

INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO UV NO COMPORTAMENTO BALÍSTICO DE UM COMPÓSITO DE MATRIZ EPOXÍDICA REFORÇADA COM TECIDO HÍBRIDO DE MALVA/JUTA*

Ulisses Oliveira Costa¹
Michelle Souza Oliveira²
Fabio da Costa Garcia Filho²
Fernanda Santos da Luz³
Julianna Magalhães Garcia⁴
Anderson Oliveira da Silva⁵
André Ben-Hur da Silva Figueiredo⁶
Lucio Fabio Cassiano Nascimento⁷
Sergio Neves Monteiro⁸

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da fotodegradação por radiação ultravioleta em compósitos de matriz epoxídica reforçada com tecido híbrido de malva/juta na capacidade de absorção de energia contra disparos de projéteis de calibre .22mm. Essa eficiência balística foi avaliada pela técnica de velocidade residual. A exposição à radiação UV tanto com 75 h e 225 h, causou mudanças na coloração das placas compósitas, além de otimizar a capacidade de absorção de energia em eventos nível I pela norma NIJ 0101.04, absorvendo cerca de 93% da energia do projétil, mostrando ser uma técnica bastante fácil e rápida para aprimoramento das propriedades balísticas de compósitos que por sua vez são economicamente mais viáveis do que os materiais sintéticos comumente utilizados.

Palavras-chave: Tecido híbrido de malva/juta; velocidade residual; compósito com fibra natural.

INFLUENCE OF UV RADIATION IN THE BALLISTIC BEHAVIOR OF A COMPOSITE OF EPOXIDIC MATRIX REINFORCED WITH HYBRID MALLOW/JUTE FABRIC

Abstract

The objective of this work was to evaluate the influence of photodegradation by ultraviolet radiation on epoxy matrix composites reinforced with mallow/jute hybrid fabric in the energy absorption capacity against .22mm caliber projectiles. This ballistic efficiency was evaluated by the residual velocity technique. Exposure to UV radiation with both 75 h and 225 h caused changes in composite plates color, and optimized energy absorption capacity at level I events by NIJ 0101.04 standard, absorbing about 93% of the projectile energy, showing to be a technique fairly easy and fast to improve the ballistic properties of composites which in turn are economically more viable than the commonly used synthetic materials.

Keywords: Mallow/jute fabric; residual velocity; composites reinforced with natural fiber.

¹ Engenheiro de Materiais, Mestrando em Ciência dos Materiais, Departamento de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro de Materiais, Doutorando(a) em Ciência dos Materiais, Departamento de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Engenheira Civil, Mestre em Ciência dos Materiais, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Engenheira de Materiais, Pós-Doutoranda em ciências dos Materiais, Departamento de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵ Licenciado em Química, Doutorando em Ciência dos Materiais, Departamento de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁶ Físico, Doutor em Ciência dos Materiais, Professor Titular, Departamento de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁷ Engenheiro Metalurgista, D.C, Professor Titular, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

⁸ Engenheiro Metalurgista, Ph.D., Professor Convidado, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

1 INTRODUÇÃO

A exposição à radiação UV pode acelerar rapidamente os processos de degradação em materiais poliméricos [1,2]. A radiação UV causa o envelhecimento fotooxidativo, que resulta na quebra de cadeias poliméricas, produzindo radicais livres e reduzindo o peso molecular dos polímeros, resultando em perda de brilho superficial e deterioração significativa de muitas propriedades do material com o tempo. Extensas pesquisas foram realizadas em avaliações experimentais sistemáticas de mecanismos de degradação em revestimentos poliméricos, resinas poliméricas e Compósitos de Matriz Poliméricas (CMPs) após exposição artificial a longo prazo a UV [1]. No entanto, poucos estudos se concentraram especificamente no desenvolvimento da análise da fotodegradação por radiação UV em compósitos poliméricos para aplicações balísticas.

Para um polímero submetido à radiação UV, assim como os materiais que são usados em proteção balística no dia a dia, a fotodegradação é um dos principais mecanismos de dano, além dos adquiridos quando esses são solicitados balisticamente. A fotodegradação inicia-se com a absorção de fótons UV por cromóforos, isto é, hidroperóxidos, resíduos de catalisador, carbonilos e moléculas insaturadas contendo ligações duplas e triplas e/ou anéis. Os processos de ativação iniciados por fótons UV provocam estados em macromoléculas que levam à descoloração superficial, amarelamento e perda de brilho superficial [1].

Outro fator importante sobre fotodegradação é a cura, que permite que a transformação seja rápida e quase instantânea de uma resina líquida ou pré-curada em um material sólido pela polimerização em temperatura ambiente seletivamente nas áreas irradiadas [3]. Tal fenômeno pode vir a modificar as propriedades de sistemas de blindagens balísticas que utilizam compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras após seu processamento.

Diversos e recentes estudos têm sido realizados em busca de novas soluções de engenharia para proteção balística, seja pessoal ou veicular [4-10]. O uso de fibras naturais para tais aplicações torna esses materiais economicamente e ambientalmente vantajosos [11]. As fibras naturais lignocelulósicas (FNLS) são atóxicas, biodegradáveis, baixo custo, baixa densidade, boas propriedades mecânicas e específicas, além de fácil fabricação. Blindagens balísticas que utilizam compósitos com matriz poliméricas reforçadas com fibras naturais têm mostrado serem bastante competitivas em relação aos materiais sintéticos comumente usados, como o Kevlar® [4-10].

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da fotodegradação por radiação UV sobre a capacidade de absorção de energia de compósitos de matriz epoxídica reforçada com tecidos híbridos de fibras naturais de malva e juta. Submetendo-os a um evento balístico nível I pela NIJ 0101.04 [12].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado como reforço do compósito foi um tecido híbrido composto por 50% de fibras de juta e 50% de malva, obtido pela Companhia Têxtil Castanhal do Pará. O material foi sujeito a uma série de etapas até atingir seu estágio final, sendo esses, em ordem cronológica: corte, secagem e prensagem. Todos os procedimentos listados possuem importante relevância na qualidade do produto resultante e serão explicitados abaixo.

As fibras foram recebidas em formato de rolo. Inicialmente, foram feitos cortes no rolo de forma retangular com tamanho 12 cm x 15 cm. Após isso, as fibras cortadas foram colocadas em uma estufa durante 24 horas, para que fosse retirada da umidade.

Para a fabricação dos compósitos de matriz epóxi reforçada com 30% vol. de tecido de malva/juta, foi utilizado um molde de 214 cm³ de volume de cavidade, onde foi adicionada a resina epóxi comercial do tipo éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA), endurecida com trietileno tetramina (TETA), utilizando-se a proporção estequiométrica de 13 partes de endurecedor para 100 partes de resina. A empresa fabricante da resina foi a Dow Chemical do Brasil e fornecida pela distribuidora RESINPOXY Ltda.

Com as 4 placas fabricadas, 3 de Malva/Juta 50/50, 1 placa foi designada como controle. As demais placas foram organizadas segundo a tabela 1:

Tabela 1. Grupos de avaliação consideradas neste estudo

Grupos de avaliação	Nomeclatura
Sem exposição - 30% tecido de Sisal/ 70% Epóxi	Grupo controle (GC)
Irradiado com 75 horas de UV-B - 30% tecido de Sisal/ 70% Epóxi	75h
Irradiado com 160 horas de UV-B - 30% tecido de Sisal/ 70% Epóxi	160h
Irradiado com 225 horas de UV-B - 30% tecido de Sisal/ 70% Epóxi	225h

Os compósitos foram expostos à radiação ultravioleta de acordo com a norma ASTM G154. O ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaio Ambientais em Polímeros - IME/RJ, em uma câmara de sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos - Ultravioleta B modelo C-UV da Comexim. As lâmpadas fluorescentes utilizadas como fonte de radiação UV possuem a intensidade de 40W, operando de 280/320 nm, com pico em 313 nm.

Foi utilizada a análise de variância (ANOVA), através do teste *F*, para verificar se existiam diferenças significativas entre as médias dos resultados obtidos para a absorção de energia contra disparos de calibre .22 mm. O nível de confiança utilizado para todos os testes foi de 90%. Após a verificação da existência de diferença significativa entre as médias dos resultados obtidos (validade da hipótese alternativa H1), para os diferentes tempos de exposição à radiação UV, foi utilizado o Teste de Tukey, também conhecido como teste da diferença honestamente significativa (*HSD*). O objetivo foi avaliar quantitativamente dois a dois cada um dos tipos ou percentuais de fibras ou tecido utilizados (tratamentos). Trata-se de um teste de hipóteses, no qual, a partir dos resultados obtidos rejeita-se ou não a hipótese de igualdade com base na diferença mínima significativa (d.m.s), dada pela Equação 1:

$$d.m.s. = q \cdot \sqrt{\frac{QMR}{r}} \quad (1)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos disparos nos compósitos podem ser vistos na Tabela 2 e na Figura 1. Foram efetuados 5 disparos em cada amostra. O processo de exposição à radiação UV modificou a coloração superficial do material compósito. Característico de modificação de ligações na cadeia principal do polímero. [1]

Tabela 2. Resultados de velocidade residual dos compósitos

GC	75h	160h	225h	
96,84	106,29	79,65	105,49	Média
9,66	3,45	12,45	5,21	DP

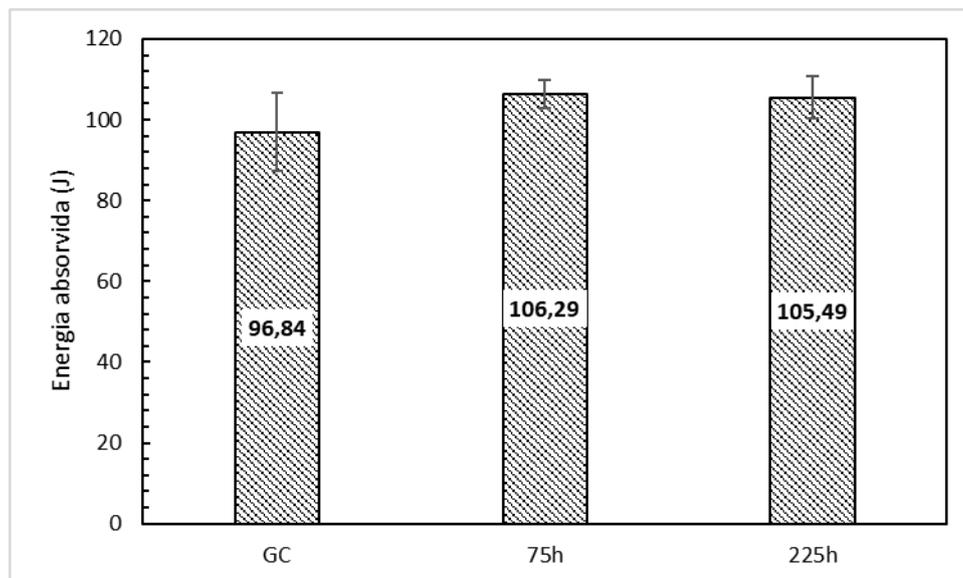


Figura 1. Gráfico da energia absorvida para os compósitos; GC, 75h, 225h

De acordo com os resultados acima nota-se que a fotodegradação dos compósitos otimizou a capacidade de absorção de impacto para todas as condições. Partindo de valores de 96,84 J que representa 84,9 % da energia do projétil do grupo controle para 106,29 J que representa 93% da energia do projétil para o grupo com 75 h de exposição. Que além disso foi capaz de reter fragmentos do projétil em vários disparos, como pode ser visto na Figura 2. Além disso, como pode ser observado nessa figura, a integridade de todas as placas compósitas após 5 disparos manteve-se relativamente boa. A dissipação de energia pode ser atribuída à geração de superfícies de fratura nos compósitos que são melhores visualizadas na face oposta ao impacto do projétil [4-10]. Os grupos que sofreram exposição à radiação UV apresentaram maiores regiões de superfícies de fratura, que provocou uma maior absorção da energia do impacto.

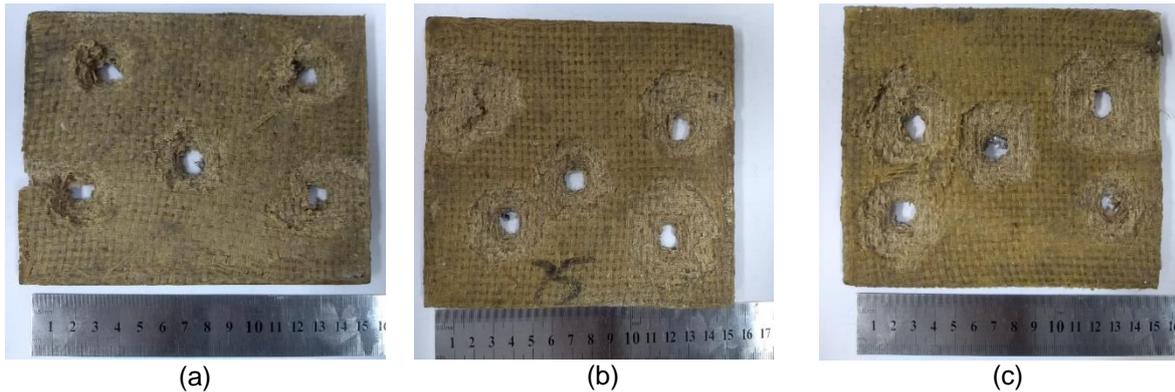


Figura 2. Face oposta onde ocorreram os disparos dos compósitos: (a) GC, (b) 75h, (c) 225h

A partir dos resultados obtidos na análise de variância (Tabela 2) rejeita-se a hipótese de que as médias são iguais com nível de significância de 10%, pois pela estatística “F”, têm-se: $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ (tabelado). Portanto, tem-se que o tratamento de exposição à radiação UV causou mudanças na capacidade de absorção de impacto para um evento nível I segundo a NIJ 0101.04.

Tabela 2. Análise de variância (ANOVA) dos resultados de energia absorvida

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	274,5423	2	137,2712	3,273997	0,073334	2,806796
Dentro dos grupos	503,1324	12	41,9277			
Total	777,6747	14				

Tabela 3. Parâmetros do teste de Tukey utilizados para verificação da fotodegradação

Graus de liberdade do resíduo (GL)	Amplitude estudantizada (q tab.)	Quadrado médio do resíduo (QMR)	Número de repetições de cada tratamento (r)	Diferença mínima significativa (d.m.s)
12	2,606	41,93	5	7,55

Tabela 4. Resultados obtidos para as diferenças (d.m.s) entre os valores médios da energia de impacto absorvida

Grupos de compósitos expostos à fotodegradação	GC	75h	225h
GC	0,00	9,45	8,65
75h	9,45	0,00	0,80
225h	8,65	0,80	0,00

Por isso, aplicou-se o Teste de Tukey para comparação de médias utilizando-se um nível de confiança de 90%, para verificar qual tempo de exposição à radiação UV proporcionou melhores resultados em termos de energia absorvida. Os resultados obtidos nessa análise estão apresentados nas Tabelas 3 e 4. Com base nesses resultados, têm-se que, com nível de significância de 10%, que o compósito reforçado com 30%v/v de fibras de malva/juta sujeito à 75h de fotodegradação apresentou melhor desempenho, pois exibiu maior valor de energia média de energia absorvida (106,26 J), e este é significativamente diferente dos demais, pois as diferenças encontradas são superiores ao d.m.s (7,55). Outro ponto importante é o fato de 225 h também ter apresentado uma diferença significativa em relação ao grupo controle, porém, não apresentou diferença quando comparado com o grupo

exposto à 75h de radiação UV. Com isso, pode-se sugerir que o grupo sujeito à 75h de degradação é, portanto, o mais eficiente para a aplicação proposta por o presente trabalho.

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados de velocidade residual obtidos, pode-se concluir que a fotodegradação causou uma mudança no aspecto estético das placas compósitas. Após a exposição à radiação UV os compósitos de matriz epoxídica reforçada com tecido de malva/juta otimizaram suas capacidades de absorção de energia de impacto para disparos calibre .22 mm, absorvendo 93% da energia do projétil. Através da análise das placas após os disparos, pode-se concluir que com o tratamento de envelhecimento por radiação UV, os compósitos mostraram um comportamento mais eficiente para absorção de impacto, gerando mais superfície de fraturas que dissipa mais energia, além do reforço de tecido híbrido de malva/juta ser capaz de reter fragmentos do projétil.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio das agências de financiamento CAPES, CNPq e FAPERJ, bem como ao Instituto Militar de Engenharia, na pessoa de Ricardo Weber.

REFERÊNCIAS

- 1 Al-Turaif, H. A. (2013). Surface morphology and chemistry of epoxy-based coatings after exposure to ultraviolet radiation. *Progress in Organic Coatings*, 76(4), 677-681.
- 2 Lu, T., Solis-Ramos, E., Yi, Y., & Kumosa, M. (2018). UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Polymer degradation and stability*, 154, 203-210.
- 3 Hang, T. T. X., Dung, N. T., Truc, T. A., Duong, N. T., Van Truoc, B., Vu, P. G., ... & Olivier, M. G. (2015). Effect of silane modified nano ZnO on UV degradation of polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*, 79, 68-74.
- 4 Benzait, Z.; Trabzon, L. A review of recent research on materials used in polymer–matrix composites for body armor application. *Journal of Composite Materials* 2018, 52(23), 3241-3263, <https://doi.org/10.1177/0021998318764002>
- 5 Naveen, J.; Jawaid, M.; Zainudin, E. S.; Sultan, M. T.; Yahaya, R. Evaluation of ballistic performance of hybrid Kevlar®/Cocos nucifera sheath reinforced epoxy composites. *The Journal of The Textile Institute* 2018, 1-11, <https://doi.org/10.1080/00405000.2018.1548801>.
- 6 Monteiro, S.; Pereira, A.; Ferreira, C.; Pereira Júnior, É.; Weber, R.; Assis, F. Performance of plain woven jute fabric-reinforced polyester matrix composite in multilayered ballistic system. *Polymers* 2018, 10(3), 230, <https://doi.org/10.3390/polym10030230>.
- 7 Luz, F. S. D.; Junior, L.; Pereira, E.; Louro, L. H. L.; Monteiro, S. N. Ballistic test of multilayered armor with intermediate epoxy composite reinforced with jute fabric. *Materials Research* 2015, 18, 170-177, <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.358914>.
- 8 Nascimento, L. F. C.; Louro, L. H. L.; Monteiro, S. N.; Lima, É. P.; da Luz, F. S. Mallow fiber-reinforced epoxy composites in multilayered armor for personal ballistic protection. *JOM* 2017, 69(10), 2052-2056, <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2495-3>.
- 9 Nascimento, L. F. C.; Holanda, L. I. F.; Louro, L. H. L.; Monteiro, S. N.; Gomes, A. V.; Lima, É. P. Natural mallow fiber-reinforced epoxy composite for ballistic armor against class III-A ammunition. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2017, 48(10), 4425-4431, <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4264-x>.

- 10 Braga, F.O.; Bolzan, L. T.; da Luz, F. S.; Lopes, P. H. L. M.; Lima Jr, É. P.; 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* 2017, 6(4), 417-422, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.08.001>.
- 11 Sanjay, M. R.; Madhu, P.; Jawaid, M.; Senthamaraiannan, P.; Senthil, S.; Pradeep, S. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production* 2018, 172, 566-581, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.101>.
- 12 US Department of Justice, & National Institute of Justice. NIJ 0101.04. Ballistic Resistance of Body Armor. 2000.