

# ANÁLISE TÉRMICA DO COMPÓSITO EPÓXI-FIBRA DE MALVA PARA APLICAÇÃO EM BLINDAGEM BALÍSTICA MULTICAMADA\*

Lucio Fabio Cassiano Nascimento<sup>1</sup>  
Sérgio Neves Monteiro<sup>2</sup>  
Andressa Teixeira Souza<sup>3</sup>

## Resumo

A blindagem balística multicamada propicia uma boa relação peso/proteção e vem sendo utilizada e pesquisada amplamente. Compósitos reforçados com fibras naturais possuem uma série de vantagens e já são empregados como materiais alternativos a fibras sintéticas. Nesse trabalho foram fabricados compósitos epóxi-malva com frações de 0, 10, 20 e 30% v/v com o propósito de avaliar e caracterizar termicamente as fibras de malva. Para a pesquisa foram utilizados equipamentos de TGA (Shimadzu modelo DTG-60H) e DMA (Q800 da TA Instruments). As análises concluíram que a temperatura máxima de trabalho é de aproximadamente 200°C devido à degradação dos componentes da fibra de malva, o compósito possui uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) próxima de 95°C e os compósitos reforçados com 30% v/v de malva obtiveram um maior módulo de armazenamento e perda.

**Palavras-chave:** Análise térmica, compósitos, fibras naturais de malva.

## THERMAL ANALYSIS OF THE EPOXY-FIBER MALVA COMPOSITE FOR APPLICATION IN MULTI-SQUASH BALLISTIC ARMORING

### Abstract

The multilayer ballistic armor provides a good weight/protection ratio and has been widely used and researched. Composites reinforced with natural fibers have a number of advantages and are already used as alternative materials to synthetic fibers. In this work, epoxy mallow composites with fractions of 0, 10, 20 and 30% v / v were manufactured for the purpose of evaluating and thermally characterizing the mallow fibers. For the research were used equipment of TGA (Shimadzu model DTG-60H) and DMA (Q800 of TA Instruments). The analyzes concluded that the maximum working temperature is approximately 200 ° C due to the degradation of the components of the mallow fiber, the composite has a glass transition temperature ( $T_g$ ) close to 95 ° C and the reinforced composites with 30% v / v of mallow obtained a larger storage and loss module.

**Keywords:** Thermal analysis, composites, Mallow natural fibers.

- <sup>1</sup> Engenheiro Metalurgista, D.C, Professor Titular, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. [lucio\\_coppe@yahoo.com.br](mailto:lucio_coppe@yahoo.com.br)
- <sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, Ph.D, Professor Titular, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- <sup>3</sup> Licenciada em Química, Mestranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, com a crescente violência mundial, a elaboração de sistemas de blindagem balística mais eficazes, chega como parte essencial para garantir a segurança veicular e pessoal a nível civil e militar. Um conjunto de fatores formados por: mobilidade, alta absorção de impacto e resistência à penetração é o que garante uma blindagem balística apropriada.

Para propiciar uma boa relação peso/proteção balística já são utilizados componentes cerâmicos associados a outros materiais, como os compósitos poliméricos. Esse tipo de proteção é denominado sistema de blindagem balística multicamadas (SBMs) [1].

A fim de promover a proteção adequada, os SBMs exploram o aproveitamento sinérgico dos materiais específicos e garantem a eficiência na mobilidade da estrutura. Sendo assim, são constituídos de uma camada frontal inicial cerâmica (dura e frágil) que deverá ter a função de absorver a energia cinética do projétil rompendo a sua ponta [2]. Na camada intermediária temos um material mais leve que o cerâmico com o objetivo de absorver boa parte da energia cinética produzida pelos estilhaços gerados pelo projétil bem como do cerâmico. Nessa base são utilizados materiais compósitos tendo como exemplo fibras de carbono [3]. Esse mecanismo de absorção pode acontecer por uma série de fatores como, descolamento da fibra, estiramento ou deformação das fibras, ruptura de fibras.

Ainda é comum fazer o uso de uma terceira camada feita de um metal dúctil com baixa densidade para limitar a penetração dos fragmentos gerados e do projétil por meio de deformação plástica. Segundo a norma que rege a blindagem balística NIJ 0101.04, 2000 – (Norma Internacional de Resistência Balística Corporal) a eficiência é medida quando a profundidade do trauma for inferior a 44mm.

Contudo os materiais sintéticos utilizados nos compósitos possuem alguns impasses como alto custo de produção e danos ambientais. Por esses motivos já existem diversos estudos para o uso de materiais alternativos utilizando materiais como as fibras naturais lignocelulósicas (FNLs). Suas amplas propriedades, como: baixa massa específica, biodegradabilidade, baixo custo, baixa abrasão, baixa toxicidade aumentam mais ainda a possibilidade dessa mudança.

O objetivo desse estudo foi realizar ensaios de caracterização térmica das fibras de malva (*Urena lobata, linn*) e seus compósitos, para aplicações em blindagem balística. Isso contribuirá para enriquecimento de informações relativas às FNLs de malva e de seus compósitos que ainda são pouco estudados. Para isso foram realizados ensaios para análise em Termogravimetria (TGA) com a finalidade de identificar as temperaturas de degradação do material e também foi realizada uma análise dinâmico mecânica (DMA) para identificar parâmetros importantes como a temperatura de transição vítrea do compósito ( $T_g$ ), parâmetros de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e a tangente delta ( $Tan\delta$ ).

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e Métodos

As fibras de malva utilizadas (Figura 1) foram fornecidas pela Universidade Estadual do Norte Fluminense (UNEF) e obtidas da Companhia Têxtil de Castanhal.



**Figura 1.** Fibras de malva “in natura”.

Para matriz do compósito foi utilizada a resina epóxi comercial do tipo éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA), que foi submetida a um processo de endurecimento com o trietileno tetramina (TETA), empregando uma proporção estequiométrica de 13 partes do endurecedor para 100 partes da resina. A resina foi fornecida pela distribuidora RESINPOXY Ltda e fabricada pela Dow Chemical do Brasil.

As fibras de malva limpas e secas em estufa por um período mínimo de 24 horas, com o objetivo de retirar a umidade e possibilitar a realização dos ensaios térmicos.

### 2.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para análise por termogravimetria (TGA), as fibras de malva foram cominuídas e inseridas em cadinho de platina. O equipamento utilizado pertence ao Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM), consiste em um Shimadzu modelo DTG-60H (Figura 2). Opera em uma atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10°C/min em um intervalo de temperatura de 30 a 700°C. Os ensaios foram realizados para caracterizar amostras de fibras de malva, epóxi puro e compósito de epóxi com 30% v/v de fibras de malva. Durante a caracterização foram identificadas as temperaturas relacionadas às várias etapas de degradação dos materiais analisados, assim como a perda de umidade e a degradação dos componentes estruturais das fibras naturais.



**Figura 2.** Equipamento Shimadzu modelo DTG-60H.

## 2.1.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

O equipamento utilizado foi um DMA Q800 (Figura 3) da TA Instruments do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da UFRJ (IMA/UFRJ).



Figura 3. Equipamento DMA Q800 – TA Instruments.

As amostras utilizadas foram compósitos epóxi-malva com fibras contínuas e alinhadas nos percentuais de 0, 10, 20 e 30% v/v. Toda metodologia seguiu a norma ASTM D4065 e o modo de ensaio foi à flexão em três pontos para amostras fixas por uma das extremidades (“single cantilever”). As dimensões das amostras eram de 46x12x3 mm. Abaixo a Tabela 1 mostra os parâmetros utilizados no ensaio.

Tabela 1. Parâmetros utilizados no ensaio de DMA

Amplitude	Frequência	Força estática/dinâmica	Faixa de aquecimento	Taxa de aquecimento	Atmosfera
20 $\mu$ m	1Hz	2N	20 a 200°C	3°C/min	Nitrogênio

## 2.2 Resultados e Discussão

### 2.2.1 Resultados da Análise Termogravimétrica

Foram obtidos os resultados de TGA para a resina epóxi (Figura 4a), fibras de malva não tratadas (Figura 4b) e compósito epóxi-malva 30% v/v (Figura 4c).

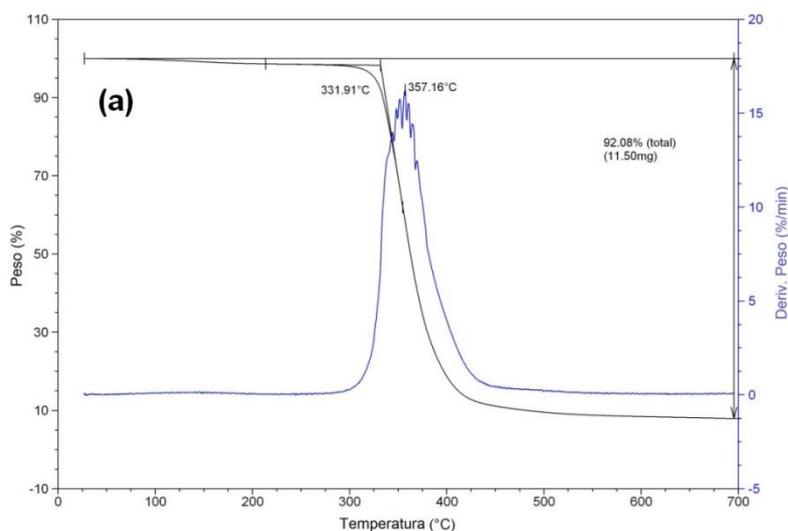
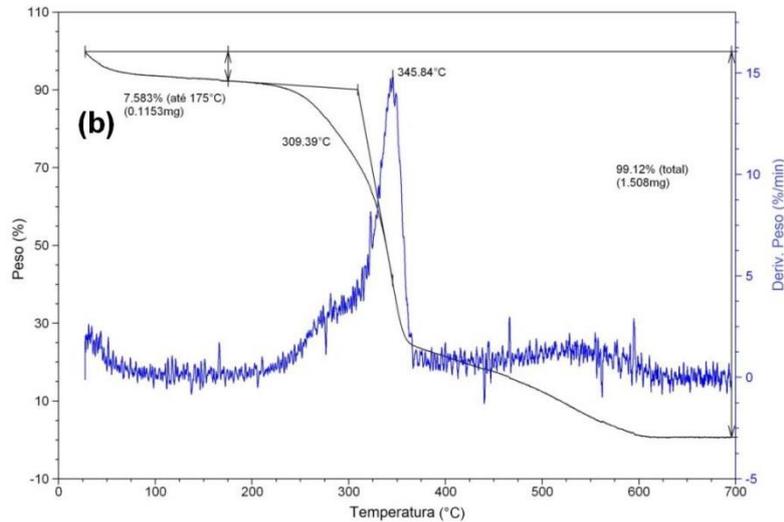


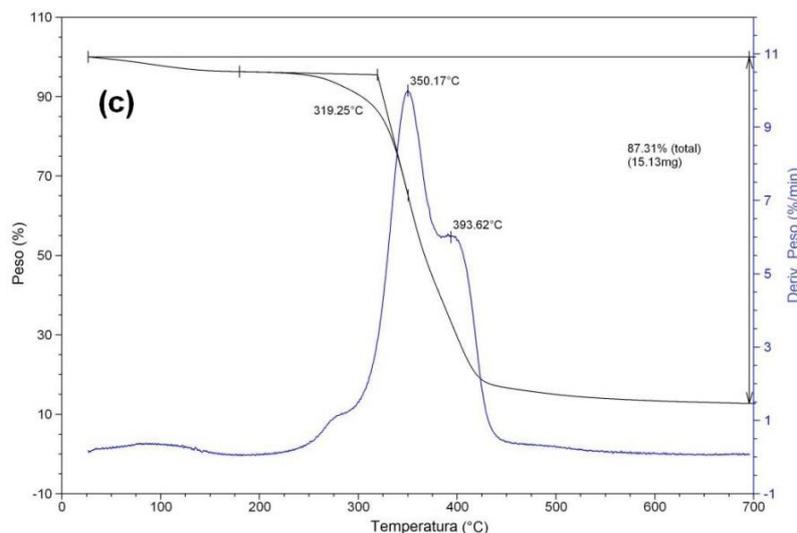
Figura 4a. Análise termogravimétrica para resina epóxi (DGEBA/TETA).

Na análise termogravimétrica da resina epóxi (Figura 4a), nota-se uma pequena perda de massa, aproximadamente em 2% de peso, até cerca de 200°C. Habitualmente isso ocorre devido a baixa umidade presente nas resinas poliméricas sintéticas como a DGEBA-TETA. A grande perda de massa se inicia em 331,91°C ( $T_{\text{onset}}$ ), e a máxima taxa em 367,16°C. As duas associadas à ruptura e degradação das cadeias poliméricas.



**Figura 4b.** Análise termogravimétrica para as fibras de malva.

Para as fibras de malva percebe-se uma perda de massa em torno de 6%, a qual é coerente com a perda de umidade, que ocorre por volta de 70°C. A maior degradação ocorre a partir de 200°C até aproximadamente 600°C, significando uma perda de massa em torno de 99%, provavelmente relativa a processos como desidratação, despolimerização da celulose e quebra de grupos hidroxila [6]. Observa-se também que por volta de 350°C inicia-se uma alta perda associada a componentes estruturais da fibra de malva: lignina, hemicelulose e celulose [7]. Finalmente, há um teor de 0,88% de cinzas, remanescente a altas temperaturas em atmosfera de nitrogênio.

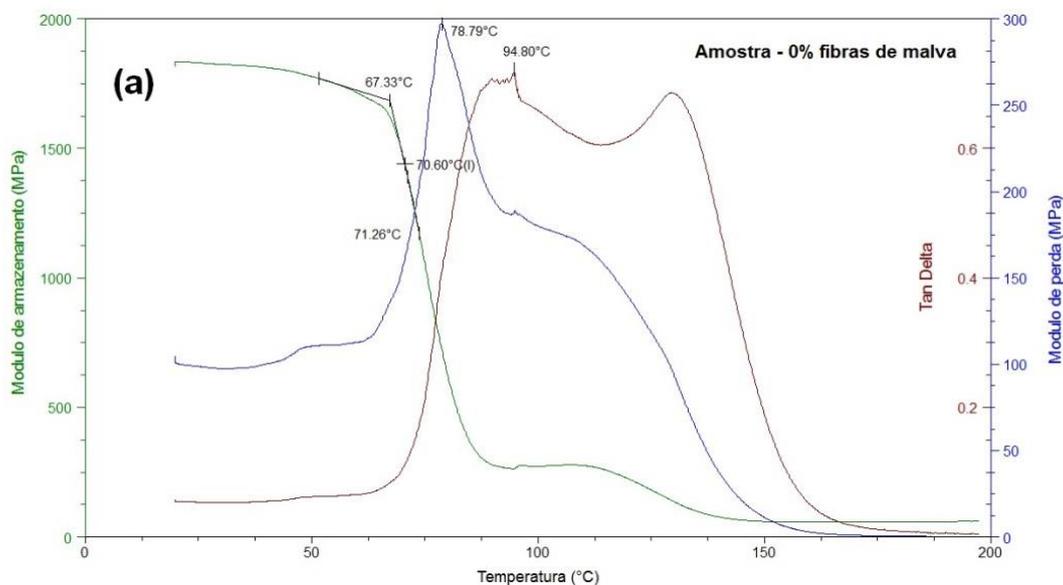


**Figura 4c.** Análise termogravimétrica do composto epóxi-malva 30% v/v.

Na figura 4c por volta de 70°C, nota-se uma perda de massa inferior comparativamente às fibras isoladas. O  $T_{onset}$  é de 319,25°C e a máxima perda de massa para resina e a fibra também apresentaram um leve aumento de 393,62°C e 350,17°C respectivamente. Essa modificação pode estar relacionada ao aumento da estabilidade do compósito em relação aos materiais monolíticos. O teor de cinzas remanescente ficou por volta de 12,7% provavelmente devido aos componentes não degradados a altas temperaturas. Ainda assim, o início da degradação se manteve na temperatura de 200°C, conseqüentemente, sendo considerada como a temperatura máxima de trabalho para o compósito [7].

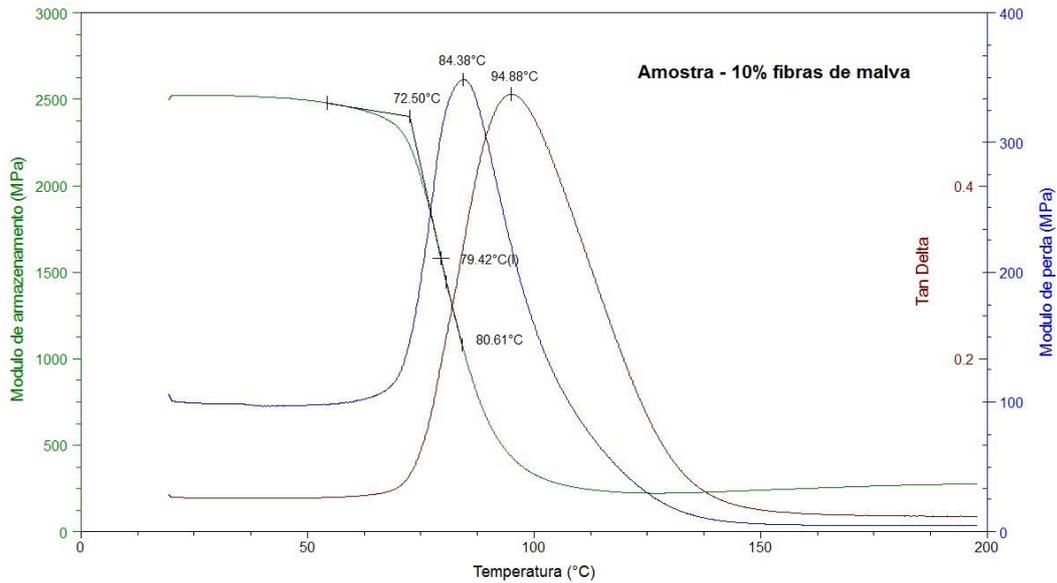
## 2.2.2 Resultados da Análise Dinâmico-Mecânica

Foram feitas análises dinâmico-mecânicas nos compósitos com 0% (Figura 5a), 10% (Figura 5b), 20% (Figura 5c) e 30%v/v (Figura 5d) de fibras de malva. Para cada uma das composições analisou-se as curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$ .



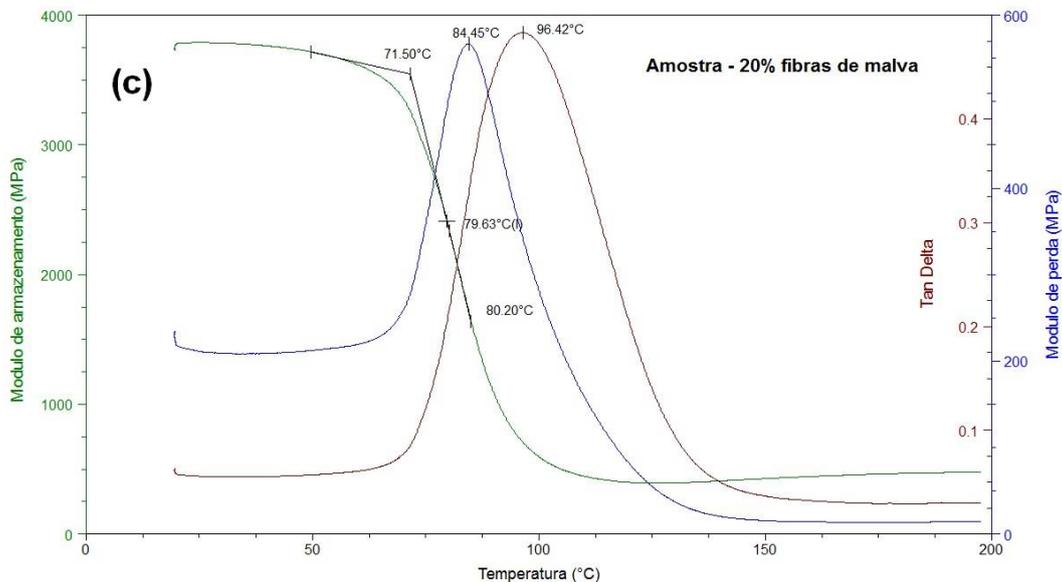
**Figura 5a.** Análise dinâmico-mecânica para análise do módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$  para amostra com 0%v/v de fibras de malva.

Ainda que não haja um consenso sobre qual curva pode-se verificar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [8], definiu-se a utilização da ASTM E1640, que estabelece a  $T_g$ , pelo maior pico evidenciado pela curva  $\tan \delta$ . Com isso, verifica-se a partir da Figura 5a que a temperatura de transição vítrea da resina epóxi pura é de 94,80°C. Para o módulo de armazenamento, na temperatura ambiente de 25°, foi encontrado um valor de 1750 MPa, o qual é coerente com o módulo de elasticidade longitudinal tradicionalmente encontrado na literatura [9].



**Figura 5b.** DMA para o módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$  para amostra com 10%v/v de fibras de malva.

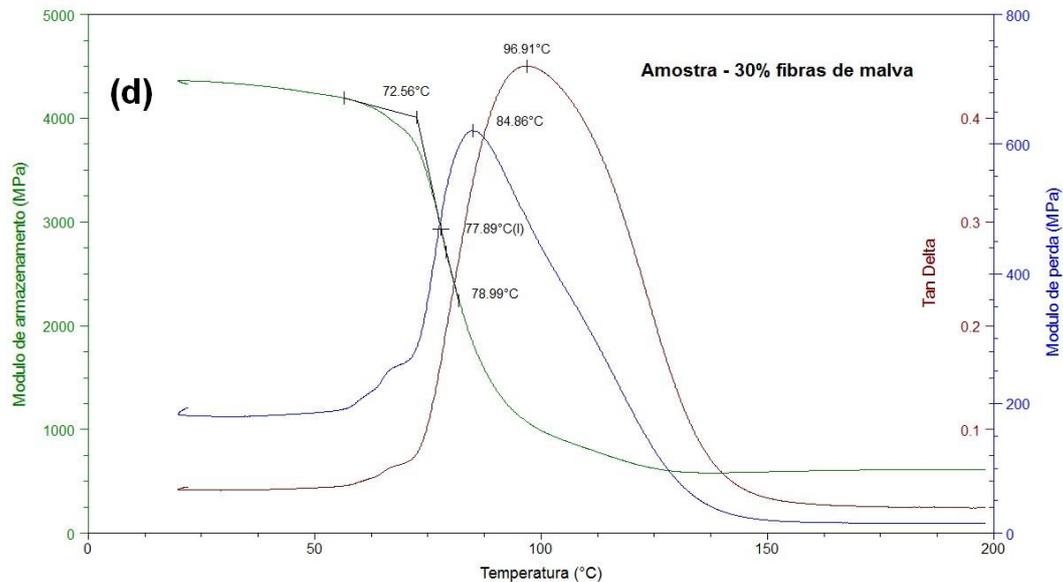
Para o compósito reforçado com 10% v/v (figura 5b) a  $T_g$  foi de 94,88°C. Observa-se que não houve uma significativa mudança em relação ao compósito puro, o que pode estar relacionado ao fato de que essa fração não ter sido suficiente para modificar o ponto que caracteriza a principal transição viscoelástica do compósito. No entanto, podemos considerar um reforço no material, uma vez que houve um aumento no módulo de armazenamento para 2500 MPa. De modo semelhante, o módulo de perda, que descreve a rigidez viscosa do material, também foi ampliado em 50 MPa, com relação ao DMA para o epóxi puro.



**Figura 5c.** DMA para o módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$  para amostra com 20%v/v de fibras de malva.

Na Figura 5c a  $T_g$  foi igual a 96,42°C. Novamente não havendo variação significativa em relação a 0 e 10% v/v. Em contrapartida, o módulo de armazenamento aumentou para 3750 MPa, assim como o módulo de perda para 550 MPa. Logo, pode-se afirmar que houve um ganho considerável em termos de

propriedades viscoelásticas a partir de 20% v/v, o que está coerente com outras análises térmicas semelhantes, encontradas na literatura [9].



**Figura 5d.** DMA para o módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e  $\tan \delta$  para amostra com 30%v/v de fibras de malva.

Para 30% v/v (figura 5d) a  $T_g$  foi de 96,91°C, e como já mencionado anteriormente, no mesmo valor dos demais compósitos. O módulo de armazenamento encontrado foi de 4300 MPa e módulo de perda de 600 MPa. O ponto máximo da curva do módulo de perda representa o pico de relaxação ( $\alpha$ ), e variou de 78 a 85°C. De acordo com [11], a relaxação estrutural pode ser atribuída à mobilidade das cadeias da fase cristalina do polímero da matriz devido à reorientação dos defeitos.

### 3 CONCLUSÃO

A análise termogravimétrica mostrou para a fibra de malva uma perda de massa por volta de 6%, o que está de acordo com a perda da umidade por volta de 70°C. A partir de 200°C ocorre uma grande degradação que continua até aproximadamente 600°C, com perda de massa de 99%. Por volta de 350° ocorre uma rampa de perda de lignina, celulose e hemicelulose da malva conforme dito por [7]. Em relação aos compósitos, percebe-se uma perda de massa inferior a da fibra isolada e um leve aumento da temperatura de degradação. Sendo visto assim como um aumento da estabilidade do compósito em relação à fibra ou a resina epóxi. A temperatura de trabalho máxima continua em 200°C devido ao início da degradação. Com as curvas de DMA foi possível analisar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos materiais pelo método ASTM 1640. Foram encontrados valores próximos a 95°C para todos as amostras ensaiadas. O percentual de reforço modificou os módulos de armazenamento e perda, ou seja, quanto maior o reforço utilizado maiores foram os módulos obtidos.

## Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao CNPq, à FAPERJ e a CAPES por meio do PDS pelo financiamento da pesquisa, através do programa 31007015006P4, e a UENF pelo fornecimento das fibras de malva.

## REFERÊNCIAS

- 1 LUZ, F.S.; LIMA Jr., E.P.; LOURO, L.H.L.; MONTEIRO, S.N. **Ballistic test of multilayered armor with intermediate epoxy composite reinforced with jute fabric.** Mater. Res., Vol. 18, p.p. 170-177, 2015.
- 2 MEDVEDOVSKI, E. **Ballistic Performance of Armour Ceramics: Influence of Design and Structure-Part 1.** Ceramics International, Vol. 36, 2103–2115, 2010.
- 3 HOSUR, M.V.; VAIDYA, U.K.; ULVEN, C.; JEELANI, S. **Performance of stitched/unstitched woven carbon/epoxy composites under high velocity impact loading.** Composite Structures, v.64, pp.455–466, 2004.
- 4 LUZ, F.S. **Avaliação do Comportamento Balístico de Blindagem Multicamada do Compósito de Epóxi Reforçado com Fibra de Juta.** Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais no Instituto Militar de Engenharia. 2014.
- 5 SILVA, L.C. **Comportamento balístico do compósito epoxi-cura em blindagem multicamada.** Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- 6 MARTIN, A.R.; MARTINS, M.A.; MATTOSO, L.H.C.; SILVA, O.R.R.F. **Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade agave sisalana.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 19, n01, p.p. 40-46, 2009
- 7 MONTEIRO, S.N.; CALADO, V.; RODRIGUEZ, R.J.S.; MARGEM, F.M. **Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites - An overview.** Materials Science & Engineering A. Vol. 557, pp. 17-28, 2012.
- 8 NETO, S.C. **DMA – O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III).** Brazilian Journal of Thermal Analysis. Vol. 3, n°1 e 2, p.p. 26E-29E, 2014
- 9 CALLISTER, W.D.; RETHWISH, D.G. **Materials Science and Engineering – An Introduction.** 8th edition, John Wiley & Sons, New York, NY, 2012.
- 10 MARGEM, J.I. **Estudo das características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de malva.** Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2013.
- 11 MOHANTY, S.; VERMA, S.K.; NAYAK, S.K. **Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites.** Compos. Sci. Technol. v.66, p. 538-547, 2006.