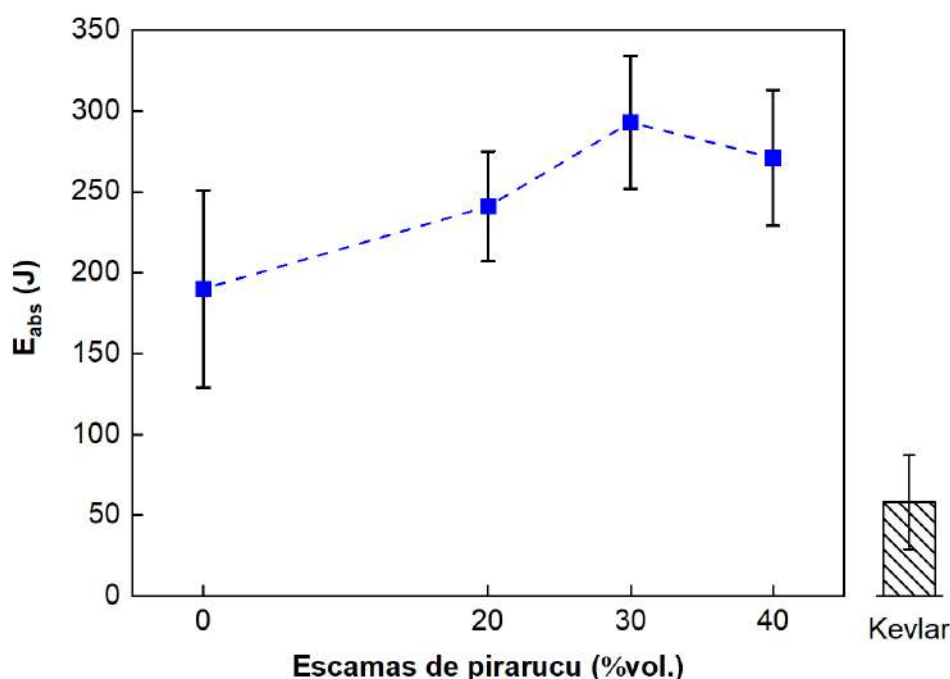


Figura 54 – Valores médios de energia absorvida dos compósitos reforçados com 20, 30 (148) e 40%vol. de escamas de pirarucu contra munição de 7,62mm em comparação com os relatados para Kevlar<sup>TM</sup> (147).

### 5.3.2 Ensaio de indentação na plastilina (Backface signature)

Testes de indentação na plastilina (BFS, do inglês backface signature) foram realizados em sistemas de blindagem multicamadas (SBM) utilizando os compósitos de epóxi com diferentes frações volumétricas de escamas de pirarucu como camada intermediária. A Tabela 28 apresenta os valores médios da profundidade de penetração obtida para cada formulação avaliada.

Para todas as combinações de SBM testadas, não houve perfuração completa dos alvos. Apesar de uma tendência a uma maior profundidade nos SBMs com os compósitos de 30 %vol., os resultados foram semelhantes quando o desvio padrão dos grupos foi

considerado, conforme mostrado na Figura 55. Essa observação foi confirmada pela ANOVA dos valores de profundidade de indentação apresentados na Tabela 29. Como  $F_{calc} < F_{crit}$ , a hipótese de diferença significativa entre as médias dos diferentes grupos foi rejeitada. Apesar disso, todas as composições de SBMs apresentaram profundidades abaixo do limite máximo especificado pela NIJ, de 44mm (86). Além disso, os SBMs com as placas de compósitos de epóxi-escamas de pirarucu apresentaram valores médios de indentação abaixo daqueles relatados para Dyneema®, uma placa feita de polietileno de ultra-alto peso molecular comumente utilizada em coletes balísticos (104). Todavia, os compósitos de epóxi-escamas de pirarucu não mantiveram sua integridade física após impacto balístico.

Tabela 28 – Profundidade de indentação na plastilina (BFS) de compósitos epóxi-escamas de pirarucu testados como camada intermediária em SBMs com munição de 7,62mm.

Condição avaliada	BFS (mm)
20 %vol. Escamas-Epóxi	28,9 ± 6,9
30 %vol. Escamas-Epóxi	31,1 ± 4,6
40 %vol. Escamas-Epóxi	28,3 ± 6,5
30 %vol. Escamas-Epóxi +5052 Al	14,1± 1,4
Indentação letal	≥ 44

Tabela 29 – ANOVA da indentação na plastilina (BFS) obtida nos testes dos SBMs utilizando compósitos de epóxi-escamas de pirarucu como camada intermediária.

Causas da variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	$F_{calc}$	$F_{crit}$
Tratamentos	192,36	2	96,18	<b>1,08</b>	<b>3,89</b>
Resíduo	1063,76	12	88,65		
Total	1256,12	14			

Em comparação com as profundidades de indentação reportadas por Silva et al.(151) para um SBM usando compósitos com 30%vol. de escamas de pirarucu como camada intermediária, cada composição do presente trabalho produziu BFS maior. Todavia, esse comportamento era esperado, uma vez que o estudo em questão utilizou uma camada terciária de alumínio, capaz de absorver a energia de impacto remanescente de forma mais eficaz do que a camada de Kevlar™. No entanto, o uso de uma camada metálica aumenta consideravelmente o peso do SBM, reduzindo a mobilidade do usuário de blindagem pessoal (104). Tendo em vista a metodologia de processamento das escamas diferente

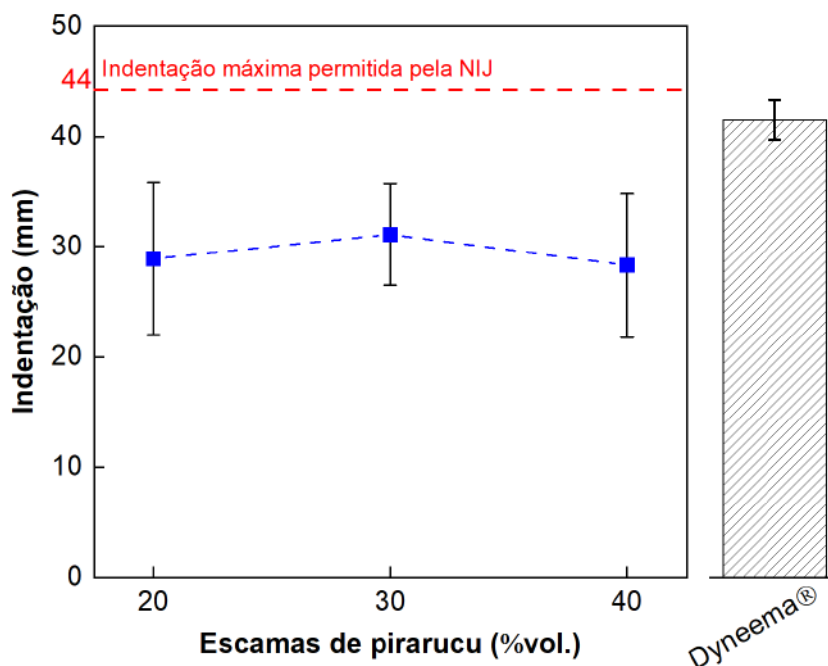


Figura 55 – Indentação na plastilina (BFS) medida nos sistemas de blindagem multicamadas com compósitos de diferentes frações volumétricas de escamas de pirarucu, o valor máximo permitido pelo padrão NIJ e os valores relatados para Dyneema (104).

empregada no presente trabalho, espera-se uma melhora na capacidade de absorção de energia das escamas de pirarucu nos compósitos em comparação com Silva et al.(151), pois submeter as escamas a um banho de água fervente antes da compressão a quente provoca a desnaturação das fibras de colágeno em sua estrutura (77). Nesse sentido, os resultados apresentados na Tabela 28 podem indicar que o uso de uma camada de alumínio não é necessário para atender ao requisito de profundidade de indentação da NIJ ao se utilizar compósitos reforçados com escamas de pirarucu como camada intermediária dos SBMs.

### 5.3.3 Análise fractográfica

A Figura 56 apresenta os compósitos de epóxi reforçados com escamas de pirarucu após os testes de velocidade residual com calibre (a) .22 e (b) 7,62mm. Os pontos de impacto do projétil e de perfuração apresentaram quebra significativa da matriz epóxi na superfície nas placas testadas com calibre .22, enquanto menos danos superficiais foram observados nas placas testadas com calibre 7,62mm. Ambos os testes resultaram na ruptura das escamas do pirarucu e delaminação de sua estrutura interna, com camadas alternadas de fibras de colágeno. No entanto, as placas de compósitos mantiveram sua integridade mesmo após a absorção de parte da energia cinética do projétil.

A Figura 57 exhibe o aspecto macroscópico de um dos sistemas de blindagem multicamadas após o impacto balístico. Ao contrário dos testes de velocidade residual,



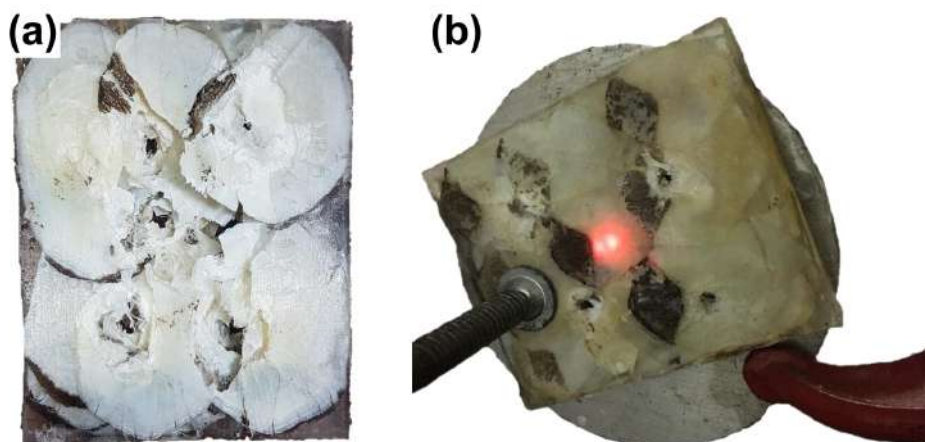


Figura 56 – Amostras após testes de velocidade residual testadas com munições de calibre: (a) .22 e (b) 7,62mm.

nos SBMs, apesar de não haver perfuração, as placas dos compósitos não mantiveram sua integridade física. Neste caso, independentemente da profundidade de indentação, notou-se uma tendência a uma melhor integridade física com o aumento do teor de escamas de pirarucu nos compósitos. Comparando a Figura 31 com a Figura 57 (a), pode-se observar que o hexágono cerâmico frontal fragmentou o projétil e estilhaçou-se, absorvendo a maior parte da energia de impacto (152). Além disso, na Figura 57 (a) pode-se observar fragmentos cerâmicos retidos pela placa do compósito.

Todos os mecanismos de absorção de energia associados às escamas de pirarucu como reforço na matriz epóxi, identificados após o impacto balístico, são apresentados na Figura 57 (b). Observou-se a compressão das escamas e da matriz epóxi nas proximidades do ponto de impacto, com formação pronunciada de superfícies de fratura lisas em ambas as fases. Esse comportamento é típico de fratura frágil, o que pode indicar maiores taxas de deformação nessa região. Segundo a literatura, as escamas possuem alta sensibilidade à taxa de deformação, o que pode ser creditado ao seu grau de hidratação, camada externa espessa, número de camadas de fibras colágenas e orientação de sua estrutura interna (76, 80, 79). Neste estudo, as escamas foram previamente secas para melhorar adesão interfacial, dado que a matriz epóxi é hidrofóbica, bem como a distribuição das escamas nos compósitos. Entretanto, essa metodologia pode ter afetado a resposta dinâmica das escamas. Torres, Malásquez e Troncoso(85) relataram maiores valores de energia absorvida em testes de impacto para as escamas de pirarucu secas do que em condições úmidas. Os ensaios mecânicos realizados neste trabalho revelaram que a água afeta a estrutura interna das escamas, agindo como um plastificante, formando ligações cruzadas de hidrogênio com o colágeno (10). Yang et al.(150) reportaram que as escamas secas absorveram três vezes mais energia do que as escamas úmidas (ou seja,  $35,1 \pm 3,1kJ/m^2$  e  $11,92 \pm 0,58kJ/m^2$ , respectivamente), o que reforça a tese de que um nível intermediário de hidratação pode

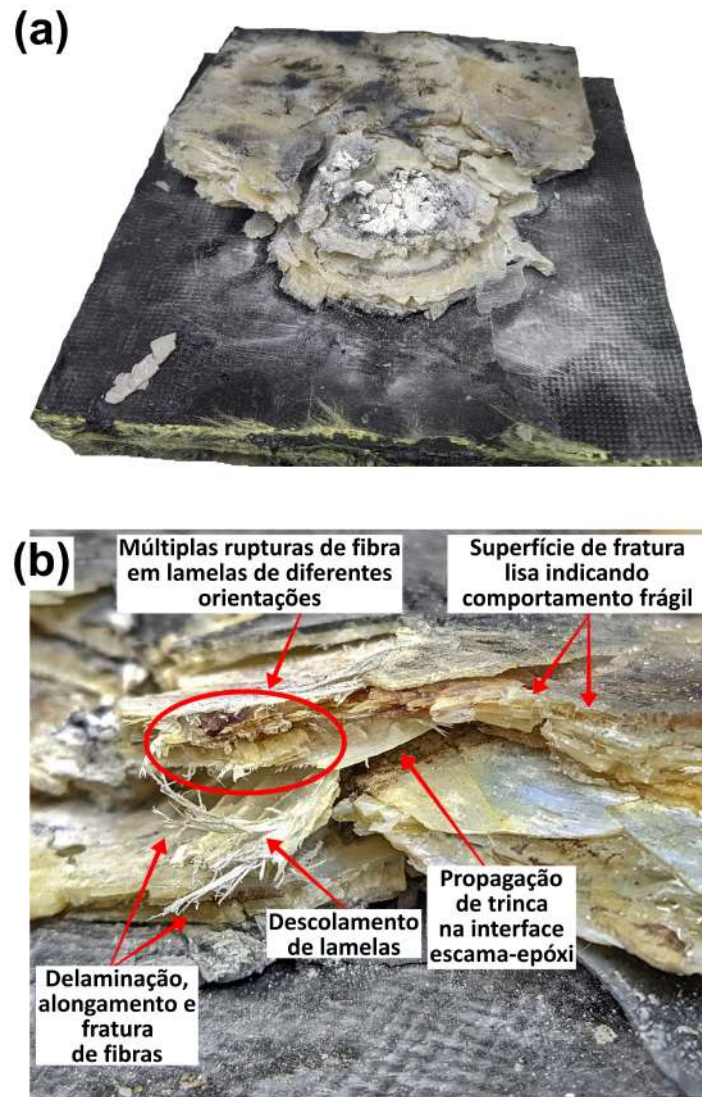


Figura 57 – Aspecto macroscópico do SBM usando compósitos de epóxi-escamas de pirarucu como camada intermediária: (a) fragmentos cerâmicos presos na placa e fratura da placa em diferentes pedaços; (b) mecanismos de absorção de energia nos compósitos.

contribuir ainda mais para a dissipação de energia e tolerância a danos das escamas, o que poderia ser benéfico para a integridade dos compósitos (150).

O aspecto das superfícies de fratura variou em regiões mais afastadas da zona de impacto. Pode-se identificar delaminação, rotação, alongamento e ruptura de feixes de fibras de colágeno em diferentes orientações, além do descolamento de lamelas internas. Além disso, a perda de adesão das escamas com a epóxi também foi observada.

Os mecanismos microscópicos de absorção de energia observados nas escamas de pirarucu após os impactos balísticos são apresentados na Figura 58. Como as escamas são compostas por uma estrutura hierárquica, foram identificados mecanismos semelhantes aos descritos acima em diferentes níveis. Pode-se citar a delaminação, estiramento e fratura

das fibras de colágeno em diferentes orientações, conforme Figuras 58 (a) e (b), bem como a rotação e arrancamento de feixes de fibras da estrutura interna, nas Figuras 58 (c) e (d), mecanismos também relatados em estudos anteriores com taxas de deformação mais baixas (153, 76, 150, 85, 154).

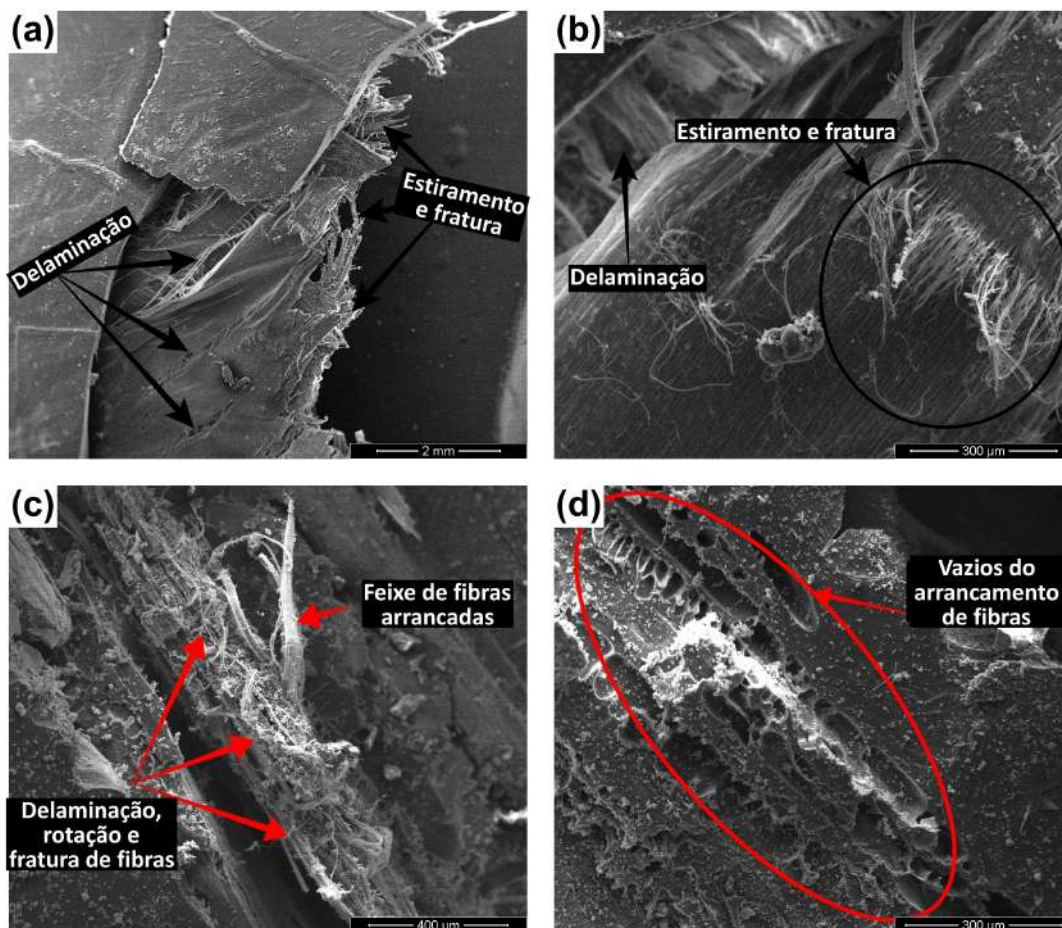


Figura 58 – Micrografias eletrônicas mostrando os diferentes mecanismos de absorção de energia das escamas do pirarucu: (a) e (b) delaminação, estiramento e fratura das fibras das camadas externas; (c) e (d) rotação e arrancamento de fibras.

Além das estratégias de absorção de energia intrínseca das escamas do pirarucu, a Figura 59 apresenta os mecanismos associados à matriz epóxi em combinação com as escamas. Como a fase matriz é um polímero termofixo, esta apresenta características de absorção de energia de fratura frágil, como as marcas de rio mostradas nas Figuras 59 (a) e (b) (105). Além disso, a perda de adesão entre as fases por propagação de trincas interfaciais também foi relatada como outro mecanismo de dissipação de energia nos compósitos (105, 149).



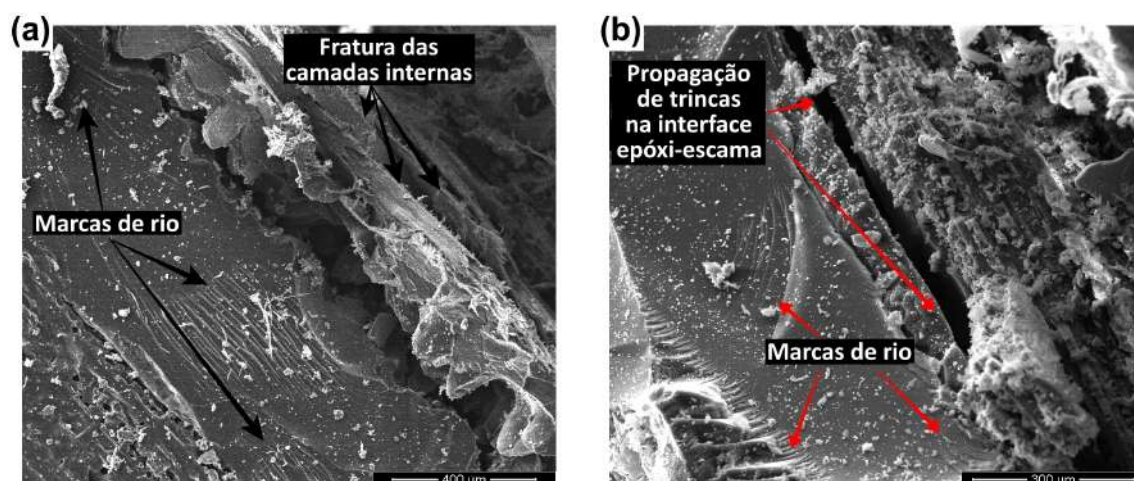


Figura 59 – Micrografias eletrônicas apresentando diferentes mecanismos de absorção de energia mostrados pelos compósitos: (a) "marcas do rio" e os mecanismos das escamas do pirarucu, como fratura das camadas internas; e (b) separação interfacial.

## 6 CONCLUSÃO

A estrutura, a composição e o comportamento mecânico de materiais biológicos resistentes ao impacto, especificamente cascos bovinos e escamas de pirarucu foram estudados por meio de diferentes técnicas. Além disso, o efeito da hidratação na estrutura, composição e comportamento mecânico desses materiais foi avaliado. Pôde-se concluir:

- Em ambas as regiões estudadas dos cascos (i.e., distal e proximal), o percentual em peso de água absorvida aproxima-se de um patamar após 3 dias de imersão. Isso pode indicar que um intervalo de imersão de 4 dias é suficiente para garantir a hidratação total da parede dos cascos. Além disso, não foram observadas diferenças significativas na absorção de água das diferentes regiões estudadas, todavia o teor de umidade após imersão foi maior para a região proximal, similar ao reportado para os cascos equinos.
- As análises de difração de raios X permitiram observar a periodicidade associada às moléculas da  $\alpha$ -hélice da queratina dos cascos. A interpretação dos espaçamentos observados mostrou que não houve diferença significativa entre a parede externa e interna na região distal, e houve diferença entre as regiões distal e proximal, sendo este espaçamento menor na região proximal. Além disso, em ambas as regiões, com o aumento do teor de umidade das amostras houve uma redução nos espaçamentos observados, o que pode ser indicativo da interação das moléculas de água com a estrutura da  $\alpha$ -hélice da queratina.
- As análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) permitiram a identificação de diversas bandas de absorção relacionadas às estruturas químicas de amidas A, I, II e III presentes na composição da  $\alpha$ -queratina e evidenciando a presença principal desse componente nos cascos bovinos. Além disso, a variação do teor de umidade das amostras não revelou nenhum deslocamento nas bandas observadas, tendo sido apenas observada uma mudança na intensidade relativa das bandas.
- As análises de DSC permitiram observar como a hidratação afeta os eventos térmicos observados nos cascos bovinos. Através das análises, verificou-se dois eventos endotérmicos associados à remoção de água da estrutura dos cascos e à desnaturação da estrutura da  $\alpha$ -hélice da queratina que compõe esses materiais. A hidratação dos mesmos reduziu a temperatura do evento de remoção da água (de 173,2 para 57,3°C) e aumentou a entalpia associada (de 1,77 para 91,7J/g). Diferentemente do reportado para outros materiais queratinosos, como lã e cabelo, houve um aumento

da temperatura do evento relacionado à desnaturação da  $\alpha$ -queratina, que pode estar associado à estrutura e composição diferentes presentes nos cascos.

- Os resultados da análise de EDS revelaram uma quantidade de enxofre superior aquela observada em cascos de outras espécies, como ovelhas, mas inferior a cascos de bode, por exemplo. Assim como observado no FTIR, pela presença de bandas associadas à estrutura da cisteína, o teor de enxofre observado indica uma maior quantidade relativa desse aminoácido na estrutura que, segundo a literatura, resulta em maior rigidez do material quando comparado a outros materiais queratinosos, como o cabelo.
- A observação da seção transversal da parede dos cascos em diferentes regiões permitiu observar a estrutura interna desse material. Túbulos de diferentes formas, de aspecto esférico a oval, e tamanhos, de 6 a 33  $\mu\text{m}$ , puderam ser identificados na estrutura. Além disso, quatro zonas distintas foram identificadas e comparadas ao que foi reportado em estudos anteriores. Acredita-se que essas zonas, com FIs em diferentes orientações, podem contribuir para uma maior absorção de energia na parede dos cascos.
- As escamas de pirarucu tiveram seu comportamento mecânico testado sob diferentes condições de hidratação e taxas de deformação para verificar a influência desses fatores, através de ensaios de flexão em três pontos, cisalhamento por punção e tração. Por meio desses ensaios, pôde-se confirmar o comportamento similar ao de compósitos laminados devido à estrutura interna das escamas, formada por lamelas de fibras de colágeno sobrepostas em diferentes orientações. Além disso, pôde-se verificar experimentalmente que, como teorizado na literatura, as escamas apresentam resistência à flexão diferente dependendo da superfície em contato com o cutelo do equipamento, evidenciando o gradiente funcional de mineralização da estrutura dessas proteções naturais. Em relação às condições avaliadas nos ensaios, a hidratação revelou ser estatisticamente mais significativa do que a taxa de deformação. As escamas hidratadas apresentaram valores médios de resistência à tração, ao cisalhamento e à flexão menores do que as escamas secas, porém mais homogêneos e previsíveis, o que é de se esperar uma vez que é nesse estado que elas devem exercer sua função de proteção. Apesar disso, a taxa de deformação não alterou significativamente as resistências e, portanto, acredita-se que esse fenômeno pode estar associado à metodologia diferente aplicada no presente estudo.
- Compósitos de epóxi reforçados com 20, 30 e 40 %*vol.* de escamas de pirarucu foram testados por meio de testes balísticos com munições de calibre .22 e 7,62 mm, bem como sua utilização na camada intermediária de sistemas de blindagem multicamadas

(SBMs) por meio de testes de indentação na plastilina. As suas superfícies de fratura foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (SEM).

- Nos testes de velocidade residual, os compósitos com 20 e 40 %*vol.* de escamas de pirarucu apresentaram a menor média de energia absorvida em ambos os testes com munições de média velocidade (calibre .22) e alta velocidade (calibre 7,62mm), em comparação aos de 30 %*vol.* que absorveram  $100,0 \pm 6,3$  J e  $293 \pm 41$  J, respectivamente. Isso indica que esse percentual de escamas como reforço aumenta a energia absorvida pelos compósitos, superando valores relatados para outros compósitos reforçados com fibras naturais. De maneira semelhante, a velocidade limite foi maior para os compósitos de 30 %*vol.*.
- O uso de compósitos reforçados com diferentes frações volumétricas de escamas de pirarucu como segunda camada em sistemas de blindagem multicamadas (SBMs) resultou na ausência de perfuração em todos os disparos. Além disso, as profundidades de indentação médias foram inferiores a 44 mm, limite máximo especificado pelo padrão NIJ. Os valores variaram de 28,3 a 31,1mm, e uma maior integridade física foi observada nos SBMs apresentando compósitos com 30 %*vol.* de escamas.
- A análise fractográfica revelou os diversos mecanismos de absorção de energia associados às escamas de pirarucu, como delaminação, alongamento e ruptura das fibras das camadas internas de colágeno. Essa observação demonstra que a estrutura hierárquica das escamas efetivamente atuou aumentando a resistência da matriz epóxi ao impacto. Além disso, mecanismos relacionados à fase matriz e à interface reforço/matriz também foram observados.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões futuras para uma continuidade do trabalho ou inovações para a área:

- Estudar a composição bioquímica dos cascos bovinos e correlacionar a quantidade dos componentes da aminoácidos com as propriedades mecânicas observadas;
- Desenvolver uma estrutura bioinspirada nos cascos e comparar com as disponíveis na literatura, tanto para os cascos bovinos quanto equinos;
- Avaliar a influência do aquecimento durante a hidratação na desnaturação do colágeno das escamas de pirarucu e correlacionar com as propriedades mecânicas medidas;
- Estudar as propriedades mecânicas e o comportamento balístico de compósitos híbridos utilizando tecidos de fibras naturais e escamas de pirarucu;
- Avaliar o efeito do tratamento superficial das escamas de pirarucu com óxido de grafeno na interface com a matriz epóxi e nas propriedades dos compósitos;
- Desenvolver um protótipo de colete utilizando o compósito epóxi-escamas;
- Desenvolver camadas intermediárias dos sistemas de blindagem multicamadas utilizando manufatura aditiva e combinando os mecanismos estruturais de absorção de impacto dos cascos e de resistência à penetração das escamas.



## REFERÊNCIAS

- 1 HISTORY.COM. *Stone Age*. 2018. 12 fev. de 2021. Disponível em: <<https://www.history.com/topics/pre-history/stone-age>>.
- 2 MEYERS, M.; CHEN, P. *Biological Materials Science*. New York: Cambridge University Press, 2014. 630 p.
- 3 MEYERS, M. A.; CHEN, P.-Y.; LOPEZ, M. I.; SEKI, Y.; LIN, A. Y. Biological materials: A materials science approach. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Elsevier BV, v. 4, n. 5, p. 626–657, jul. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.08.005>>.
- 4 MEYERS, M. A.; CHEN, P.-Y.; LIN, A. Y.-M.; SEKI, Y. Biological materials: Structure and mechanical properties. *Progress in Materials Science*, Elsevier BV, v. 53, n. 1, p. 1–206, jan. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.05.002>>.
- 5 MCKITTRICK, J.; CHEN, P.-Y.; TOMBOLATO, L.; NOVITSKAYA, E.; TRIM, M.; HIRATA, G.; OLEVSKY, E.; HORSTEMEYER, M.; MEYERS, M. Energy absorbent natural materials and bioinspired design strategies: A review. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier BV, v. 30, n. 3, p. 331–342, abr. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.01.011>>.
- 6 MCKITTRICK, J.; CHEN, P.-Y.; BODDE, S. G.; YANG, W.; NOVITSKAYA, E. E.; MEYERS, M. A. The structure, functions, and mechanical properties of keratin. *JOM*, Springer Science and Business Media LLC, v. 64, n. 4, p. 449–468, abr. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11837-012-0302-8>>.
- 7 YASEEN, A. A.; WAQAR, T.; KHAN, M. A. A.; ASAD, M.; DJAVANROODI, F. Fish scales and their biomimetic applications. *Frontiers in Materials*, Frontiers Media SA, v. 8, jun. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3389/fmats.2021.649456>>.
- 8 WANG, B.; YANG, W.; MCKITTRICK, J.; MEYERS, M. A. Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration. *Progress in Materials Science*, Elsevier BV, v. 76, p. 229–318, mar. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.06.001>>.
- 9 LAZARUS, B. S.; VELASCO-HOGAN, A.; RÍO, T. G. del; MEYERS, M. A.; JASIUK, I. A review of impact resistant biological and bioinspired materials and structures. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier BV, v. 9, n. 6, p. 15705–15738, nov. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.062>>.
- 10 YANG, W.; MEYERS, M. A.; RITCHIE, R. O. Structural architectures with toughening mechanisms in nature: A review of the materials science of type-i collagenous materials. *Progress in Materials Science*, Elsevier BV, v. 103, p. 425–483, jun. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.01.002>>.
- 11 HUANG, W.; YARAGHI, N. A.; YANG, W.; VELAZQUEZ-OLIVERA, A.; LI, Z.; RITCHIE, R. O.; KISAILUS, D.; STOVER, S. M.; MCKITTRICK, J. A natural energy absorbent polymer composite: The equine hoof wall. *Acta Biomaterialia*, Elsevier BV, v. 90, p. 267–277, maio 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.04.003>>.

- 12 TOMBOLATO, L.; NOVITSKAYA, E. E.; CHEN, P.-Y.; SHEPPARD, F. A.; MCKITTRICK, J. Microstructure, elastic properties and deformation mechanisms of horn keratin. *Acta Biomaterialia*, Elsevier BV, v. 6, n. 2, p. 319–330, fev. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.033>>.
- 13 BAILLIE, C.; SOUTHAM, C.; BUXTON, A.; PAVAN, P. Structure and properties of bovine hoof horn. *Advanced Composites Letters*, SAGE Publications, v. 9, n. 2, p. 096369350000900, mar. 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/096369350000900202>>.
- 14 CLARK, C.; PETRIE, L. Fracture toughness of bovine claw horn from cattle with and without vertical fissures. *The Veterinary Journal*, Elsevier BV, v. 173, n. 3, p. 541–547, maio 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tvjl.2006.02.002>>.
- 15 WANG, B.; ZHOU, B.; ZHANG, X.; WANG, B. Microstructure and mechanical properties of an alpha keratin bovine hoof wall. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Elsevier BV, v. 104, p. 103689, abr. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103689>>.
- 16 ZHANG, Q. bin; LI, C.; PAN, Y. ting; SHAN, G. hua; CAO, P.; HE, J.; LIN, Z. shi; AO, N. jian; HUANG, Y. xiong. Microstructure and mechanical properties of horns derived from three domestic bovines. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier BV, v. 33, n. 8, p. 5036–5043, dez. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.08.034>>.
- 17 JIANG, H.; GHODS, S.; WELLER, E.; WADDELL, S.; PENG, G.; YANG, F.; AROLA, D. Importance of radial line and circulus distributions to the protectoflexibility of scales in fish armors. *Cell Reports Physical Science*, Elsevier BV, v. 3, n. 9, p. 101022, set. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.101022>>.
- 18 QIN, D.; BI, S.; YOU, X.; WANG, M.; CONG, X.; YUAN, C.; YU, M.; CHENG, X.; CHEN, X.-G. Development and application of fish scale wastes as versatile natural biomaterials. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier BV, v. 428, p. 131102, jan. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131102>>.
- 19 CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2021. 864 p.
- 20 LIU, Z.; MEYERS, M. A.; ZHANG, Z.; RITCHIE, R. O. Functional gradients and heterogeneities in biological materials: Design principles, functions, and bioinspired applications. *Progress in Materials Science*, Elsevier BV, v. 88, p. 467–498, jul. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.013>>.
- 21 CLARIVATE. *Web of Science*. 2023. 10 fev. de 2023. Disponível em: <<https://www.webofknowledge.com/>>.
- 22 SARIKAYA, M. An introduction to biomimetics: A structural viewpoint. *Microscopy Research and Technique*, Wiley, v. 27, n. 5, p. 360–375, abr. 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jemt.1070270503>>.
- 23 KUMAR, N. S.; SUVARNA, R. P.; NAIDU, K. C. B.; BANERJEE, P.; RATNAMALA, A.; MANJUNATHA, H. A review on biological and biomimetic materials and their applications. *Applied Physics A*, Springer Science and Business Media LLC, v. 126, n. 6, maio 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00339-020-03633-z>>.

- 24 WANG, Y.; NALEWAY, S. E.; WANG, B. Biological and bioinspired materials: Structure leading to functional and mechanical performance. *Bioactive Materials*, Elsevier BV, v. 5, n. 4, p. 745–757, dez. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.06.003>>.
- 25 WEGST, U. G. K.; ASHBY, M. F. The mechanical efficiency of natural materials. *Philosophical Magazine*, Informa UK Limited, v. 84, n. 21, p. 2167–2186, jul. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14786430410001680935>>.
- 26 YANG, W.; YU, Y.; RITCHIE, R. O.; MEYERS, M. A. On the strength of hair across species. *Matter*, Elsevier BV, v. 2, n. 1, p. 136–149, jan. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.09.019>>.
- 27 CHEN, P.-Y.; MCKITTRICK, J.; MEYERS, M. A. Biological materials: Functional adaptations and bioinspired designs. *Progress in Materials Science*, Elsevier BV, v. 57, n. 8, p. 1492–1704, nov. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.001>>.
- 28 PATEK, S. N.; KORFF, W. L.; CALDWELL, R. L. Deadly strike mechanism of a mantis shrimp. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 428, n. 6985, p. 819–820, abr. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/428819a>>.
- 29 KITCHENER, A. An analysis of the forces of fighting of the blackbuck (antelope cervicapra) and the bighorn sheep (ovis canadensis) and the mechanical design of the horn of bovids. *Journal of Zoology*, Wiley, v. 214, n. 1, p. 1–20, jan. 1988. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1469-7998.1988.tb04983.x>>.
- 30 WANG, L.; LU, S.; LIU, X.; NIU, X.; WANG, C.; NI, Y.; ZHAO, M.; FENG, C.; ZHANG, M.; FAN, Y. Biomechanism of impact resistance in the woodpecker's head and its application. *Science China Life Sciences*, Springer Science and Business Media LLC, v. 56, n. 8, p. 715–719, jul. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11427-013-4523-z>>.
- 31 PARSONS, K. J.; SPENCE, A. J.; MORGAN, R.; THOMPSON, J. A.; WILSON, A. M. High speed field kinematics of foot contact in elite galloping horses in training. *Equine Veterinary Journal*, Wiley, v. 43, n. 2, p. 216–222, ago. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.2042-3306.2010.00149.x>>.
- 32 BOULIGAND, Y. Twisted fibrous arrangements in biological materials and cholesteric mesophases. *Tissue and Cell*, Elsevier BV, v. 4, n. 2, p. 189–217, 1972. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0040-8166\(72\)80042-9](https://doi.org/10.1016/s0040-8166(72)80042-9)>.
- 33 LODISH, H.; BERK, A.; MATSUDAIRA, P.; KAISER, C.; KRIEGER, M.; SCOTT, M.; DARNELL, J.; ZIPURSKY, L. *Molecular Cell Biology*. 8. ed. [S.l.]: W.H. Freeman & Company, 2016.
- 34 VOET, D.; VOET, J.; PRATT, C. *Fundamentals of Biochemistry: Life at the Molecular Level*. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2016.
- 35 CHOU, C.-C.; BUEHLER, M. J. Structure and mechanical properties of human trichocyte keratin intermediate filament protein. *Biomacromolecules*, American Chemical Society (ACS), v. 13, n. 11, p. 3522–3532, out. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/bm301254u>>.

- 36 FRASER, R.; MACRAE, T.; SPARROW, L.; PARRY, D. Disulphide bonding in  $\alpha$ -keratin. *International Journal of Biological Macromolecules*, Elsevier BV, v. 10, n. 2, p. 106–112, abr. 1988. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0141-8130\(88\)90017-7](https://doi.org/10.1016/0141-8130(88)90017-7)>.
- 37 FEUGHELMAN, M. A two-phase structure for keratin fibers. *Textile Research Journal*, SAGE Publications, v. 29, n. 3, p. 223–228, mar. 1959. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/004051755902900305>>.
- 38 KASAPI, M. A.; GOSLINE, J. M. Strain-rate-dependent mechanical properties of the equine hoof wall. *Journal of Experimental Biology*, The Company of Biologists, v. 199, n. 5, p. 1133–1146, maio 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1242/jeb.199.5.1133>>.
- 39 HUANG, W.; ZAHERI, A.; JUNG, J.-Y.; ESPINOSA, H. D.; MCKITTRICK, J. Hierarchical structure and compressive deformation mechanisms of bighorn sheep (*ovis canadensis*) horn. *Acta Biomaterialia*, Elsevier BV, v. 64, p. 1–14, dez. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.09.043>>.
- 40 KJARTANSSON, E. Constant q-wave propagation and attenuation. *Journal of Geophysical Research*, American Geophysical Union (AGU), v. 84, n. B9, p. 4737, 1979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1029/jb084ib09p04737>>.
- 41 BONSER, R.; PURSLOW, P. The young's modulus of feather keratin. *Journal of Experimental Biology*, The Company of Biologists, v. 198, n. 4, p. 1029–1033, abr. 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1242/jeb.198.4.1029>>.
- 42 BERTRAM, J. E. A.; GOSLINE, J. M. Functional design of horse hoof keratin: the modulation of mechanical properties through hydration effects. *Journal of Experimental Biology*, The Company of Biologists, v. 130, n. 1, p. 121–136, jul. 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1242/jeb.130.1.121>>.
- 43 FEUGHELMAN, M. *Mechanical Properties and Structure of Alpha-Keratin Fibers, Wool, Human Hair and Related Fibers*. 1. ed. Sydney: UNSW Press, 1997. 160 p.
- 44 FEUGHELMAN, M.; ROBINSON, M. The relationship between some mechanical properties of single wool fibers and relative humidity1. *Textile Research Journal*, SAGE Publications, v. 37, n. 6, p. 441–446, jun. 1967. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/004051756703700601>>.
- 45 FRASER, R.; MACRAE, T.; ROGERS, G. *Keratins: their composition, structure and biosynthesis*. 1. ed. Springfield: Charles C. Thomas, 1972.
- 46 FRASER, R.; MACRAE, T. Molecular structure and mechanical properties of keratins. In: *Symposia of the Society for Experimental Biology*. [s.n.], 1980. v. 34, p. 211–46. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/6166998>>.
- 47 WANG, B.; HUANG, Y.; ZHOU, B.; LI, W.; CHEN, H. Nanoindentation and hierarchy structure of the bovine hoof wall. *Materials*, MDPI AG, v. 14, n. 2, p. 289, jan. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma14020289>>.
- 48 WANG, B.; YANG, W.; SHERMAN, V. R.; MEYERS, M. A. Pangolin armor: Overlapping, structure, and mechanical properties of the keratinous scales. *Acta Biomaterialia*, Elsevier BV, v. 41, p. 60–74, set. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.05.028>>.

- 49 HEPWORTH, K.; NEARY, M.; KENYON, S. *Hoof Anatomy, Care and Management in Livestock*. 2004. 12 jun. de 2021. Disponível em: <<https://mdc.itap.purdue.edu/item.asp?itemID=16534>>.
- 50 MCHORSE, B. K.; BIEWENER, A. A.; PIERCE, S. E. Mechanics of evolutionary digit reduction in fossil horses (equidae). *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, The Royal Society, v. 284, n. 1861, p. 20171174, ago. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1098/rspb.2017.1174>>.
- 51 HIGUCHI, H.; MAEDA, T.; NAKAMURA, M.; KUWANO, A.; KAWAI, K.; KASAMTSU, M.; NAGAHATA, H. Effects of biotin supplementation on serum biotin levels and physical properties of samples of solar horn of holstein cows. *Canadian Journal of Veterinary Research*, v. 68, n. 2, p. 93–97, 2004.
- 52 HIGUCHI, H.; KURUMADO, H.; MORI, M.; DEGAWA, A.; FUJISAWA, H.; KUWANO, A.; NAGAHATA, H. Effects of ammonia and hydrogen sulfide on physical and biochemical properties of the claw horn of holstein cows. *Canadian Journal of Veterinary Research*, v. 73, n. 1, p. 15–20, 2009.
- 53 O'GRADY, S. E. Basic farriery for the performance horse. *Veterinary Clinics of North America: Equine Practice*, Elsevier BV, v. 24, n. 1, p. 203–218, abr. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cveq.2007.12.002>>.
- 54 AGRO Agropecuária. 2021. 24 mar. de 2021. Disponível em: <<https://www.agroagropecuaria.com.br/kit-cravo-corona-e4-com-3-caixas-c-100un-cada-caixa>>.
- 55 BEREITER-HAHN, J.; MATOLTSY, A. G.; RICHARDS, K. S. (Ed.). *Biology of the Integument*. Springer Berlin Heidelberg, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-662-00989-5>>.
- 56 KASAPI, M. A.; GOSLINE, J. M. Design complexity and fracture control in the equine hoof wall. *Journal of Experimental Biology*, The Company of Biologists, v. 200, n. 11, p. 1639–1659, jun. 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1242/jeb.200.11.1639>>.
- 57 SEGABINAZZI, L. *Morfologia externa de vacas leiteiras*. 2015. 29 mar. de 2021. Disponível em: <<https://bitly.com/j9GX7>>.
- 58 ZHAO, J.; MARGHITU, D. B.; SCHUMACHER, J.; WANG, W. Impact of horse hoof wall with different solid surfaces. *Applied Sciences*, MDPI AG, v. 10, n. 23, p. 8743, dez. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/app10238743>>.
- 59 KUI, H.; LIU, X.; LIU, J.; LIANG, W.; ZHANG, S.; QIAN, Z.; REN, L. The passive contact stability of blue sheep hoof based on structure, mechanical properties, and surface morphology. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, Frontiers Media SA, v. 8, abr. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00363>>.
- 60 TIAN, W.; LIU, H.; ZHANG, Q.; SU, B.; XU, W.; CONG, Q. Cushion mechanism of goat hoof bulb tissues. *Applied Bionics and Biomechanics*, Hindawi Limited, v. 2019, p. 1–11, nov. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2019/3021576>>.
- 61 TIAN, W. J.; XU, Y. J.; XU, W.; XU, P.; ZHANG, Q.; CONG, Q. Bionic design and anti-slip characteristics study of quadruped robot foot. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, v. 1507, n. 5, p. 052008, abr. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1507/5/052008>>.

- 62 ZHANG, Q.; DING, X. L.; XU, K.; CHEN, H. Design and kinematics analysis of a bionic mechanical goat hoof. *Applied Mechanics and Materials*, Trans Tech Publications, Ltd., v. 461, p. 191–200, nov. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.461.191>>.
- 63 ASSIS, B. M.; SILVA, L. A. F.; LIMA, C. R.; GOUVEIA, R. F.; VULCANI, V. A. S.; SANT'ANA, F. J. F. de; RABELO, R. E. Microstructure and hardness of buffalo's hoofs. *Anatomia, Histologia, Embryologia*, Wiley, v. 46, n. 5, p. 439–445, jul. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/ahe.12288>>.
- 64 FRANCK, A.; COCQUYT, G.; SIMOENS, P.; BELIE, N. D. Biomechanical properties of bovine claw horn. *Biosystems Engineering*, Elsevier BV, v. 93, n. 4, p. 459–467, abr. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2006.01.007>>.
- 65 RABELO, R.; VULCANI, V.; SANT'ANA, F.; SILVA, L.; ASSIS, B.; ARAÚJO, G. Microstructure of holstein and gir breed adult bovine hooves: histomorphometry, three-dimensional microtomography and microhardness test evaluation. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, FapUNIFESP (SciELO), v. 67, n. 6, p. 1492–1500, dez. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1678-4162-8282>>.
- 66 ZHANG, D.; AROLA, D. D.; REPROGEL, R. K.; ZHENG, W.; TASCH, U.; DYER, R. M. A method for characterizing the mechanical behaviour of hoof horn. *Journal of Materials Science*, Springer Science and Business Media LLC, v. 42, n. 4, p. 1108–1115, jan. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-006-0614-6>>.
- 67 BERTRAM, J. E. A.; GOSLINE, J. M. Fracture toughness design in horse hoof keratin. *Journal of Experimental Biology*, The Company of Biologists, v. 125, n. 1, p. 29–47, set. 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1242/jeb.125.1.29>>.
- 68 KASAPI, M.; GOSLINE, J. Micromechanics of the equine hoof wall: optimizing crack control and material stiffness through modulation of the properties of keratin. *Journal of Experimental Biology*, The Company of Biologists, v. 202, n. 4, p. 377–391, fev. 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1242/jeb.202.4.377>>.
- 69 REILLY, J. D.; COLLINS, S. N.; COPE, B. C.; HOPEGOOD, L.; LATHAM, R. J. Tubule density of the stratum medium of horse hoof. *Equine Veterinary Journal*, Wiley, v. 30, n. S26, p. 4–9, jun. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.2042-3306.1998.tb05115.x>>.
- 70 DOUGLAS, J. E.; MITTAL, C.; THOMASON, J. J.; JOFRIET, J. C. The modulus of elasticity of equine hoof wall: implications for the mechanical function of the hoof. *Journal of Experimental Biology*, The Company of Biologists, v. 199, n. 8, p. 1829–1836, ago. 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1242/jeb.199.8.1829>>.
- 71 LAAN, R. V. D.; ESCHMEYER, W. N.; FRICKE, R. Family-group names of recent fishes. *Zootaxa*, Magnolia Press, v. 3882, n. 1, p. 1, nov. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.11646/zootaxa.3882.1.1>>.
- 72 NELSON, J. *Fishes of the World*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- 73 MEYERS, M. A.; LIN, Y. S.; OLEVSKY, E. A.; CHEN, P.-Y. Battle in the amazon: Arapaima versus piranha. *Advanced Engineering Materials*, Wiley, v. 14, n. 5, p. B279–B288, jan. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adem.201180027>>.

- 74 DRELICH, A. J.; MONTEIRO, S. N.; BROOKINS, J.; DRELICH, J. W. Fish skin: A natural inspiration for innovation. *Advanced Biosystems*, Wiley, v. 2, n. 7, p. 1800055, jun. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adbi.201800055>>.
- 75 TORRES, F.; TRONCOSO, O.; NAKAMATSU, J.; GRANDE, C.; GÓMEZ, C. Characterization of the nanocomposite laminate structure occurring in fish scales from arapaima gigas. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier BV, v. 28, n. 8, p. 1276–1283, dez. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.12.001>>.
- 76 LIN, Y.; WEI, C.; OLEVSKY, E.; MEYERS, M. A. Mechanical properties and the laminate structure of arapaima gigas scales. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Elsevier BV, v. 4, n. 7, p. 1145–1156, out. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.03.024>>.
- 77 TORRES, F. G.; TRONCOSO, O. P.; AMAYA, E. The effect of water on the thermal transitions of fish scales from arapaima gigas. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier BV, v. 32, n. 8, p. 2212–2214, dez. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.06.003>>.
- 78 SHERMAN, V. R.; QUAN, H.; YANG, W.; RITCHIE, R. O.; MEYERS, M. A. A comparative study of piscine defense: The scales of arapaima gigas, latimeria chalumnae and atractosteus spatula. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Elsevier BV, v. 73, p. 1–16, set. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.10.001>>.
- 79 MURCIA, S.; LAVOIE, E.; LINLEY, T.; DEVARAJ, A.; OSSA, E. A.; AROLA, D. The natural armors of fish: A comparison of the lamination pattern and structure of scales. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Elsevier BV, v. 73, p. 17–27, set. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.09.025>>.
- 80 AROLA, D.; MURCIA, S.; STOSSEL, M.; PAHUJA, R.; LINLEY, T.; DEVARAJ, A.; RAMULU, M.; OSSA, E.; WANG, J. The limiting layer of fish scales: Structure and properties. *Acta Biomaterialia*, Elsevier BV, v. 67, p. 319–330, fev. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.12.011>>.
- 81 MURCIA, S.; MCCONVILLE, M.; LI, G.; OSSA, A.; AROLA, D. Temperature effects on the fracture resistance of scales from cyprinus carpio. *Acta Biomaterialia*, Elsevier BV, v. 14, p. 154–163, mar. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.11.034>>.
- 82 YANG, W.; SHERMAN, V. R.; GLUDOVATZ, B.; MACKAY, M.; ZIMMERMANN, E. A.; CHANG, E. H.; SCHAIBLE, E.; QIN, Z.; BUEHLER, M. J.; RITCHIE, R. O.; MEYERS, M. A. Protective role of arapaima gigas fish scales: Structure and mechanical behavior. *Acta Biomaterialia*, Elsevier BV, v. 10, n. 8, p. 3599–3614, ago. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.04.009>>.
- 83 VERNEREY, F. J.; BARTHELAT, F. On the mechanics of fishscale structures. *International Journal of Solids and Structures*, Elsevier BV, v. 47, n. 17, p. 2268–2275, ago. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2010.04.018>>.
- 84 ZIMMERMANN, E. A.; GLUDOVATZ, B.; SCHAIBLE, E.; DAVE, N. K. N.; YANG, W.; MEYERS, M. A.; RITCHIE, R. O. Mechanical adaptability of the bouligand-type

structure in natural dermal armour. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 1, out. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms3634>>.

85 TORRES, F.; MALÁSQUEZ, M.; TRONCOSO, O. Impact and fracture analysis of fish scales from arapaima gigas. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier BV, v. 51, p. 153–157, jun. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.02.034>>.

86 NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE. *NIJ STANDARD 0101.04*.: Ballistic resistance of personal body armor. [S.l.], 2000.

87 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 15000*: Blindagens para impactos balísticos - classificação e critérios de avaliação. Rio de Janeiro, 2005. 19 p.

88 NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE. *NIJ STANDARD 0101.06*.: Ballistic resistance of personal body armor. [S.l.], 2008.

89 WANG, L.; KANESALINGAM, S.; NAYAK, R.; PADHYE, R. Recent trends in ballistic protection. *Textiles and Light Industrial Science and Technology*, Science and Engineering Publishing Company, v. 3, n. 0, p. 37, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.14355/tlist.2014.03.007>>.

90 ZUKAS, J. *Test Method for Water Absorption of Plastics*. US Department of Defense, 1980. Disponível em: <<https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA093502>>.

91 MORYE, S.; HINE, P.; DUCKETT, R.; CARR, D.; WARD, I. Modelling of the energy absorption by polymer composites upon ballistic impact. *Composites Science and Technology*, Elsevier BV, v. 60, n. 14, p. 2631–2642, nov. 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0266-3538\(00\)00139-1](https://doi.org/10.1016/s0266-3538(00)00139-1)>.

92 TEPEDUZU, B.; KARAKUZU, R. Ballistic performance of ceramic/composite structures. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 45, n. 2, p. 1651–1660, fev. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.042>>.

93 KIRMIZI, G.; ARIK, H.; ÇINICI, H. Experimental study on mechanical and ballistic behaviours of silicon carbide reinforced functionally graded aluminum foam composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier BV, v. 164, p. 345–357, maio 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.076>>.

94 MONTEIRO, S. N.; DRELICH, J. W.; LOPERA, H. A. C.; NASCIMENTO, L. F. C.; LUZ, F. S. da; SILVA, L. C. da; SANTOS, J. L. dos; FILHO, F. da C. G.; ASSIS, F. S. de; LIMA, É. P.; 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. In: *Green Materials Engineering*. Springer International Publishing, 2019. p. 33–47. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-3-030-10383-5\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-030-10383-5_4)>.

95 MONTEIRO, S. N.; MILANEZI, T. L.; LOURO, L. H. L.; LIMA, É. P.; BRAGA, F. O.; GOMES, A. V.; DRELICH, J. W. Novel ballistic ramie fabric composite competing with kevlar™ fabric in multilayered armor. *Materials & Design*, Elsevier BV, v. 96, p. 263–269, abr. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.024>>.



- 96 MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L.; GOMES, A. V.; CHAGAS, C. F. de M.; CALDEIRA, A. B.; JR., É. P. L. How effective is a convex al 2 o 3 –nb 2 o 5 ceramic armor? *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 42, n. 6, p. 7844–7847, maio 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.147>>.
- 97 MEDVEDOVSKI, E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. part 1. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 36, n. 7, p. 2103–2115, set. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.05.021>>.
- 98 LOURO, L. H. L.; MEYERS, M. A. Effect of stress state and microstructural parameters on impact damage of alumina-based ceramics. *Journal of Materials Science*, Springer Science and Business Media LLC, v. 24, n. 7, p. 2516–2532, jul. 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf01174523>>.
- 99 SILVA, M. V. da; STAINER, D.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. *Cerâmica*, FapUNIFESP (SciELO), v. 60, n. 355, p. 323–331, set. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0366-69132014000300003>>.
- 100 MONTEIRO, S. N.; LOPES, F. P. D.; FERREIRA, A. S.; NASCIMENTO, D. C. O. Natural-fiber polymer-matrix composites: Cheaper, tougher, and environmentally friendly. *JOM*, Springer Science and Business Media LLC, v. 61, n. 1, p. 17–22, jan. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11837-009-0004-z>>.
- 101 MONTEIRO, S. N.; LIMA, É. P.; 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*, Springer Science and Business Media LLC, v. 46, n. 1, p. 37–40, dez. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11661-014-2678-2>>.
- 102 SERJOUËI, A.; CHI, R.; ZHANG, Z.; SRIDHAR, I. Experimental validation of BLV model on bi-layer ceramic-metal armor. *International Journal of Impact Engineering*, Elsevier BV, v. 77, p. 30–41, mar. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2014.11.001>>.
- 103 BRAGA, F. de O.; BOLZAN, L. T.; LUZ, F. S. da; LOPES, P. H. L. M.; JR., É. P. L.; MONTEIRO, S. N. High energy ballistic and fracture comparison between multilayered armor systems using non-woven curaua fabric composites and aramid laminates. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier BV, v. 6, n. 4, p. 417–422, out. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.08.001>>.
- 104 LUZ, F. S. da; FILHO, F. da C. G.; OLIVEIRA, M. S.; NASCIMENTO, L. F. C.; MONTEIRO, S. N. Composites with natural fibers and conventional materials applied in a hard armor: A comparison. *Polymers*, MDPI AG, v. 12, n. 9, p. 1920, ago. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym12091920>>.
- 105 FILHO, F. C. G.; LUZ, F. S.; OLIVEIRA, M. S.; BEZERRA, W. B. A.; BARBOSA, J. D. V.; MONTEIRO, S. N. Influence of rigid brazilian natural fiber arrangements in polymer composites: Energy absorption and ballistic efficiency. *Journal of Composites Science*, MDPI AG, v. 5, n. 8, p. 201, ago. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/jcs5080201>>.

- 106 OLIVEIRA, M. S.; LUZ, F. S. da; LOPERA, H. A. C.; NASCIMENTO, L. F. C.; FILHO, F. da C. G.; MONTEIRO, S. N. Energy absorption and limit velocity of epoxy composites incorporated with fique fabric as ballistic armor—a brief report. *Polymers*, MDPI AG, v. 13, n. 16, p. 2727, ago. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym13162727>>.
- 107 ESTRADA, S.; MÚNERA, J. C.; HERNÁNDEZ, J.; ARROYAVE, M.; AROLA, D.; OSSA, A. Bioinspired hierarchical impact tolerant materials. *Bioinspiration & Biomimetics*, IOP Publishing, v. 15, n. 4, p. 046009, jun. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1748-3190/ab8e9a>>.
- 108 HA, N. S.; LU, G. A review of recent research on bio-inspired structures and materials for energy absorption applications. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier BV, v. 181, p. 107496, jan. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107496>>.
- 109 INGROLE, A.; AGUIRRE, T. G.; FULLER, L.; DONAHUE, S. W. Bioinspired energy absorbing material designs using additive manufacturing. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Elsevier BV, v. 119, p. 104518, jul. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104518>>.
- 110 LAZARUS, B. S.; LUU, R. K.; RUIZ-PÉREZ, S.; BEZERRA, W. B. A.; BECERRA-SANTAMARIA, K.; LEUNG, V.; DURAZO, V. H. L.; JASIUK, I.; BARBOSA, J. D.; MEYERS, M. A. Equine hoof wall: Structure, properties, and bioinspired designs. *Acta Biomaterialia*, Elsevier BV, v. 151, p. 426–445, out. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2022.08.028>>.
- 111 JIA, Z.; YU, Y.; HOU, S.; WANG, L. Biomimetic architected materials with improved dynamic performance. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Elsevier BV, v. 125, p. 178–197, abr. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.12.015>>.
- 112 WANG, B.; ZHOU, B.; ZHANG, X. A high toughness and light weight armor structure bioinspired design based on a bovine hoof wall. *Materials Letters*, Elsevier BV, v. 264, p. 127296, abr. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127296>>.
- 113 BEZERRA, W. B. A.; MONTEIRO, S. N.; OLIVEIRA, M. S.; LUZ, F. S. da; FILHO, F. da C. G.; DEMOSTHENES, L. C. da C.; COSTA, U. O. Processing and characterization of arapaima gigas scales and their reinforced epoxy composites. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier BV, v. 9, n. 3, p. 3005–3012, maio 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.051>>.
- 114 D'ALMEIDA, J.; MONTEIRO, S. The effect of the resin/hardener ratio on the compressive behavior of an epoxy system. *Polymer Testing*, Elsevier BV, v. 15, n. 4, p. 329–339, 1996. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0142-9418\(95\)00037-2](https://doi.org/10.1016/0142-9418(95)00037-2)>.
- 115 NASCIMENTO, L. F. C. *Caracterização do Compósito Epóxi-Fibra de Malva para Emprego em Blindagem Balística Multicamada*. 179 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.
- 116 BRAGA, F. de O. *Comportamento Balístico de uma Blindagem Multicamada utilizando Compósito Poliéster-Curauá como Camada Intermediária*. 132 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.

- 117 LUZ, F. S. da. *Avaliação das Fibras de Coco e PALF como reforços de Compósitos Epoxídicos Empregados em Sistemas de Blindagem Multicamada*. 134 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2018.
- 118 CHAGAS, C. F. de M. *Minimização do Efeito de Aresta em Blindagem Cerâmica à Base de Alumina*. 160 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- 119 SILVA, L. C. da. *Comportamento balístico do compósito epóxi-curauá em blindagem multicamada*. 137 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- 120 ASTM D570-98 - Test Method for Water Absorption of Plastics. ASTM International, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/d0570-98r18>>.
- 121 VALKOV, A.; ZINIGRAD, M.; SOBOLEV, A.; NISNEVITCH, M. Keratin bi-membranes as a model for studying onychomycosis. *International Journal of Molecular Sciences*, MDPI AG, v. 21, n. 10, p. 3512, maio 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ijms21103512>>.
- 122 WU, M.; SHEN, S.; YANG, X.; TANG, R. Preparation and study on the structure of keratin/PVA membrane containing wool fibers. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, v. 254, p. 042030, out. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1757-899x/254/4/042030>>.
- 123 ASTM D790-17 - Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. ASTM International, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/d0790-17>>.
- 124 MARIOLANI, J. R. L.; SARAIVA, J. F.; BATISTA, N. A.; BELANGERO, W. D. Punch shear test for quantitative evaluation of bone defect repair in wistar rat tibia. *Injury*, Elsevier BV, v. 52, p. S13–S17, jul. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.injury.2021.02.015>>.
- 125 GUDURU, R.; DARLING, K.; KISHORE, R.; SCATTERGOOD, R.; KOCH, C.; MURTY, K. Evaluation of mechanical properties using shear–punch testing. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier BV, v. 395, n. 1-2, p. 307–314, mar. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.12.048>>.
- 126 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*, MDPI AG, v. 12, n. 11, p. 2711, nov. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym12112711>>.
- 127 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*, MDPI AG, v. 11, n. 8, p. 1356, ago. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym11081356>>.
- 128 MONTEIRO, S. N.; LOPES, F. P. D.; BARBOSA, A. P.; BEVITORI, A. B.; SILVA, I. L. A. D.; COSTA, L. L. D. Natural lignocellulosic fibers as engineering materials—an

- overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer Science and Business Media LLC, v. 42, n. 10, jul. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11661-011-0789-6>>.
- 129 BRAGA, F. de O.; BOLZAN, L. T.; JR., É. P. L.; MONTEIRO, S. N. Performance of natural curaua fiber-reinforced polyester composites under 7.62 mm bullet impact as a stand-alone ballistic armor. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier BV, v. 6, n. 4, p. 323–328, out. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.08.003>>.
- 130 KASAPI, M. A.; GOSLINE, J. M. Exploring the possible functions of equine hoof wall tubules. *Equine Veterinary Journal*, Wiley, v. 30, n. S26, p. 10–14, jun. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.2042-3306.1998.tb05116.x>>.
- 131 KITCHENER, A. Effect of water on the linear viscoelasticity of horn sheath keratin. *Journal of Materials Science Letters*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 3, p. 321–322, mar. 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf01729340>>.
- 132 COLLINS, S. N.; COPE, B. C.; HOPEGOOD, L.; LATHAM, R. J.; LINFORD, R. G.; REILLY, J. D. Stiffness as a function of moisture content in natural materials: characterisation of hoof horn samples. *Journal of Materials Science*, Springer Science and Business Media LLC, v. 33, n. 21, p. 5185–5191, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/a:1004479803611>>.
- 133 FRASER, R.; MACRAE, T. The structure of  $\alpha$ -keratin. *Polymer*, Elsevier BV, v. 14, n. 2, p. 61–67, fev. 1973. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90097-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90097-9)>.
- 134 KUMAR, S. L.; ANANDHAVELU, S.; SWATHY, M. Preparation and characterization of goat hoof keratin/gelatin/sodium alginate base biofilm for tissue engineering application. *Integrated Ferroelectrics*, Informa UK Limited, v. 202, n. 1, p. 1–12, out. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1674818>>.
- 135 HUANG, W. *Impact resistant and energy absorbent natural keratin materials: horns and hooves*. 183 p. Tese (Doutorado) — University of California San Diego, San Diego, 2018.
- 136 PARKER, F. S. Amides and amines. In: *Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine*. Springer US, 1971. p. 165–172. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1872-9\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1872-9_8)>.
- 137 LIMA, C. R. R. de C.; MACHADO, L. D. B.; VELASCO, M. V. R.; MATOS, J. do R. DSC measurements applied to hair studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 132, n. 3, p. 1429–1437, fev. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7095-0>>.
- 138 CAO, J. Origin of the bimodal melting endotherm of  $\alpha$ -form crystallites in wool keratin. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, v. 63, n. 4, p. 411–415, jan. 1997. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19970124\)63:4<411::aid-app1>3.0.co;2-u](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19970124)63:4<411::aid-app1>3.0.co;2-u)>.
- 139 ZOCCOLA, M.; ALUIGI, A.; TONIN, C. Characterisation of keratin biomass from butchery and wool industry wastes. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier BV, v. 938, n. 1–3, p. 35–40, dez. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.08.036>>.

- 140 KAKKAR, P.; MADHAN, B.; SHANMUGAM, G. Extraction and characterization of keratin from bovine hoof: A potential material for biomedical applications. *SpringerPlus*, Springer Science and Business Media LLC, v. 3, n. 1, out. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/2193-1801-3-596>>.
- 141 VERMUNT, J.; GREENOUGH, P. Structural characteristics of the bovine claw: Horn growth and wear, horn hardness and claw conformation. *British Veterinary Journal*, Elsevier BV, v. 151, n. 2, p. 157–180, mar. 1995. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0007-1935\(95\)80007-7](https://doi.org/10.1016/s0007-1935(95)80007-7)>.
- 142 ASSIS, B.; VULCANI, V.; SILVA, L.; DIAS, M.; PANCOTTI, A.; LIMA, C.; RABELO, R. Biochemical composition of the hoof capsule of buffaloes and its influence on hoof quality. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, FapUNIFESP (SciELO), v. 69, n. 1, p. 57–64, fev. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1678-4162-9259>>.
- 143 AHMED, I. I.; BUHARI, A. A.; ABDULKAREEM, S.; YAHAYA, T.; ADEBISI, J. A. Thermochemical characterization of horns and hooves for carbonitriding treatment. *Materials Performance and Characterization*, ASTM International, v. 9, n. 1, p. 20200029, jan. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/mpc20200029>>.
- 144 FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; VITAL, H. de C.; WEBER, R. P.; JÚNIOR, É. P. L.; RODRIGUES, J. G. P.; AGUILERA, L. dos S.; BIASI, R. S. de. Ballistic tests of alumina-UHMWPE composites submitted to gamma radiation. *Materials Research*, FapUNIFESP (SciELO), v. 22, n. suppl 1, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0251>>.
- 145 NEUBA, L. de M.; JUNIO, R. F. P.; RIBEIRO, M. P.; SOUZA, A. T.; LIMA, E. de S.; FILHO, F. da C. G.; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; BRAGA, F. de O.; AZEVEDO, A. R. G. de; MONTEIRO, S. N. Promising mechanical, thermal, and ballistic properties of novel epoxy composites reinforced with cyperus malaccensis sedge fiber. *Polymers*, MDPI AG, v. 12, n. 8, p. 1776, ago. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym12081776>>.
- 146 OLIVEIRA, M. S.; LUZ, F. S. da; SOUZA, A. T.; DEMOSTHENES, L. C. da C.; PEREIRA, A. C.; FILHO, F. da C. G.; BRAGA, F. de O.; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; MONTEIRO, S. N. Tucum fiber from amazon astrocaryum vulgare palm tree: Novel reinforcement for polymer composites. *Polymers*, MDPI AG, v. 12, n. 10, p. 2259, out. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym12102259>>.
- 147 MONTEIRO, S. N.; LOURO, L. H. L.; TRINDADE, W.; ELIAS, C. N.; FERREIRA, C. L.; LIMA, E. de S.; WEBER, R. P.; SUAREZ, J. C. M.; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; PINHEIRO, W. A.; SILVA, L. C. da; LIMA, É. P. Natural curaua fiber-reinforced composites in multilayered ballistic armor. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer Science and Business Media LLC, v. 46, n. 10, p. 4567–4577, jul. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11661-015-3032-z>>.
- 148 BEZERRA, W. B. A. *Caracterização dos Materiais Precursores e Comportamento Balístico Preliminar de Compósitos de Resina Epóxi Reforçada com Escamas de Pirarucu*. 92 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2020.
- 149 RIBEIRO, M. P.; NEUBA, L. de M.; SILVEIRA, P. H. P. M. da; LUZ, F. S. da; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S.; MONTEIRO, S. N.; MOREIRA, M. O. Mechanical, thermal and ballistic performance of epoxy composites reinforced with cannabis sativa

hemp fabric. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier BV, v. 12, p. 221–233, maio 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.064>>.

150 YANG, W.; QUAN, H.; MEYERS, M. A.; RITCHIE, R. O. Arapaima fish scale: One of the toughest flexible biological materials. *Matter*, Elsevier BV, v. 1, n. 6, p. 1557–1566, dez. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.09.014>>.

151 SILVA, L. C. da; OLIVEIRA, M. S.; DEMOSTHENES, L. C. da C.; BEZERRA, W. B. A.; MONTEIRO, S. N. Ballistic tests of epoxy matrix composites reinforced with arapaima fish scales. In: *Green Materials Engineering*. Springer International Publishing, 2019. p. 169–175. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-3-030-10383-5\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-030-10383-5_19)>.

152 KUMAR, S.; MALEK, A.; BABU, R.; MATHUR, S. Ballistic efficiency of multilayered armor system reinforced with jute-kevlar epoxy composite against high-energy steel core projectile. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Springer Science and Business Media LLC, v. 30, n. 11, p. 8447–8464, jul. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11665-021-06057-9>>.

153 GHODS, S.; MURCIA, S.; OSSA, E.; AROLA, D. Designed for resistance to puncture: The dynamic response of fish scales. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Elsevier BV, v. 90, p. 451–459, fev. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.10.037>>.

154 TORRES, F. G.; LAMA, D. Failure retardation in body armor. *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, Thomas Telford Ltd., v. 6, n. 1, p. 37–50, mar. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1680/jbibn.16.00040>>.