



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS
NANOMODIFICADOS UTILIZANDO FIBRAS DE
ARAMIDA ENVELHECIDAS
UMA ALTERNATIVA PARA PROTEÇÕES BALÍSTICAS

ALINE MARQUES DE OLIVEIRA

Belo Horizonte, 27 de abril de 2016

Aline Marques de Oliveira

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS
NANOMODIFICADOS UTILIZANDO FIBRAS DE
ARAMIDA ENVELHECIDAS
UMA ALTERNATIVA PARA PROTEÇÕES BALÍSTICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Antônio Ferreira Ávila, PhD

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2016

O48d

Oliveira, Aline Marques de.

Desenvolvimento de compósitos nanomodificados utilizando fibras de aramida envelhecidas [manuscrito]: uma alternativa para proteções balísticas / Aline Marques de Oliveira. – 2016.

xxi, 124 f., enc.: il.

Orientador: Antônio Ferreira Ávila.

Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 107-124.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Materiais compostos - Teses. 3. Balística - Teses. 4. Nanopartículas - Teses. I. Ávila, Antônio Ferreira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
 31270-901 - Belo Horizonte - MG
 Tel.: +55 31 3409.5145
 E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

**"DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS NANOMODIFICADOS
 UTILIZANDO FIBRAS DE ARAMIDA ENVELHECIDAS"**

ALINE MARQUES DE OLIVEIRA

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Mestre em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "**Processos de Fabricação**".

Dissertação aprovada no dia 27 de abril de 2016.

Por:

Prof. Antônio Ferreira Ávila
 Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Prof. Cicero Murta Diniz Starling
 Depto. de Engenharia de Materiais e Construção Civil/UFMG

Prof. Matheus Pereira Porto
 Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Profa. Patricia Santiago de Oliveira Patricio
 Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais/CEFET

Eduardo Kraemer Goes
 Depto. de Polícia Federal-Superintendência Regional/MG

A um grande amante das
invenções: Tio Eduardo.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Antônio Ferreira Ávila, pela oportunidade e conhecimentos compartilhados.

A minha mãe, por toda a energia positiva transferida em forma de orações.

Ao Rapha e sua família, por fazerem parte da minha caminhada na graduação e na pós-graduação e me incentivarem nos momentos mais difíceis.

À amiga Viviane Munhoz, companheira de todas as aulas e congressos, pela disponibilidade e ajuda inestimável na realização de todas as etapas desse trabalho.

Agradeço aos colegas de Laboratório de Mecânica de Nanocompósitos da UFMG, pelos momentos de tensão, descontração e por me escutarem tanto. Em especial, Suchilla, Adrienne, Camila, Nathália, Fernanda, Luciana, Jéssica, Maria Clara, Elvis e Henrique, obrigada pela ajuda com o corte de 1304 fibras de Kevlar®.

À Polícia Militar de Minas Gerais, em especial ao Tenente Edgard, por todo apoio ao longo do desenvolvimento deste trabalho; aos soldados Thiago e Josué e ao Sargento Medeiros, pela disposição durante os extensos testes balísticos e por tornarem várias das minhas tardes tão divertidas.

Aos amigos do AppProva, pela compreensão durante as minhas ausências, garantidas pela “licença dissertação”.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura. Ao Professor Ricardo Geraldo de Sousa do Departamento de Engenharia Química da UFMG e ao Fabrício, pela atenção e realização dos ensaios de reologia. À Isabel Carvalho, do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, pela realização dos ensaios de infravermelho.

À Marina, da Secretaria de Pós-graduação do DEMEC, pela paciência e pelo auxílio em todos os momentos de dúvida com as questões burocráticas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desse projeto.

A todos que contribuíram para a realização desse trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“If you think education is expensive, try
ignorance.”

Derek Bok

RESUMO

Este estudo investiga novas destinações para fibras de aramida provenientes de coletes balísticos vencidos e sua aplicação em proteções balísticas. O novo material compósito aqui sugerido consiste em um laminado híbrido, no qual fibras de aramida envelhecidas são associadas a uma matriz epoxidica, apresentando como nanoreforços diferentes nanopartículas (nanossílica, nanocerâmica e nanocristais de carbonato de cálcio) combinadas com etilenoglicol. As nanopartículas, dispersas em etilenoglicol, produziram uma nova classe de fluido não Newtoniano (*shear thickening fluid* - *STF*), que foi incorporado às fibras de aramida. O processo de incorporação do *STF* às fibras de aramida foi realizado por meio de uma combinação de dispersão por ultrassom e aerógrafo, especialmente desenvolvida para esse estudo. Uma vez que são utilizados dois diferentes níveis de análise, sendo estes em nano e macroescala, dividiu-se a investigação experimental em duas vertentes: em nanoescala, as nanoestruturas foram analisadas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura; em macroescala, testes balísticos foram aplicados atendendo ao padrão norte-americano NIJ-0101.04. Dois tipos de munição foram considerados: 9mm *Full Metal Jacket (FMJ)* e .357 Magnum *Jacketed Soft Point (JSP)*. Os resultados demonstraram uma melhoria de cerca de 25% na resistência à penetração balística devido ao desempenho combinado das fibras de aramida impregnadas com *STF* e consolidadas pelo sistema epóxi. Considerando apenas a adição de *STF* às fibras de aramida por meio da dispersão combinada de ultrassom e aerógrafo, alcançou-se uma melhoria no desempenho balístico próxima a 41%. Foi proposta uma equação normalizada, que permite relacionar o efeito do uso de fluidos não Newtonianos e o trauma causado na cavidade torácica por projéteis de alta velocidade, indicando que a combinação entre a nanossílica e o carbonato de cálcio pode ser uma boa opção para um novo tipo de *STF*, mesmo em fibras de aramida envelhecidas, viabilizando seu uso para o desenvolvimento de escudos balísticos reforçados e sistemas de proteção veicular.

Palavras chave: *materiais compósitos, desempenho balístico, shear thickening fluid, dispersão de nanopartículas, trauma através da proteção balística*

ABSTRACT

This study portrays new destinations for aramid fabrics from discarded bulletproof vests and its application as ballistic shield. The new ballistic composite material is a hybrid laminate, in which expired aramid fibers are consolidated by epoxy resin and different nano-reinforcements, such as nanoparticles (nanosilica, nanoceramic and calcium carbonate nanocrystals), combined with ethylene glycol. The nanoparticles dispersed in ethylene glycol, has produced a new class of non-Newtonian fluid (shear thickening fluid - STF), which was incorporated into the aramid fibers. The STF incorporation process to aramid fibers has been accomplished through a combination of ultrasonic dispersion and airbrush, especially developed for this study. As this research deals with two different levels of analysis, i.e. the first one on nanoscale and the second one on macroscale, the experimental investigation must be divided in two different time frames. At nanoscale, the nanostructures were investigated with scanning electron microscope. At macroscale, ballistic tests were based on the NIJ Standard-0101.04. Two types of ammunition were considered, i.e. 9mm Full Metal Jacket (FMJ) and .357 Magnum Jacketed Soft Point (JSP). The results demonstrated an enhancement close to 25% in ballistic penetration resistance, due combined performance of aramid fabrics impregnated with STF and the epoxy system. Furthermore, considering only the addition of STF to the aramid fabrics through the improved dispersion technique, an enhancement close to 41% in ballistic performance was achieved. A normalized equation was proposed, which allows a comparative study between the effect of using non Newtonian fluids and the chest cavity trauma made by high speed projectiles, that has indicated that a combination between nanosilica and calcium carbonate could be a good option for a new type of STF even for expired aramid fibers, that can be used to design ballistic shields and vehicle protection systems.

Keywords: *composite materials, ballistic performance, shear thickening fluid, nanoparticles dispersion, behind armor blunt trauma*

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 - Representação esquemática de tipos de lâminas, sendo (a) fibras unidirecionais, (b) fibras em forma de tecido e (c) lâminas com fibras tecidas em direções variadas..... | 5 |
| FIGURA 2 - Representação esquemática para os principais tipos nanopartículas..... | 6 |
| FIGURA 3 - (a) Estrutura das plaquetas de montmorillonita e (b) microscopia eletrônica de transmissão de uma plaqueta de montmorillonita refinada. | 7 |
| FIGURA 4 - Estrutura da montmorillonita de sódio, como existente na natureza..... | 8 |
| FIGURA 5 - Representação esquemática da troca de cátions orgânicos entre as camadas de montmorillonita. | 8 |
| FIGURA 6 - Exemplo de estrutura química para a montmorillonita organicamente modificada, Cloisite 30B. | 9 |
| FIGURA 7 - Estrutura da sílica gel, com destaque para os grupos silanol vicinal (1), silanol geminal (2) e siloxano (3)..... | 10 |
| FIGURA 8 - Partículas de nanossílica observadas por meio de MEV..... | 11 |
| FIGURA 9 - Partículas isométricas de CaCO ₃ analisadas por microscopia eletrônica de varredura..... | 12 |
| FIGURA 10 - Estrutura química da fibra de aramida. | 16 |
| FIGURA 11 - Ligações covalentes nas fibras de aramida, mais fortes e rígidas na direção axial, em contraste com as fracas ligações de hidrogênio na direção transversal. | 16 |
| FIGURA 12 - Esquema geral para a constituição de um cartucho de fogo central (unidade de munição). | 19 |
| FIGURA 13 - Terminologia para revestimentos metálicos em projéteis. | 19 |
| FIGURA 14 - (a) Formação do cone na parte traseira do compósito durante o impacto balístico e (b) áreas de propagação de dano. | 23 |
| FIGURA 15 - Formato observado experimentalmente para as regiões de delaminação..... | 24 |
| FIGURA 16 - Mecanismo de parada de um projétil em proteções balísticas flexíveis..... | 26 |
| FIGURA 17 - Envelope de deformação da plastilina em disparos utilizando projéteis de calibre .38. | 28 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 18 - Deformação da plastilina em função da energia cinética considerando dados experimentais do modelo de elementos finitos e o ajuste da curva..... | 30 |
| FIGURA 19 - Coletes vencidos sendo cortados em peças não utilizáveis para descarte posterior..... | 32 |
| FIGURA 20 - Curvas de viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para vários tipos de fluidos..... | 33 |
| FIGURA 21 - Foto de uma pessoa correndo sem se afundar sobre uma piscina preenchida com uma densa suspensão de amido de milho em água..... | 34 |
| FIGURA 22 - Representação esquemática de partículas formando <i>hydroclusters</i> sob cisalhamento..... | 35 |
| FIGURA 23 - Variações na viscosidade de fluidos não Newtonianos em função da taxa de cisalhamento..... | 36 |
| FIGURA 24 - Comportamentos possíveis de tensão de cisalhamento (τ) <i>versus</i> taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para suspensões, em escala logarítmica..... | 36 |
| FIGURA 25 - Curvas de viscosidade para uma suspensão de amido de milho em água. (a) Tensão de cisalhamento (τ) <i>versus</i> taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) (b) Viscosidade (η) <i>versus</i> tensão de cisalhamento (τ)..... | 37 |
| FIGURA 26 - Tensão no limite superior do regime de <i>shear thickening</i> , τ_{max} , em função da tensão de confinamento superficial, γ/a , para diferentes suspensões..... | 38 |
| FIGURA 27 - Sequência de tempo em milissegundos, mostrando a quebra de uma suspensão de amido de milho em água impactada por um cilindro metálico..... | 40 |
| FIGURA 28 - Coletes balísticos vencidos fornecidos pela PMMG sendo (a) etiqueta de identificação de coletes vencidos em 2014 e utilizados na primeira fase, (b) etiqueta de identificação de coletes vencidos em 2010 e utilizados na fase preliminar e na segunda fase, (c) parte traseira do colete e (d) preenchimento interno de fibras de aramida costuradas e sem a proteção plástica..... | 43 |
| FIGURA 29 - Linha de teste utilizada para ensaios balísticos..... | 45 |
| FIGURA 30 - Representação esquemática do primeiro grupo de placas produzidas no estudo preliminar..... | 48 |
| FIGURA 31 - Representação esquemática do segundo grupo de placas produzidas no estudo preliminar..... | 49 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 32 - Etapas de laminação para as placas contendo fibras de aramida usadas. (a) Placas de fibra de aramida com matriz epoxídica P1, P2, P3, P4 e P5 e (b) placas contendo fibras de aramida tratadas previamente com <i>STF</i> , P6, P7, P8, P9, P10 e P11..... | 50 |
| FIGURA 33 - Representação esquemática dos compósitos produzidos na primeira fase do estudo final. | 53 |
| FIGURA 34 - Representação esquemática do processo inicial de tratamento com <i>STF4</i> na segunda fase do estudo final..... | 55 |
| FIGURA 35 - (a) Tratamento das fibras de aramida vencidas com o auxílio do aerógrafo, (b) montagem do compósito com 19 camadas tratadas com 70% m/m de <i>STF4</i> e (c) compósito pronto com filme plástico de PVC e costuras laterais. | 56 |
| FIGURA 36 - Etapas do processo de preparo da plastilina antes dos testes balísticos. | 57 |
| FIGURA 37 - Projéteis de classificação NIJ tipo II utilizados nos ensaios: (a) 9mm <i>FMJ</i> e (b) .357 Magnum <i>JSP</i> | 58 |
| FIGURA 38 - Layout esquemático para os ensaios balísticos. | 58 |
| FIGURA 39 - Localização generalizada dos disparos nos testes balísticos, sendo (a) fibras de aramida impregnadas com <i>STF</i> e encapsuladas e (b) e (c) fibras de aramida laminadas com sistema epóxi sem <i>STF</i> | 60 |
| FIGURA 40 - Configuração utilizada para todos os ensaios da primeira fase, mostrando exemplos de (a) um compósito fixado na plastilina e (b) deformação da plastilina após o disparo. | 60 |
| FIGURA 41 - Espectros de FTIR sobrepostos de coletes vencidos em 2010 (linha azul) e 2014 (linha vermelha)..... | 63 |
| FIGURA 42 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras de aramida usadas impregnadas com nanossílica coloidal. (a) Visão superficial fibra/nanopartículas; (b) nanossílica coloidal/impregnação na fibra; (c) dispersão da nanossílica..... | 65 |
| FIGURA 43 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras de aramida usadas impregnadas com nanopartículas de sílica ativa (a) Visão superficial fibra/nanopartículas; (b) nanopartículas de sílica ativa/impregnação na fibra; (c) dispersão das nanopartículas de sílica ativa..... | 65 |
| FIGURA 44 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras de aramida usadas impregnadas com nanocerâmica MMT (a) Visão superficial fibra/nanopartículas; (b) nanocerâmica/impregnação na fibra; (c) aglomeração da nanocerâmica. | 66 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 45 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras de aramida usadas impregnadas com carbonato de cálcio (a) Visão superficial fibra/nanopartículas; (b) carbonato de cálcio/impregnação na fibra; (c) aglomeração do carbonato de cálcio..... | 66 |
| FIGURA 46 - Parte traseira da placa P1, com 24 camadas de aramida, rígidas pelo sistema epóxi, evidenciando perfurações por disparos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 69 |
| FIGURA 47 - Parte traseira das placas (a) P2, com 24 camadas híbridas e rígidas pelo sistema epóxi e (b) P3, com 24 camadas híbridas e rígidas pelo sistema epóxi nanomodificado. Não houve perfuração em apenas um disparo de 9mm <i>FMJ</i> no centro das placas..... | 70 |
| FIGURA 48 - Parte traseira da placa P4, com sistema epóxi apenas nas bordas, sem nenhuma perfuração após os testes balísticos..... | 70 |
| FIGURA 49 - Parte traseira da placa P5, totalmente rígida pelo sistema epóxi, com duas perfurações de projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> cujas velocidades excederam a velocidade máxima prevista na norma NIJ..... | 71 |
| FIGURA 50 - Parte traseira da placa (a) P6, com 12 camadas tratadas com <i>STF1</i> , e (b) P9, com 12 camadas tratadas com <i>STF2</i> , ambas com duas perfurações de projéteis 9mm <i>FMJ</i> do lado esquerdo e .357 Magnum <i>FSP</i> do lado direito. | 71 |
| FIGURA 51 - Sistema de 18 camadas tratadas com <i>STF1</i> , sendo (a) parte traseira do impacto com 9mm <i>FMJ</i> e (b) parte traseira do impacto com .357 Magnum <i>JSP</i> | 72 |
| FIGURA 52 - Sistema de 24 camadas tratadas com <i>STF1</i> , sendo (a) parte traseira do impacto com 9mm <i>FMJ</i> , (b) parte traseira do impacto com .357 Magnum <i>JSP</i> e (c) falha da placa, mostrando camadas das bordas que sofreram delaminação..... | 72 |
| FIGURA 53 - Sistema de 24 camadas tratadas com <i>STF2</i> , sendo (a) parte traseira do impacto com 9mm <i>FMJ</i> e (b) parte traseira do impacto com .357 Magnum <i>JSP</i> | 73 |
| FIGURA 54 – Profundidade relativa dos impactos em placas de 18 camadas na primeira fase do estudo final..... | 76 |
| FIGURA 55 - Vista frontal e traseira das placas de 18 camadas impactadas com projéteis 9mm <i>FMJ</i> | 77 |
| FIGURA 56 - Vista frontal e traseira das placas de 18 camadas impactadas com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 77 |
| FIGURA 57 - Fotos aproximadas da placa P5, mostrando em (a) que nenhuma camada foi perfurada no impacto com projétil 9mm <i>FMJ</i> e em (b) o perfil da placa após o disparo. .. | 78 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 58 - Profundidade relativa dos impactos em placas de 24 camadas na primeira fase do estudo final..... | 78 |
| FIGURA 59 - Vista frontal e traseira das placas de 24 camadas impactadas com projéteis 9mm <i>FMJ</i> | 79 |
| FIGURA 60 - Vista frontal e traseira das placas de 24 camadas impactadas com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 79 |
| FIGURA 61 - Profundidade relativa dos impactos em placas de 32 camadas na primeira fase do estudo final. | 80 |
| FIGURA 62 - Vista frontal e traseira das placas de 32 camadas impactadas com projéteis 9mm <i>FMJ</i> | 81 |
| FIGURA 63 - Vista frontal e traseira das placas de 32 camadas impactadas com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 81 |
| FIGURA 64 - Porcentagem de perfuração em placas com 18 camadas na primeira fase do estudo final. | 82 |
| FIGURA 65 - Porcentagem de perfuração em placas com 24 camadas na primeira fase do estudo final. | 82 |
| FIGURA 66 - Porcentagem de perfuração em placas com 32 camadas na primeira fase do estudo final. | 82 |
| FIGURA 67 - Profundidade relativa dos impactos em placas de 19 e 32 camadas na segunda fase do estudo final. | 84 |
| FIGURA 68 - Deformações nas placas impactadas com projéteis 9mm <i>FMJ</i> | 86 |
| FIGURA 69 - Deformações nas placas impactadas com projéteis .357 Magnum <i>JSP</i> | 86 |
| FIGURA 70 - Porcentagem de perfuração em placas com 19 e 32 camadas na segunda fase do estudo final. | 87 |
| FIGURA 71 - Comportamento reológico dos fluidos espessantes impregnados nas fibras de aramida vencidas. | 88 |
| FIGURA 72 - Deformação da plastilina normalizada em função da energia cinética específica do projétil. | 89 |
| FIGURA 73 - Trabalho mecânico realizado atrás da proteção balística em placas submetidas a disparos com projéteis 9mm <i>FMJ</i> | 90 |
| FIGURA 74 - Trabalho mecânico realizado atrás da proteção balística em placas submetidas a disparos com projéteis .357 Magnum <i>JSP</i> | 90 |
| FIGURA 75 - Áreas de impacto em placas de 18 camadas. | 107 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 76 - Áreas de impacto em placas de 24 camadas..... | 107 |
| FIGURA 78 - Áreas de impacto em placas de 32 camadas..... | 107 |
| FIGURA 79 - Áreas de impacto em placas de 19 e 32 camadas..... | 108 |
| FIGURA 80 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 109 |
| FIGURA 81 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com <i>STF3</i> (100%CaCO ₃) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> .109 | |
| FIGURA 82 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com <i>STF4</i> (75% CaCO ₃ + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 110 |
| FIGURA 83 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com <i>STF5</i> (50% CaCO ₃ + 50% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 110 |
| FIGURA 84 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com <i>STF6</i> (25% CaCO ₃ + 75% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 110 |
| FIGURA 85 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com <i>STF7</i> (100% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 111 |
| FIGURA 86 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 111 |
| FIGURA 87 - Camadas perfuradas em placa de 18 camadas tratadas com <i>STF3</i> (100% CaCO ₃) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 111 |
| FIGURA 88 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com <i>STF4</i> (75% CaCO ₃ + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 112 |
| FIGURA 89 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com (a) <i>STF5</i> (50% CaCO ₃ + 50% NS), (b) <i>STF6</i> (25% CaCO ₃ + 75% NS) e (c) <i>STF7</i> (100% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 112 |
| FIGURA 90 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 112 |
| FIGURA 91 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com <i>STF3</i> (100%CaCO ₃) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> . 113 | |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 92 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com <i>STF4</i> (75% CaCO ₃ + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 113 |
| FIGURA 93 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com <i>STF5</i> (50% CaCO ₃ + 50% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 113 |
| FIGURA 94 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com <i>STF6</i> (25% CaCO ₃ + 75% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 114 |
| FIGURA 95 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com <i>STF7</i> (100% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 114 |
| FIGURA 96 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 114 |
| FIGURA 97 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com <i>STF3</i> (100% CaCO ₃) após os ensaios balísticos com projéteis de .357 Magnum <i>FSP</i> | 115 |
| FIGURA 98 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com <i>STF4</i> (75% CaCO ₃ + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 115 |
| FIGURA 99 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com <i>STF5</i> (50% CaCO ₃ + 50% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 115 |
| FIGURA 100 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com <i>STF6</i> (25% CaCO ₃ + 75% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 116 |
| FIGURA 101 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com <i>STF7</i> (100% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 116 |
| FIGURA 102 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 116 |
| FIGURA 103 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com <i>STF3</i> (100%CaCO ₃) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 117 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 104 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com <i>STF4</i> (75% CaCO_3 + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> . | 117 |
| FIGURA 105 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com <i>STF5</i> (50% CaCO_3 + 50% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> . | 117 |
| FIGURA 106 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com <i>STF6</i> (25% CaCO_3 + 75% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> . | 118 |
| FIGURA 107 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com <i>STF7</i> (100% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> . | 118 |
| FIGURA 108 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> . | 118 |
| FIGURA 109 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com <i>STF3</i> (100% CaCO_3) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> . | 119 |
| FIGURA 110 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com <i>STF4</i> (75% CaCO_3 + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> . | 119 |
| FIGURA 111 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com <i>STF5</i> (50% CaCO_3 + 50% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> . | 119 |
| FIGURA 112 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com <i>STF6</i> (25% CaCO_3 + 75% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> . | 120 |
| FIGURA 113 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com <i>STF7</i> (100% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> . | 120 |
| FIGURA 114 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 19 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> . | 121 |
| FIGURA 115 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 19 camadas tratadas com <i>STF4</i> (75% CaCO_3 + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis 9mm <i>FMJ</i> . | 121 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 116 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm <i>FMJ</i> | 121 |
| FIGURA 117 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 19 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 122 |
| FIGURA 118 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 19 camadas tratadas com <i>STF4</i> (75% CaCO_3 + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 122 |
| FIGURA 119 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum <i>FSP</i> | 122 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| TABELA 1 - Propriedades dos dois principais tipos de Kevlar® | 17 |
| TABELA 2 - Propriedades mecânicas de fibras e materiais de reforço..... | 18 |
| TABELA 3 - Comparação entre tipos de fibras mais recorrentes..... | 18 |
| TABELA 4 - Níveis de proteção do sistema de blindagem quanto ao impacto balístico. .. | 22 |
| TABELA 5 - Características das placas produzidas..... | 50 |
| TABELA 6 - Características dos fluidos produzidos na primeira fase..... | 52 |
| TABELA 7 - Características dos compósitos produzidos na primeira fase | 53 |
| TABELA 8 - Características dos compósitos produzidos na segunda fase..... | 56 |
| TABELA 9 - Médias de indentação para calibração da plastina nos testes balísticos..... | 57 |
| TABELA 10 - Principais bandas de FTIR para fibras de poliaramida..... | 63 |
| TABELA 11 - Resultados dos ensaios balísticos preliminares..... | 68 |
| TABELA 12 - Resultados dos ensaios balísticos da primeira fase..... | 75 |
| TABELA 13 - Resultados dos ensaios balísticos da segunda fase..... | 84 |
| TABELA 14 - Dados utilizados para o cálculo do trabalho mecânico específico em placas produzidas no estudo final..... | 123 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|--------|---|
| AP | Armor Piercing |
| BABT | Behind Armor Blunt Trauma |
| BFS | Backface Signature |
| CNPQ | Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico |
| DEMEC | Departamento de Engenharia Mecânica |
| FMJ | Full Metal Jacket |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier |
| JSP | Jacketed Soft Point |
| LRN | Lead Round Nose |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MMT | Montmorillonita |
| NIJ | National Institute of Justice |
| NILECJ | National Institute of Law Enforcement and Criminal Justice |
| NS | Nanossílica |
| PEEK | Poliéter éter cetona |
| PMMG | Polícia Militar de Minas Gerais |
| PVC | Policloreto de vinila |
| RN | Round Nose |
| RPM | Rotações por minuto |
| S&W | Smith & Wesson |
| SJHP | Semi Jacketed Hollow Point |
| STF | Shear Thickening Fluid |
| UFMG | Universidade Federal de Minas Gerais |
| UV | Ultravioleta |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 | OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 | Geral | 3 |
| 2.2 | Específicos | 3 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 | Materiais compósitos | 4 |
| 3.1.1 | Nanopartículas em compósitos | 5 |
| 3.1.1.1 | Nanocerâmica..... | 7 |
| 3.1.1.2 | Nanossílica | 10 |
| 3.1.1.3 | Carbonato de cálcio..... | 11 |
| 3.2 | Proteção balística | 13 |
| 3.2.1 | Fatores que influenciam o desempenho balístico | 14 |
| 3.2.1.1 | Fibras de reforço | 15 |
| 3.2.1.1.1 | Aramida | 15 |
| 3.2.1.2 | Tipos de projéteis | 19 |
| 3.2.2 | Mecanismo de proteção balística utilizando um laminado híbrido | 22 |
| 3.2.2.1 | Interação entre múltiplas camadas | 24 |
| 3.2.3 | Eficiência das proteções balísticas..... | 26 |
| 3.2.4 | Métodos para aumentar a eficiência das proteções balísticas..... | 31 |
| 3.2.4.1 | Cenário atual | 31 |
| 3.2.4.2 | Fluidos não Newtonianos..... | 33 |
| 4 | METODOLOGIA | 43 |
| 4.1 | Materiais e equipamentos | 43 |
| 4.2 | Procedimento Experimental | 46 |
| 4.2.1 | Estudo preliminar..... | 46 |
| 4.2.1.1 | Preparo dos nano reforços..... | 46 |
| 4.2.1.2 | Preparo do <i>STF</i> | 46 |
| 4.2.1.3 | Preparo dos compósitos | 47 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.2.2 | Estudo final | 51 |
| 4.2.2.1 | Primeira fase..... | 51 |
| 4.2.2.1.1 | Preparo do <i>STF</i> | 51 |
| 4.2.2.1.2 | Preparo dos compósitos | 52 |
| 4.2.2.2 | Segunda fase..... | 54 |
| 4.2.2.2.1 | Preparo do <i>STF</i> | 54 |
| 4.2.2.2.2 | Preparo dos compósitos | 54 |
| 4.2.3 | Ensaio | 56 |
| 4.2.3.1 | Ensaio balístico | 56 |
| 4.2.3.1.1 | Estudo preliminar | 59 |
| 4.2.3.1.2 | Primeira fase | 60 |
| 4.2.3.1.3 | Segunda fase | 61 |
| 4.2.4 | Ensaio para análise reológica dos fluidos produzidos | 61 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 62 |
| 5.1 | Espectroscopia de infravermelho..... | 62 |
| 5.2 | Microscopia eletrônica de varredura | 65 |
| 5.3 | Ensaio balístico | 67 |
| 5.3.1 | Estudo preliminar..... | 67 |
| 5.3.2 | Estudo final | 74 |
| 5.3.2.1 | Primeira fase..... | 74 |
| 5.3.2.2 | Segunda fase..... | 83 |
| 5.4 | Propriedades reológicas dos <i>STFs</i> | 87 |
| 5.5 | Trabalho mecânico atrás da proteção balística | 89 |
| 6 | CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 92 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 95 |
| | ANEXO A | 107 |
| | ANEXO B | 109 |
| | ANEXO C | 123 |

1 INTRODUÇÃO

A violência urbana crescente nas grandes cidades, principalmente na América Latina, tem colocado a segurança como uma das questões globais mais importantes da atualidade. O aumento no tráfico de armas cada vez mais potentes e a facilidade de acesso às mesmas enfatizou a necessidade de aumentar a resistência ao impacto dos veículos à prova de balas e demais equipamentos utilizados pelas forças de segurança. Além disso, a capacidade de resistir a altas e baixas velocidades de impacto é uma característica importante, não só para o setor militar, uma vez que inúmeras aplicações de segurança necessitam de estruturas capazes de absorver grandes quantidades de energia durante o impacto e permanecer estáveis.

Na década de 1970, a empresa norte-americana DuPont introduziu o Kevlar[®], uma fibra polimérica à base de poli-*para*-fenilenotereftalamida, que possui elevada resistência à tração e ao impacto, baixa densidade e coeficiente de expansão térmica negativo na direção longitudinal, o que garante estabilidade dimensional. As fibras de Kevlar[®] são amplamente utilizadas como material compósito, não apenas em proteções militares, mas também em aplicações aeroespaciais e navais em que são necessárias estruturas leves com alta resistência mecânica. (MALLICK, 2007)

Nesse contexto, as aplicações de materiais compósitos, que envolvem a capacidade de sobrevivência de pessoas e equipamentos contra a penetração de projéteis de alta velocidade são de extrema importância. (NAIK e SHRIRAO, 2004) De acordo com ABRATE (2011), o desempenho balístico de um compósito centra-se na capacidade de absorção de energia das estruturas durante um impacto. Entre os fatores que particularmente afetam a resposta ao impacto balístico estão as propriedades do material de reforço e da matriz, a interação entre as múltiplas camadas, bem como número e a orientação dessas camadas, a velocidade e a geometria do projétil.

As fibras de alto desempenho usadas nos produtos balísticos geralmente são caracterizadas por uma baixa densidade, elevada resistência e capacidade de absorção de alta energia e, de acordo com SILVA JR. et al. (2004), a utilização de fibras de aramida em compósitos reforçados apresenta uma das melhores proteções para aplicações de impacto. No entanto, embora a aramida (Kevlar[®]) e o polietileno de ultra-alto peso molecular (Spectra[®]) tenham sido introduzidos como materiais de base para proteção balística, a quantidade de tecidos necessária para alcançar os requisitos de proteção contra as ameaças balísticas típicas e o alto custo dessas fibras são desvantagens

inerentes. Além disso, em função de regras internacionais de segurança, coletes balísticos devem ser substituídos, geralmente, a cada ciclo de cinco anos. (NIJ GUIDE 100-01, 2001) Estima-se que no Brasil entre 75.000 e 100.000 coletes necessitam ser substituídos a cada ano. (PMMG, 2014) Como esses coletes não podem ser descartados sem tratamento adequado, um processo de reciclagem é urgente.

Uma solução notável para a proteção contra o impacto baseia-se na utilização de materiais compósitos, em função de sua alta rigidez e elevados valores de resistência específica. Essa combinação proporciona um aumento na eficiência de materiais e uma redução no consumo de energia, ambos de grande importância quando considerado o *design* de engenharia estrutural (HERAKOVICH, 1998). A fim de melhorar a resistência e a rigidez da matriz, nanopartículas podem ser adicionadas em um compósito, introduzindo novas propriedades para o material. (THOSTENSON et al., 2005)

AVILA et al. (2007) estudaram a adição de partículas de nanocerâmica organicamente modificada e nanopartículas de grafite expandido em laminados de fibra de vidro e matriz epoxídica. Notaram um aumento na resistência ao impacto de baixa velocidade de tais compostos e uma grande influência no mecanismo de falha, uma vez que a presença de nanopartículas aumentou o coeficiente de atrito entre o projétil e o alvo, induzindo uma deformação e intensificando a absorção de energia.

Uma alternativa para a solução proposta por AVILA et al. (2007) é a utilização de fluidos não Newtonianos. Como discutido por MAJUMDAR et al. (2013), os fluidos não Newtonianos mostram um aumento drástico da viscosidade sob determinadas taxas de cisalhamento, o que facilita a absorção da energia do impacto. LEE et al. (2003) e KANG et al. (2011) demonstraram que o aumento na porcentagem de fluido impregnado nas fibras de Kevlar[®] resulta em uma elevação significativa da quantidade absorvida da energia de impacto.

Grande parte dos trabalhos científicos concentra-se na investigação de síntese e desempenho de compósitos de aramida/fluidos não Newtonianos. No entanto, nenhum deles refere-se a um procedimento de reaproveitamento das fibras de aramida presentes em coletes balísticos vencidos, melhorando sua resistência. Nesse sentido, o foco deste trabalho é investigar o desempenho balístico de tecidos de aramida envelhecidos, adicionados de um sistema epóxi nanomodificado e/ou impregnados com diferentes tipos de fluidos não Newtonianos, como uma aplicação potencial em proteções dentro dos carros de patrulha ou escudos de contenção para forças especiais em manifestações.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolvimento de compósitos híbridos de fibras de aramida provenientes de coletes balísticos vencidos¹ e análise do desempenho balístico das fibras tratadas com nanopartículas.

2.2 Específicos

- Estudo do efeito da introdução de nanopartículas com e sem matriz epoxídica em fibras de aramida impróprias para proteção balística corporal.
- Caracterização das fibras de aramida via espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.
- Teste do desempenho balístico de fibras de aramida descartadas e tratadas com diferentes composições de fluidos não Newtonianos.
- Análise morfológica das nanopartículas dispersas por microscopia eletrônica de varredura.
- Análise da influência de diferentes formas de dispersão de fluidos não Newtonianos em fibras de aramida vencidas sob carregamentos de impacto de alta velocidade.
- Relação entre o uso de fluidos não Newtonianos e o trauma causado na cavidade torácica por projéteis de alta velocidade, considerando o trabalho mecânico realizado atrás da proteção balística.

¹ O ciclo de substituição para o sistema de armadura corporal utilizado, tal como um colete balístico é, geralmente, de cinco anos. (NIJ GUIDE 100-01, 2001)

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais compósitos

As exigências requeridas para que um material apresente um desempenho considerado excelente são tão grandes e diversificadas que nenhum material específico poderia satisfazê-las. Isso, naturalmente, levou a um ressurgimento do antigo conceito de combinar materiais diferentes em um material único – um compósito – para satisfazer as necessidades dos utilizadores. Até mesmo o fato de que a sociedade vem se tornando energeticamente mais consciente aumenta a exigência de estruturas de baixo peso, mas ao mesmo tempo resistentes e rígidas. Os materiais compósitos são aqueles constituídos de dois ou mais materiais que, juntos, apresentam um desempenho mecânico e propriedades superiores aos componentes isolados e desejáveis para uma aplicação específica. (REDDY e MIRAVETE, 1995; CHAWLA, 2013) Esses materiais são bastante versáteis, podendo ser adaptados para várias propriedades, escolhendo-se apropriadamente seus componentes, as proporções, suas distribuições, morfologias, seus graus de cristalinidade, suas rugosidades, bem como a estrutura e a composição da interface entre os componentes. (CHUNG, 2010) Essas estruturas representam, portanto, um grande passo no esforço cada vez mais constante para a otimização de materiais. (CHAWLA, 2013)

A utilização de compósitos reforçados com fibras é a chave para a construção leve, indispensável para a vida moderna. As fibras são geralmente anisotrópicas, como as fibras de carbono e aramida, e entre as matrizes encontram-se resinas epóxi, metais, como alumínio, e cerâmicas, como silicato de cálcio-alumínio. (KAW, 2006) As aplicações de compósitos são múltiplas, estando presentes, por exemplo, nos setores aeroespacial, automotivo, de construção naval, em pás de rotor para geradores de energia eólica ou equipamentos de esportes. Os reforços mais comuns são fibras unidirecionais ou multiaxiais, de vidro ou de carbono, sendo materiais termoplásticos ou termorrígidos empregados como matriz. Em muitas aplicações de alto desempenho são utilizadas resinas epóxi como matriz para os compósitos desejados. (SPRENGER, 2013)

Quando se deseja um compósito de baixo ou médio desempenho, o reforço é feito com pequenas fibras ou partículas, fornecendo alguma rigidez. As fibras, que podem variar de curtas (aproximadamente 5 mm) a longas (aproximadamente 25 mm), podem ser dispostas de forma paralela, unidirecional, bidirecional, em forma de tecidura ou

terem distribuição aleatória, em que as fibras são contínuas ou picotadas, como ilustra a FIG. 1. (MENDONÇA, 2005)

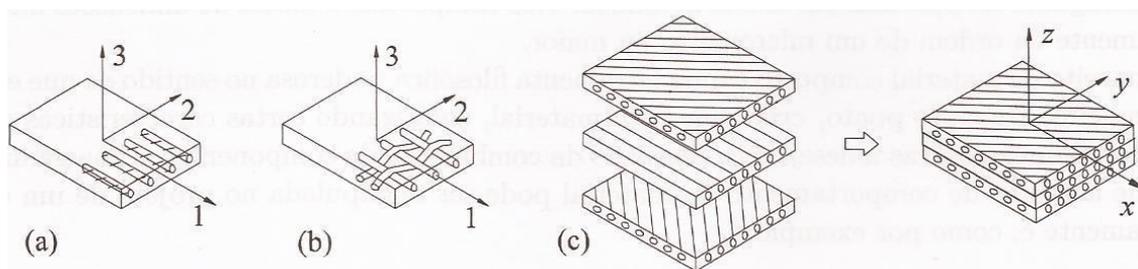


FIGURA 1 - Representação esquemática de tipos de lâminas, sendo (a) fibras unidirecionais, (b) fibras em forma de tecido e (c) lâminas com fibras tecidas em direções variadas. Adaptado de MENDONÇA (2005).

No caso de compósitos com alto desempenho, utilizam-se fibras contínuas, que recebem a tensão e são o constituinte principal das propriedades do material, determinando sua rigidez e força. A matriz mantém as fibras unidas, atuando como um meio de transferência de tensão entre as fibras, protegendo-as de fatores externos, como umidade, por exemplo. (DANIEL e ISHAI, 1994; REDDY e MIRAVETE, 1995)

Os compósitos podem ser reforçados por partículas, que geralmente são imersas em matrizes, como polímeros, ligas metálicas e cerâmicas de forma aleatória, o que permite considerá-las como materiais quase homogêneos. (DANIEL e ISHAI, 1994) As principais vantagens dessas estruturas residem na resistência melhorada, condutividade ou isolamento térmico e elétrico, redução de custos, melhoria da usinabilidade, aumento da temperatura de operação e também resistência à oxidação. (MENDONÇA, 2005; KAW, 2006)

3.1.1 Nanopartículas em compósitos

Compósitos reforçados com estruturas em escala nanométrica em pelo menos uma de suas dimensões são chamados de nanocompósitos. Tais estruturas, denominadas nanopartículas, são tipicamente adicionadas com o intuito de melhorar a resistência e a rigidez da matriz. Por meio da redução do tamanho das partículas para a escala nanométrica são obtidas novas propriedades para o material. (THOSTENSON et al., 2005; ALATEYAH et al., 2013) Essas partículas possuem, em geral, dimensões variando numa faixa de 1 nm a 100 nm, o que conduz a uma elevada área superficial específica, e podem ser classificadas em três tipos principais: nanofibras e nanotubos,

nanopartículas lamelares e nanopartículas tridimensionais, como ilustrado na FIG. 2. (THOSTENSON et al., 2005; CHAWLA, 2013; CHAURASIA et al., 2014)

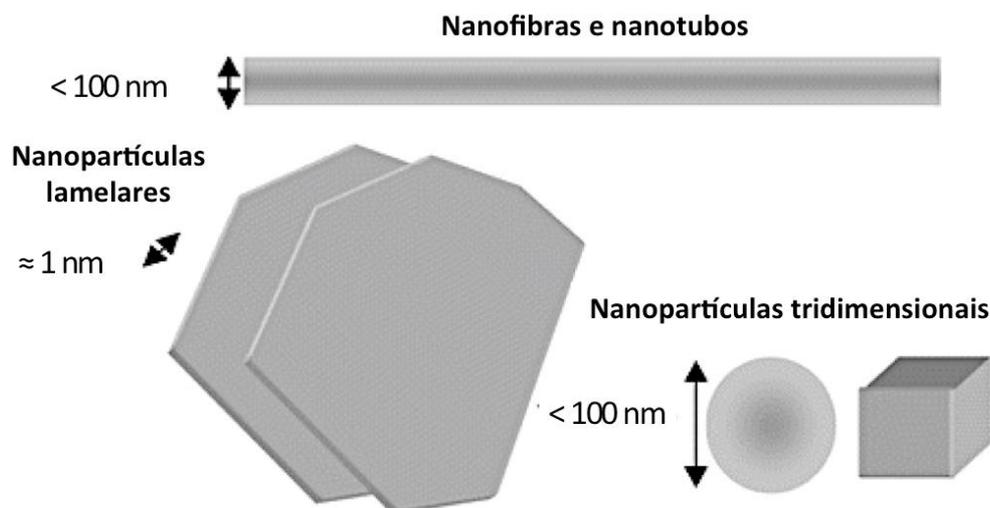


FIGURA 2 - Representação esquemática para os principais tipos nanopartículas. Adaptado de CHAURASIA et al. (2014).

Um menor tamanho das nanopartículas implica uma maior área superficial e, conseqüentemente, na importância das suas propriedades superficiais, que influenciarão nas propriedades interfaciais, no comportamento de aglomeração e nas propriedades físicas do compósito. (HANEMANN e SZABÓ, 2010) Dentro da gama de tamanhos nanométricos, partículas de um mesmo material, mas de diferentes dimensões, podem exibir diferentes propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas; portanto, a escolha das nanopartículas depende da propriedade de interesse a ser aprimorada. (KANG, 2010) Como a região de interface dos materiais compósitos possui influência sobre interações físicas e químicas do material, a introdução de uma pequena quantidade de nanopartículas à matriz polimérica fornece propriedades mecânicas e termomecânicas diferentes das encontradas nas matrizes poliméricas tradicionais. (LI e ZHONG, 2011)

Os nanocompósitos não são, necessariamente, superiores a compósitos convencionais. Contudo, em função das características que melhoram as propriedades de compósitos, o uso de nanocompósitos elaborados a partir de substâncias inorgânicas nanométricas em sua estrutura, como nanocerâmicas, nanossílicas e carbonato de cálcio, tem sido tema de inúmeras pesquisas avançadas para a produção de materiais inteligentes. (CHUNG, 2010; ALATEYAH et al., 2013)

3.1.1.1 Nanocerâmica

As estruturas baseadas em argilas e silicatos naturais têm sido amplamente utilizadas em função de serem ambientalmente favoráveis, disponíveis em larga escala e a custo relativamente baixo, quando comparadas com nanotubos de carbono, por exemplo. Entre os silicatos, a montmorillonita (MMT) é bastante aplicada na síntese de nanocompósitos poliméricos. Quando argilas como a montmorillonita são utilizadas como componente inorgânico, as plaquetas são conhecidas como nanocerâmica e cada nanoplaqueta consiste em uma monocamada de silicato. Sua estrutura laminada é extremamente fina, não forma cristais macroscópicos e incha ao ser adicionada em água ou líquidos orgânicos. A montmorillonita apresenta cerca de 1 nm de espessura, mas as dimensões superficiais são da ordem de 300 a mais de 600 nm, resultando em uma alta razão de aspecto. Sua área superficial específica está em torno de $700\text{-}800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e vem sendo utilizada para aprimorar o módulo e a resistência à tração, melhorar propriedades de barreira, aumentar a resistência à chama, reduzir a absorção de umidade pela matriz e modificar as propriedades térmicas de inúmeros polímeros. (HEDGE, 2009; KANG, 2010) A FIG. 3 mostra o formato das plaquetas de montmorillonita, que apresentam espessura menor que o comprimento da luz, o que não impede a sua passagem.

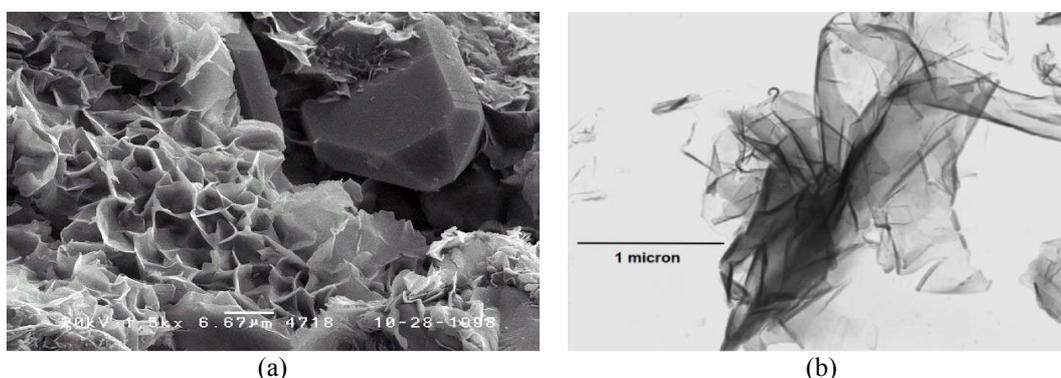


FIGURA 3 - (a) Estrutura das plaquetas de montmorillonita e (b) microscopia eletrônica de transmissão de uma plaqueta de montmorillonita refinada. (KANG, 2010)

A nanocerâmica normalmente existe sob a forma de “pacotes” aglomerados, sendo as plaquetas de montmorillonita unidas por interações do tipo van der Waals. A camada de montmorillonita de sódio cristalino é um mineral 2:1 em camadas de argila, no qual uma folha octaédrica central de alumínio está situada entre duas folhas de sílica tetraédricas, como ilustra a FIG. 4. Nos espaços entre as camadas de silicato, conhecidos como galerias ou intercamadas, estão os íons sódio. A densidade da montmorillonita pode

variar de acordo com sua composição, mas é geralmente em torno de $2,5 \text{ g cm}^{-3}$. (SPERLING, 2006)

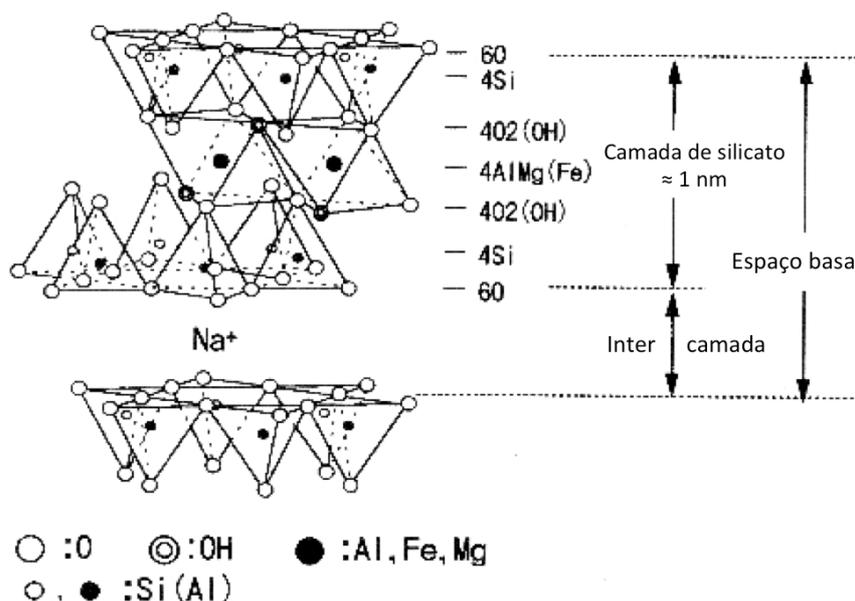


FIGURA 4 - Estrutura da montmorillonita de sódio, como existente na natureza. Adaptado de SPERLING (2006).

A estrutura inorgânica altamente polar da montmorillonita de sódio natural é hidrofílica e imiscível com a maioria das moléculas orgânicas, tais como monômeros ou polímeros. No entanto, o cátion de sódio no espaço intercamadas pode ser trocado por cátions orgânicos para produzir o que é chamado de montmorillonita organicamente modificada, como ilustra a FIG. 5. (SPERLING, 2006)

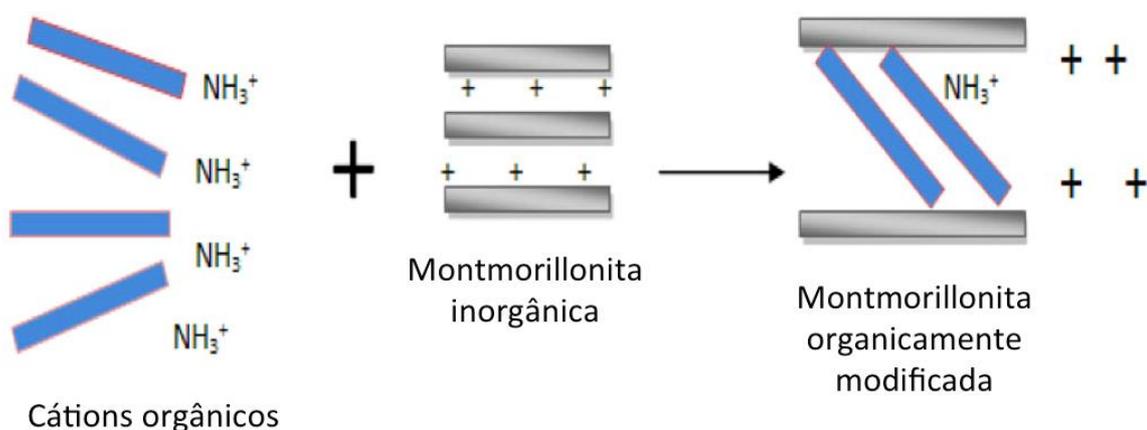
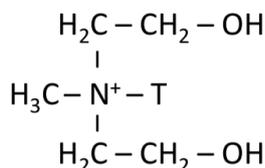


FIGURA 5 - Representação esquemática da troca de cátions orgânicos entre as camadas de montmorillonita. Adaptado de ALATEYAH et al. (2013).

Uma modificação na superfície da nanocerâmica pela adição de um grupo orgânico torna possível sua dispersão em materiais termoplásticos, uma vez que aumenta sua

miscibilidade com a matriz. Entre os aditivos de nanocerâmica disponíveis comercialmente, está a Cloisite 30B (FIG. 6), uma montmorilonita organicamente modificada, em escala nanométrica, com silicato de magnésio e alumínio entre plaquetas, cuja interface de interação com a matriz termoplástica é significativa quando comparada a nanocerâmicas sem modificação.



Metil "tallow" bis-2-hidroxiethyl amônio quaternário

T= "Tallow" (~65% C₁₈, ~30% C₁₆, ~ 5% C₁₄)

FIGURA 6 - Exemplo de estrutura química para a montmorillonita organicamente modificada, Cloisite 30B. (DISCACCIATI, 2005)

Além da modificação orgânica, pode-se promover a exfoliação das plaquetas de nanocerâmica, em que as diferentes plaquetas são separadas em camadas individuais, conduzindo a uma melhor dispersão na matriz orgânica. Nesse sentido, compósitos podem ser formados intercalando-se polímeros e plaquetas de montmorillonita. Estas, quando uniformemente dispersas, promovem vantagens combinadas nos quesitos mecânicos, térmicos, elétricos e ópticos. A melhoria nessas propriedades é observada em baixas adições de nanocerâmica, como 0,5% em massa, contrastando com a grande quantidade necessária quando os aditivos apresentam tamanho da ordem de micrômetros, como metais, vidro e partículas de madeira. (KANG, 2010; CHAWLA, 2013)

Entre as aplicações propostas para a nanocerâmica, incluem-se a produção de filmes plásticos para alimentos, fazendo uso do recurso de permeabilidade reduzida em montmorillonitas esfoliadas, retardadores de fogo, tubos médicos de paredes finas e revestimentos resistentes à abrasão por produtos químicos. Sua maior aplicação, no entanto, é voltada para a área automobilística, em motores. (SPERLING, 2006) As plaquetas de nanocerâmica MMT constituem um reforço interlaminar mais efetivo que o carbono quando usadas para aumentar as propriedades de flexão, pois o módulo de flexão aumenta em torno de 30% enquanto que para o carbono se observa um aumento de apenas 10%. Essa maior eficiência deve-se à sua morfologia do tipo nanoplaquetas, que contrasta com a morfologia particulada do carbono. (CHUNG, 2010)

3.1.1.2 Nanossílica

O composto dióxido de silício, SiO_2 , denominado sílica, pode ser encontrado em várias formas, que incluem sílicas cristalinas, vítreas e amorfas. A forma amorfa consiste em um polímero inorgânico inerte, resistente e com alta porosidade, que possui aplicações tecnológicas, como, por exemplo, a fabricação de vidros, cerâmicas, isolantes térmicos, silicones, dessecantes e adsorventes. (IARC, 1997)

A sílica apresenta-se em unidades tetraédricas SiO_4 , distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos, Si-O-Si , em seu interior, e contém grupos silanois vicinais, Si-OH , e geminais, HO-Si-OH , dispersos em sua superfície, sendo sensível a reações que possibilitem modificações químicas da sua estrutura. (FIG. 7) (PRADO e FARIA, 2005)

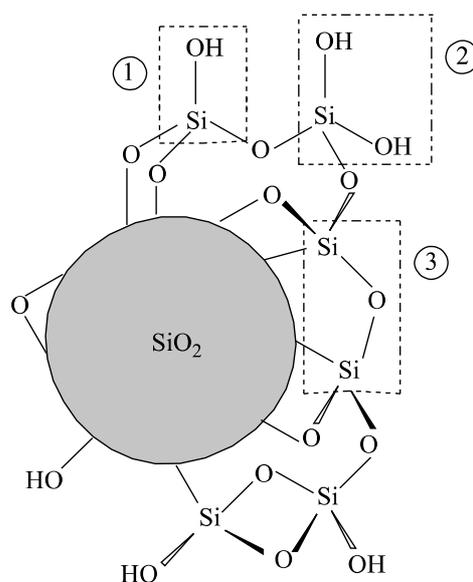


FIGURA 7 - Estrutura da sílica gel, com destaque para os grupos silanol vicinal (1), silanol geminal (2) e siloxano (3). PRADO e FARIA (2005).

Aglomerados amorfos de partículas esféricas de SiO_2 com tamanhos variando entre 1 a 1000 nm, dispersas em fase líquida, formam a sílica coloidal. Já a sílica não cristalina extremamente fina, produzida em fornos de arco elétrico, com temperaturas em torno de 1500 a 2000 $^{\circ}\text{C}$, como um subproduto da produção do silício metálico ou ligas ferro-silício, constitui a sílica ativa ou sílica fumada. As partículas constituintes da sílica ativa apresentam tamanho entre 0,1 e 0,2 μm , com elevada área superficial específica e teor em SiO_2 variando de 85 a 98%. Sua produção é mais barata que a de sílica coloidal e, em função da dimensão dessas partículas, a denominação de nanossílica pode ser adotada.

(CHUNG, 2010; DING et al., 2013) A FIG. 8 mostra partículas de nanossílica em uma imagem obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

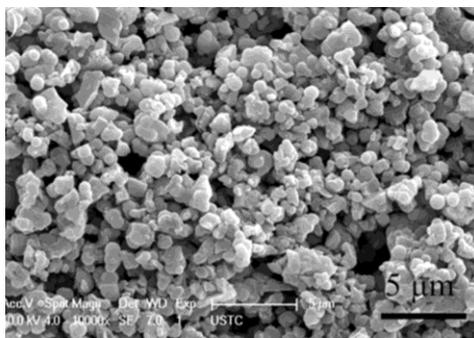


FIGURA 8 - Partículas de nanossílica observadas por meio de MEV. (HE et al., 2015)

A nanossílica possui utilização amplamente difundida como constituinte de materiais de construção. Sua adição em misturas de cimento resulta em um material com uma estrutura de porosidade reduzida, o que diminui a absorção de água, melhorando a resistência do concreto à corrosão. Além disso, as nanopartículas produzem uma grande área interfacial e, conseqüentemente, um aumento significativo na capacidade de amortecimento. (CHUNG, 2010)

Partículas de nanossílica coloidal ou ativa podem ser dispersas em líquidos polares, como etilenoglicol e, em função de suas elevadas áreas superficiais específicas e rugosidade da superfície, podem influenciar na tensão interfacial entre as partículas e o meio de dispersão, apresentando comportamentos distintos sob diferentes taxas de cisalhamento, constituindo fluidos espessantes de comportamento não Newtoniano. Uma vez que as esferas de nanossílica apresentam métodos de produção bastante acessíveis e excelentes propriedades mecânicas, o estudo para a produção desses fluidos não Newtonianos utilizando tais nanopartículas constitui área de grande interesse para aplicações avançadas no desenvolvimento de materiais com maior resistência ao impacto de baixas e altas velocidades. (TAN et al., 2005; GU et al., 2014 ; HE et al., 2015; ZHENG et al., 2015)

3.1.1.3 Carbonato de cálcio

Entre os diversos complementos minerais para compósitos, o carbonato de cálcio (CaCO_3) é um dos mais importantes e amplamente utilizado em termos de peso. Por ser um dos compostos naturais mais abundantes, é considerado bastante rentável industrialmente. Nanopartículas de carbonato de cálcio apresentam aplicações

industriais diversificadas em plásticos, borrachas, tintas, cerâmicas, na fabricação de papel, cosméticos e catalisadores, além de aplicações na medicina. O CaCO_3 apresenta inércia química, grande área superficial, não é biodegradável em fluidos corporais e possui ampla disponibilidade econômica, tornando-o um material interessante. (SAMSUDIN et al., 2008; YANG et al., 2009; BIRADAR et al., 2012)

O CaCO_3 ocorre naturalmente em duas formas cristalinas de calcita e aragonita, sendo a primeira a forma mais estável e abundante. As partículas comerciais podem apresentar vários tamanhos, que variam de micrômetros a nanômetros, e são geralmente isométricas, ou seja, apresentam uma forma relativamente arredondada, como exibido na FIG. 9, o que torna a razão de aspecto do CaCO_3 comparativamente baixa. (SAMSUDIN et al., 2008)

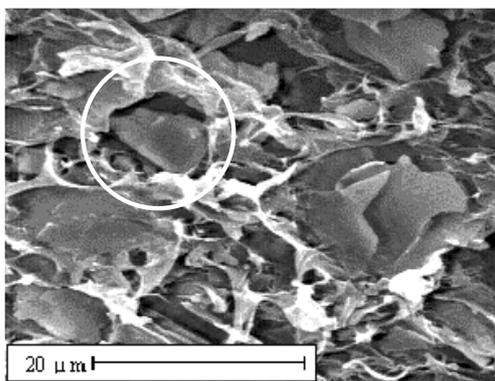


FIGURA 9 - Partículas isométricas de CaCO_3 analisadas por microscopia eletrônica de varredura. (SAMSUDIN, 2008)

Geralmente, a incorporação de partículas rígidas em uma matriz polimérica possui um efeito de fragilização, o que resulta na diminuição da resistência do sistema ao impacto. Quando adicionado em matrizes poliméricas, o CaCO_3 é considerado como inativo devido ao seu formato quase esférico e à falta de sítios ativos com hidroxilas em sua superfície, sendo necessários tratamentos superficiais que promovam a interação entre a matriz polimérica e as partículas da CaCO_3 a fim de melhorar as propriedades mecânicas. A maioria dos estudos sobre a modificação de polímeros semi-cristalinos com partículas rígidas relata uma perda significativa de tenacidade em comparação com o polímero puro. No entanto, novas investigações, mostram o uso de CaCO_3 para conferir propriedades de alto impacto e deformabilidade. (SAMSUDIN et al., 2006) Em matrizes poliméricas de polipropileno, por exemplo, características como resistência,

rigidez e temperatura de trabalho podem ser melhoradas pela incorporação de CaCO_3 . (CHAWLA, 2013)

Como as partículas de carbonato de cálcio apresentam inúmeras aplicações industriais, a análise de suas propriedades reológicas é fundamental durante todo o processo de utilização. (YANG et al., 2009) Quando dispersas em determinados meios, como etilenoglicol ou glicerina, podem apresentar um comportamento reológico interessante, pois em taxas de cisalhamento reduzidas produzem fluidos, mas a uma velocidade de cisalhamento crítica, ocorre um forte aumento da sua viscosidade. Esse comportamento é observado em fluidos não Newtonianos e tem sido investigado, uma vez que pode ser obtido utilizando-se um material barato e amplamente disponível. (EGRES et al. (2006); YANG et al. (2009); ÇELEN (2011); CHEN et al., 2015)

3.2 Proteção balística

A proteção balística pode ser dividida em três áreas: proteção corporal flexível, proteção automotiva e proteção sob a forma de capacetes, sendo que cada uma delas envolve uma tecnologia específica, considerando a fragilidade da estrutura a ser protegida. (ULTRACKI, 2010) Ao longo da história, vários tipos de materiais vêm sendo empregados para proteger o corpo contra ferimentos em combates ou outras situações de perigo. Inicialmente, utilizavam-se peles de animais e, à medida que as civilizações foram se tornando mais avançadas, era comum o uso de escudos de madeira e de metal como proteção. No entanto, com o advento das armas de fogo, tais proteções perderam sua eficácia, tornando-se necessário o desenvolvimento de um novo tipo de material. (KANG et al., 2011)

Registra-se que a primeira proteção balística corporal flexível, confeccionada com trinta camadas de algodão, data de 1860, na Coreia e, desde essa época, esforços vêm sendo direcionados em busca de uma proteção eficiente contra o impacto de projéteis e ao mesmo tempo de baixa densidade, garantindo maiores segurança e mobilidade para o usuário. O desenvolvimento de sistemas de fibras leves resistentes à penetração de projéteis de alta velocidade tem sido um importante tópico de pesquisa desde a Segunda Guerra Mundial, alcançando um destaque ainda maior após os ataques terroristas de 11 de setembro de 2001, nos Estados Unidos. (PHOENIX e PORWAL, 2003).

Em meados dos anos 1970, a empresa americana DuPont introduziu a fibra de Kevlar[®], constituída de aramida e cinco vezes mais resistente que o aço na razão peso

por peso, permitindo a confecção de tecidos leves e com capacidade de suportar o impacto de projéteis oriundos de submetralhadoras com munição de 9mm. A proteção de órgãos vitais contra ameaças superiores às munições de submetralhadoras 9mm era feita adicionando-se placas de cerâmica na parte frontal e posterior das vestimentas. Somente nos anos 1990 desenvolveram-se vestimentas com melhor desempenho na proteção balística e contra outros objetos pontiagudos, como facas, de forma combinada. Desde os anos 1970 várias outras fibras além do Kevlar® vêm sendo desenvolvidas a fim de aprimorar a resistência ao impacto balístico, que geralmente consiste em um impacto de uma pequena massa sob alta velocidade. (NAIK e SHRIRAO, 2004; ULTRACKI, 2010)

3.2.1 Fatores que influenciam o desempenho balístico

O desempenho balístico de um compósito depende das características mecânicas do conjunto reforço/matriz, que incluem módulo de elasticidade, resistência à tração, deformação na ruptura e configuração do laminado, e das características do impacto do projétil nesse compósito, que incluem sua massa e seu formato. Além disso, a espessura e o tamanho do compósito são parâmetros que também afetam o desempenho de resposta em um impacto balístico. (NAIK e SHRIRAO, 2004)

Observa-se que o aumento no número de camadas aumenta a eficiência de absorção de energia durante um impacto de alta velocidade e que essa absorção de energia ocorre pelo alongamento e pela quebra dos fios em diferentes camadas, dissipando a energia cinética para outros fios por meio do encontro entre tecidos. Estudos anteriores (ULTRACKI, 2010; YAN e CHEN, 2014) demonstram que uma estrutura ótima de fibras para proteção balística apresenta tecidura plana simples. Dessa forma, tecidos planos de Kevlar® são frequentemente utilizados como proteção balística não rígida, como em coletes, constituídos de 20 a 50 camadas de Kevlar®, necessárias para parar um projétil disparado por uma arma de cano curto ou longo.

Os tecidos que compõem a proteção possuem um limite de resistência ao impacto, ou limite balístico, que é definido como a velocidade máxima de disparo de um projétil na qual ocorre perfuração completa da proteção, mas o projétil é retido no tecido. Nesse caso, a velocidade final do projétil e, conseqüentemente, a sua energia cinética serão iguais a zero, implicando total dissipação da energia pelo tecido da proteção. Quanto maior for a energia que deve ser dissipada, a fim de se evitar que um projétil atravessasse a

proteção, maior será o número de camadas de Kevlar[®]; contudo, essa grande quantidade torna o colete pesado, inflexível e desconfortável de se vestir. (NAIK e SHRIRAO, 2004; KANG et al., 2011; MAJUMDAR et al., 2013)

3.2.1.1 Fibras de reforço

Fibras que apresentam tensões de falha elevadas e alta elasticidade absorvem quantidades consideráveis de energia. Nesse sentido, materiais que possuem alto módulo de tensão e baixa densidade dispersam ondas de choque mais rapidamente a partir de um ponto de impacto, distribuindo a energia em uma área maior e reduzindo os danos do impacto. A maior parte da energia cinética do projétil é transferida para os fios que estão em contato direto com o projétil, enquanto a contribuição dos fios ortogonais na absorção da energia é pequena. Dessa forma, os compósitos híbridos são desenvolvidos com uma forte adesão interfacial matriz-fibra sob taxas de carga estrutural e fraca resistência interfacial sob taxas de carregamento balístico, o que é possível por meio da manipulação inovadora das interações químicas e físicas entre a matriz e as fibras. Observa-se, ainda, que fibras tecidas na diagonal resultam em estruturas com absorção de energia 10% maior que aquelas tecidas em forma plana. (ULTRACKI, 2010)

3.2.1.1.1 Aramida

Fibra de aramida, ou simplesmente aramida, são os termos genéricos para uma classe de fibras orgânicas sintéticas denominadas poliamidas aromáticas. Diferentemente das poliamidas lineares de cadeia longa, denominadas *Nylon*, as aramidas apresentam anéis benzênicos em sua estrutura. Essas fibras são caracterizadas por possuírem baixa densidade, alta resistência mecânica e elevada resistência ao impacto. Entretanto apresentam desvantagens, como baixas propriedades compressivas, higroscopia e degradação à luz solar. (KAW, 2006)

Entre as aramidas, a mais estudada é o Kevlar[®], marca registrada pela DuPont e sintetizada pela primeira vez em 1965 por Stephanie Kwolek, quando tentava desenvolver um polímero para aplicação em pneus. A fibra de Kevlar[®] é um produto da reação de condensação polimérica entre o cloreto de tereftaloila e a *para*-fenilenodiamina, com liberação de ácido clorídrico (FIG. 10). Sua estrutura básica

consiste, então, em anéis aromáticos *para*-substituídos, formando fibras poliméricas rígidas de estrutura cilíndrica alongada. (CHAWLA, 2013)

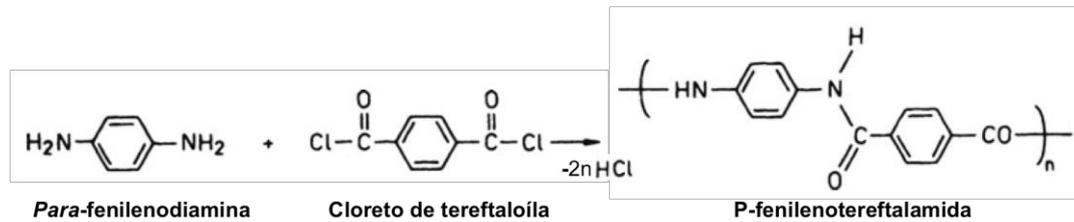


FIGURA 10 - Estrutura química da fibra de aramida. Adaptado de CHAWLA (2013).

Os anéis aromáticos conferem estabilidade térmica ao Kevlar[®] e a *para* orientação nas cadeias poliméricas resulta em uma eficiência no empacotamento, formando fibras com uma estrutura altamente cristalina. As ligações covalentes na direção da fibra são mais fortes, enquanto as interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio na direção transversal são fracas, conferindo propriedades altamente anisotrópicas às fibras. (FIG. 11) (ULTRACKI, 2010; CHAWLA, 2013)

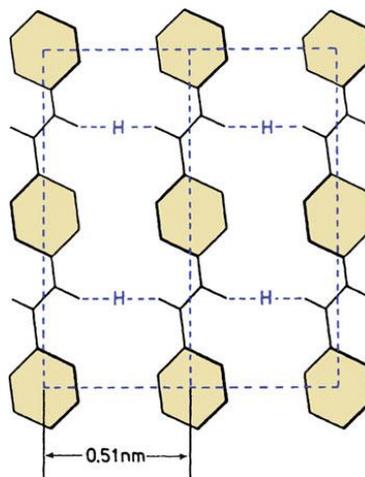


FIGURA 11 - Ligações covalentes nas fibras de aramida, mais fortes e rígidas na direção axial, em contraste com as fracas ligações de hidrogênio na direção transversal. (CHAWLA, 2013)

No entanto, as ligações de hidrogênio, aliadas à *para* orientação dos anéis benzênicos, permitem a formação de uma estrutura molecular cilíndrica característica de polímeros cristalinos líquidos cujas soluções apresentam um comportamento único sob cisalhamento. Diferentemente dos polímeros flexíveis, essas soluções podem passar através de um orifício e as cadeias, antes orientadas aleatoriamente, se orientam na direção do cisalhamento, surgindo filamentos com perfeita orientação molecular. Esse processo, com gasto energético reduzido, permitiu o desenvolvimento das fibras fortes e

altamente orientadas de poli-*para*-fenilenotereftalamida, introduzindo o Kevlar® como fibra de alta resistência em 1971. (DUPONT, 2015)

Entre as propriedades das fibras de Kevlar®, cabe destacar sua estabilidade térmica, uma vez que as fibras não apresentam fragilização em temperaturas baixas, como em torno de -196 °C, e não fundem, ocorrendo decomposição em uma faixa de temperatura relativamente alta: 427-482 °C, quando expostas ao ar, e cerca de 538 °C em atmosfera controlada de nitrogênio. As fibras de Kevlar® apresentam um coeficiente de expansão térmica negativo, não são inflamáveis, mas podem ser incendiadas. Porém, se a fonte de ignição é retirada após o início da queima, as fibras param de queimar. (DUPONT, 2015)

O fio e a fibra de Kevlar® estão disponíveis em uma variedade de tipos, cada um com suas propriedades exclusivas e características de desempenho para atender a diferentes necessidades de proteção. Os dois tipos principais são o Kevlar® 29 e o Kevlar® 49. Ambos possuem resistência específica similar, porém o Kevlar® 49 apresenta uma maior rigidez específica, em função do seu maior grau de cristalinidade, quando comparado ao Kevlar® 29, o que pode ser confirmado por meio da técnica de difração de raio X, na qual se observa uma menor orientação para fibras no Kevlar® 29. (SMITH et al., 1998) Tais peculiaridades estruturais conduzem a diferentes aplicações: o Kevlar® 29 é usado em aplicações balísticas, na fabricação de cordas e cabos, blindagem veicular e revestimento de borracha em pneus, enquanto o Kevlar® 49 é usado em cabos de fibra óptica, processamento têxtil, como reforço de epóxi, poliéster e outras resinas no setor aeroespacial, automotivo, na marinha e em indústrias de esportes aquáticos. (CHAWLA, 2013; DUPONT, 2015) A TAB. 1 resume algumas propriedades dos dois principais tipos de Kevlar®.

TABELA 1 - Propriedades dos dois principais tipos de Kevlar®. Adaptado de CHAWLA (2013).

| Propriedades | Kevlar® 29 | Kevlar® 49 |
|--|------------|------------|
| Densidade (g cm ⁻³) | 1,44 | 1,45 |
| Diâmetro (µm) | 12 | 12 |
| Resistência à tração (GPa) | 2,8-3,8 | 2,8-3,8 |
| Tensão elástica de fratura (%) | 3,5-4,0 | 2,8 |
| Módulo de elasticidade (GPa) | 65 | 125 |
| Coefficiente de expansão (10 ⁻⁶) | -4,0 | -4,9 |

Uma comparação entre importantes características de algumas fibras de alto desempenho e materiais de reforço é compilada na TAB. 2.

TABELA 2 - Propriedades mecânicas de fibras e materiais de reforço. Adaptado de SPERLING (2006) e CHAWLA (2013).

| Material | Módulo de elasticidade E [GPa] | Resistência à tração σ_u [GPa] | Densidade ρ [g cm ⁻³] |
|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--|
| Fibras | | | |
| Vidro – E | 77,0 | 3,5 | 2,54 |
| Vidro – S | 85,0 | 4,5 | 2,48 |
| Carbeto de silício (Nicalon) | 190,0 | 2,8 | 2,55 |
| Carbono (Hercules AS4) | 240,0 | 3,6 | 1,80 |
| Carbono (Hercules IM7) | 280,0 | 5,2 | 1,80 |
| Carbono (Toray T300) | 385,0 | 3,5 | 1,80 |
| Boro | 385,0 | 3,5 | 2,65 |
| Aramida (Kevlar® 49) | 125,0 | 3,8 | 1,45 |
| Aramida (Kevlar® 29) | 65,0 | 3,8 | 1,44 |
| Resina polimérica | | | |
| Epóxi | 3,5-5,0 | 0,05-0,13 | 1,20 |
| Poliéster | 2,0-4,5 | 0,04-0,07 | 1,10-1,40 |
| Termoplástica (PEEK) | 5,0 | - | - |
| Metal | | | |
| Aço | 210,0 | 0,34-2,10 | 7,80 |
| Ligas de alumínio | 70,0 | 0,14-0,62 | 2,70 |
| Titânio (Ti-6Al-4V) | 110,0 | 0,92 | 4,46 |

Considerando as propriedades mecânicas e químicas de fibras utilizadas em compósitos, cabe evidenciar vantagens e desvantagens de alguns dos tipos mais recorrentes, como resume comparativamente a TAB. 3.

TABELA 3 - Comparação entre tipos de fibras mais recorrentes. Adaptado de MENDONÇA (2005).

| | Fibra | | |
|---------------------|---|--|---|
| | Vidro | Carbono | Kevlar® |
| Vantagens | Baixo custo em relação às demais fibras; alta relação resistência/densidade (resistência específica). | Maior rigidez quando comparada à fibra de vidro; maior resistência a altas temperaturas, quando o vidro tende a se fundir; densidade inferior, cerca de 68% da do vidro. | Excepcionais características de resistência e rigidez, sem ser frágil como as demais. |
| Desvantagens | Baixa relação módulo de elasticidade/densidade (rigidez específica); baixa resistência à abrasão, o que reduz a resistência à ruptura; adesão pobre às resinas, especialmente em presença de umidade. | Custo mais elevado do que a fibra de vidro; maior dificuldade de produção. | Baixa resistência à compressão; alto custo; sensível à umidade e à luz UV. |

Observa-se que as fibras de alto desempenho, como o Kevlar®, apresentam boa rigidez com baixos valores de densidade. Nesse contexto, compósitos reforçados por

essas fibras, que possuem, ainda, alta resistência à tração e alto módulo de elasticidade, geralmente são de grande interesse em aplicações avançadas, que incluem, por exemplo, a contenção de lâminas de turbinas, fuselagem de aviões e painéis balísticos em blindagem automotiva. (YAN e CHEN, 2014)

3.2.1.2 Tipos de projéteis

As armas de fogo apresentam como característica comum a presença de um tubo de comprimento variável chamado tambor, com uma câmara anexa que recebe o cartucho (unidade de munição) contendo o projétil, comumente referido como “bala”, o propulsor (pólvora) e o iniciador (espoleta) (FIG. 12). (STEFANOPOULOS et al., 2014)

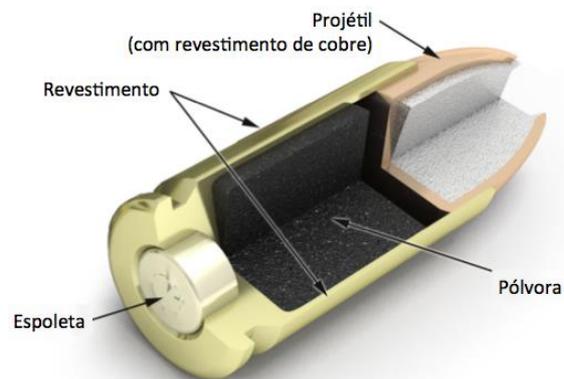


FIGURA 12 - Esquema geral para a constituição de um cartucho de fogo central (unidade de munição). Adaptado de THE FIRE ARMS GUIDE (2014).

Normalmente, os projéteis são feitos de chumbo, podendo apresentar um revestimento metálico, sendo designados de acordo com o tipo de revestimento aplicado (FIG. 13).



FIGURA 13 - Terminologia para revestimentos metálicos em projéteis². Adaptado de IHEA (2002).

² A terminologia para projéteis é amplamente utilizada em inglês.

Entre as principais terminologias empregadas às diferentes características específicas do projétil, tem-se:

- *Armour Piercing (AP)*: tipo de projétil desenhado para ter sua carcaça destruída, permitindo a penetração seguida de detonação. São extremamente rígidos e apresentam uma ponta que aplica uma pressão máxima em um ponto específico. A maior parte é feita de carbeto de tungstênio ou um aço endurecido, sendo cobertos por cobre ou alumínio.
- *Lead Round Nose (LRN)*: projéteis fabricados totalmente de chumbo, podendo conter alguns agentes de liga endurecedores.
- *Full Metal Jacket (FMJ)*: aplicável a projéteis com um núcleo de chumbo coberto por uma liga de cobre (aproximadamente 90%Cu-10%Zn) em toda a extensão, com exceção da base.
- *Jacketed Soft Point (JSP)*: aplicável a projéteis completamente cobertos por uma liga de cobre (aproximadamente 90%Cu-10%Zn), com exceção da ponta.
- *Round Nose (RN)*: projétil com um nariz ou ponta geralmente sem corte ou arredondado, que possui uma pequena superfície plana na ponta.
- *Semi Jacketed Hollow Point (SJHP)*: projéteis com núcleo de chumbo com um revestimento de liga de cobre (aproximadamente 90%Cu-10%Zn) na base e na superfície de maior diâmetro, que deixa uma porção do núcleo de chumbo exposto, formando um nariz de chumbo ou ponta com uma cavidade ou furo localizado na ponta do projétil. (NIJ, 2001)

Os projéteis podem ser classificados em três categorias: baixa, alta ou ultra alta velocidade de impacto, que se adequam, basicamente, às duas principais categorias de pequenas armas: pistolas e rifles. Essa classificação se deve à energia transferida entre o projétil e o alvo, à dissipação da energia e aos mecanismos de propagação de dano, que são modificados com a variação da velocidade. (NAIK e SHRIRAO, 2004) O termo “baixa velocidade” corresponde a velocidades subsônicas, menores que 350 m/s, enquanto o termo “alta velocidade” não é muito bem definido, enquadrando valores da ordem de 600 a 700 m/s, acima dos quais efeitos explosivos são comuns. As velocidades médias ou intermediárias (350-600 m/s) são obtidas por pistolas mais potentes, como as que utilizam munições do tipo Magnum. (CHOW, 2001)

Quando ocorre um disparo, o projétil é acelerado sob altas pressões, que se devem a enorme quantidade de gases em expansão gerados na combustão do material propulsor. O projétil, se envolvido por uma arma raiada, – arma que apresenta sulcos helicoidais dispostos no eixo longitudinal interior do cano – adquire um movimento de rotação, uma vez que está envolvido pela ranhura em espiral existente no interior do cano da arma. A ranhura confere estrias ao projétil, exigindo que o diâmetro (calibre) deste coincida com o diâmetro interno do cano. Ao sair do cano da arma, o projétil adquire estabilidade devido à rotação, e apresenta uma trajetória não linear, que é afetada pela ação da gravidade e das forças de atrito com o ar. O contorno da ponta do projétil e sua massa são fatores importantes para a manutenção da sua velocidade e da sua energia durante o voo. Após o disparo, a energia que o projétil possui na saída da arma de fogo é significativamente reduzida. Para armas de cano curto, como revólveres e pistolas, essa redução ocorre em torno 45 metros de distância do local do disparo, enquanto que para projéteis provenientes de armas de cano longo, como fuzis, metralhadoras e submetralhadoras, a energia é bastante reduzida a 100 metros de distância do local do disparo. A extensão do dano devido ao impacto do projétil é proporcional à dissipação local da energia cinética. (CHOW, 2001; STEFANOPOULOS et al., 2014)

Nesse contexto, a ameaça balística de um projétil depende, entre outros fatores, de sua composição, formato, calibre, massa, ângulo de incidência e velocidade de impacto. Devido à variedade de projéteis e cartuchos disponíveis para um dado calibre e à possibilidade do carregamento manual de um projétil, os materiais para blindagens apresentam diferentes comportamentos, podendo ter resistência variada a um determinado calibre, conforme a composição da munição utilizada. Portanto, os ensaios balísticos são estabelecidos por normas internacionais e fundamentados em munições que representam ameaças comuns a policiais.

Entre as normas mais difundidas para testes de equipamentos que se destinam à proteção balística, tem-se o padrão europeu, guiado pela norma DIN EN 1522-1, o padrão brasileiro, estabelecido pela ABNT conforme a norma NBR 15000 e os padrões norte-americanos do *National Institute of Justice* (NIJ). A principal diferença entre essas normas reside na metodologia de disparos dos projéteis, sendo o padrão norte-americano o mais frequentemente empregado. (BCA, 2013)

Dentro do padrão norte-americano, a resistência balística para coletes deve estar disponível em tipos de classificação I, IIA, II, IIIA, III, IV e tipo especial, os quais proporcionam, respectivamente, níveis crescentes de proteção. (NIJ, 2001) A TAB. 4

resume os níveis de proteção do sistema de blindagem quanto ao impacto balístico, desconsiderando o tipo especial.

TABELA 4 - Níveis de proteção do sistema de blindagem quanto ao impacto balístico. Adaptado de NIJ (2006) e BCA (2013).

| Nível de proteção | Cartuchos | Armamento | Tipo de munição | Massa [g] | Velocidade de referência ³ [± 9m/s] | Energia cinética [J] |
|-------------------|---|---|------------------------------|-----------|--|----------------------|
| I |  |  | .22 caliber <i>LRN</i> | 2,6 | 329 | 140,7 |
| | | | .380 AP <i>FMJ RN</i> | 6,2 | 322 | 321,4 |
| IIA |  |  | 9mm <i>FMJ RN</i> | 8,0 | 341 | 465,1 |
| | | | 40 S&W <i>FMJ</i> | 11,7 | 322 | 606,6 |
| II |  |  | 9mm <i>FMJ RN</i> | 8,0 | 367 | 538,8 |
| | | | .357 Magnum <i>JSP</i> | 10,2 | 436 | 969,5 |
| IIIA |  |  | 9mm <i>FMJ RN</i> | 8,2 | 436 | 779,4 |
| | | | 44 Mag <i>SJHP</i> | 15,6 | 436 | 1482,8 |
| III |  |  | 7,62 mm <i>FMJ</i> | 9,6 | 847 | 3443,6 |
| IV |  |  | .30 caliber <i>M2AP</i> | 10,8 | 878 | 4162,8 |

3.2.2 Mecanismo de proteção balística utilizando um laminado híbrido

Um dos métodos de melhorar o limite balístico de proteção de um material consiste na utilização de compósitos têxteis, cujos principais mecanismos de absorção da energia cinética durante o impacto balístico são: movimentação para formar um cone na face traseira do alvo com o cisalhamento do projétil, tração dos fios primários do compósito, deformação elástica dos fios secundários, quebra da matriz, seguida de delaminação e absorção da energia de atrito durante a penetração do projétil. Em um impacto balístico, a resposta do elemento estrutural se dá pelo comportamento local do material na zona do impacto, que geralmente depende das condições de suporte. O período de contato do

³ Velocidade de referência na saída do cano da arma.

projétil é extremamente menor que o menor modo vibracional da estrutura protetora. (NAIK e SHRIRAO, 2004)

A FIG. 14 ilustra a deformação e a formação do cone na parte traseira do compósito durante o impacto balístico e as áreas indicativas da propagação de dano no laminado.

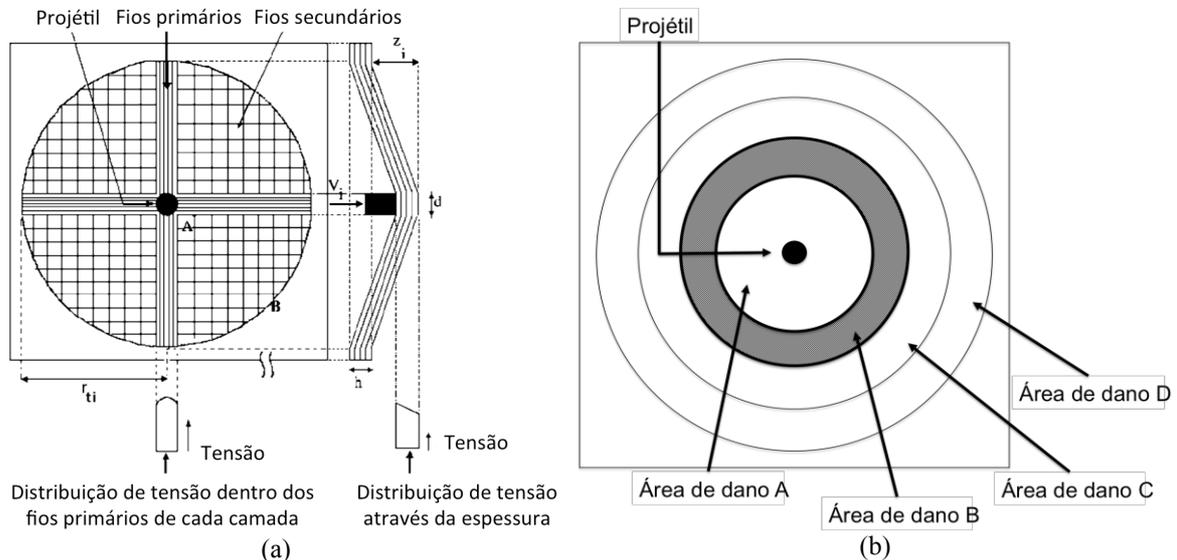


FIGURA 14 - (a) Formação do cone na parte traseira do compósito durante o impacto balístico e (b) áreas de propagação de dano. Adaptado de NAIK e SHRIRAO (2004).

Como demonstrado por NAIK e SHRIRAO (2004), o cone formado na parte traseira dos compósitos (FIG. 14a) pode ser explicado pela propagação transversal de onda durante o impacto balístico. Durante o impacto, a distância percorrida pelo projétil no compósito e a profundidade do cone formado são as mesmas. O mesmo é válido para a velocidade do projétil e de formação do cone. Os fios mais externos que entram em contato com o projétil, denominados fios primários, realizam uma força inicial de resistência à penetração do projétil no compósito. Os demais fios presentes na região cônica são denominados fios secundários. Estes sofrem deformação devido à absorção de parte da energia. Em um segundo momento, a propagação da onda continua e o raio da superfície do cone, a sua profundidade e a sua massa aumentam com a deformação das fibras até que todas as fibras sejam quebradas ou a energia total do projétil seja absorvida pelo compósito. Observa-se na propagação de dano que este é máximo no ponto de impacto e vai sendo reduzido à medida que se afasta desse ponto inicial, formando as áreas A, B, C e D, representadas na FIG. 14b.

Conforme observado por NAIK et al. (2006) na iniciação e na propagação da delaminação em compósitos de tecido, a propagação do dano ocorre mais ao longo da trama e menos ao longo das outras direções. Isso pode ser atribuído à diferença de

propriedades dos materiais em direções distintas. Como resultado, a área é delaminada de forma semi-lemniscata (uma eclipse modificada) e não circular, como ilustra a FIG. 15, em que a Região 1 indica a área danificada em um primeiro intervalo de tempo e a Região 2 a área de danos em um segundo intervalo de tempo.

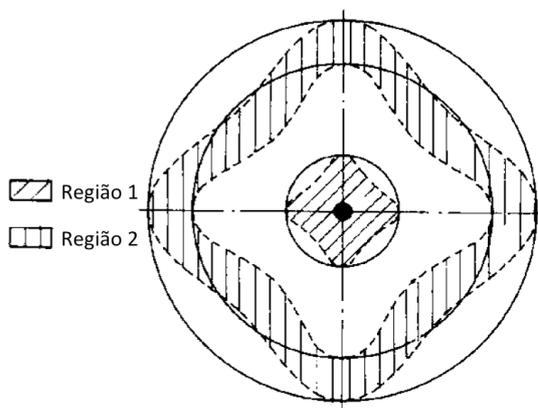


FIGURA 15 - Formato observado experimentalmente para as regiões de delaminação. Adaptado de NAIK, et al. (2006).

A falha de todas as fibras indica a perfuração completa do compósito pelo projétil. Nesse estágio, se a velocidade de saída do projétil é igual a zero, observa-se que a velocidade de impacto corresponde à velocidade limite do projétil. Quando a velocidade do projétil chega a zero durante o contato do projétil com o compósito e antes do rompimento total das fibras, é um indicativo que apenas uma penetração parcial ocorreu. Durante a formação do cone, a tensão é máxima ao longo dos fios primários em cada camada, reduzindo-se gradualmente à medida que se afasta do meio do compósito, que é empurrado pelo diâmetro do projétil. A tensão nas camadas frontais é maior do que nas traseiras, sendo reduzida sempre que se afasta do ponto de impacto, mas todos os fios, mesmos os secundários, absorvem alguma energia. A quebra da matriz absorve parte da energia cinética, levando à delaminação, mas essa quebra não é completa, uma vez que parte das fibras de reforço e da matriz se mantêm unidas. Observa-se, ainda, que esse mecanismo de absorção de energia por delaminação é de pequena magnitude quando comparado à deformação dos fios secundários e à falha dos fios primários. (NAIK e SHRIRAO, 2004)

3.2.2.1 Interação entre múltiplas camadas

Considerando o entendimento entre estrutura e propriedade dos materiais, o número e a forma como as camadas estão dispostas em um compósito exercem papel essencial no

desempenho desse compósito, influenciando o seu comportamento balístico. Uma das diferenças entre um painel balístico com fibras secas e um compósito que utilize as mesmas fibras do painel como reforço é a restrição na mobilidade dos fios no compósito. Os fios primários em fibras tecidas desempenham um importante papel na absorção de energia de impacto do projétil, em função do arranjo ortogonal dos tecidos, e a angulação das camadas pode ajudar a distribuir a tensão mais uniformemente na superfície plana do compósito. YAN e CHEN (2014) observaram que um painel de oito camadas com distribuição orientada apresenta um potencial de dissipação da energia de impacto balístico cerca de 18% mais elevado do que um painel contendo o mesmo número de camadas, mas sem angulação entre camadas.

Ao se utilizar painéis balísticos com tecidos secos, sem a presença de uma resina como matriz, observam-se dois mecanismos principais para proteção balística: o primeiro é a absorção de energia cinética do projétil pela quebra dos fios mais externos e o segundo é a dissipação da energia para os demais fios ali presentes. Quando a proteção balística é feita utilizando-se um compósito, as fibras de reforço são fortemente unidas pela matriz e a tensão aplicada aos fios mais externos é rapidamente transferida para a vizinhança, sem causar uma concentração de tensão. (YAN e CHEN, 2014) A energia pode ser absorvida através da deformação plástica e/ou da fratura do sistema (projétil e blindagem). (BCA, 2013) Nesse caso, o compósito provê a proteção balística pela absorção da energia cinética através da quebra da matriz e da sua consequente delaminação entre camadas antes da falha. Durante a falha, além desses dois mecanismos, ocorre quebra das fibras, com expulsão dos fios. Observa-se, ainda, que compósitos produzidos com matriz epoxídica rígida apresentam menor capacidade de absorção de energia, quando comparados com aqueles cuja matriz é flexível. (ULTRACKI, 2010; YAN e CHEN, 2014)

Portanto, a orientação adequada das camadas, a espessura do tecido, a sua posição dentro dos conjuntos de tecido e a escolha correta da matriz influenciam significativamente no desempenho do compósito durante o impacto balístico. (YAN e CHEN, 2014) Nesse contexto, compósitos que apresentem alto desempenho com um baixo peso associado são de fundamental importância para o desenvolvimento de materiais para proteção balística. Quanto mais leve for a proteção, mais ágil será o movimento de veículos, aeronaves, navios e menor será o consumo de combustível, aliando proteção à economia.

3.2.3 Eficiência das proteções balísticas

A fim de proteger contra o impacto de um projétil, proteções balísticas devem dissipar a energia cinética desse projétil. Os diferentes mecanismos de dissipação de energia incluem a deformação dinâmica do material, a deformação e a fragmentação do projétil e a deformação da parte corporal imediatamente em contato com a proteção. (HANLON e GILLICH, 2012) Tais mecanismos são análogos para proteções balísticas pessoais ou veiculares, por exemplo.

As fibras usadas em painéis balísticos apresentam uma alta resistência à tração, mas possuem baixa resistência ao cisalhamento. Para parar um projétil, um número máximo de fibras é colocado sob tensão, sendo o painel balístico comparável a uma rede de pequenas malhas, que proporciona a deformação do próprio projétil para evitar a perfuração. As fibras devem, portanto, ser capazes de se movimentar no sentido contrário ao do projétil, formando uma espécie de “rede”. Durante o impacto, as primeiras camadas do painel balístico não têm tempo para se mover para trás, visto que estão submetidas a altas tensões de cisalhamento, oferecendo uma resistência inadequada para parar o projétil, mas suficiente para começar a deformá-lo. Essa deformação do projétil durante o impacto aumenta a sua área frontal e, portanto, sua superfície de apoio nas camadas mais profundas, que são, então, carregadas sob tensão para parar o impacto (FIG. 16), sendo um fator importante na eficácia da proteção balística. (PRAT et al., 2006)

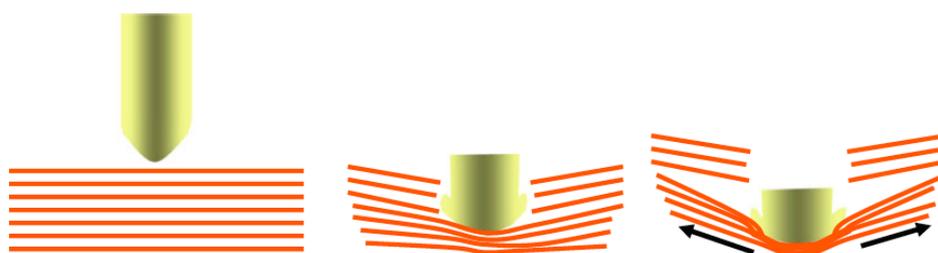


FIGURA 16 - Mecanismo de parada de um projétil em proteções balísticas flexíveis. PRAT et al. (2006)

Embora a penetração do projétil no corpo possa ser efetivamente impedida por uma proteção balística, a transferência de energia durante o impacto tem potencial para causar lesões graves ou mesmo a morte, no caso de coletes balísticos, visto que grande parte da energia é direcionada ao tórax, levando a um traumatismo da caixa torácica e de órgãos internos. Essas lesões resultantes da transferência de energia em impactos por

projéteis não penetrantes são denominadas lesões do tipo *BABT* (*behind armor blunt trauma*). (CRONIN, 2012; HANLON e GILLICH, 2012)

À medida que um projétil perde energia em uma curta distância, as forças envolvidas produzem ondas balísticas de pressão (força por unidade de área) que se propagam por um meio viscoso. Uma onda de pressão primária é gerada pela perda de energia do projétil e se propaga através do tecido atingido, mesmo que esse seja protegido por um colete, por exemplo. A onda de pressão na cavidade torácica é, então, refratada e refletida pelas estruturas internas, resultando em uma pressão local máxima e os tecidos podem ser danificados em qualquer ponto cuja magnitude de pressão seja suficientemente elevada, produzindo lesões do tipo *BABT*. (COURTNEY e COURTNEY, 2009)

As lesões do tipo *BABT* têm sido investigadas por meio de modelos que utilizam animais e cadáveres humanos; no entanto, identificar os mecanismos de dano a fim de melhorar a proteção balística tem se mostrado como um desafio. (CRONIN, 2012) Um método para avaliação dos riscos causados por lesões do tipo *BABT* foi estudado e desenvolvido a partir da década de 1952 pelo *National Institute of Law Enforcement and Criminal Justice (NILECJ)* nos Estados Unidos. O objetivo do estudo era fornecer aos departamentos policiais um meio rápido e barato de avaliar proteções balísticas adquiridas aplicando-se um critério simples de aprovação/reprovação. Considerando que a probabilidade de mortalidade humana por lesões do tipo *BABT* depende da área de exposição de órgãos vulneráveis, determinou-se que as proteções balísticas deveriam prevenir a penetração de um projétil com um limite para o risco de mortalidade menor ou igual a 10% nas ocorrências de traumas contusos (*BABT*). Além disso, um adulto do sexo masculino, ao ser atingido, deveria ser capaz de sair do local do incidente andando. (HANLON e GILLICH, 2012)

Para determinar o risco de lesões do tipo *BABT*, seria preciso desenvolver uma metodologia normalizada a fim de medir a profundidade máxima de deformação de um material de suporte que simulasse o corpo humano. A gelatina balística, até então empregada para simulações do tecido humano, consistia em uma solução aquosa de 10% em massa de gelatina caseira a 4 °C. Embora amplamente utilizada, havia complicações como variações no preparo da gelatina, diferenças entre as temperaturas interna e externa, o tempo limitado de uso, bem como a dificuldade em extrapolar os dados obtidos para simulações com o tecido humano. (NICHOLAS e WELSCH, 2004) Após a investigação comparativa utilizando cabras, cuja resposta do tecido à deformação

balística é bastante próxima da resposta do tecido humano, encontrou-se um material não biológico melhor que a gelatina balística e que poderia ser empregado sem diferenças estatísticas significativas. A argila Roma Plastilina N^o.1, selecionada para uso, consiste em um material altamente plástico que torna-se viscoso quando deformado, com pouca ou nenhuma recuperação. Além disso, a Roma Plastilina N^o.1 é amplamente acessível, de baixo custo e fácil manipulação, viabilizando a correlação com o dano no tecido humano. Surgiu, então, o critério de *backface signature* (BFS), que consiste na profundidade máxima permitida de perfuração na Roma Plastilina N^o.1, como resultado de um impacto balístico. As profundidades de deformação foram correlacionadas com a probabilidade de letalidade durante um impacto balístico, considerando um impacto único no material de suporte. Observou-se que havia 15% de probabilidade de letalidade quando as profundidades na Roma Plastilina N^o.1 eram de 5 cm. Baseando-se no estudo com cabras, e considerando-se um valor máximo de 4,74 cm, estabeleceu-se um valor médio de 44 mm (FIG. 17) para a profundidade máxima na plastilina em que a probabilidade de letalidade encontra-se em torno de 6%, o que é menor que o requisito inicial proposto no estudo: menor ou igual a 10%. Todos os valores foram determinados considerando armas de calibre .38, sendo apenas uma correlação indireta com a não letalidade. (HANLON e GILLICH, 2012)

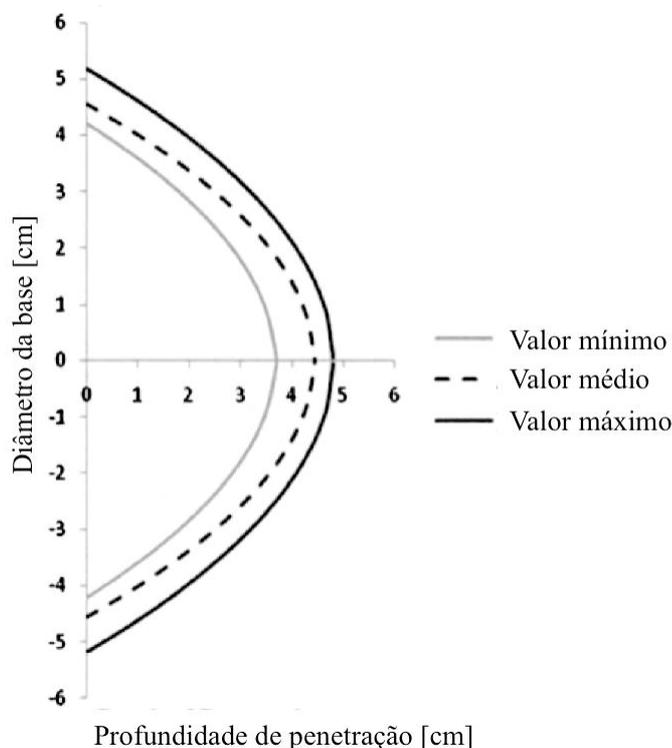


FIGURA 17 - Envelope de deformação da plastilina em disparos utilizando projéteis de calibre .38. Adaptado de HANLON e GILLICH (2012).

Os resultados obtidos foram, então, implementados no padrão norte-americano NIJ para testes de proteções balísticas, que estabeleceu o valor de 44 mm como o limite máximo para perfuração da plastilina, quando não ocorre perfuração, considerando disparos de diferentes tipos de calibres. Dessa forma, para uma dada carga de projétil e uma velocidade de impacto, a deformação do colete balístico devido ao impacto tornou-se uma medida comum para avaliar sua capacidade de proteção. (COURTNEY e COURTNEY, 2009) O padrão de 44 mm apresenta, porém, uma série de problemas adicionais, que incluem a falta de correlação direta com a possível lesão corporal e a incapacidade de avaliar o nível de lesão ou a probabilidade de lesão. A norma NIJ fornece apenas um critério de aprovação/reprovação do material adquirido para uso, sem possibilitar informações adicionais. (HANLON e GILLICH, 2012)

COURTNEY e COURTNEY (2009), estudando a propagação de ondas balísticas e explosivas que causam danos cerebrais, demonstraram que o trabalho mecânico, W , realizado sobre os tecidos por trás de uma proteção balística pode ser estimado utilizando-se informações sobre a energia do impacto e a deformação da proteção, d :

$$W(d) = E_x \left(1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{d}{d_0}\right)^3} \right) \quad (1)$$

em que, E consiste na energia de impacto do projétil, em J, d é a deformação em mm da plastilina e d_0 é um parâmetro ajustável que define a profundidade em mm de deformação da proteção balística na qual metade da energia do impacto está disponível para realizar trabalho, criando ondas de pressão por trás da proteção. O trabalho mecânico é nulo para proteções balísticas que impedem a perfuração sem nenhum tipo de indentação na plastilina e é tanto maior quanto maior for a deformação desse material. Nesse sentido, as condições que resultam em lesões do tipo *BABT* (atrás das proteções balísticas) podem ser comparadas àquelas que resultam em lesões devido a impactos balísticos remotos.

ROBERTS et al. (2006) desenvolveram um modelo de elementos finitos para o tórax humano, considerando a estrutura esquelética e muscular completa, além de todos os órgãos internos e pele, para simulação de impactos balísticos não penetrantes. No seu modelo de elementos finitos, ROBERTS et al. (2006) ajustaram a relação entre a deformação da plastilina e a energia cinética dos projéteis disparados, permitindo a

comparação com coletes balísticos de 32 camadas, considerando energias cinéticas em disparos utilizando projéteis de 9mm. (FIG. 18)

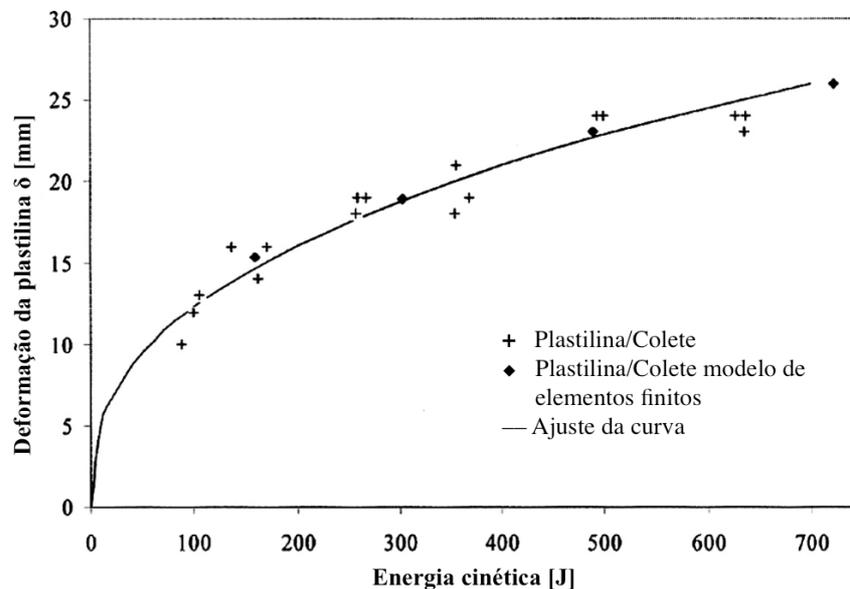


FIGURA 18 - Deformação da plastilina em função da energia cinética considerando dados experimentais do modelo de elementos finitos e o ajuste da curva. Adaptado de ROBERTS et al. (2006).

Nesse estudo, ROBERTS et al. (2006) observaram que a deformação da plastilina sob impacto balístico segue uma lei específica e ajustável experimentalmente:

$$\delta = 2,12 K.E^{0,382} \quad (2)$$

em que δ é a deformação da plastilina e $K.E$, a energia cinética do projétil.

Os dados obtidos foram úteis para determinar se o padrão assumido pela norma norte-americana NIJ 0101.04 era suficientemente rigoroso para evitar lesões do tipo *BABT* em um ser humano utilizando um colete balístico ou se era demasiadamente conservador. ROBERTS et al. (2006) concluíram que os padrões norte-americanos NIJ podem estabelecer a proteção contra danos perfurantes, mas não são capazes de prevenir contra danos causados por lesões do tipo *BABT*.

Nesse contexto, o limite de 44 mm para a perfuração da plastilina encontrado nas diferentes normas internacionais, que incluem os padrões NIJ atualmente em uso, nem sempre é eficiente contra danos causados pela propagação de onda em impactos não penetrantes. Tornam-se necessários, portanto, mais estudos que desenvolvam uma proteção balística individual que absorva mais energia, permitindo, assim, uma menor propagação de danos para o corpo que recebe o impacto.

3.2.4 Métodos para aumentar a eficiência das proteções balísticas

3.2.4.1 Cenário atual

Em 2003, um oficial da Pensilvânia, Estados Unidos, foi gravemente ferido por disparos de munição .40 S&W, mesmo utilizando um colete balístico, e não resistiu às lesões sofridas. Esse foi o primeiro caso reportado ao NIJ em que um colete balístico designado a proteger contra tais disparos falhou. O incidente levou a uma sequência de medidas a fim de estudar a resistência balística de coletes novos e usados e de revisar as certificações existentes. Observou-se que as fibras traseiras do colete utilizado pelo oficial, dadas as condições a que estavam sujeitas, apresentavam uma redução na resistência de cerca de 30% quando comparadas às de um colete novo. Mesmo os testes de envelhecimento em fibras novas, utilizados para comparação com o colete do oficial, não levaram a resultados comparativos satisfatórios, em função das inúmeras variáveis, como temperatura, umidade, exposição à luz UV, e condições de armazenamento a que os coletes estavam sujeitos. (BIOKINETICS, 2008)

Em testes com coletes vencidos há mais de 5 anos, observou-se que, aqueles que ainda resistiam à penetração dos projéteis a que se destinavam proteger, excediam o limite máximo de profundidade permitido segundo a norma norte-americana NIJ 0101.04 de 2001. Além disso, nos testes para determinação do limite balístico, em que se limita a velocidade máxima na qual não ocorre a perfuração dos coletes, os resultados obtidos foram significativamente menores do que aqueles obtidos para coletes novos, demonstrando que o desempenho balístico de coletes com mais de 5 anos de uso, embora visualmente intactos, torna-se bastante reduzido. (BIOKINETICS, 2008)

Pelos padrões NIJ, o período de 5 anos reflete as diretrizes estabelecidas em pesquisa iniciada pela DuPont em 1983 e as avaliações independentes de especialistas do NIJ, que incluem exclusivamente coletes produzidos com Kevlar®. A DuPont sugere que os coletes em uso sejam avaliados a cada 3-5 anos, mas segundo o NIJ, não há um protocolo de testes bem estabelecidos para avaliação do desempenho balístico desses coletes, o que enfatiza aos fabricantes que eles devem garantir que seus coletes mantenham suas propriedades balísticas durante o período certificado pela garantia, normalmente de 5 anos. Atualmente, há uma grande quantidade de materiais empregados na fabricação de coletes balísticos, mesmo que os estudos de envelhecimento tenham sido focados apenas em fibras de Kevlar® e Zylon,

permanecendo obscuros os dados referentes às demais substâncias. Ainda não existe um protocolo internacionalmente comum para substituição dos coletes em uso, uma vez que não é comum a utilização de testes durante o período de uso. (BIOKINETICS, 2008)

No Brasil, as forças policiais que adotam a política de descarte e substituição a cada 5 anos lidam com o problema do grande número de coletes usados que devem ser descartados adequadamente (FIG. 19).



FIGURA 19 - Coletes vencidos sendo cortados em peças não utilizáveis para descarte posterior.

Dadas as condições seguidas para a substituição dos coletes no Brasil, estima-se que cerca de 75.000 a 100.000 coletes balísticos devam ser substituídos a cada ano. (PMMG, 2014) Como esses coletes não podem ser descartados sem tratamento adequado, eles são direcionados para empresas que os descaracterizam por meio da trituração e da extração da aramida para produção de polpas de Kevlar[®], ou microfibras, que podem ser utilizadas em produtos industriais, como pastilhas de freio, com o objetivo de melhorar as propriedades, térmicas, químicas e mecânicas. Visto que há uma mobilização significativa das forças policiais na destinação final de coletes balísticos vencidos e um interesse de parte desses órgãos em novas possibilidades de emprego para esses materiais, um processo de reciclagem, além dos já existentes, é urgente. Entre as formas possíveis, cabe um estudo para avaliação da melhoria das propriedades mecânicas das fibras descartadas, proporcionando sua aplicação dentro das próprias forças policiais para outros fins, que não o de proteção pessoal.

3.2.4.2 Fluidos não Newtonianos

Na maioria dos fluidos, as partículas interagem em um equilíbrio termodinâmico, sendo a viscosidade uma propriedade intrínseca do material. Quando submetidos a tensões de cisalhamento, esses fluidos seguem a lei de Newton, mantendo sua viscosidade constante, o que os classifica como fluidos Newtonianos. No entanto, uma série de fluidos pode espessar sob compressão, apresentando um comportamento incomum (não Newtoniano) sob tensões de cisalhamento. Essas substâncias são conhecidas como *shear thickening fluids (STF)* e sua viscosidade pode aumentar ou diminuir a magnitudes variáveis sob tensão de cisalhamento (FIG. 20). Os *STFs* são geralmente materiais compósitos contendo nanopartículas sólidas incorporadas em um polímero líquido com uma persistência de mobilidade, isto é, suspensões altamente concentradas em um meio de dispersão polimérico. (LOMAKIN et al., 2011)

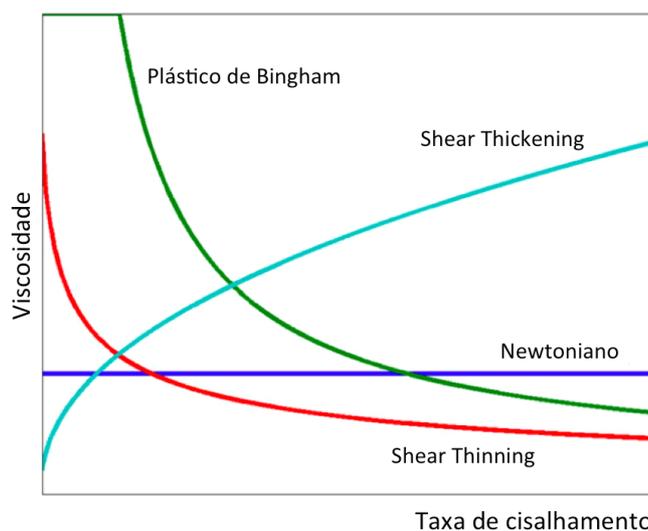


FIGURA 20 - Curvas de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para vários tipos de fluidos. Adaptado de ZHU et al. (2015).

Como consequência, fluidos não Newtonianos não apresentam um valor único de viscosidade, mas sim uma viscosidade aparente. Os fluidos não Newtonianos dilatantes, por exemplo, apresentam aumento da viscosidade aparente com a elevação da taxa de cisalhamento. Devido à alta concentração de partículas sólidas, quando ocorre uma quebra do empacotamento produzido por essas, o líquido presente não é capaz de preencher todos os vazios formados. (SHAW, 1992)

O *STF* mais conhecido e amplamente disponível consiste em uma dispersão de amido de milho em água. A critério de exemplo, é possível que uma pessoa atravessasse correndo

uma suspensão de amido de milho em água, devido à resposta ao impacto causado pelo peso dessa pessoa, como ilustrado na FIG. 21. No entanto, se a pessoa permanecer parada, ela afunda, pois em repouso não há resistência da suspensão em fluir.



FIGURA 21 - Foto de uma pessoa correndo sem se afundar sobre uma piscina preenchida com uma densa suspensão de amido de milho em água. (BROWN e JAEGER, 2014)

Entender o mecanismo do aumento da viscosidade sob altas taxas de cisalhamento tem sido um desafio, uma vez que esse comportamento tende a ser observado em suspensões de partículas densamente empacotadas que não são atraentes, mas não em suspensões de partículas atraentes. Os mecanismos propostos focam em características muito gerais, tais como mudanças microestruturais sob cisalhamento, com alterações correspondentes nas forças de lubrificação e outras interações entre partículas, sendo a literatura muito discordante. (BROWN e JAEGER, 2014) O primeiro mecanismo, proposto por HOFFMAN (1972, 1974, 1982), é o da transição ordem-desordem, em que a estrutura de fluxo muda de camadas ordenadas para uma estrutura desordenada, a qual também resulta em um aumento da força de arraste entre as partículas. Em baixas taxas de cisalhamento, as camadas ordenadas movem-se umas através das outras, resultando em uma região pseudoplástica. Sob altas taxas de cisalhamento, as forças repulsivas são predominantes, aumentando a viscosidade. No entanto, EGRES e WAGNER (2005) e EGRES et al. (2006) mostraram que o comportamento espessante pode ocorrer independentemente do mecanismo de transição ordem-desordem. Um segundo mecanismo, então proposto, é o de *hydroclustering*, no qual as partículas tendem a se rearranjar em aglomerados quando submetidas a cisalhamento, e esse rearranjo leva ao aumento das forças de arraste e lubrificação entre as partículas. O número de cadeias de *hydroclusters* cresce com o aumento da taxa de cisalhamento, resultando em agregados maiores que resistem ao movimento (FIG. 22). Para tanto, uma transição ordem-desordem não é necessária, mas pode ocorrer em algumas suspensões antes da formação dos *hydroclusters*.

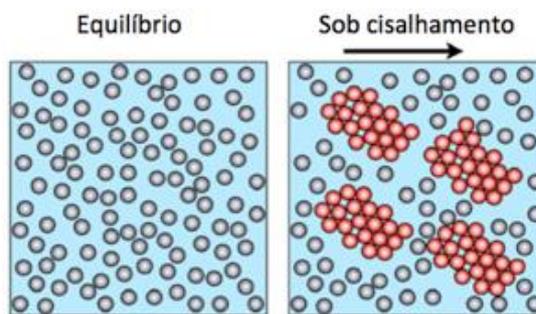


FIGURA 22 - Representação esquemática de partículas formando *hydroclusters* sob cisalhamento. Adaptado de DING et al. (2013).

O mecanismo de *hydroclusters* é amplamente aceito para explicar o comportamento de vários *STFs*, mas não é suficiente para explicar as variações descontínuas na viscosidade apresentadas por alguns fluidos. (LOMAKIN et al., 2011) Nesse contexto, um terceiro mecanismo é o da dilatação, proposto por BROWN e JAEGER (2012), em que o volume de particulados aumenta durante o início do espessamento de cisalhamento, o que força a superfície da suspensão, resultando em tensões adicionais de fricção sólido-sólido. Essa dilatação exige que a tensão de cisalhamento aplicada ultrapasse quaisquer tensões interpartículas, prevenindo um cisalhamento de compressão entre as partículas. Estas exercem uma força contra a superfície, normalmente a interface líquido-ar, quando a suspensão é aberta para o ar, que as força como resposta, produzindo uma força de tensão de confinamento sobre a suspensão. As forças normais resultantes são transmitidas através do fluido por interações de atrito entre as partículas e resultam em um rápido aumento na tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento, caracterizando um espessamento de cisalhamento descontínuo. (DING et al., 2013)

Todos os mecanismos propostos dependem de parâmetros que controlam o comportamento de cisalhamento de espessamento, como a distribuição de tamanho das partículas, o volume de fase, a forma da partícula, a interação com outras partículas, a viscosidade da fase contínua, o tipo de deformação sofrida pelas partículas da suspensão (por cisalhamento ou por extensão e estável ou instável), a taxa de fluxo de campo e o tempo de deformação. (ÇELEN, 2011; BROWN e JAEGER, 2014)

As forças atuantes entre as partículas constituintes do fluido originam, então, diferentes mecanismos que estabelecem uma relação entre tensão e taxa de cisalhamento. De acordo com o tipo de partícula suspensa e o solvente utilizados, podem ser observados comportamentos distintos que variam do *shear thinning* (afinamento/pseudoplasticidade) ao *shear thickening* (espessamento), considerando diferentes faixas de cisalhamento (FIG. 23).



FIGURA 23 - Variações na viscosidade de fluidos não Newtonianos em função da taxa de cisalhamento. Adaptado de DING et al. (2013).

É importante observar que, dependendo do tipo de material, nem todos os comportamentos estarão presentes. A viscosidade η de um fluido complexo é relacionada à tensão de cisalhamento τ em um fluxo constante com a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ por: $\tau = \eta \dot{\gamma}$. Em uma escala logarítmica, fluidos Newtonianos apresentam curvas com inclinação igual a 1, regimes pseudoplásticos correspondem a curvas com inclinação menor que 1 e regimes de espessamento ou dilatantes correspondem a curvas com inclinação maior que 1, como pode ser observado na FIG. 24. (BROWN e JAEGER, 2014)

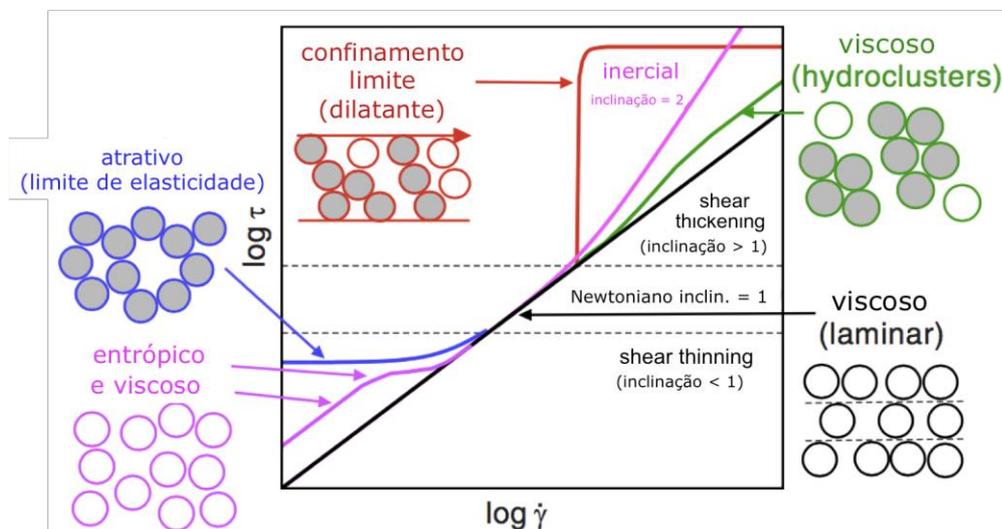


FIGURA 24 - Comportamentos possíveis de tensão de cisalhamento (τ) versus taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para suspensões, em escala logarítmica. Adaptado de BROWN e JAEGER (2014).

Para caracterização do comportamento de um fluido, a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento pode ser obtida utilizando-se um reômetro, que mede a força de escoamento do fluido sobre uma superfície móvel em função da velocidade. A intensidade com que a viscosidade aumenta à medida que a taxa de cisalhamento cresce

depende da fração de partículas em suspensão ϕ . Geralmente, o comportamento de espessamento (*shear thickening*) não é observado em suspensões diluídas, aparecendo em torno de $0,3 \leq \phi \leq 0,4$. Nessa fração de partículas, a taxa de aumento da viscosidade é moderada e os fluidos com esse comportamento são classificados como espessantes de cisalhamento contínuos. Nesses fluidos, a taxa de aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento torna-se gradativamente maior à medida que se aumenta a fração de partículas em suspensão. O regime espessante aparece em um valor de tensão mínimo, τ_{\min} , o qual depende de ϕ . Abaixo de τ_{\min} observa-se um comportamento pseudoplástico ou mesmo Newtoniano, dependendo da suspensão. (BROWN e JAEGER, 2014)

Em muitos fluidos, a elevação da viscosidade com a taxa de cisalhamento torna-se cada vez mais acentuada com o aumento da fração de partículas, até o ponto em que a viscosidade e tensão de cisalhamento deixam o comportamento contínuo para um salto descontínuo em uma determinada taxa de cisalhamento. Esses fluidos são classificados como espessantes de cisalhamento descontínuo. A suspensão de amido de milho em água, apresentada anteriormente, é um exemplo de fluido espessante de cisalhamento descontínuo, uma vez que sua viscosidade apresenta um salto descontínuo significativo quando se aumenta a taxa de cisalhamento. A faixa em que ocorre esse comportamento é bem definida, variando de uma tensão mínima τ_{\min} , a uma tensão máxima τ_{\max} , sendo altamente dependente da fração de partículas em suspensão, como se observa na FIG. 25.

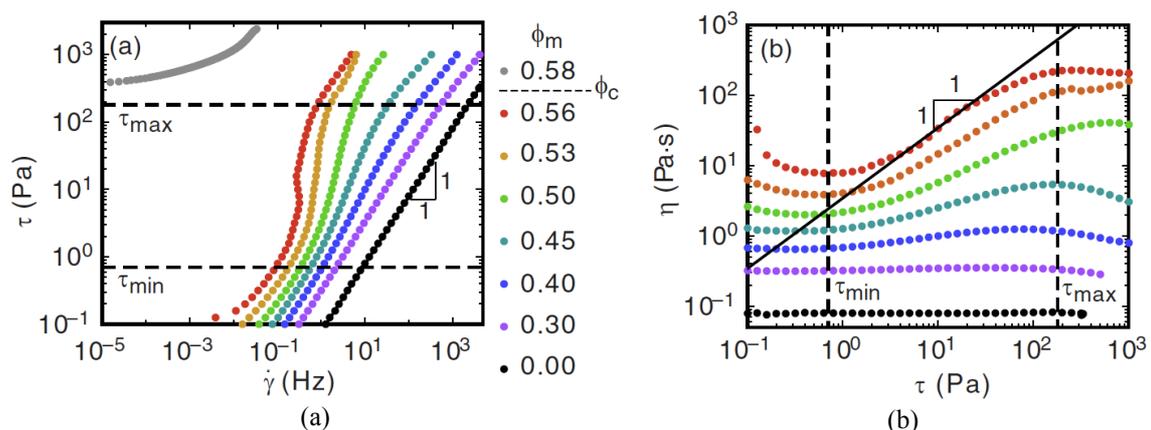


FIGURA 25 - Curvas de viscosidade para uma suspensão de amido de milho em água. (a) Tensão de cisalhamento (τ) versus taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) (b) Viscosidade (η) versus tensão de cisalhamento (τ). Adaptado de BROWN e JAEGER (2014).

Para a evolução do comportamento espessante descontínuo com diferentes frações em massa ϕ_m , observa-se na FIG. 25a, que suspensões com comportamento espessante são

definidas em inclinações maiores que 1 e, acima de uma fração crítica ϕ_c , o fluido apresenta limite de elasticidade. Na FIG. 25b, observa-se o aumento da inclinação para comportamento espessante entre τ_{\min} e τ_{\max} . Uma inclinação maior que 0 corresponde ao comportamento espessante enquanto uma inclinação igual a 1, corresponde a um salto descontínuo em $\tau(\dot{\gamma})$. Acima de τ_{\max} , pseudoplasticidade, rachaduras ou rompimento da suspensão são frequentemente observados. O salto na viscosidade tende a ser observado em suspensões com uma fração crítica de partículas, $\phi_c \approx 0,6$, acima da qual, observa-se um limite de elasticidade, como em sólidos. (BROWN e JAEGER, 2014)

Em uma suspensão em contato com o ar, a tensão superficial líquido-ar γ nos limites do líquido provê uma força que empurra partículas penetrantes para o interior com uma tensão da ordem de γ/r , em que r consiste no raio da curvatura de interface líquido-ar. Em suspensões densas que sofrem dilatação com a taxa de cisalhamento, r diminui à medida que a interface se deforma até que a dimensão de r seja limitada geometricamente pelo diâmetro da partícula, a . Dessa forma, a tensão superficial de confinamento líquido-ar é da ordem de γ/a , o que é muito maior do que para um fluido Newtoniano. Nesse contexto, além do amido de milho em água, diversos materiais apresentam comportamento análogo, considerando diferentes líquidos, concentrações, tamanho e forma das partículas. A FIG. 26 representa valores de τ_{\max} em função da tensão de confinamento γ/a para diferentes materiais.

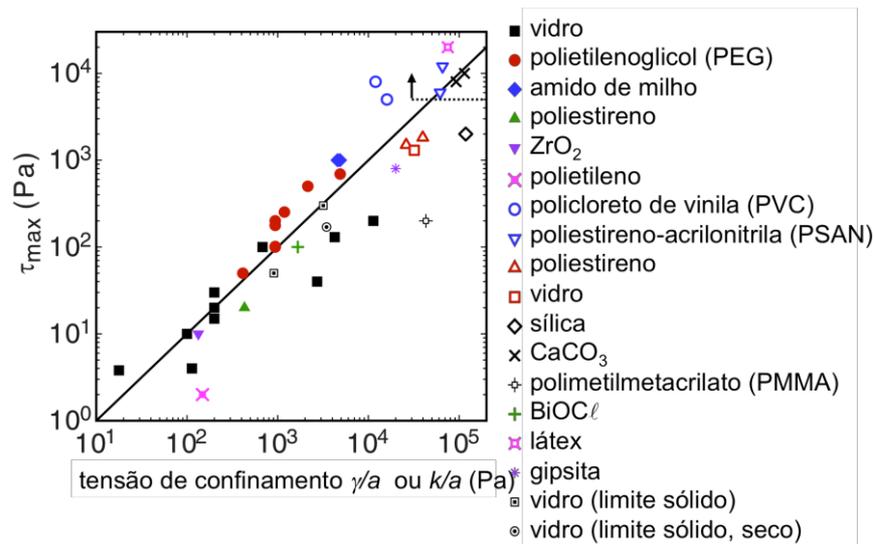


FIGURA 26 - Tensão no limite superior do regime de *shear thickening*, τ_{\max} , em função da tensão de confinamento superficial, γ/a , para diferentes suspensões. Adaptado de BROWN e JAEGER (2014).

A linha sólida na FIG. 26 corresponde a escala $\tau_{\max} = 0,1\gamma/a$, enquanto a linha pontilhada corresponde ao menor valor de τ_{\max} para medidas nas quais τ_{\max} não é

atingida, comumente presente em coloides, devido a limitações do reômetro. Os quadrados e círculos parcialmente preenchidos correspondem a resultados de experimentos sem interface com ar, sendo todos os limites sólidos. Para essas medidas, a escala de tensão é substituída por k/a , em que k corresponde à rigidez específica por unidade de partículas na seção transversal da parede do recipiente. As medidas realizadas permitem prever o quão forte pode se tornar o comportamento descontínuo de cisalhamento conforme a tensão é aplicada, sendo que esse comportamento é dependente das condições de limite em que o fluido está inserido, podendo ocorrer independentemente das forças de lubrificação. É importante examinar que o mecanismo de *shear thickening*, considerando o fenômeno de dilatação, é uma proposta geral e que nem todas as suspensões e coloides apresentarão comportamento espessante descontínuo. Muitas vezes, a escala de tensão das interações entre as partículas excede a escala de tensão de confinamento, não sendo observado comportamento espessante. O amido de milho apresenta, entre diversos fatores, tamanho (cerca de $10\ \mu\text{m}$) e formato de suas partículas ideais, sendo extremamente higroscópico, o que implica tensão mínima entre partículas e superfície do líquido, minimizando efeitos de afinamento. Portanto, o comportamento do tipo *shear thickening* predomina sobre o de *shear thinning*, destacando-o como *STF*, quando comparado a diversos materiais particulados. (BROWN e JAEGER, 2014)

A falta de entendimento sobre os motivos pelos quais ocorre o comportamento espessante em várias suspensões fez com que, inicialmente, os *STFs* fossem considerados como um fator de complicação e limitação da velocidade de processos industriais, que combinam taxas de cisalhamento elevadas e suspensões altamente concentradas, tais como o revestimento de papel e a bombagem de lamas. No entanto, ao longo dos anos suas propriedades vêm sendo utilizadas no desenvolvimento de compósitos e materiais inteligentes, incluindo propostas de proteção balística líquida, uma das mais importantes aplicações para *STFs*, visto que a mais notável de suas propriedades consiste em sua resistência ao impacto. (LEE et al., 2003; DECKER et al., 2007; LEE et al., 2012; YU et al., 2012; DING et al., 2013; BROWN e JAEGER, 2014; JOSELIN e WILSON, 2014; SOUTRENON e MICHAUD, 2014; CWALINAA et al., 2015; LU et al., 2015; PETEL et al., 2015)

Imediatamente após um impacto, a região do *STF* ao redor do objeto que tenta penetrar é comprimida e inicia uma frente de propagação da densidade, solidificando-se. Essa rápida solidificação pode impedir a penetração do objeto, uma vez que a região

sólida aumenta a inércia do material e o efeito de arraste, formando raias circulares em milissegundos e transmitindo tensões adicionais ao objeto impactante. Quando isso ocorre, pode haver um recuo do objeto, que implica alguma contribuição de energia elástica na compressão das partículas em suspensão. Após a absorção e a transmissão de energia, o *STF* passa por uma fase de transição, voltando a se liquefazer (FIG. 27). (BROWN e JAEGER, 2014)

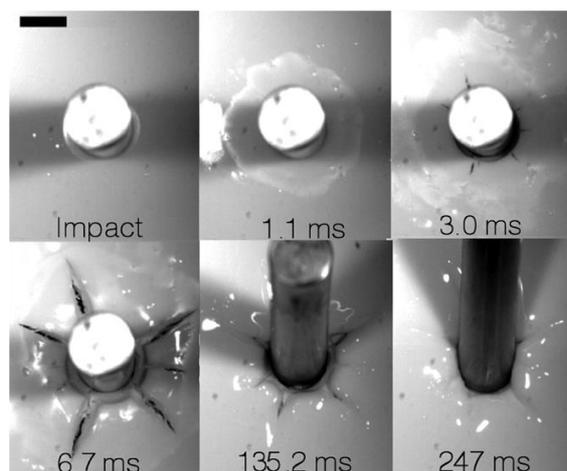


FIGURA 27 - Sequência de tempo em milissegundos, mostrando a quebra de uma suspensão de amido de milho em água impactada por um cilindro metálico. (BROWN e JAEGER, 2014)

Os materiais já utilizados para proteção balística corporal apresentam limitações em função de sua rigidez e de seu peso associado. Nesse contexto, a proteção balística baseada em *STFs* tem mostrado perspectivas promissoras no sentido de melhorar a proteção e a flexibilidade. (DING et al., 2013)

O mecanismo balístico de dissipação de energia em tecidos impregnados com *STF* baseia-se no aumento da resistência ao movimento dos fios, evitando sua mobilidade na zona de impacto, quando submetidos a velocidades elevadas de deformação. O processo até então descrito é basicamente o mesmo: diluição do *STF* em etanol, saturação de fibras de Kevlar® com o fluido diluído, seguido de evaporação do etanol em estufa. Isso permite a penetração do *STF* nas fibras de Kevlar®, que se mantêm preenchidas com um líquido que, ao ser submetido ao impacto, responde com um enrijecimento da ordem de milissegundos. O efeito obtido é análogo ao aumento no número de fios do tecido. (ULTRACKI, 2010; DING et al., 2013) Isso ocorre, pois, a baixas taxas de cisalhamento, o fluido apresenta viscosidade reduzida, atuando como um lubrificante da superfície. Quando ocorre um impacto (altas taxas de cisalhamento), o fluido adota um estado próximo ao sólido e, em função do rápido aumento na sua viscosidade, o meio torna-se menos penetrável. (DING et al., 2013)

Observa-se que esse comportamento é reversível, uma vez que a viscosidade é reduzida instantaneamente com a redução da taxa de cisalhamento. (ÇELEN, 2011) Isso permite que a estrutura proteja quando submetida a impactos e, em repouso, confira liberdade de movimento.

Diversos grupos de pesquisa têm desenvolvido trabalhos considerando a aplicação de *STF* em fibras de Kevlar® para melhorar o desempenho das fibras quando submetidas a impactos e perfurações. De acordo com LEE et al. (2003) fibras de Kevlar® impregnadas com *STF*, composto de sílica e etilenoglicol, resultam em aumento significativo da dissipação de energia, o que é intensificado com o aumento do volume de *STF* utilizado. Observaram, ainda, que em fibras de Kevlar® tratadas apenas com etilenoglicol, a absorção da energia do impacto é menor do que em fibras sem tratamento, devido à redução da fricção entre fios. HASSAN et al. (2010) propuseram uma síntese de *STF* utilizando a combinação de uma suspensão de partículas de óxido metálico em polímero líquido em uma reação de etapa única por ultrassom. Foi observado um aumento na resistência das fibras de Kevlar® a perfurações de objetos pontiagudos que, sem tratamento, suportavam um impacto máximo de 85 N e passaram a suportar um impacto de 573 N após tratamento com o *STF* produzido. KANG et al. (2011) impregnaram fibras de Kevlar® com *STF* e investigaram a resistência balística e perfurante pós impregnação, observando que a porcentagem de dissipação de energia é diretamente relacionada à concentração de sílica dispersa. No entanto, detectaram um comportamento assintótico, uma vez que para 96% de dissipação de energia, a concentração de sílica/nanossílica deve ser próxima de 400%. PARK et al. (2012), construíram painéis com diferentes gramaturas de fibras de Kevlar® impregnadas com *STF* e testaram com projéteis de 9mm a uma velocidade média de disparo de 436 m/s para aplicação em proteção balística corporal. Observaram que as fibras com maiores gramaturas dissiparam uma maior fração da energia do impacto, com uma deformação resultante menor. MAJUMDAR et al. (2014) investigaram o efeito de aplicação de pressão para ensaios balísticos de baixa velocidade em compósitos constituídos por fibras de Kevlar® tratadas com *STF* baseado em nanopartículas de sílica. Observaram que a aplicação de altas pressões durante a impregnação do fluido melhora a absorção de energia pelas fibras tratadas, sem influenciar significativamente na quantidade de *STF* adicionado às fibras. ZIELINSKA et al. (2014) impregnaram *STF* baseado em sílica em tecidos de *para*-aramida, que mostraram um aumento significativo da resistência à perfuração em condições quase estáticas e, ao mesmo tempo, uma redução no número de

camadas necessárias para proteção. PARK et al. (2014) investigaram a eficiência da dispersão de nanopartículas de sílica e polietilenoglicol em fibras de Kevlar[®] submetidas a ensaios de alta velocidade. Observaram que as fibras de Kevlar[®] impregnadas com *STF* aumentaram, aproximadamente, 70% no desempenho balístico, em termos de absorção da energia do impacto.

EGRES e WAGNER (2005) analisaram o comportamento reológico de suspensões de carbonato de cálcio acicular anisotrópico, demonstrando que o aumento da concentração de partículas em polietilenoglicol reduz a tensão de cisalhamento necessária para se observar um comportamento cisalhante descontínuo. Além disso, observaram que a razão de aspecto das partículas não influencia significativamente na tensão de cisalhamento da transição do comportamento descontínuo. YANG et al. (2009) investigaram as propriedades reológicas estáveis relacionadas às diferentes frações de volume de partículas de carbonato de cálcio e as propriedades reológicas oscilatórias através de varreduras de frequência em tensão e deformação constantes. Eles observaram o aumento do comportamento espessante descontínuo em altas concentrações de CaCO₃, verificando a razoabilidade da teoria de *hydroclusters* para cisalhamento estável e oscilatório dinâmico. Mostraram, ainda, que as aglomerações são fundamentais para a diferença observada entre o comportamento contínuo e o descontínuo. CHEN et al. (2015) dispersaram nanopartículas de carbonato de cálcio com formato irregular em glicerina, formando um novo *STF* com materiais baratos e amplamente disponíveis, observando comportamentos reológicos reversíveis e reprodutíveis, o que torna esses materiais interessantes para uma aplicação industrial, como para a proteção balística.

Nota-se, portanto, um grande avanço com relação às pesquisas de desenvolvimento de uma proteção balística líquida. No entanto, cabe ressaltar que as aplicações em estudo ainda são restritas, uma vez que apresentam algumas desvantagens, entre as quais: evaporação do meio dispersante, sensibilidade à umidade, vazamento dos fluidos utilizados e redução da permeabilidade ao ar/umidade, que afeta o conforto ao vestir um colete balístico, por exemplo.

Mesmo com resultados tão promissores, a demanda pela continuidade no estudo para desenvolvimento de uma proteção balística aprimorada ainda é alta. Nesse sentido, a implementação de uma técnica para o desenvolvimento de uma proteção balística líquida ou mesmo híbrida, que aproveite os materiais já existentes, torna-se bastante interessante sob o ponto de vista de investimento econômico e social.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e equipamentos

Para confecção dos compósitos laminados foram utilizados tecidos planos de fibra de vidro e fibra de aramida (Kevlar® DuPont) presentes em coletes balísticos usados fabricados pela Glágio do Brasil. Os coletes (FIG. 28), fornecidos pela Polícia Militar de Minas Gerais (PMMG), foram desfeitos a fim de obter os tecidos planos de fibra de aramida de orientação bidirecional com gramatura em torno de 230 g m^{-2} , aproximadamente igual a das fibras de vidro.



FIGURA 28 - Coletes balísticos vencidos fornecidos pela PMMG sendo (a) etiqueta de identificação de coletes vencidos em 2014 e utilizados na primeira fase, (b) etiqueta de identificação de coletes vencidos em 2010 e utilizados na fase preliminar e na segunda fase, (c) parte traseira do colete e (d) preenchimento interno de fibras de aramida costuradas e sem a proteção plástica.

Utilizou-se uma tesoura Gingher® serrilhada fornecida pela Fibre Glast (FIBRE GLAST, 2015) para o corte dos tecidos planos de fibra de aramida.

O sistema epóxi utilizado para a laminação de parte dos compósitos de fibra de aramida e fibra de vidro foi fornecido pela Barracuda Advanced Composites. Esse sistema é constituído de uma resina do tipo diglicidil éter de bisfenol A, de nome comercial AR-260, e do endurecedor a base de trietilamina, AH-30/AH-150, na razão 3:1. (BARRACUDA, 2015)

Como reforço dos laminados, foram propostos três sistemas diferentes. O primeiro, baseado em um compósito rígido no qual manteve-se a razão fibras/sistema epóxi constante e igual a 60% em massa. Para esses compósitos utilizou-se como reforço partículas de nanocerâmica constituídas de montmorilonita (MMT) organicamente modificada (Cloisite 30B), com um diâmetro médio de 8-10 μm , fornecidas pela Nanocor. As partículas de nanocerâmica MMT foram incorporadas ao sistema epóxi utilizando-se um misturador de auto cisalhamento Ultra-Turrax[®] da IKA (IKA, 2015) e um misturador ultrassônico Kondortech CD-4820 da Shenzhen Codyson Electrical Co. (CODYSON, 2015) As placas produzidas foram curadas com o auxílio de uma prensa PHI modelo QR-2400 (PHI, 2015).

O segundo sistema de reforço consistiu em três fluidos de espessamento, aqui tratados como *STF*. O primeiro fluido (*STF1*) foi composto por uma dispersão coloidal de nanopartículas de sílica com um diâmetro médio de 70-100 nm, fornecida pela Nissan Chemicals do Japão, em etilenoglicol, fornecido pela Synth. Para o segundo fluido (*STF2*) empregou-se uma dispersão de nanocerâmica, constituída de plaquetas de montmorilonita organicamente modificadas (Cloisite 30B), com diâmetro médio de 8-10 μm , fornecida pela Nanocor, em etilenoglicol. O terceiro fluido foi desmembrado em cinco fluidos (*STF3*, *STF4*, *STF5*, *STF6* e *STF7*) pela dispersão em etilenoglicol de diferentes combinações de nanopartículas de sílica ativa (SiO_2), com diâmetro médio de 260 nm, fornecidas pela Tecnosil, e de carbonato de cálcio (CaCO_3), com diâmetro médio de 8 nm, fornecido pela Synth. Os ensaios reológicos dos fluidos não Newtonianos foram conduzidos em reômetro AR-G2. (TA INSTRUMENTS, 2015)

As massas dos materiais foram medidas em uma balança da marca Ohaus, linha Adventurer, modelo ARA520, com capacidade de 1500 g e incremento de 0,01 g (OHAUS, 2015) e a secagem em uma estufa de 1100 kW de potência e com temperatura máxima de 300 °C do fabricante Fornos Magnu's. (FORNOS MAGNU'S, 2015)

Para impregnação das fibras de aramida com os fluidos de espessamento produzidos, utilizou-se um misturador ultrassônico Microson[™] XL200 da Misonix Inc. (QSONICA, 2015)

A morfologia das nanopartículas dispersas nas fibras de aramida foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura utilizando um FEG Quanta 200 FEI SEM (FEI, 2015).

Os ensaios de FTIR das fibras de aramida usadas foram realizados em espectrofotômetro FTIR BRUKER, modelo ALPHA (BRUKER, 2015), na região entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ empregando-se um aparato de reflectância atenuada total (ATR).

Os ensaios balísticos foram conduzidos em túnel balístico do Centro de Testes de Munição da PMMG, empregando canos de teste (provetes) fixos (FIG. 29). Os testes foram realizados utilizando munições do tipo 9mm *Full Metal Jacket (FMJ)* e .357 *Magnum Jacketed Soft Point (JSP)*.



FIGURA 29 - Linha de teste utilizada para ensaios balísticos.

Após os testes balísticos, dois tipos de análise do desempenho dos compósitos híbridos nanomodificados sob ação de impacto de projéteis de alta velocidade foram efetuadas, a saber:

1. Comparação da energia absorvida e verificação da indentação causada pelo projétil, considerando o limite de 44 mm estabelecido pelo NIJ.
2. Estudo comparativo do trabalho mecânico realizado pelo impacto dos projéteis na região do tórax.

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 Estudo preliminar

Na etapa inicial do trabalho, foram confeccionados onze compósitos laminados a fim de investigar o comportamento de resistência balística, considerando diferentes espessuras e reforços. As fibras de aramida utilizadas foram obtidas de um colete balístico vencido em 2010. O número de camadas em cada compósito produzido fundamentou-se nos coletes balísticos fornecidos, constituídos de 24 camadas de aramida. Os compósitos foram divididos em dois grupos: o primeiro, de placas rígidas, teve como objetivo analisar o desempenho balístico das fibras de aramida vencidas após o seu enrijecimento pelo sistema epóxi normal ou nanomodificado; o segundo, de placas com interior macio e tratadas com *STF1* e *STF2*, teve como objetivo avaliar o desempenho balístico das fibras de aramida vencidas após o tratamento com fluidos espessantes. A comparação entre os resultados obtidos nessa etapa do trabalho direcionou a confecção dos compósitos no estudo final.

4.2.1.1 Preparo dos nano reforços

Partículas de nanocerâmica MMT (8-10 μm), foram incorporadas ao sistema epóxi em uma concentração de 5% m/m. Utilizou-se um misturador de auto cisalhamento em torno de 13500 RPM e um misturador ultrassônico a 60 Hz. Esse processo de mistura promove a quebra da nanocerâmica em aglomerados de blocos de nanocerâmica, seguida de dispersão uniforme no sistema epóxi.

4.2.1.2 Preparo do *STF*

Foram adotados dois procedimentos para produção do *STF*:

1. Uma solução coloidal de nanopartículas de sílica (70-100 nm) foi dispersa em etilenoglicol, mantendo-se a concentração das nanopartículas de sílica em 60% v/v. Essa concentração segue experimentos anteriores realizados por PARK et al. (2015).

2. Partículas de nanocerâmica MMT (8-10 μm) foram dispersas em etilenoglicol, mantendo-se a concentração máxima alcançada para a nanocerâmica de 20% m/m (limite de saturação baseado em experimentos anteriores). Para essa dispersão, utilizou-se um misturador ultrassônico.

O etilenoglicol (tensão superficial = 47,7 dyn/cm) foi escolhido como meio dispersante no processo de síntese do *STF* devido a sua baixa volatilidade e alta estabilidade térmica. Além disso, o índice de refração do etilenoglicol é próximo do índice de refração das partículas de sílica, proporcionando uma maior estabilidade coloidal, e é um reagente amplamente disponível, podendo ser utilizado considerando uma produção em massa.

Antes de serem aplicadas às fibras, as dispersões foram diluídas em etanol (tensão superficial = 22,0 dyn/cm) utilizando-se para este o mesmo volume de etilenoglicol. As soluções foram submetidas ao misturador ultrassônico a 60 Hz por trinta minutos para melhor dispersão das nanopartículas. A diluição dos *STFs* em etanol reduziu a viscosidade e a tensão superficial das dispersões, melhorando a penetração do *STF* nos tecidos de aramida. As fibras de aramida tratadas com *STF*, foram submetidas à estufa a 80 °C por 60 minutos a fim de evaporar o etanol ali presente.

4.2.1.3 Preparo dos compósitos

O processo de laminação utilizado foi o processo manual, ou *hand lay-up*, pois trata-se do processo mais simples para fabricação de compósitos. Segundo as recomendações do fabricante, a resina utilizada para a criação da matriz epoxídica foi composta de 100 partes de resina AR-260 para cada 33 partes de endurecedor AH-30/AH-150, o que confere a mistura uma viscosidade igual a 0,2 Pa·s e, nestas condições, um tempo de gel de 5 horas a 25 °C.

Os compósitos laminados foram confeccionados dividindo-os em dois grupos. O primeiro (FIG. 30) consistiu em cinco placas de 300 mm x 400 mm. A primeira placa (P1) consistiu em 24 camadas de fibras de aramida usadas e 40% m/m da matriz epoxídica pura em toda a extensão das fibras. A segunda placa (P2) e a terceira (P3) foram produzidas com 12 camadas de fibras de aramida, intercaladas com 12 camadas de fibras de vidro novas e 40% m/m do sistema epóxi. Para P3, a matriz epoxídica foi nanomodificada pela dispersão uniforme de partículas de nanocerâmica MMT. A quarta

placa (P4) e a quinta (P5) consistiram em 36 camadas de fibras de aramida usadas, as quais foram laminadas utilizando a matriz epoxídica a 10% m/m, apenas nas bordas (P4), e 40% m/m, em toda a extensão das fibras (P5).

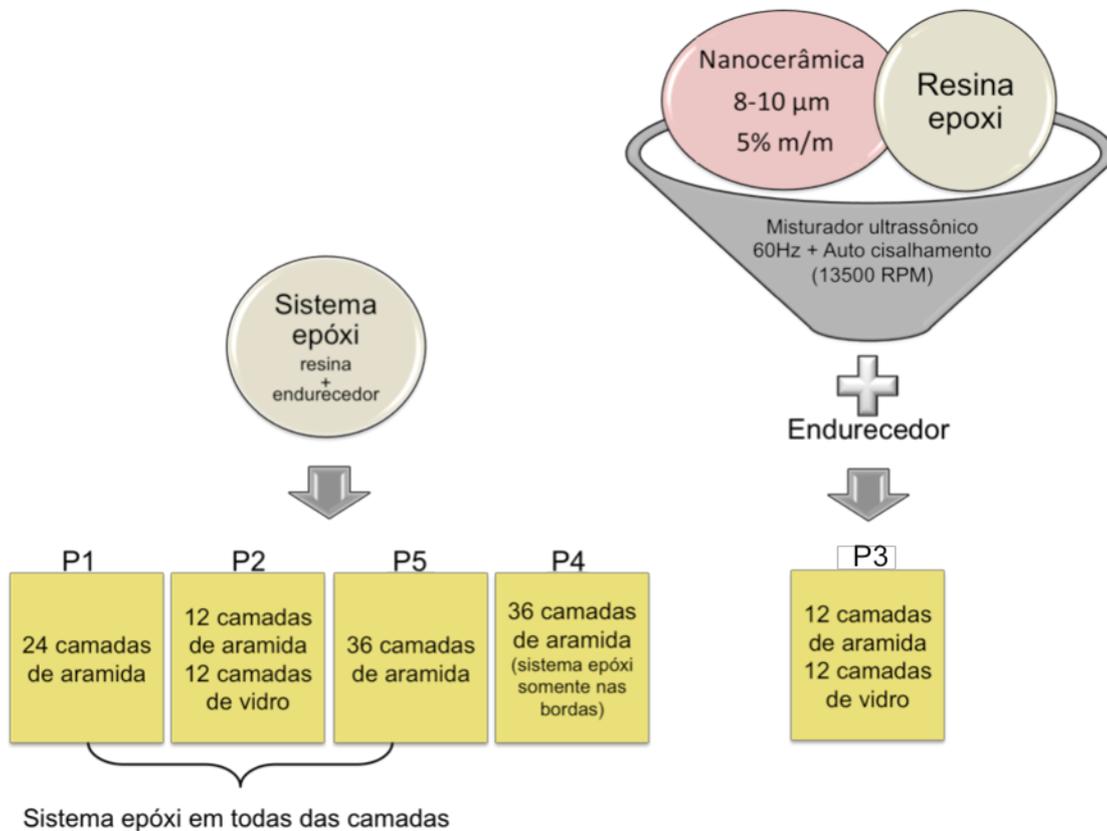


FIGURA 30 - Representação esquemática do primeiro grupo de placas produzidas no estudo preliminar.

O segundo grupo de laminados (FIG. 31) foi produzido com fibras previamente tratadas com *STF*. Dois conjuntos de 12, 18 e 24 camadas de fibras de aramida usadas foram cortados, aproximadamente, a 240 mm x 150 mm. O primeiro conjunto foi impregnado com 70% m/m do *STF1* e o segundo conjunto com 70% m/m do *STF2*. A fim de prevenir o vazamento dos *STFs*, e considerando que a aramida é relativamente sensível à umidade, encapsulou-se cada compósito com um filme de polietileno, o qual não proporciona resistência balística mensurável. Oito peças de aproximadamente 300 mm x 210 mm de fibras de aramida usadas foram utilizadas para encapsular as fibras de aramida tratadas com *STF* por meio de laminação via processo *hand lay-up*. Dessa forma, as fibras tratadas e já encapsuladas pelo filme de polietileno foram colocadas entre duas “cascas” rígidas (4 camadas de fibra de aramida impregnadas com matriz epoxídica na proporção de 60:40 em massa), formando uma configuração do tipo “pastel”.

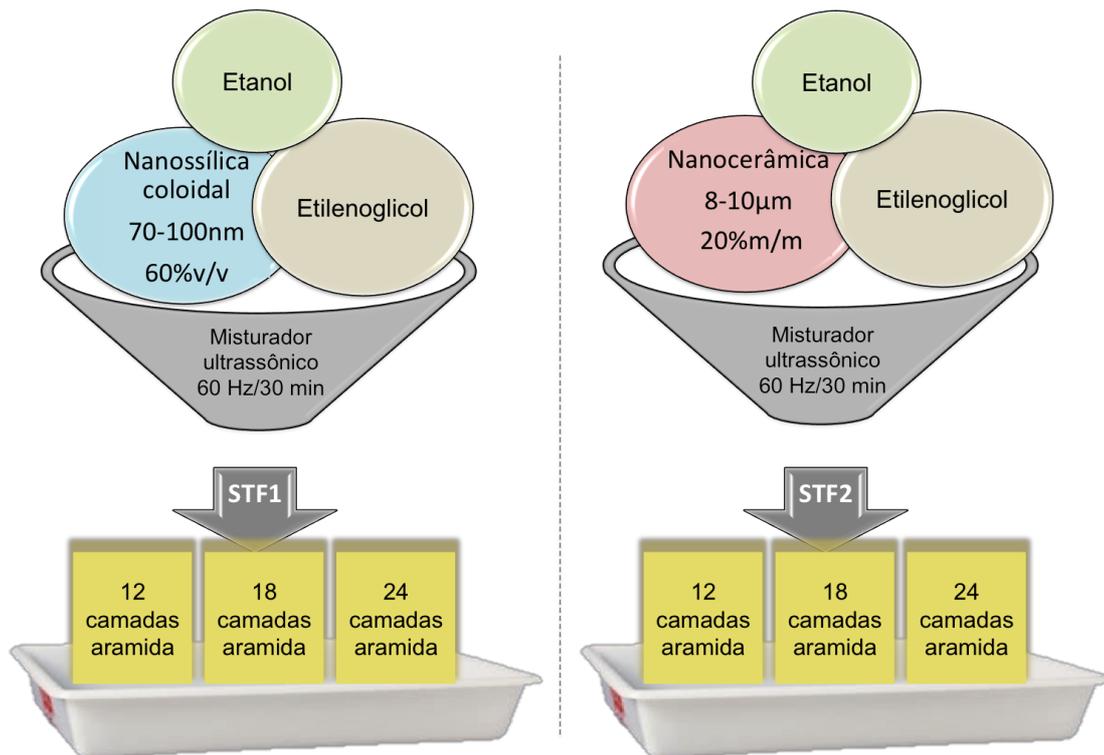


FIGURA 31 - Representação esquemática do segundo grupo de placas produzidas no estudo preliminar.

O processo de *hand lay-up* seguiu as seguintes etapas:

1. Sobre uma superfície lisa (vidro temperado), foram aplicadas quatro camadas de cera para servir como desmoldante;
2. O *peel ply* (tecido 100% poliéster) foi colocado sobre o vidro encerado, para ajudar no processo de desmoldagem, seguido da deposição de uma camada da matriz epoxídica com uma espátula de plástico;
3. Uma camada de tecido de fibra de aramida foi colocada sobre o *peel ply* e, então, foi utilizado um rolo metálico para retirada de bolhas de ar, seguido da aplicação de uma nova camada de matriz epoxídica;
4. As demais camadas de tecido de fibra de aramida foram colocadas uma a uma, intercaladas com camadas de resina, repetindo-se o mesmo procedimento: aplicação de camada de epóxi, colocação da camada de fibra e retirada das bolhas de ar. Para o primeiro grupo de laminados essa etapa se repetiu até a última camada, seguindo-se para a etapa 7;
5. Para o segundo grupo de laminados, a partir da quarta camada, acondicionaram-se as camadas de fibra de aramida tratadas com *STF* e encapsuladas no filme de polietileno, sem utilização da resina epoxídica entre as camadas;

6. Após as camadas de tecido de fibra de aramida tratadas com *STF*, aplicaram-se, então, mais quatro camadas de fibra de aramida sem tratamento, utilizando-se a resina epoxídica entre camadas;
7. Após a aplicação da última camada de epóxi, foi colocada mais uma camada de *peel ply* em ambos os grupos.

As etapas seguidas para a laminação dos compósitos podem ser vistas na FIG. 32.

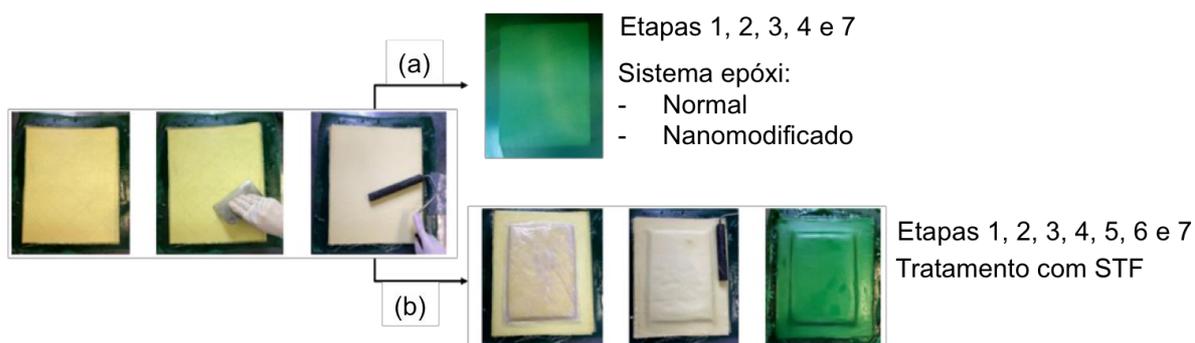


FIGURA 32 - Etapas de laminação para as placas contendo fibras de aramida usadas. (a) Placas de fibra de aramida com matriz epoxídica P1, P2, P3, P4 e P5 e (b) placas contendo fibras de aramida tratadas previamente com *STF*, P6, P7, P8, P9, P10 e P11.

O processo de cura das placas laminadas contendo fibras de aramida tratadas com *STF* consistiu em mantê-las à temperatura ambiente por 24 horas. As placas cujas fibras não foram tratadas com *STF* e continham resina em todas as camadas, passaram por uma etapa de pós-cura em prensa, aplicando-se um carregamento de 1 ton a 80 °C por 6 horas. Os compósitos híbridos produzidos e arranjados em múltiplas camadas são relacionados na TAB. 5.

TABELA 5 - Características das placas produzidas.

| | Placa | Composição |
|----------------|-------|--|
| Primeiro grupo | P1 | (Matriz epoxídica) 40% m/m + 24 camadas de fibras de aramida |
| | P2 | (Matriz epoxídica) 40% m/m + 12 camadas de fibras de aramida intercaladas com 12 camadas de fibras de vidro |
| | P3 | (Matriz epoxídica + 5% m/m de nanocerâmica) 40% m/m + 12 camadas de fibras de aramida intercaladas com 12 camadas de fibras de vidro |
| | P4 | (Matriz epoxídica nas bordas) 10% m/m + 36 camadas de fibras de aramida |
| | P5 | (Matriz epoxídica) 40% m/m + 36 camadas de fibras de aramida |
| Segundo grupo | P6 | <i>STF</i> 1 70% m/m das fibras + 12 camadas de fibras de aramida |
| | P7 | <i>STF</i> 1 70% m/m das fibras + 18 camadas de fibras de aramida |
| | P8 | <i>STF</i> 1 70% m/m das fibras + 24 camadas de fibras de aramida |
| | P9 | <i>STF</i> 2 70% m/m das fibras + 12 camadas de fibras de aramida |
| | P10 | <i>STF</i> 2 70% m/m das fibras + 18 camadas de fibras de aramida |
| | P11 | <i>STF</i> 2 70% m/m das fibras + 24 camadas de fibras de aramida |

4.2.2 Estudo final

Na etapa final do trabalho, foram confeccionadas 42 placas de compósitos sem a presença do sistema epóxi, a fim de investigar o comportamento de resistência balística, considerando variações nas espessuras das placas e na composição de fluidos espessantes.

4.2.2.1 Primeira fase

4.2.2.1.1 Preparo do *STF*

Foram adotados cinco procedimentos para produção dos fluidos espessantes:

1. Carbonato de cálcio foi disperso em etilenoglicol, mantendo-se a concentração em 60% m/m. Essa dispersão constituiu o *STF3*.
2. Carbonato de cálcio e nanossílica ativa foram dispersos em etilenoglicol, mantendo-se a concentração de sólidos em 60% m/m. A proporção entre as nanopartículas foi, respectivamente, de 75% em massa de CaCO_3 para 25% em massa de nanossílica ativa. Essa dispersão constituiu o *STF4*.
3. Carbonato de cálcio e nanossílica ativa foram dispersos em etilenoglicol, mantendo-se a concentração de sólidos em 60% m/m. A proporção entre as nanopartículas foi, respectivamente, de 50% em massa de CaCO_3 para 50% em massa de nanossílica ativa. Essa dispersão constituiu o *STF5*.
4. Carbonato de cálcio e nanossílica ativa foram dispersos em etilenoglicol, mantendo-se a concentração de sólidos em 60% m/m. A proporção entre as partículas foi, respectivamente, de 25% em massa de CaCO_3 para 50% em massa de nanossílica ativa. Essa dispersão constituiu o *STF6*.
5. Partículas de nanossílica ativa foram dispersas em etilenoglicol, mantendo-se a concentração de sólidos em 60% m/m. Essa dispersão constituiu o *STF7*.

Para todas as dispersões, utilizou-se um misturador mecânico. As características de cada um dos fluidos produzidos estão relacionadas na TAB. 6.

TABELA 6 - Características dos fluidos produzidos na primeira fase.

| Fluido | Composição |
|-------------|---|
| <i>STF3</i> | 100% m/m de carbonato de cálcio |
| <i>STF4</i> | 75% m/m de carbonato de cálcio + 25% m/m de nanossilica ativa |
| <i>STF5</i> | 50% m/m de carbonato de cálcio + 50% m/m de nanossilica ativa |
| <i>STF6</i> | 25% m/m de carbonato de cálcio + 75% m/m de nanossilica ativa |
| <i>STF7</i> | 100% m/m de nanossilica ativa |

Mais uma vez o etilenoglicol foi escolhido como meio dispersante no processo de síntese do *STF* devido a sua baixa volatilidade e alta estabilidade térmica e por ser amplamente disponível, podendo ser utilizado considerando uma produção em massa.

Antes de serem aplicadas às fibras, as dispersões foram diluídas em etanol, utilizando-se para este duas vezes a massa de etilenoglicol utilizado. As soluções formadas foram submetidas ao misturador de autocisalhamento em torno de 13500 RPM por trinta minutos para melhor dispersão das nanopartículas. A diluição dos *STFs* em etanol reduziu a viscosidade e a tensão superficial das dispersões, melhorando a penetração do *STF* nas fibras de aramida.

4.2.2.1.2 Preparo dos compósitos

Os compósitos foram confeccionados cortando-se fibras de aramida dos coletes balísticos vencidos em 2014 em quadrados de, aproximadamente, 175 mm x 175 mm. As fibras cortadas foram divididas em 3 conjuntos contendo 12 placas de 18 camadas, 12 placas de 24 camadas e 12 placas de 32 camadas. Em cada conjunto, duas placas não receberam tratamento, consistindo nas placas controle, e as outras dez foram tratadas com 70% m/m das cinco combinações diferentes para fluidos espessantes.

O tratamento consistiu na imersão de cada fibra de aramida na solução (*STF* + etanol) de forma a permitir que o fluido estivesse presente em todas as camadas. Como auxílio, utilizou-se um pincel para melhor espalhar o fluido entre camadas.

Após serem tratados com os fluidos, os compósitos, formados pela acomodação das camadas umas sobre as outras, foram colocados em estufa a 80 °C por cerca de 120 minutos a fim de evaporar o etanol ali presente, deixando apenas o *STF*. Para evitar possíveis escapes dos fluidos, os compósitos, já em equilíbrio térmico com a temperatura ambiente, foram pesados e envolvidos com plástico do tipo PVC, que não confere resistência balística adicional e não foi considerado no valor da massa total. A FIG. 33 ilustra o processo de produção dos compósitos na primeira fase do estudo final.

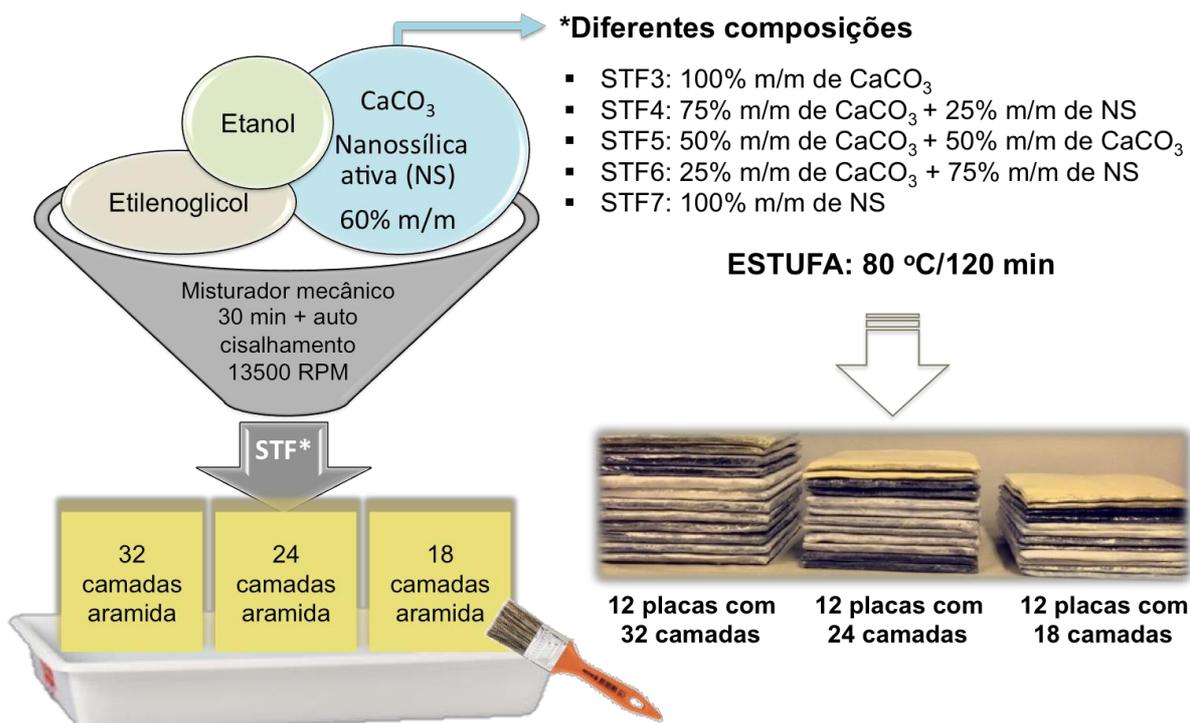


FIGURA 33 - Representação esquemática dos compósitos produzidos na primeira fase do estudo final.

As características dos compósitos produzidos estão relacionadas na TAB. 7.

TABELA 7 - Características dos compósitos produzidos na primeira fase

| Placa | Composição | Massa total [g] | Espessura [mm] |
|-------|--|-----------------|----------------|
| P1 | 18 camadas de fibras de aramida sem tratamento | 128,50 | 4,27 |
| P2 | 18 camadas de fibras de aramida sem tratamento | 128,30 | 4,21 |
| P3 | 18 camadas de fibras de aramida + STF3 (100% m/m de CaCO_3) | 184,05 | 5,39 |
| P4 | 18 camadas de fibras de aramida + STF3 (100% m/m de CaCO_3) | 203,00 | 5,47 |
| P5 | 18 camadas de fibras de aramida + STF4 (75% m/m CaCO_3 + 25% m/m Nanossílica) | 179,40 | 5,52 |
| P6 | 18 camadas de fibras de aramida + STF4 (75% m/m CaCO_3 + 25% m/m Nanossílica) | 190,19 | 5,57 |
| P7 | 18 camadas de fibras de aramida + STF5 (50% m/m CaCO_3 + 50% m/m Nanossílica) | 201,50 | 5,67 |
| P8 | 18 camadas de fibras de aramida + STF5 (50% m/m CaCO_3 + 50% m/m Nanossílica) | 194,29 | 5,66 |
| P9 | 18 camadas de fibras de aramida + STF6 (25% m/m CaCO_3 + 75% m/m Nanossílica) | 166,60 | 5,75 |
| P10 | 18 camadas de fibras de aramida + STF6 (25% m/m CaCO_3 + 75% m/m Nanossílica) | 169,02 | 5,72 |
| P11 | 18 camadas de fibras de aramida + STF7 (100% m/m de Nanossílica) | 194,34 | 5,81 |
| P12 | 18 camadas de fibras de aramida + STF7 (100% m/m de Nanossílica) | 197,50 | 5,85 |
| P13 | 24 camadas de fibras de aramida sem tratamento | 168,20 | 5,87 |
| P14 | 24 camadas de fibras de aramida sem tratamento | 168,80 | 5,53 |
| P15 | 24 camadas de fibras de aramida + STF3 (100% m/m de CaCO_3) | 265,83 | 7,11 |
| P16 | 24 camadas de fibras de aramida + STF3 (100% m/m de CaCO_3) | 259,45 | 7,09 |
| P17 | 24 camadas de fibras de aramida + STF4 (75% m/m CaCO_3 + 25% m/m Nanossílica) | 271,85 | 7,39 |
| P18 | 24 camadas de fibras de aramida + STF4 (75% m/m CaCO_3 + 25% m/m Nanossílica) | 253,85 | 7,51 |
| P19 | 24 camadas de fibras de aramida + STF5 (50% m/m CaCO_3 + 50% m/m Nanossílica) | 262,50 | 7,86 |
| P20 | 24 camadas de fibras de aramida + STF5 (50% m/m CaCO_3 + 50% m/m Nanossílica) | 256,70 | 7,63 |
| P21 | 24 camadas de fibras de aramida + STF6 (25% m/m CaCO_3 + 75% m/m Nanossílica) | 266,00 | 7,92 |
| P22 | 24 camadas de fibras de aramida + STF6 (25% m/m CaCO_3 + 75% m/m Nanossílica) | 272,98 | 7,84 |
| P23 | 24 camadas de fibras de aramida + STF7 (100% m/m de Nanossílica) | 259,39 | 7,85 |

TABELA 7 - Características dos compósitos produzidos na primeira fase.

| | | | (continuação) | |
|-----|---|--|---------------|------|
| P24 | 24 camadas de fibras de aramida + <i>STF7</i> (100% m/m de Nanossílica) | | 268,68 | 7,91 |
| P25 | 32 camadas de fibras de aramida sem tratamento | | 229,16 | 7,77 |
| P26 | 32 camadas de fibras de aramida sem tratamento | | 231,72 | 7,74 |
| P27 | 32 camadas de fibras de aramida + <i>STF3</i> (100% m/m de CaCO ₃) | | 364,13 | 7,70 |
| P28 | 32 camadas de fibras de aramida + <i>STF3</i> (100% m/m de CaCO ₃) | | 362,55 | 7,84 |
| P29 | 32 camadas de fibras de aramida + <i>STF4</i> (75% m/m CaCO ₃ + 25% m/m Nanossílica) | | 368,07 | 7,83 |
| P30 | 32 camadas de fibras de aramida + <i>STF4</i> (75% m/m CaCO ₃ + 25% m/m Nanossílica) | | 374,42 | 7,89 |
| P31 | 32 camadas de fibras de aramida + <i>STF5</i> (50% m/m CaCO ₃ + 50% m/m Nanossílica) | | 350,64 | 7,93 |
| P32 | 32 camadas de fibras de aramida + <i>STF5</i> (50% m/m CaCO ₃ + 50% m/m Nanossílica) | | 369,06 | 7,96 |
| P33 | 32 camadas de fibras de aramida + <i>STF6</i> (25% m/m CaCO ₃ + 75% m/m Nanossílica) | | 351,43 | 7,95 |
| P34 | 32 camadas de fibras de aramida + <i>STF6</i> (25% m/m CaCO ₃ + 75% m/m Nanossílica) | | 347,28 | 7,93 |
| P35 | 32 camadas de fibras de aramida + <i>STF7</i> (100% m/m de Nanossílica) | | 329,23 | 8,19 |
| P36 | 32 camadas de fibras de aramida + <i>STF7</i> (100% m/m de Nanossílica) | | 323,45 | 8,05 |

4.2.2.2 Segunda fase

Nesta etapa do trabalho, o processo de produção foi aprimorado para as placas submetidas ao tratamento com *STF4* (75% m/m CaCO₃ + 25% m/m Nanossílica), que apresentaram os melhores resultados na primeira fase.

4.2.2.2.1 Preparo do *STF*

O mesmo procedimento para produção dos *STFs* na primeira fase do estudo final foi adotado na segunda fase. No entanto, para impregnação das fibras utilizou-se apenas o *STF4*, com 60% m/m de nanopartículas dispersas em etilenoglicol, em que 75% m/m era de carbonato de cálcio e 25% m/m de nanossílica ativa. Antes de serem aplicadas às fibras, as dispersões foram diluídas em etanol, utilizando-se para este quatro vezes a massa de *STF* produzido. As soluções formadas foram submetidas ao misturador de autocisalhamento em torno de 13500 RPM por trinta minutos para melhor dispersão das nanopartículas.

4.2.2.2.2 Preparo dos compósitos

Os compósitos foram confeccionados cortando-se fibras de aramida dos coletes balísticos vencidos em 2010 em quadrados de, aproximadamente, 175 mm x 175 mm. As fibras cortadas foram divididas em 2 conjuntos, contendo 4 placas de 19 camadas e 2 placas de 32 camadas. As placas de 32 camadas não receberam tratamento. Para as

placas de 19 camadas, duas não receberam tratamento e as outras duas foram tratadas com 70% m/m do *STF4*, de forma que as massas das placas com 19 camadas tratadas fossem equivalentes às massas das placas de 32 camadas sem tratamento. O tratamento consistiu na imersão de cada fibra de aramida na solução (*STF4* + etanol) de forma a permitir que o fluido estivesse presente em todas as camadas. Como auxílio, utilizou-se o misturador ultrassônico a 60 Hz para melhor difundir o fluido através das fibras. Após serem impregnadas com os fluidos, as fibras de aramida foram colocadas em um varal para secarem à temperatura ambiente por cerca de 24 horas a fim de evaporar o etanol ali presente, deixando apenas o *STF4*. A FIG. 34 ilustra o procedimento adotado.

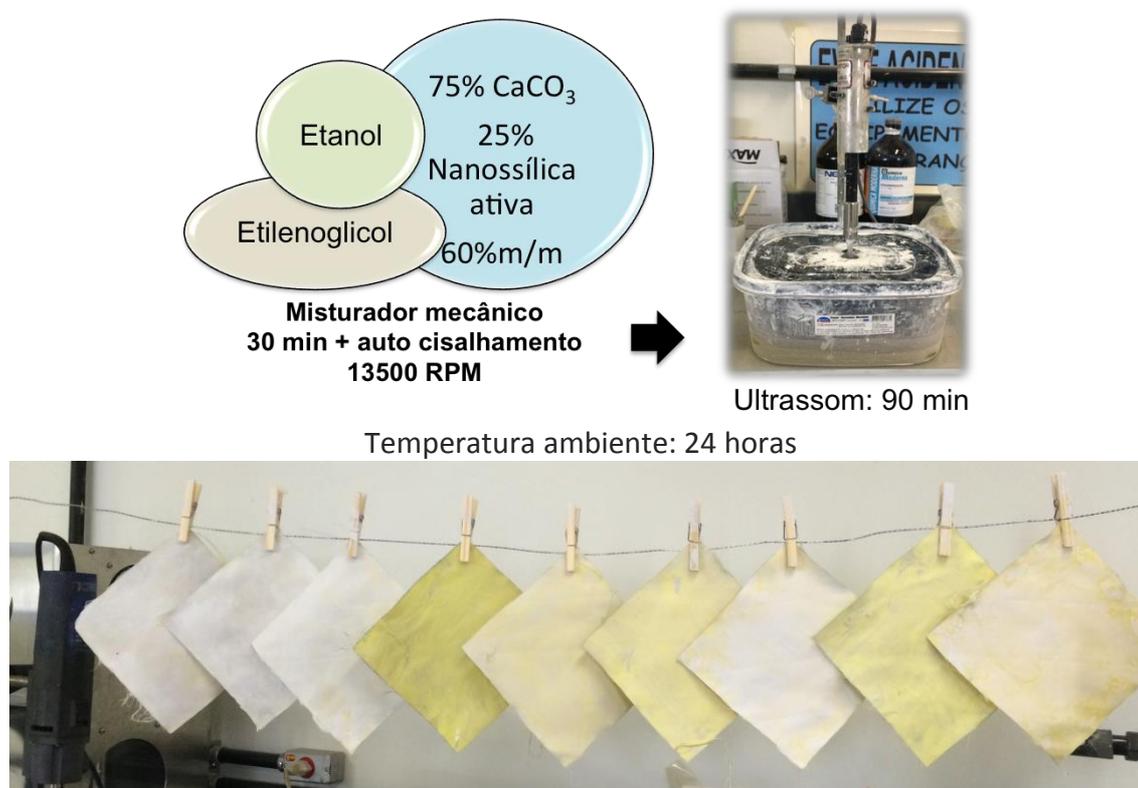


FIGURA 34 - Representação esquemática do processo inicial de tratamento com *STF4* na segunda fase do estudo final.

Após a secagem, as camadas previamente tratadas com *STF4* no misturador ultrassônico receberam tratamento posterior aplicando-se a solução (*STF4* + etanol) com o auxílio de um aerógrafo sob pressão de 3,5 bar. Posteriormente à evaporação do etanol em temperatura ambiente, as camadas foram acondicionadas umas sobre as outras e, como proteção, os compósitos foram envolvidos com plástico do tipo PVC, que não confere resistência balística adicional e não foi considerado na massa total da placa. Utilizou-se, ainda, uma costura nas bordas das placas para uni-las (FIG. 35)

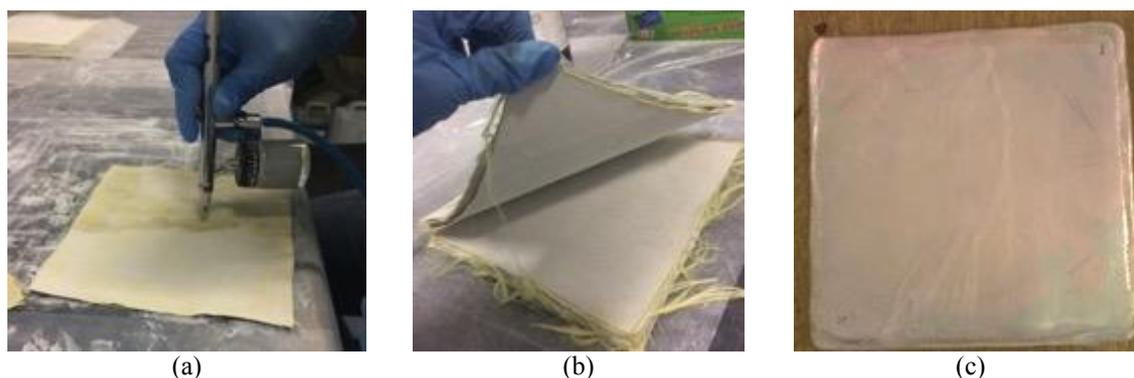


FIGURA 35 - (a) Tratamento das fibras de aramida vencidas com o auxílio do aerógrafo, (b) montagem do compósito com 19 camadas tratadas com 70% m/m de *STF4* e (c) compósito pronto com filme plástico de PVC e costuras laterais.

As características dos compósitos produzidos estão relacionadas na TAB. 8.

TABELA 8 - Características dos compósitos produzidos na segunda fase.

| Placa | Composição | Massa total [g] | Espessura [mm] |
|-------|---|-----------------|----------------|
| P37 | 19 camadas de fibras de aramida sem tratamento | 137,61 | 4,51 |
| P38 | 19 camadas de fibras de aramida sem tratamento | 139,23 | 4,67 |
| P39 | 19 camadas de fibras de aramida + <i>STF4</i> (75% m/m CaCO ₃ + 25% m/m Nanossílica) | 229,74 | 5,73 |
| P40 | 19 camadas de fibras de aramida + <i>STF4</i> (75% m/m CaCO ₃ + 25% m/m Nanossílica) | 226,21 | 5,52 |
| P41 | 32 camadas de fibras de aramida sem tratamento | 228,41 | 7,74 |
| P42 | 32 camadas de fibras de aramida sem tratamento | 227,03 | 7,64 |

4.2.3 Ensaios

4.2.3.1 Ensaios balísticos

Para avaliar a influência da inclusão dos nano reforços nos compósitos laminados, optou-se pela realização de ensaios balísticos, baseados na norma NIJ 0101.04 (2001) para coletes balísticos.

Em todos os testes utilizou-se uma argila à base de óleo (Roma Plastilina N^o.1) de 140 mm de espessura com suporte de madeira removível (FIG. 36j), como testemunha para medir a profundidade de indentação após cada disparo. Para validar os resultados do teste balísticos, o bloco de argila (plastilina) foi colocado dentro de uma câmara fechada de madeira sob a incidência de luz a fim de ajustar a temperatura e a consistência necessárias (FIG. 36a). Para a calibração da plastilina, testes de queda foram conduzidos, utilizando uma esfera de aço de 1,043 kg, 63,5 mm de diâmetro a uma altura de 2 metros (FIG. 36b-i). (WITHNALL e GARLAND, 2010) A FIG. 36

mostra as etapas do processo de preparo e adequação da plastilina conduzido antes de todos os testes balísticos.

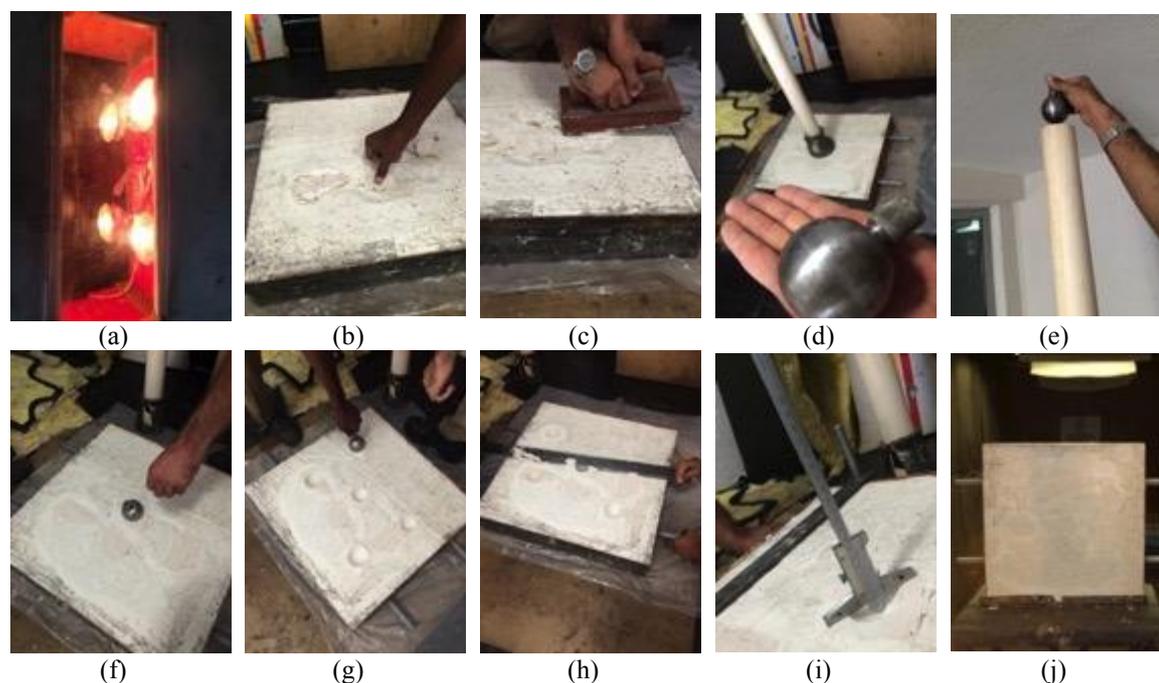


FIGURA 36 - Etapas do processo de preparo da plastilina antes dos testes balísticos.

A norma internacional do NIJ especifica cinco posições de queda da esfera de aço, como ilustrado na FIG. 36g. As medidas de indentação da plastilina em todos os ensaios estão relacionadas na TAB. 9.

TABELA 9 - Médias de indentação para calibração da plastilina nos testes balísticos.

| Ensaio preliminares | | Primeira fase | | Segunda fase | |
|---------------------|-------------------|---------------|-------------------|--------------|-------------------|
| Teste | Profundidade [mm] | Teste | Profundidade [mm] | Teste | Profundidade [mm] |
| 1 | 18,7 | 1 | 17,0 | 1 | 18,0 |
| 2 | 19,5 | 2 | 17,0 | 2 | 17,1 |
| 3 | 18,5 | 3 | 19,0 | 3 | 18,5 |
| 4 | 19,2 | 4 | 17,0 | 4 | 17,7 |
| 5 | 19,5 | 5 | 20,0 | 5 | 17,1 |
| Média | 19,1 | Média | 18,0 | Média | 17,7 |

Em todos os testes balísticos, a média das indentações na plastilina durante o teste de queda para calibração permaneceram dentro da norma, que estabelece um limite de 19 ± 2 mm.

Uma vez que os coletes balísticos atendem a uma classificação NIJ tipo II, foram considerados dois tipos de munição: 9mm *FMJ* e .357 Magnum *JSP*. As características dos projéteis estão relacionadas na FIG. 37.



FIGURA 37 - Projéteis de classificação NIJ tipo II utilizados nos ensaios: (a) 9mm *FMJ* e (b) .357 Magnum *JSP*. Adaptado de BCA (2013).

Todos os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente, em ambiente não climatizado/controlado.

Os corpos de prova para os ensaios balísticos foram preparados considerando a norma NIJ 0101.04 (2001), que prevê uma distância para os disparos de pelo menos 76 mm das bordas e de 51 mm entre disparos. Para receber os disparos, cada placa de compósito foi colocada em contato total com o material de suporte, sendo fixada utilizando fita adesiva. A velocidade do impacto de cada projétil foi medida imediatamente antes do impacto utilizando um cronógrafo. A FIG. 38 mostra o layout esquemático utilizado nos testes balísticos, como descrito pelo padrão NIJ.

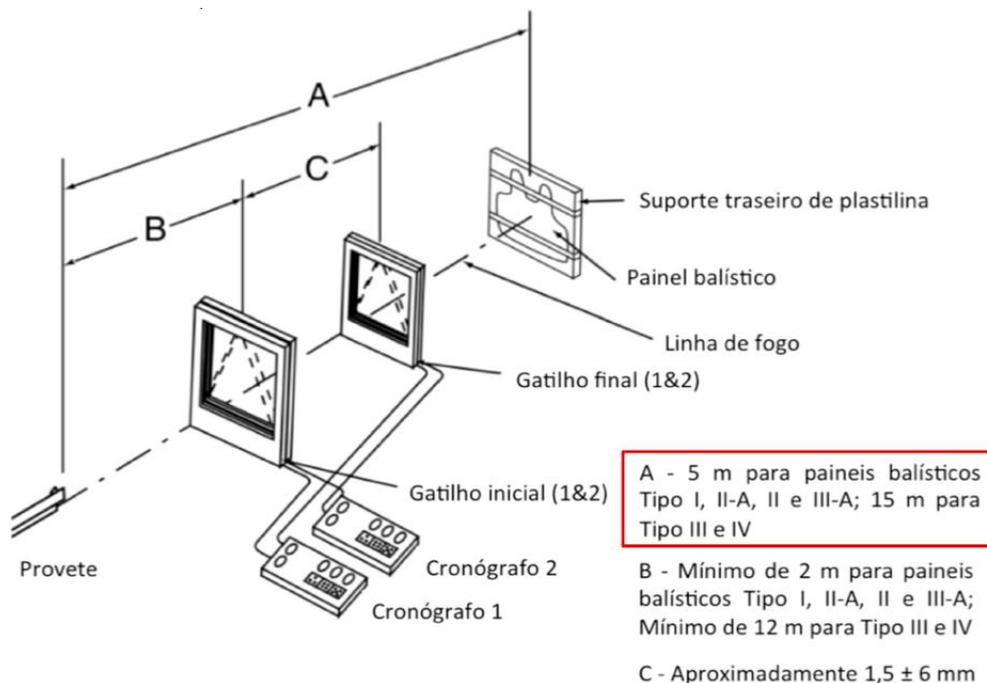


FIGURA 38 - Layout esquemático para os ensaios balísticos. Adaptado de NIJ (2001).

Utilizou-se uma distância de tiro de 5 metros e 0° de inclinação, como previsto pela norma NIJ 0101.04 (2001). Cada alvo foi submetido a um impacto no seu centro, respeitando-se o afastamento das bordas.

O limite balístico estabelecido pela norma NIJ 0101.04 (2001), e utilizado para mensurar a resistência balística em proteções corporais, baseia-se no critério de *backface signature (BFS)*, que é a profundidade máxima permitida de perfuração da plastilina. O critério *BFS* é amplamente reconhecido e aplicado na avaliação de diferentes materiais, sendo adotado nesse estudo a fim de determinar a qualidade dos compósitos produzidos. A profundidade da depressão criada pela força de impacto de um projétil não penetrante no material de suporte foi medida a partir do plano definido pela borda da frente da plastilina. (CHU e CHEN, 2010)

Verificou-se, então, a ocorrência ou não de perfuração e, após realização dos ensaios balísticos, calculou-se a energia dos disparos. Com o objetivo de normalizar os resultados, considerando as variações nas velocidades de impacto, os resultados dos testes balísticos foram apresentados em termos da deformação da plastilina pela espessura das placas em função da energia cinética do impacto pela densidade de área das placas. As equações (1) e (2) foram utilizadas para correlacionar a profundidade de penetração com a energia cinética de cada projétil e o trabalho mecânico realizado atrás das proteções balísticas nos testes em que não houve perfuração.

As áreas de dano de cada placa foram medidas, utilizando-se o software de domínio público Image J 1.64 (RASBAND, 2015).

4.2.3.1.1 Estudo preliminar

Os testes balísticos preliminares foram realizados em placas de diferentes espessuras e constituição a fim de determinar o número de camadas necessárias para não haver penetração dos projéteis próximo à velocidade máxima dos projéteis utilizados. Nesse sentido, placas com, 12, 18, 24 e 36 camadas foram testadas em suas diferentes configurações.

A FIG. 39 mostra o desenho esquemático das placas produzidas e a localização proposta para os disparos nos testes balísticos em compósitos rígidos.

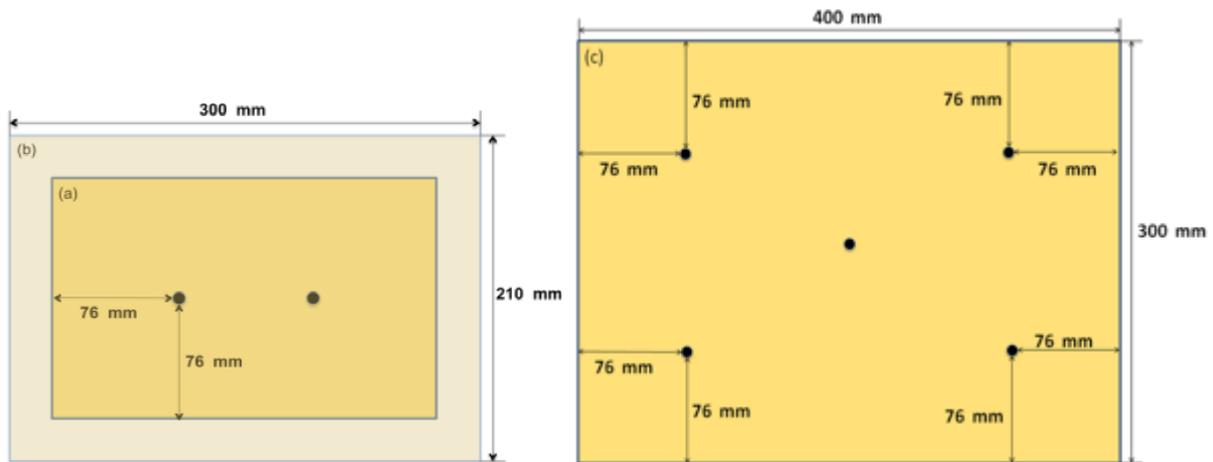


FIGURA 39 - Localização generalizada dos disparos nos testes balísticos, sendo (a) fibras de aramida impregnadas com *STF* e encapsuladas e (b) e (c) fibras de aramida laminadas com sistema epóxi sem *STF*.

Os onze compósitos confeccionados foram fixados na plastilina e, após os disparos, a velocidade e a profundidade de penetração foram medidas para análise posterior.

4.2.3.1.2 Primeira fase

Os trinta e seis compósitos produzidos foram fixados na plastilina e, após os disparos, a velocidade e a profundidade de penetração foram medidas para análise posterior. A FIG. 40 mostra a configuração geral, antes e após os disparos, observada em todos os ensaios.

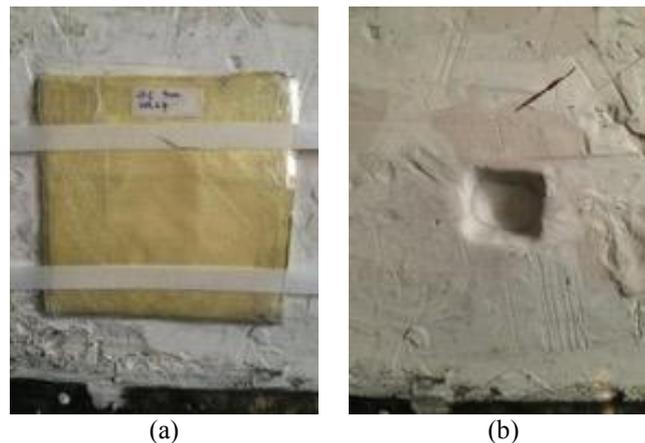


FIGURA 40 - Configuração utilizada para todos os ensaios da primeira fase, mostrando exemplos de (a) um compósito fixado na plastilina e (b) deformação da plastilina após o disparo.

4.2.3.1.3 Segunda fase

Os seis compósitos produzidos foram fixados na plastilina seguindo o padrão da primeira fase e, após os disparos, a velocidade e a profundidade de penetração foram medidas para análise posterior.

4.2.4 Ensaio para análise reológica dos fluidos produzidos

As propriedades reológicas dos cinco *STFs* produzidos na primeira fase do estudo final foram investigadas utilizando um reômetro rotacional AR-G2, TA Instruments, de tensão e taxa de cisalhamento controladas. Os testes foram realizados a temperatura de 25 °C em modo de fluxo estável (*Steady State Flow*) com taxa de cisalhamento de 0,1 a 1000 s⁻¹. A geometria utilizada foi do tipo cone-placa, com diâmetro do cone igual a 20 mm, ângulo 2° e distância entre a placa e o cone (*gap*) igual a 49 µm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos dados coletados nos ensaios balísticos, conduziram-se análises reológicas, de FTIR e MEV com o objetivo de caracterizar as nanopartículas quanto aos seus diâmetros médios e diferenciar a qualidade das dispersões e a forma de interação entre os fluidos preparados e as fibras.

As análises aqui realizadas foram úteis para explicar as respostas das placas de compósitos produzidas quanto ao seu desempenho balístico, visto que durante o trabalho foram recebidas amostras de coletes balísticos com datas de vencimento distintas.

O tratamento dos dados permitiu, ainda, o desenvolvimento de uma equação normalizada para prever o trabalho mecânico realizado atrás da proteção balística e sua correlação com um possível trauma na caixa torácica.

5.1 Espectroscopia de infravermelho

A análise por FTIR foi aplicada a fim de investigar a existência de possíveis alterações na estrutura das fibras de aramida recebidas. A técnica, que é rápida, simples e barata, permite correlacionar as alterações aos danos causados pelo envelhecimento, considerando a exposição aos agentes ambientais, bem como a interação do polímero com a umidade absorvida e o efeito de impurezas residuais que influenciam no desempenho das fibras. Foram consideradas possíveis variações ocorridas em relação ao comprimento de onda, à intensidade das absorções características da poliaramida e à presença de novos grupos químicos.

Os espectros obtidos para as fibras dos coletes vencidos em 2010 e 2014 e utilizados neste trabalho são apresentados na FIG. 41, sendo as bandas típicas do espectro FTIR para a fibra de poliaramida relacionadas na TAB. 10. (KIM et al., 1985)

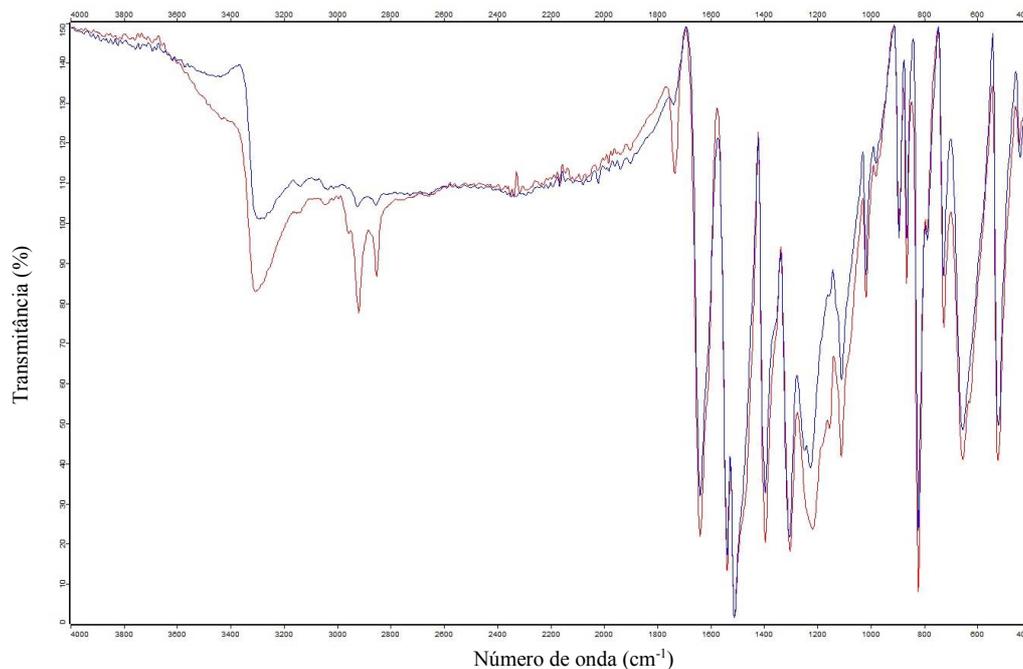


FIGURA 41 - Espectros de FTIR sobrepostos de coletes vencidos em 2010 (linha azul) e 2014 (linha vermelha).

TABELA 10 - Principais bandas de FTIR para fibras de poliaramida. Adaptado de KIM et al. (1985).

| Bandas [cm^{-1}] | Denominação | Atribuição | |
|-----------------------------|-------------|--|--|
| | | Amida | Anel aromático |
| 3312 | Amida A | N-H estiramento C=O estiramento N-C estiramento | — |
| 1638 | Amida I | C-N-C flexão C-C torsão C-C flexão no plano N-H flexão no plano | — |
| 1538 | Amida II | C-N estiramento C=O flexão no plano C-C estiramento | C-C estiramento anel A C-H flexão no plano anel A C-C estiramento anel B C-H flexão no plano anel B C-C estiramento anel A C-H flexão no plano anel A |
| 1513 | — | — | C-C estiramento anel B C-H flexão no plano anel B C-C estiramento anel A |
| 1396 | — | — | C-H flexão no plano anel A C-C estiramento anel B C-H flexão no plano anel B C-C estiramento anel A |
| 1305 | Amida III | C-N estiramento | C-H flexão no plano anel A C-H flexão no plano anel B |
| 1258 | — | C-N flexão no plano N-H flexão no plano C-N flexão no plano | C-C estiramento anel A C-H flexão no plano anel A C-C estiramento anel A |
| 1224 | — | C-C estiramento | C-H flexão no plano anel A C-C estiramento anel B C-H flexão no plano anel B C-C estiramento anel B |
| 1108 | — | C-N estiramento C=O estiramento N-H flexão no plano | C-H flexão no plano anel B Deformação trigonal do anel B |
| 821 | — | — | C-H flexão fora do plano |

Verifica-se que as bandas típicas da *para*-fenilenotereftalamida, como as bandas Amida A (N-H estiramento em $\sim 3312\text{ cm}^{-1}$ e C=O estiramento em $\sim 1638\text{ cm}^{-1}$), Amida I, Amida II (interações N-H flexão/C-N estiramento em $\sim 1538\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1513\text{ cm}^{-1}$) e Amida III (C-N estiramento em $\sim 1305\text{ cm}^{-1}$) estão presentes nos espectros de FTIR das fibras dos coletes usados. Porém, ao se comparar os perfis dos dois espectros, constata-se que as suas bandas apresentam diferenças no formato, na posição e na intensidade relativa, indicando estruturas levemente diferentes, quando comparadas às principais bandas presentes no espectros de *para*-fenilenotereftalamida sem alterações (TAB. 10).

Observa-se, ainda, pela sobreposição dos espectros, um deslocamento maior nas bandas presentes no espectro dos coletes vencidos em 2010, assim como uma menor intensidade relativa dessas bandas. (FIG. 41) Tais fatores indicam uma maior degradação na estrutura das poliaramidas presentes nessas fibras, sugerindo a presença de umidade, por exemplo. Há que se considerar, em $\sim 1744\text{ cm}^{-1}$, a presença, nos dois espectros, de uma banda deslocada, característica de estiramento C=O atípico à aramida, sugerindo, por exemplo, hidrólise em alguma extensão, devido ao rompimento da ligação entre a carbonila e o nitrogênio, modificando o perfil da banda de referência. A banda em $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$, e seu deslocamento para comprimentos de onda inferiores, pode ser o resultado da interrupção das interações de hidrogênio entre o grupamento C=O e N-H, promovido pela cisão das cadeias e fotoxidação. (CARDOSO et al., 2011)

Como evidenciado por CARDOSO et al. (2011), em estudo de degradação por aplicação de luz UV controlada em fibras poliméricas de coletes balísticos, ocorre degradação química bastante significativa após cerca de 7 anos de uso. A constatação de quebra e oxidação das ligações sugere o comprometimento das propriedades balísticas, em função da perda das propriedades mecânicas das fibras, inclusive em coletes com 1 e 5 anos de fabricação, sendo mais pronunciado nos coletes mais velhos.

Considerando que a proteção balística oferecida pelos coletes é planejada por meio das propriedades mecânicas e morfológicas dos materiais que os compõem, os coletes analisados, com mais de 5 anos de uso são considerados inadequados para operações em condições reais. Seu reaproveitamento para fins balísticos, que não a proteção corporal deve, portanto, ser condicionado a um tratamento que possibilite integridade frente às ameaças as quais se destinam a proteger.

5.2 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras de fibra de aramida impregnadas com as nanopartículas foram aquecidas a 200 °C por cerca de 5 horas a fim de remover o etilenoglicol.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi aplicada para investigar a superfície das fibras de aramida impregnadas com nanossílica coloidal, nanocerâmica, nanopartículas de sílica ativa e carbonato de cálcio, avaliando-se sua dispersão.

As FIG. 42 e FIG. 43 mostram que houve uma boa dispersão das partículas de nanossílica coloidal e de sílica ativa sobre toda a extensão da fibra de aramida, sem a formação de aglomerados, enquanto para a nanocerâmica MMT e o carbonato de cálcio mostrados, respectivamente, nas FIG. 44 e FIG. 45, observaram-se aglomerados ao redor das fibras individuais, correspondentes a uma alta concentração ao redor das fibras, formando uma camada densa de partículas.

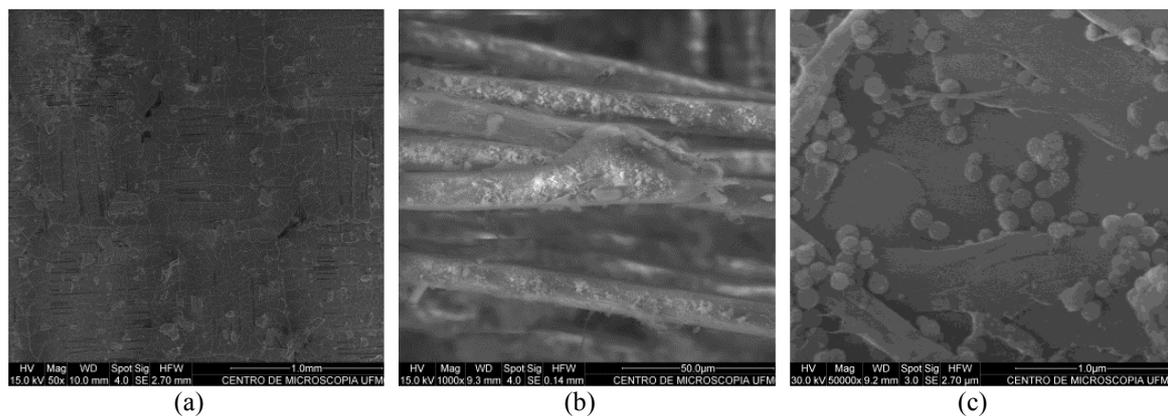


FIGURA 42 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras de aramida usadas, impregnadas com nanossílica coloidal. (a) Visão superficial fibra/nanopartículas; (b) nanossílica coloidal/impregnação na fibra; (c) dispersão da nanossílica.

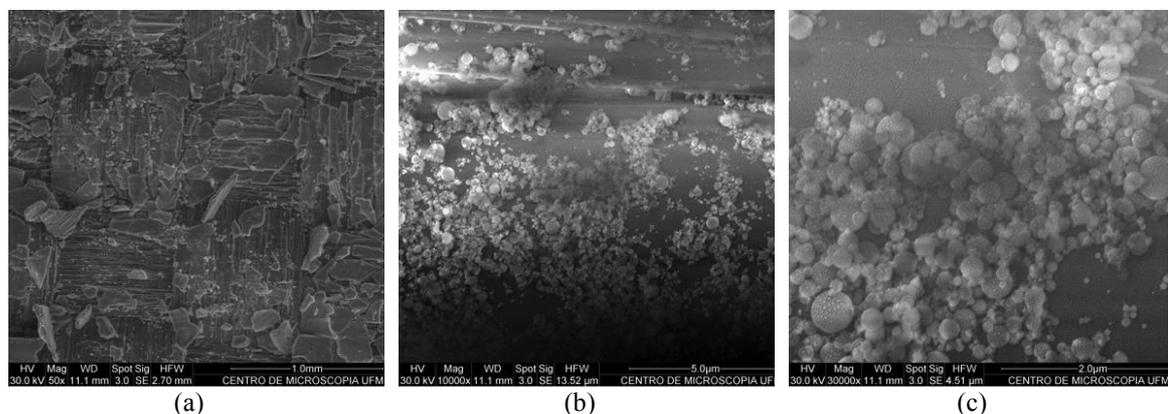


FIGURA 43 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras de aramida usadas, impregnadas com nanopartículas de sílica ativa (a) Visão superficial fibra/nanopartículas; (b) nanopartículas de sílica ativa/impregnação na fibra; (c) dispersão das nanopartículas de sílica ativa.

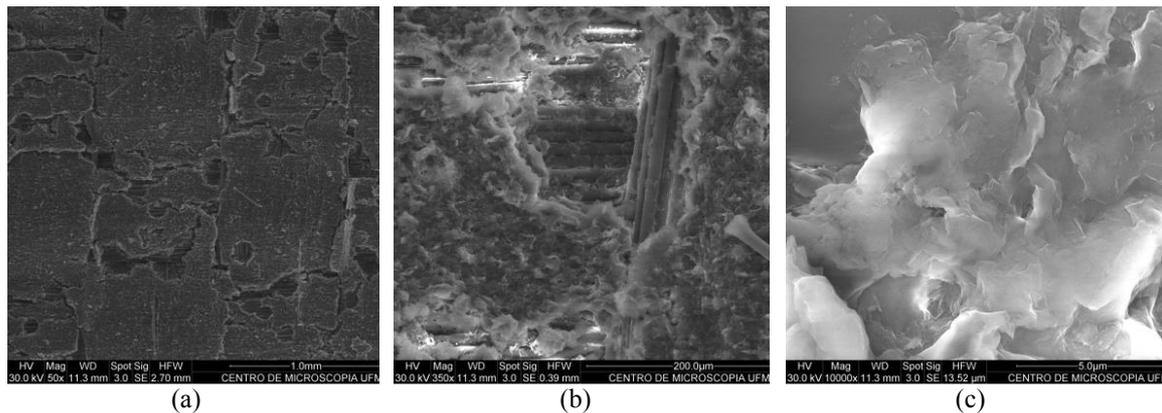


FIGURA 44 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras de aramida usadas impregnadas com nanocerâmica MMT (a) Visão superficial fibra/nanopartículas; (b) nanocerâmica/impregnação na fibra; (c) aglomeração da nanocerâmica.

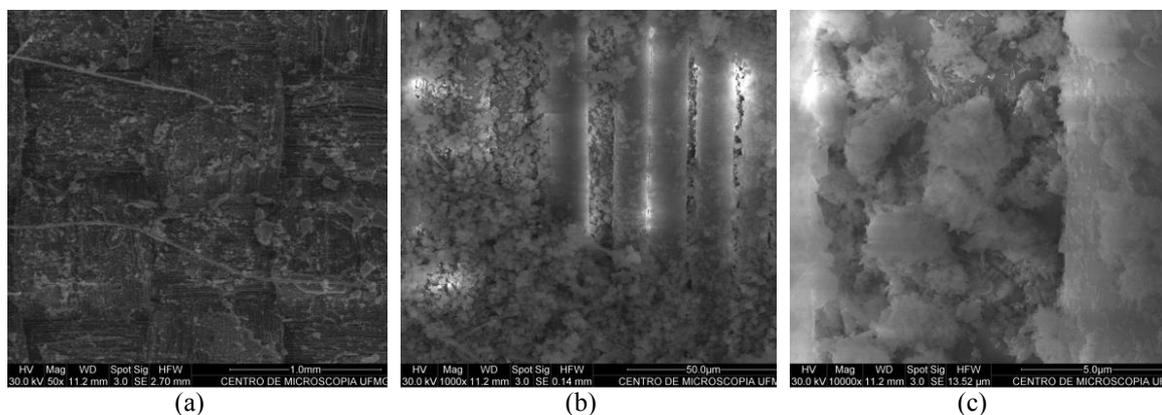


FIGURA 45 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras de aramida usadas impregnadas com carbonato de cálcio (a) Visão superficial fibra/nanopartículas; (b) carbonato de cálcio/impregnação na fibra; (c) aglomeração do carbonato de cálcio.

A análise das imagens utilizando o software de domínio público Image J 1.64 (RASBAND, 2015), permitiu o cálculo dos diâmetros médios das nanopartículas empregadas neste estudo, encontrando-se 8-10 μm para a nanocerâmica MMT, 70-100 nm para a nanossílica coloidal, 8 nm para o carbonato de cálcio e 260 nm para a nanossílica ativa.

Considerando o aspecto morfológico, nanoestruturas mais densas, como evidenciado nas imagens de MEV para o carbonato de cálcio e a nanocerâmica podem oferecer maior resistência à penetração. Para confirmar ou rejeitar essa hipótese, foram necessários testes balísticos, que permitiram avaliar o comportamento dos nanocompósitos após os impactos e relacioná-los com a distribuição das nanopartículas nos tecidos de aramida.

5.3 Ensaio balístico

Os ensaios balísticos foram realizados com o intuito de verificar a absorção de energia de cada placa, tratada ou não com *STF*, considerando, para a resistência à penetração do projétil, a classificação NIJ tipo II para coletes balísticos novos.

5.3.1 Estudo preliminar

A TAB. 11 resume os dados obtidos após cada teste balístico. Cada área danificada foi medida por técnicas de processamento de imagem em que pelo menos 6 medições foram realizadas. A área delaminada de entrada e de saída e a razão μ entre a delaminação de saída e a de entrada foram medidas. De acordo com SILVA JR. et al. (2004), as áreas de delaminação, observadas em todas as placas, consistem no mecanismo mais comum de absorção da energia proveniente do impacto do projétil. A existência de perfuração também foi detectada.

TABELA 11 - Resultados dos ensaios balísticos preliminares.

| Placa | Calibre | Velocidade [m/s] | Energia [J] | Profundidade [mm] | Perfuração | Área de entrada [mm ²] | Área de saída [mm ²] | Razão entre áreas μ |
|-------|---------|------------------|-------------|-------------------|------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| P1 | 9mm | 349,00 | 487,19 | 35,3 | NÃO | 6057,45 | 15142,39 | 2,50 |
| P1 | 9mm | 353,57 | 500,04 | 39,8 | NÃO | 11226,44 | 8354,18 | 0,74 |
| P1 | .357 | 427,33 | 931,31 | - | SIM | 5218,72 | 6407,50 | 1,23 |
| P1 | .357 | 421,23 | 904,93 | - | SIM | 11775,28 | 8878,10 | 0,75 |
| P1 | .357 | 420,32 | 901,01 | 41,0 | NÃO | 18977,04 | 17388,27 | 0,92 |
| P2 | 9mm | 358,14 | 513,06 | - | SIM | 249,68 | 10846,79 | 43,44 |
| P2 | 9mm | 353,26 | 499,18 | - | SIM | 2632,79 | 11307,20 | 4,29 |
| P2 | 9mm | 349,91 | 489,75 | 18,5 | NÃO | 10611,17 | 18620,95 | 1,75 |
| P2 | .357 | 422,45 | 910,18 | - | SIM | 200,55 | 6105,20 | 30,44 |
| P2 | .357 | 429,46 | 940,64 | - | SIM | 4436,53 | 8332,82 | 1,88 |
| P3 | 9mm | 351,43 | 494,02 | - | SIM | 353,90 | 3859,75 | 10,91 |
| P3 | 9mm | 348,69 | 486,34 | - | SIM | 16013,54 | 16886,67 | 1,05 |
| P3 | 9mm | 353,26 | 499,18 | 16,3 | NÃO | 8368,93 | 16090,87 | 1,92 |
| P3 | .357 | 424,59 | 919,40 | - | SIM | 575,62 | 5345,59 | 9,29 |
| P3 | .357 | 430,38 | 944,65 | - | SIM | 1743,15 | 9087,46 | 5,21 |
| P4 | 9mm | 356,62 | 508,70 | 12,0 | NÃO | 10635,04 | 1059,85 | 0,10 |
| P4 | 9mm | 364,85 | 532,45 | 19,0 | NÃO | 16329,23 | 2210,25 | 0,14 |
| P4 | .357 | 426,72 | 928,66 | 25,5 | NÃO | 17723,68 | 28743,53 | 1,62 |
| P4 | .357 | 432,21 | 952,69 | 24,3 | NÃO | 20297,58 | 31844,48 | 1,57 |
| P5 | 9mm | 355,09 | 504,36 | 20,8 | NÃO | 3718,81 | 1421,17 | 0,38 |
| P5 | 9mm | 359,05 | 515,68 | 14,2 | NÃO | 1774,24 | 3727,44 | 2,10 |
| P5 | 9mm | 352,35 | 496,60 | 17,0 | NÃO | 5851,62 | 1387,72 | 0,24 |
| P5 | .357 | 407,52 | 846,96 | 19,0 | NÃO | 6324,04 | 1572,13 | 0,25 |
| P5 | .357 | 427,02 | 929,99 | 32,7 | NÃO | 3314,84 | 1717,06 | 0,52 |
| P5 | .357 | 457,94 | 1069,51 | - | SIM | 2019,68 | 5223,01 | 2,59 |
| P5 | .357 | 451,35 | 1038,95 | - | SIM | 293,38 | 4470,41 | 15,24 |
| P6 | 9mm | 365,46 | 534,23 | - | SIM | 364,79 | 2717,18 | 7,45 |
| P6 | .357 | 417,88 | 890,58 | - | SIM | 567,05 | 5284,70 | 9,32 |
| P7 | 9mm | 363,93 | 529,78 | 25,3 | NÃO | 5993,89 | 4932,27 | 0,82 |
| P7 | .357 | 418,19 | 891,88 | 32,5 | NÃO | 16348,57 | 19482,08 | 1,19 |
| P8 | .357 | 419,10 | 895,79 | 33,0 | NÃO | 4204,91 | 9946,97 | 2,37 |
| P8 | 9mm | 359,05 | 515,68 | - | SIM | 3043,05 | 1792,18 | 0,59 |
| P9 | 9mm | 365,15 | 533,34 | - | SIM | 2094,45 | 1503,78 | 0,72 |
| P9 | .357 | 438,30 | 979,76 | - | SIM | 2957,80 | 3748,26 | 1,27 |
| P10 | 9mm | 356,92 | 509,57 | - | SIM | 3995,10 | 1986,39 | 0,50 |
| P10 | .357 | 426,72 | 928,66 | - | SIM | 6726,06 | 5798,90 | 0,86 |
| P11 | 9mm | 363,02 | 527,12 | - | SIM | 3161,81 | 2199,61 | 0,70 |
| P11 | .357 | 410,26 | 858,40 | 62,0 | NÃO | 4779,44 | 9416,39 | 1,97 |

Como pode ser observado na TAB. 11, a placa rígida, com 24 camadas – P1, foi capaz de conter os dois disparos com projéteis 9mm *FMJ*, mas houve perfuração com dois dos três disparos com projéteis .357 Magnum *FSP* (FIG. 46). Evidenciou-se, portanto, que o aumento da dureza da placa deteriora o seu desempenho balístico, quando comparado com o colete balístico de 24 camadas, no qual os tecidos de aramida apresentam flexibilidade. As profundidades de deformação elástica da plastilina para P1 foram 35,3 e 39,8 mm para os projéteis de 9mm *FMJ*. Estes valores são aceitáveis pelo padrão NIJ, uma vez que um colete balístico novo, com 24 camadas de fibras de aramida, que apresenta costuras diagonais, é rejeitado se a deformação elástica da plastilina for igual ou superior a 44 mm e/ou se houver perfuração.

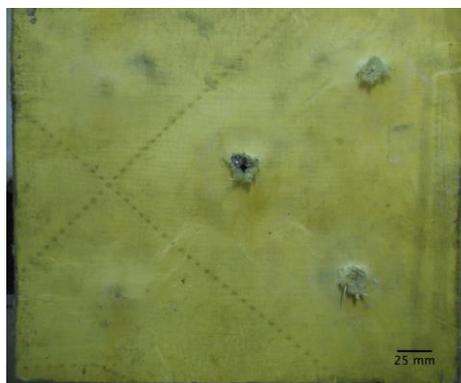


FIGURA 46 - Parte traseira da placa P1, com 24 camadas de aramida, rígidas pelo sistema epóxi, evidenciando perfurações por disparos com projéteis .357 Magnum *FSP*.

As placas P2 e P3 foram capazes de conter apenas um dos projéteis 9mm *FMJ* disparado, sendo atravessadas por todos os projéteis .357 Magnum *JSP*. (FIG. 47) Considerando que ambas as placas continham cerca de metade das camadas de fibras de aramida utilizadas na confecção de um colete balístico comum, uma redução na resistência balística era esperada. No entanto, observou-se que, mesmo com menos camadas, a adição de partículas de nanocerâmica na matriz epoxídica provocou uma deformação elástica da pastilina igual a 16,3 mm, menor do que a deformação observada para a placa sem nanocerâmica, que foi igual a 18,5 mm. Esse resultado mostra um aumento na dissipação de energia quando se utilizam partículas de nanocerâmica como aditivo da matriz epoxídica.



FIGURA 47 - Parte traseira das placas (a) P2, com 24 camadas híbridas e rígidas pelo sistema epóxi e (b) P3, com 24 camadas híbridas e rígidas pelo sistema epóxi nanomodificado. Não houve perfuração em apenas um disparo de 9mm *FMJ* no centro das placas.

As placas P4 e P5 foram produzidas utilizando-se 36 camadas de fibras de aramida, sendo diferenciadas pela aplicação do sistema epóxi, que abrange apenas as bordas de P4 e cobre toda a superfície de P5. Tal fato conferiu à placa P4 um centro flexível, enquanto a placa P5 permaneceu totalmente rígida. Como a quantidade de fibras utilizadas em P4 foi maior que aquela em coletes balísticos, essa placa foi capaz de conter todos os projéteis disparados, 9mm *FMJ* ou .357 Magnum *JSP* e, dentro das normas previstas pela NIJ. (FIG. 48)



FIGURA 48 - Parte traseira da placa P4, com sistema epóxi apenas nas bordas, sem nenhuma perfuração após os testes balísticos.

No entanto, a placa P5 não foi capaz de conter dois dos quatro projéteis .357 Magnum *JSP* disparados, o que pode ter sido em função da sua estrutura mais rígida, que reduziu a resistência da fibra de aramida. (FIG. 49) Entretanto, é importante notar que os testes indicados nas linhas 25 e 26 da TAB. 11 apresentaram velocidade acima daquela de referência da norma NIJ (450 m/s), o que os invalida. Para todos os testes válidos, os valores de deformação elástica da plastilina permaneceram dentro da norma.



FIGURA 49 - Parte traseira da placa P5, totalmente rígida pelo sistema epóxi, com duas perfurações de projéteis .357 Magnum *FSP*, cujas velocidades excederam a velocidade máxima prevista na norma NIJ.

As placas P6 e P9, com 12 camadas tratadas, respectivamente com *STF1* e *STF2*, apresentaram grandes danos localizados em função da perfuração por 9mm *FMJ* e .357 Magnum *JSP*. Observou-se uma maior projeção de danos posteriores com o projétil .357 Magnum *JSP* (FIG. 50), visto que este é um projétil com maior energia associada, o que multiplica a quantidade de detritos expulsa, como descrito por CARR et al. (2014). Embora as placas de 12 camadas não tenham resistido aos impactos dos projéteis testados, observou-se que a presença das partículas de nanocerâmica MMT em P9 geraram uma área total de dano (entrada e saída) maior do que em P6 (tratada com nanossílica coloidal) devido à sua maior densificação.

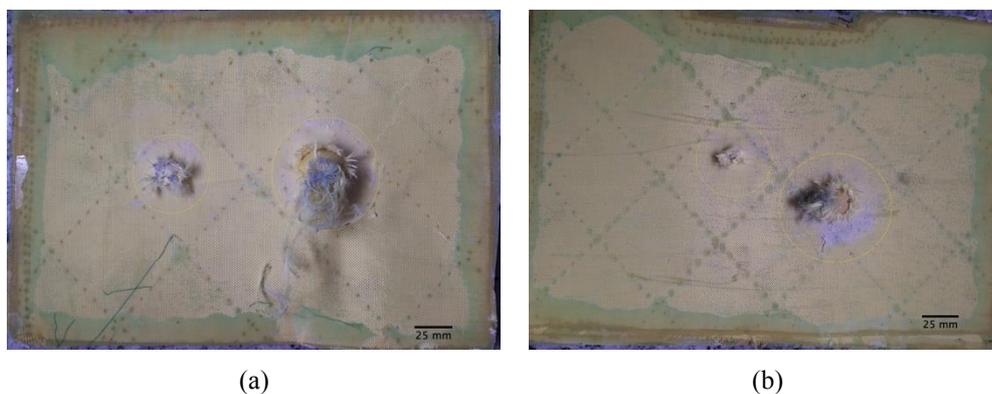


FIGURA 50 - Parte traseira da placa (a) P6, com 12 camadas tratadas com *STF1*, e (b) P9, com 12 camadas tratadas com *STF2*, ambas com duas perfurações de projéteis 9mm *FMJ* do lado esquerdo e .357 Magnum *FSP* do lado direito.

Os sistemas compostos por 18 camadas de fibras de aramida tratadas com *STF1* ou *STF2*, apresentaram comportamentos distintos. A presença do *STF1* na placa P7 permitiu uma dissipação de energia suficiente para conter os disparos de 9mm *FMJ* e .357 Magnum *JSP*, com deformações elásticas da plastilina, respectivamente, iguais a 25,3 e 32,5 mm. (FIG. 51)

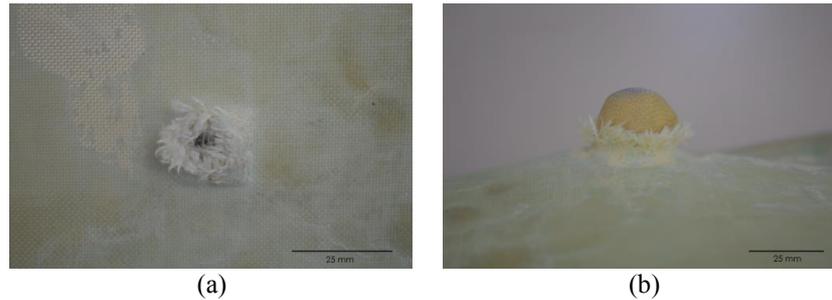


FIGURA 51 - Sistema de 18 camadas tratadas com *STF1*, sendo (a) parte traseira do impacto com 9mm *FMJ* e (b) parte traseira do impacto com .357 Magnum *JSP*.

O número de camadas tratadas com *STF* na placa de compósito produzida é cerca de 25% menor que o total de camadas presentes em um colete novo. Além disso, as fibras tratadas apresentam pelo menos 5 anos de fabricação e não foram costuradas em diagonal, como observado nos coletes originais. Observa-se pela FIG. 51a que as fibras das últimas camadas foram rompidas, mas não houve perfuração da placa, estando o projétil preso em seu interior. Os danos internos para a placa P10, com 18 camadas tratadas com *STF2* foram intensos, mas não o suficiente para conter nenhum dos dois projéteis testados. Embora a maior densificação provocada pela presença de partículas de nanocerâmica MMT fosse favorável para a dissipação de energia por uma grande área de dano, essa não foi suficiente para evitar a perfuração da placa.

Ao testar as placas com 24 camadas, um outro fato inesperado foi observado, uma vez que a placa com fibras de aramida tratadas com *STF1*, P8, foi capaz de conter um projétil .357 Magnum *JSP*, sendo perfurada pelo projétil 9mm *FMJ*. Duas razões são possíveis para tal comportamento: o disparo com .357 Magnum *JSP* foi testado primeiro, provocando grandes danos internos na placa e, quando o disparo com 9mm *FMJ* foi testado, esses danos iniciais foram grandes o suficiente para que o último projétil transfixasse. Como consequência, o compósito sofreu delaminação e uma separação completa das bordas foi observada, como mostra a FIG. 52c.

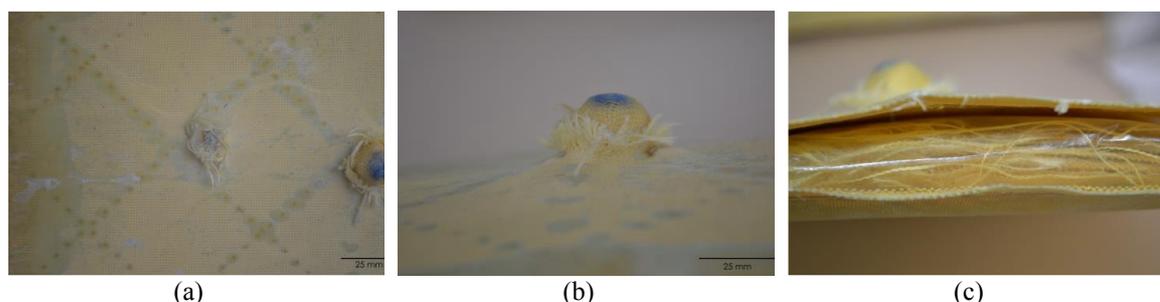


FIGURA 52 - Sistema de 24 camadas tratadas com *STF1*, sendo (a) parte traseira do impacto com 9mm *FMJ*, (b) parte traseira do impacto com .357 Magnum *JSP* e (c) falha da placa, mostrando camadas das bordas que sofreram delaminação.

A placa P11, com 24 camadas de fibras de aramida tratadas com *STF2*, foi capaz de conter o impacto do projétil *.357* Magnum *JSP*, mas não aquele do projétil 9mm *FMJ*. Considerando que o 9mm *FMJ* é um projétil com alto poder de perfuração, os danos causados são mais localizados, enquanto o *.357* Magnum *JSP* apresenta deformação intensa após o impacto, com efeito espalhado, tipo “cogumelo”, causado pela configuração de ponta oca. Mesmo contendo o projétil *.357* Magnum *JSP*, a profundidade medida na plastilina foi muito superior (62 mm) àquela permitida pelas normas NIJ, de 44 mm. A FIG. 53 mostra os danos da face posterior causados pelos dois disparos.

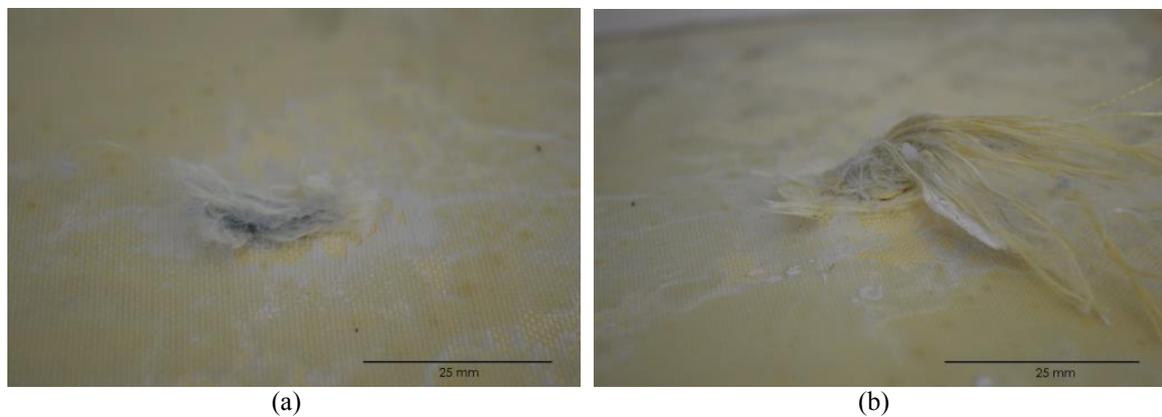


FIGURA 53 - Sistema de 24 camadas tratadas com *STF2*, sendo (a) parte traseira do impacto com 9mm *FMJ* e (b) parte traseira do impacto com *.357* Magnum *JSP*.

5.3.2 Estudo final

Considerando que o aumento da rigidez dos compósitos produzidos para os testes preliminares levou a uma redução da resistência nas fibras de aramida vencidas, optou-se pela confecção de compósitos sem a utilização do sistema epóxi, responsável pelo enrijecimento. Tais compósitos, aqui denominados placas, foram produzidos a partir da impregnação de fluidos espessantes em todas as fibras de aramida e submetidos aos testes balísticos. Dos testes preliminares, observou-se que 18 camadas de aramida vencidas e tratadas com *STF* foram suficientes para conter disparos de projéteis de 9mm *FMJ* e .357 Magnum *JSP*. Portanto, atribuiu-se essa quantidade de fibras como a menor quantidade para a produção das novas placas.

Os materiais utilizados para compor os novos *STF* baseiam-se em variações dos estudos realizados por EGRES et al. (2006), YANG et al. (2009), ÇELEN (2011) e CHEN et al. (2015), que demonstraram a possibilidade de um fluido não Newtoniano produzido considerando diferentes teores em massa de carbonato de cálcio. Em substituição à nanossílica coloidal, que é um material mais caro e de difícil obtenção, partículas de nanossílica ativa foram aplicadas na composição dos novos *STFs*, como proposto por HASSAN et al. (2010), KANG et al. (2011), SRIVASTAVA et al. (2011), ZIELINSKA et al. (2014), HARIS et al. (2015).

5.3.2.1 Primeira fase

Finalizado o preparo das novas placas de compósitos, foram realizados testes balísticos para testar o seu desempenho. A TAB. 12 resume os dados obtidos após cada teste balístico.

TABELA 12 - Resultados dos ensaios balísticos da primeira fase.

| Placa | Composição | Espessura [mm] | Calibre | Velocidade [m/s] | Energia [J] | Profundidade [mm] | Perfuração | Camadas perfuradas | Profundidade/Massa da placa [mm/g] | Área de impacto [mm ²] |
|-------|------------|----------------|---------|------------------|-------------|-------------------|------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| P1 | 18 puras | 4,27 | 9mm | 363,32 | 528,01 | 33,2 | NÃO | 3 | 0,26 | 23823,13 |
| P2 | 18 puras | 4,21 | .357 | 441,96 | 996,18 | 48,5 | NÃO | 5 | 0,38 | 30715,94 |
| P3 | 18+STF3 | 5,39 | 9mm | 361,49 | 513,93 | 39,0 | NÃO | 8 | 0,21 | 27264,33 |
| P4 | 18+STF3 | 5,47 | .357 | 445,31 | 1009,96 | - | SIM | 18 | - | 27201,82 |
| P5 | 18+STF4 | 5,52 | 9mm | 359,66 | 517,43 | 37,0 | NÃO | 0 | 0,21 | 26105,99 |
| P6 | 18+STF4 | 5,57 | .357 | 443,79 | 1004,44 | 41,0 | NÃO | 6 | 0,22 | 28630,90 |
| P7 | 18+STF5 | 5,67 | 9mm | 361,80 | 523,59 | 39,0 | NÃO | 9 | 0,19 | 20828,29 |
| P8 | 18+STF3 | 5,66 | .357 | 442,87 | 1000,30 | - | SIM | 18 | - | 22454,44 |
| P9 | 18+STF6 | 5,75 | 9mm | 358,44 | 525,36 | 36,5 | NÃO | 6 | 0,22 | 23928,05 |
| P10 | 18+STF6 | 5,72 | .357 | 445,01 | 964,82 | - | SIM | 18 | - | 23176,66 |
| P11 | 18+STF7 | 5,81 | 9mm | 362,41 | 522,71 | 48,0 | NÃO | 11 | 0,25 | 21420,15 |
| P12 | 18+STF7 | 5,85 | .357 | 434,95 | 1011,35 | - | SIM | 18 | - | 21670,46 |
| P13 | 24 puras | 5,87 | 9mm | 364,85 | 532,45 | 30,5 | NÃO | 2 | 0,18 | 25986,48 |
| P14 | 24 puras | 5,53 | .357 | 440,13 | 987,95 | 33,0 | NÃO | 2 | 0,20 | 25256,92 |
| P15 | 24+STF3 | 7,11 | 9mm | 367,59 | 545,88 | 35,1 | NÃO | 7 | 0,13 | 20401,61 |
| P16 | 24+STF3 | 7,09 | .357 | 441,96 | 1019,67 | 35,0 | NÃO | 6 | 0,13 | 27656,37 |
| P17 | 24+STF4 | 7,39 | 9mm | 369,42 | 550,39 | 32,0 | NÃO | 10 | 0,12 | 22208,03 |
| P18 | 24+STF4 | 7,51 | .357 | 447,14 | 1023,85 | 37,0 | NÃO | 6 | 0,15 | 22619,75 |
| P19 | 24+STF5 | 7,86 | 9mm | 359,66 | 517,43 | 34,5 | NÃO | 11 | 0,13 | 23419,05 |
| P20 | 24+STF5 | 7,63 | .357 | 442,87 | 1000,30 | 39,0 | NÃO | 8 | 0,15 | 24134,07 |
| P21 | 24+STF6 | 7,92 | 9mm | 370,94 | 525,36 | 34,0 | NÃO | 14 | 0,13 | 21315,19 |
| P22 | 24+STF6 | 7,84 | .357 | 448,06 | 970,24 | 43,5 | NÃO | 12 | 0,16 | 25906,39 |
| P23 | 24+STF7 | 7,85 | 9mm | 362,41 | 540,49 | 39,9 | NÃO | 13 | 0,15 | 19937,24 |
| P24 | 24+STF7 | 7,91 | .357 | 436,17 | 996,18 | 39,0 | NÃO | 9 | 0,15 | 24396,36 |
| P25 | 32 puras | 7,77 | 9mm | 359,66 | 517,43 | 27,0 | NÃO | 2 | 0,12 | 18909,96 |
| P26 | 32 puras | 7,74 | .357 | 429,16 | 939,30 | 30,0 | NÃO | 2 | 0,13 | 26682,57 |
| P27 | 32+STF3 | 7,70 | 9mm | 358,75 | 567,71 | 26,5 | NÃO | 5 | 0,07 | 20348,56 |
| P28 | 32+STF3 | 7,84 | .357 | 436,47 | 994,80 | 33,0 | NÃO | 9 | 0,09 | 26191,78 |
| P29 | 32+STF4 | 7,83 | 9mm | 376,73 | 544,98 | 29,7 | NÃO | 12 | 0,08 | 15019,12 |
| P30 | 32+STF4 | 7,89 | .357 | 441,66 | 994,80 | 32,0 | NÃO | 8 | 0,09 | 24990,63 |
| P31 | 32+STF5 | 7,93 | 9mm | 376,73 | 567,71 | 28,6 | NÃO | 11 | 0,08 | 24870,55 |
| P32 | 32+STF5 | 7,96 | .357 | 435,56 | 967,53 | 30,0 | NÃO | 7 | 0,08 | 25872,23 |
| P33 | 32+STF6 | 7,95 | 9mm | 369,11 | 565,87 | 27,0 | NÃO | 11 | 0,08 | 17318,86 |
| P34 | 32+STF6 | 7,93 | .357 | 441,66 | 955,38 | 33,0 | NÃO | 7 | 0,10 | 28330,74 |
| P35 | 32+STF7 | 8,19 | 9mm | 376,12 | 514,81 | 29,0 | NÃO | 13 | 0,09 | 23562,64 |
| P36 | 32+STF3 | 8,05 | .357 | 432,82 | 971,60 | 35,5 | NÃO | 12 | 0,11 | 24926,89 |

A partir dos resultados encontrados nos testes balísticos, construíram-se os gráficos representados nas FIG. 54, 58 e 61.

Para as placas com 18 camadas de aramida, observou-se que os projéteis de 9mm *FMJ* foram retidos em todas as composições. No entanto, as placas tratadas com *STF* demonstraram um melhor desempenho no quesito de profundidade do impacto, como observado pelos valores no gráfico da FIG. 54. Tanto a placa sem tratamento quanto aquelas que foram tratadas com *STFs* 3, 4, 5 e 6 resultaram em profundidades na plastilina inferiores ao valor máximo permitido. Observou-se, ainda, que para a placa tratada com *STF4* não houve perfuração de nenhuma camada.

Para os impactos de projéteis .357 Magnum *JSP*, observou-se que a placa de 18 camadas sem tratamento conseguiu reter o projétil, sem perfuração, porém o valor de profundidade medido na plastilina ultrapassou o valor máximo permitido pela norma NIJ de 44 mm, o que a desclassificaria para proteções balísticas. Entre as placas tratadas com *STF*, apenas aquela tratada com *STF4* (75% m/m carbonato de cálcio + 25% m/m de nanossílica ativa) foi capaz de reter o projétil .357 Magnum *JSP* e manter o valor de profundidade dentro do valor máximo permitido.

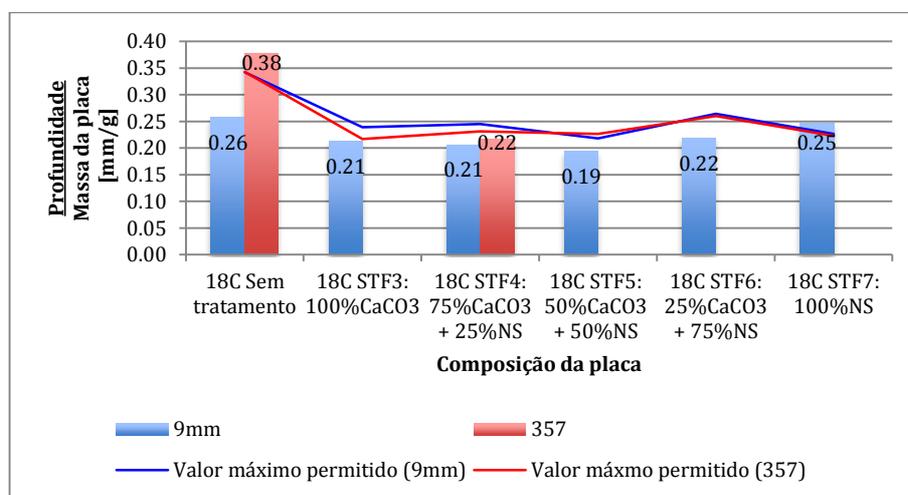


FIGURA 54 – Profundidade relativa dos impactos em placas de 18 camadas na primeira fase do estudo final.

Conforme observado por NAIK, et al. (2006) na iniciação e na propagação da delaminação em compósitos de tecido, a sua propagação ocorre mais ao longo da trama e menos ao longo das outras direções. Como resultado, verificou-se em todas placas de 18 camadas uma área de dano em forma semi-lemniscata (uma eclipse modificada), como pode ser observado nas imagens das placas após os testes balísticos nas FIG. 55. e FIG. 56.

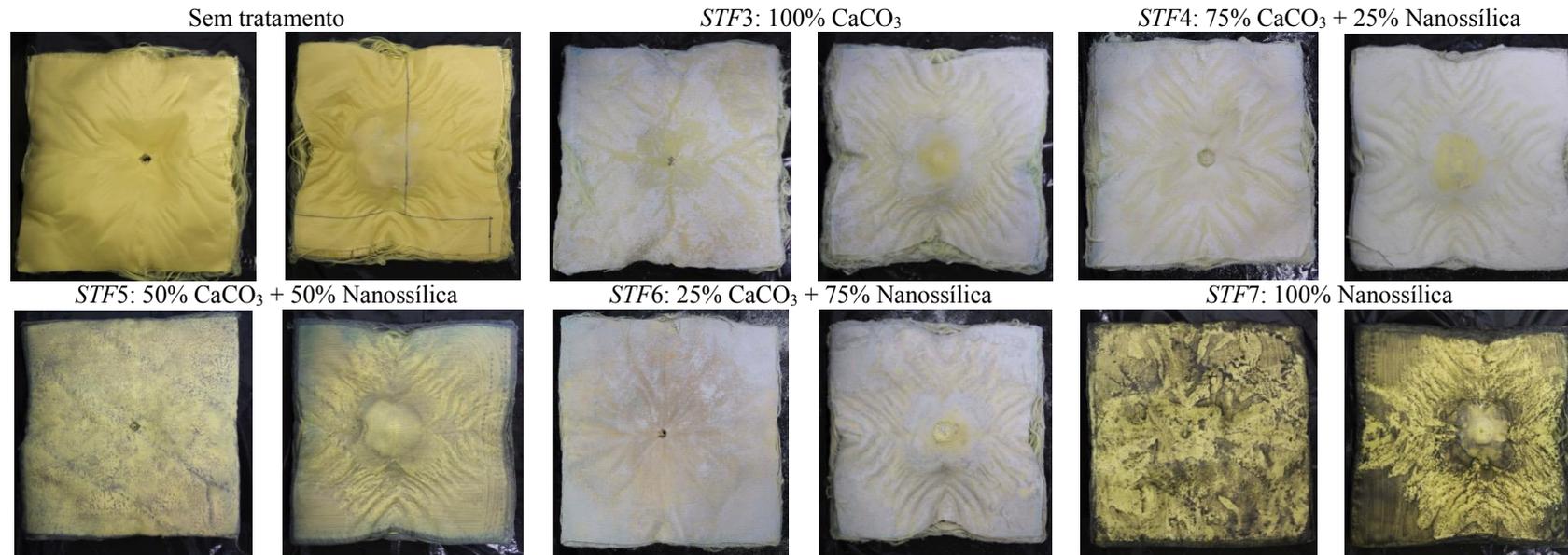


FIGURA 55 - Vista frontal e traseira das placas de 18 camadas impactadas com projéteis 9mm *FMJ*.

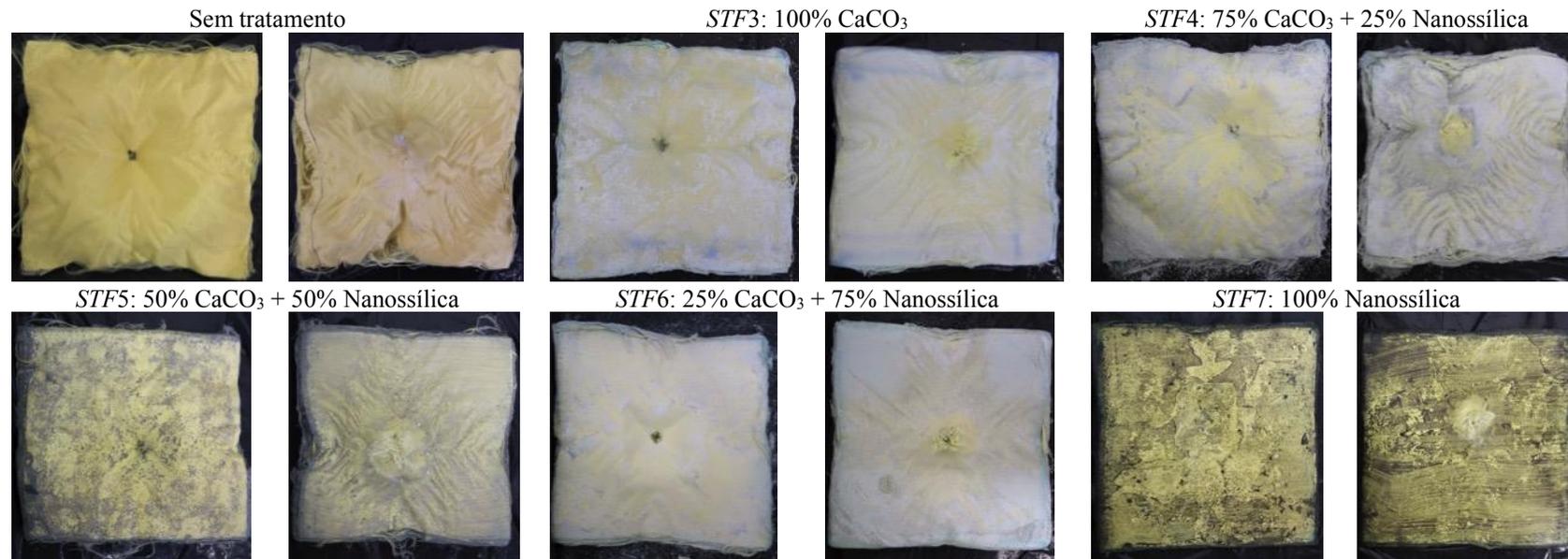


FIGURA 56 - Vista frontal e traseira das placas de 18 camadas impactadas com projéteis .357 Magnum *FSP*.

Na FIG. 57 é possível observar que nenhuma camada da placa P5, tratada com *STF4*, foi perfurada no impacto com o projétil 9mm *FMJ*.

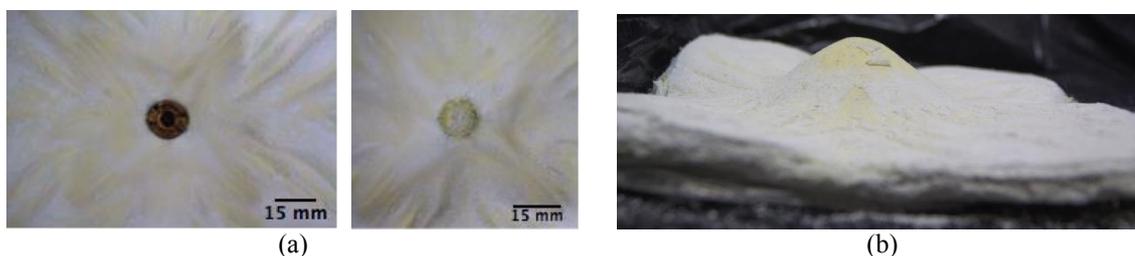


FIGURA 57 - Fotos aproximadas da placa P5, mostrando em (a) que nenhuma camada foi perfurada no impacto com projétil 9mm *FMJ* e em (b) o perfil da placa após o disparo.

Todas as placas com 24 camadas, tratadas ou não com *STF*, foram capazes de reter os projéteis dos impactos de 9mm *FMJ* e .357 Magnum *JSP*, com os valores de profundidade medidos dentro das normas internacionais. Porém, observou-se pelo gráfico da FIG. 58 que as placas tratadas com *STF* apresentaram desempenho melhor do que as não tratadas. Considerando os resultados obtidos para as placas com 18 camadas, era esperado que as placas com um número de camadas equivalente ou maior que o de um colete apresentariam esse comportamento.

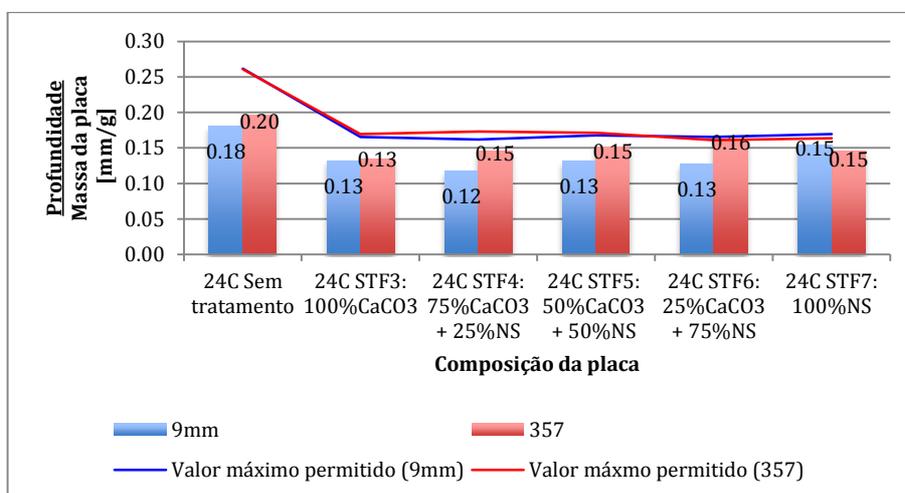


FIGURA 58 - Profundidade relativa dos impactos em placas de 24 camadas na primeira fase do estudo final.

As imagens das placas após os testes balísticos podem ser comparadas na FIG. 59 e na FIG. 60, observando-se a propagação de danos mais ao longo da trama e menos ao longo das outras direções, produzindo uma área de dano em forma semi-lemniscata, mais demarcada nos casos em que ocorre espalhamento dos fluidos espessantes utilizados no tratamento das placas.

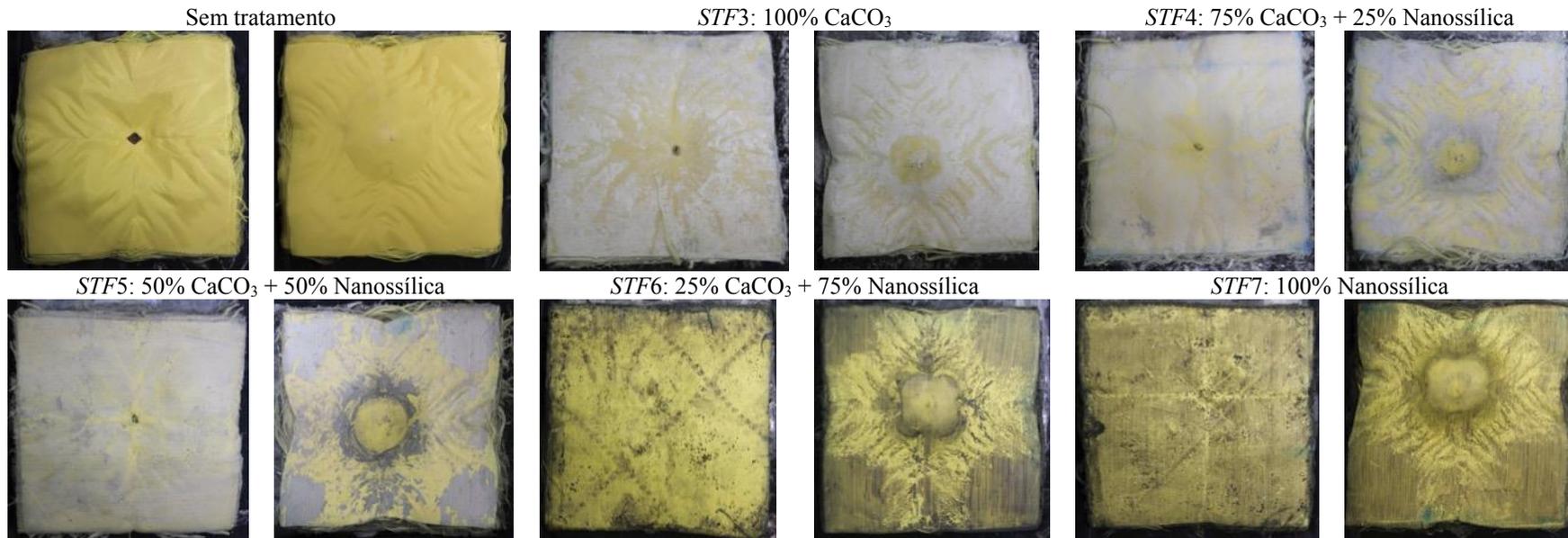


FIGURA 59 - Vista frontal e traseira das placas de 24 camadas impactadas com projéteis 9mm *FMJ*.

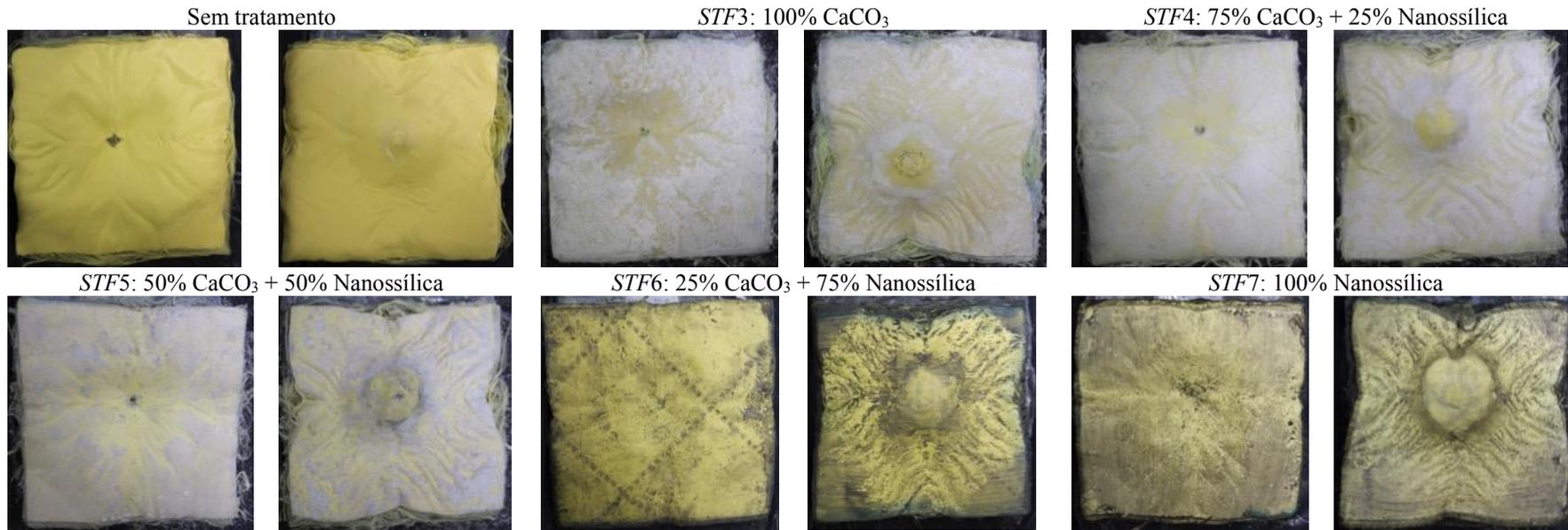


FIGURA 60 - Vista frontal e traseira das placas de 24 camadas impactadas com projéteis .357 Magnum *FSP*.

Todas as placas com 32 camadas, tratadas ou não com *STF*, foram capazes de reter os projéteis dos impactos de 9mm *FMJ* e .357 Magnum *JSP*, com os valores de profundidade medidos dentro da norma NIJ. Mais uma vez, observou-se que as placas tratadas com *STF* apresentaram desempenho melhor do que as não tratadas (FIG. 61). As diferenças entre os valores de profundidade medidos e os valores máximos é bem mais pronunciada para essas placas do que para aquelas com 18 e 24 camadas, uma vez que 32 camadas constitui um número muito superior àquele utilizado em coletes balísticos convencionais.

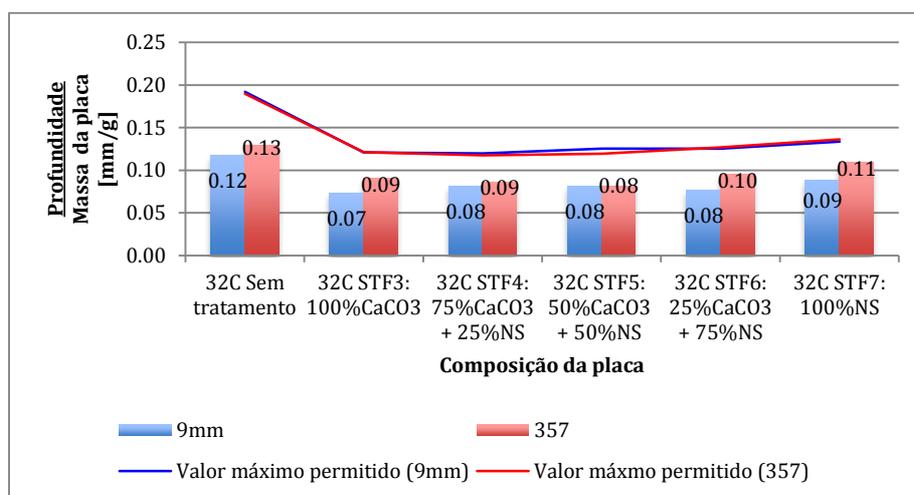


FIGURA 61 - Profundidade relativa dos impactos em placas de 32 camadas na primeira fase do estudo final.

As imagens das placas após os testes balísticos podem ser comparadas na FIG. 62 e na FIG. 63, observando-se, novamente, uma área de dano em forma semi-lemniscata, porém com deformações menos pronunciadas do que àquelas produzidas em placas com 18 e 24 camadas.

Para os três grupos considerados – 18, 24 e 32 camadas – não foi possível relacionar de forma confiável a influência do tratamento com *STF* e as áreas de dano⁴ produzidas nos compósitos após os ensaios balísticos. O tamanho reduzido das placas confeccionadas, considerando-se a disponibilidade de material, a escala laboratorial e a intenção de um estudo investigativo, inviabilizou a perfeita delimitação e a análise de cada região de dano, como proposto por NAIK e SHRIRAO (2004).

⁴ Os dados obtidos para a somas das áreas de danos nas placas confeccionadas são apresentados no ANEXO A.

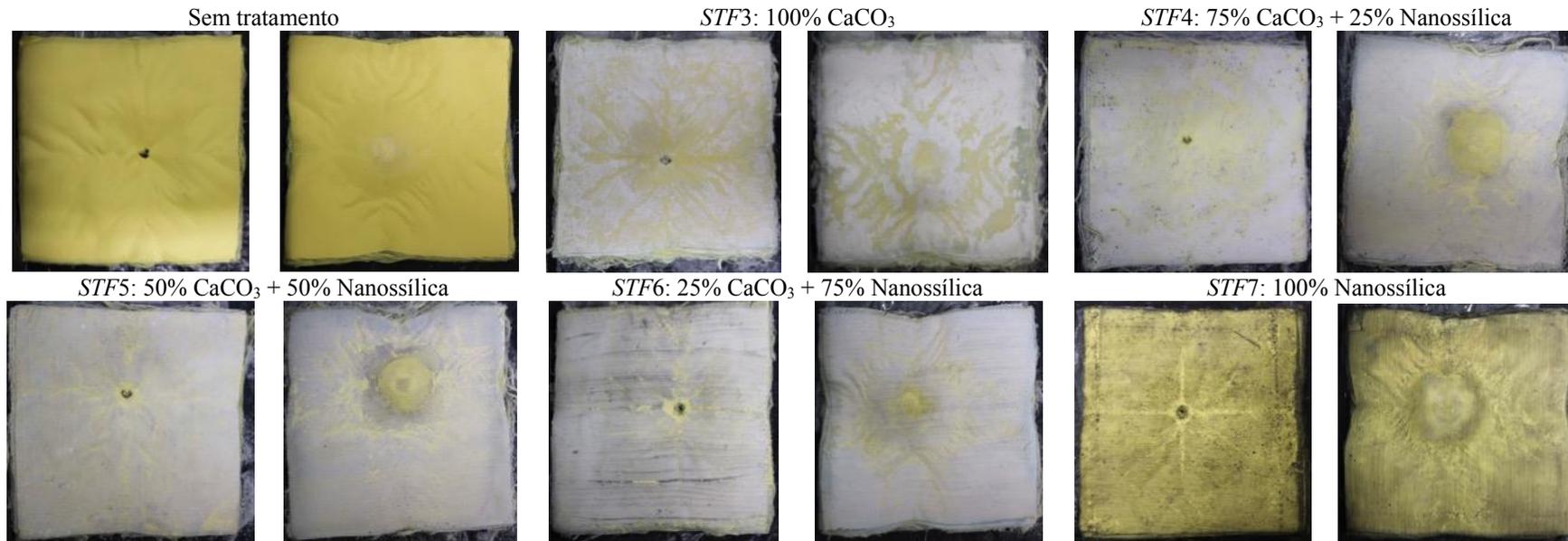


FIGURA 62 - Vista frontal e traseira das placas de 32 camadas impactadas com projéteis 9mm *FMJ*.

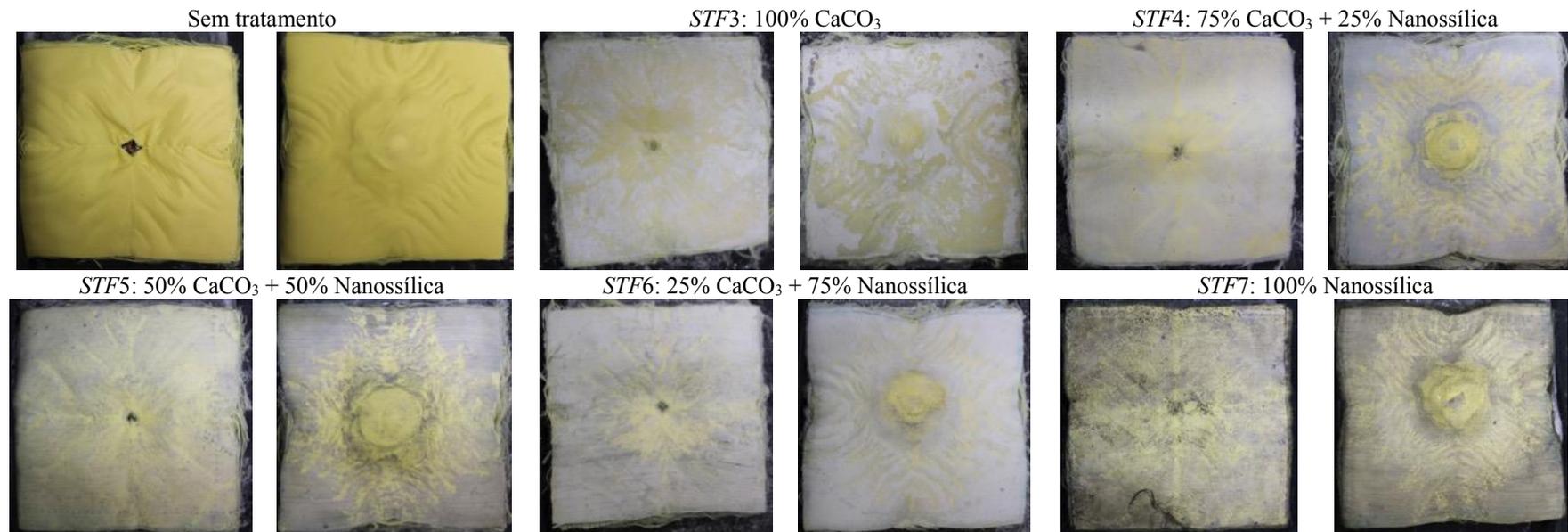


FIGURA 63 - Vista frontal e traseira das placas de 32 camadas impactadas com projéteis .357 Magnum *FSP*.

Considerando-se apenas o critério de perfuração das placas, verifica-se pelos gráficos nas FIG. 64, 65 e 66 que a porcentagem de camadas perfuradas⁵ na maioria das placas tratadas com *STF* foi maior do que nas placas que não foram submetidas ao tratamento.

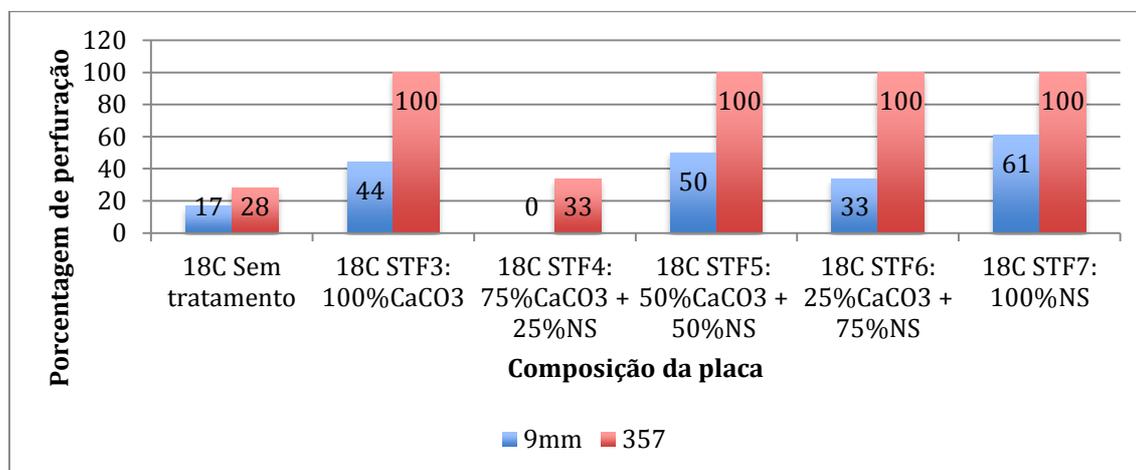


FIGURA 64 - Porcentagem de perfuração em placas com 18 camadas na primeira fase do estudo final.

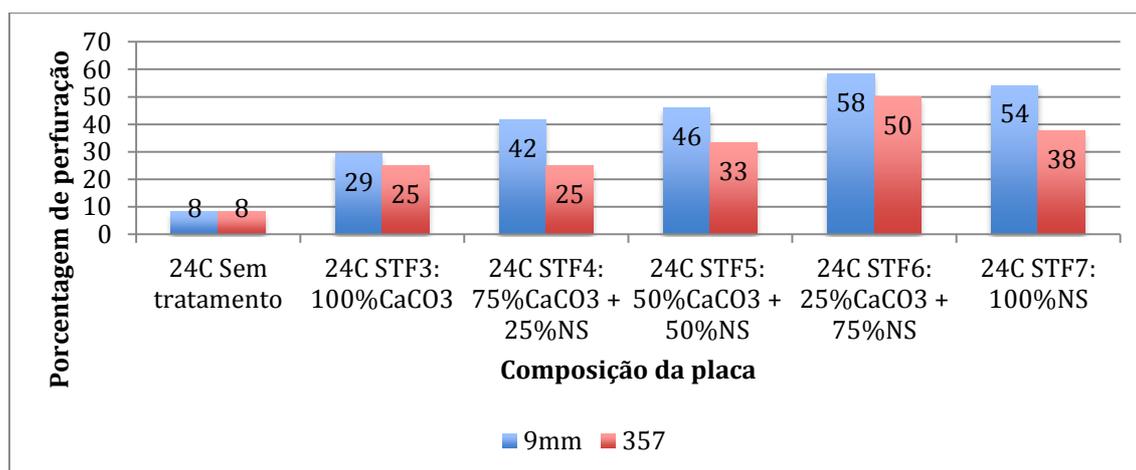


FIGURA 65 - Porcentagem de perfuração em placas com 24 camadas na primeira fase do estudo final.

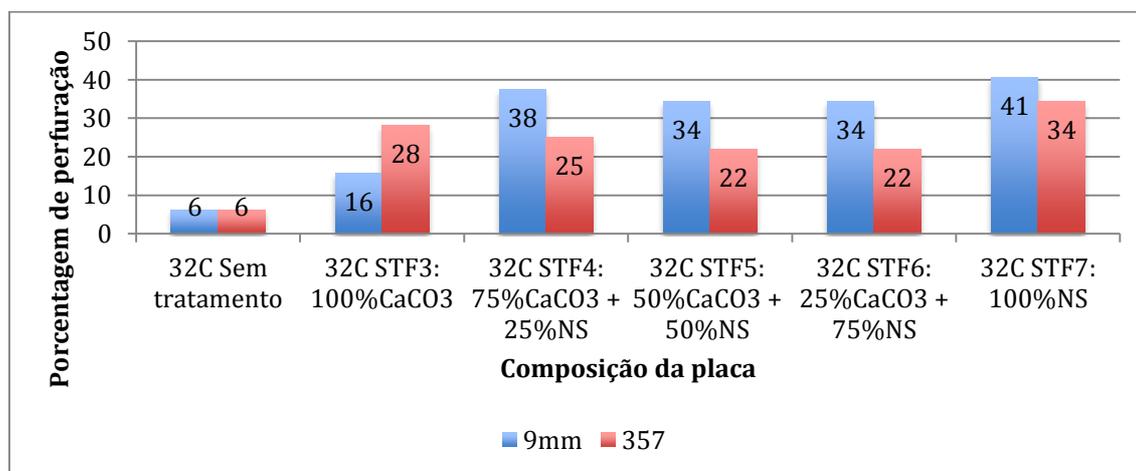


FIGURA 66 - Porcentagem de perfuração em placas com 32 camadas na primeira fase do estudo final.

⁵ A última camada perfurada e a deformação dos projéteis em cada placa submetida aos testes balísticos na primeira fase podem ser visualizadas no ANEXO B1.

Todavia, observou-se uma menor profundidade de deformação da plastinina para as placas submetidas ao tratamento com fluido espessante. Esses dados indicam que parte do mecanismo de dissipação da energia transferida pelo impacto do projétil, em placas cujas fibras foram tratadas, se deve ao maior número de camadas danificadas. Essa maior perfuração permitiu, então, uma melhor dissipação da energia, visto que o material em contato com a proteção deformou-se menos. Não é possível, portanto, aplicar apenas o critério de camadas danificadas como parâmetro para classificar o material como melhor ou pior no quesito de proteção. É importante ponderar que esse critério não é adotado pela norma NIJ para aprovação/reprovação de um colete, visto que a absorção de energia é considerada como total se não há perfuração da proteção balística.

Nesse contexto, para confirmar o melhor desempenho dos compósitos produzidos, considerando a hipótese da maior dissipação de energia pelas camadas perfuradas, é preciso analisar o trabalho mecânico realizado sobre um corpo que esteja em contato com a proteção balística.

5.3.2.2 Segunda fase

Os resultados encontrados na primeira fase, demonstraram que, entre as cinco composições propostas para os novos *STFs*, apenas aquela em que 75% em massa dos sólidos são constituídos de carbonato de cálcio e 25% de nanossílica ativa (*STF4*) foi eficaz em reter os projéteis de 9mm *FMJ* e .357 Magnum *JSP* em todos os testes balísticos e dentro dos valores previstos pelo critério internacional de *BFS*.

A fim de melhor avaliar o desempenho desse *STF*, optou-se pela confecção de placas com a mesma massa total, de forma que as massas fossem equivalentes, sendo a diferença entre elas exclusivamente obtida com a substituição de fibras de aramida pelo *STF4*. Nesse sentido, foram comparadas placas de 32 camadas sem tratamento e placas de 19 camadas com e sem tratamento com o *STF4*.

Entretanto, a impregnação do *STF4* foi realizada por meio da combinação entre dispersão por ultrassom e aerógrafo, a fim de garantir uma maior penetração do *STF4* nas fibras. A evaporação do etanol também foi modificada, sendo feita em temperatura ambiente, de forma menos agressiva do que na primeira fase, em que as placas foram colocadas na estufa a 80 °C.

A TAB. 13 resume os dados obtidos após cada teste balístico.

TABELA 13 - Resultados dos ensaios balísticos da segunda fase.

| Placa | Composição | Espessura [mm] | Calibre | Velocidade [m/s] | Energia [J] | Profundidade [mm] | Perfuração | Camadas perfuradas | Profundidade/Massa da placa [mm/g] | Área de impacto [mm ²] |
|-------|------------|----------------|---------|------------------|-------------|-------------------|------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| P37 | 19 puras | 4,51 | 9mm | 361,19 | 521,83 | 38,0 | NÃO | 3 | 0,28 | 32784,96 |
| P38 | 19 puras | 4,67 | .357 | 434,64 | 963,47 | 45,6 | NÃO | 4 | 0,33 | 35300,61 |
| P39 | 19+STF4 | 5,73 | 9mm | 362,41 | 525,36 | 29,4 | NÃO | 8 | 0,13 | 31239,36 |
| P40 | 19+STF4 | 5,52 | .357 | 431,29 | 948,67 | 38,5 | NÃO | 5 | 0,17 | 31533,97 |
| P41 | 32 puras | 7,74 | 9mm | 361,49 | 522,71 | 29,0 | NÃO | 2 | 0,13 | 27890,59 |
| P42 | 32 puras | 7,64 | .357 | 433,43 | 958,07 | 37,0 | NÃO | 4 | 0,16 | 44952,01 |

Com os dados obtidos, construiu-se o gráfico representado na FIG. 67.

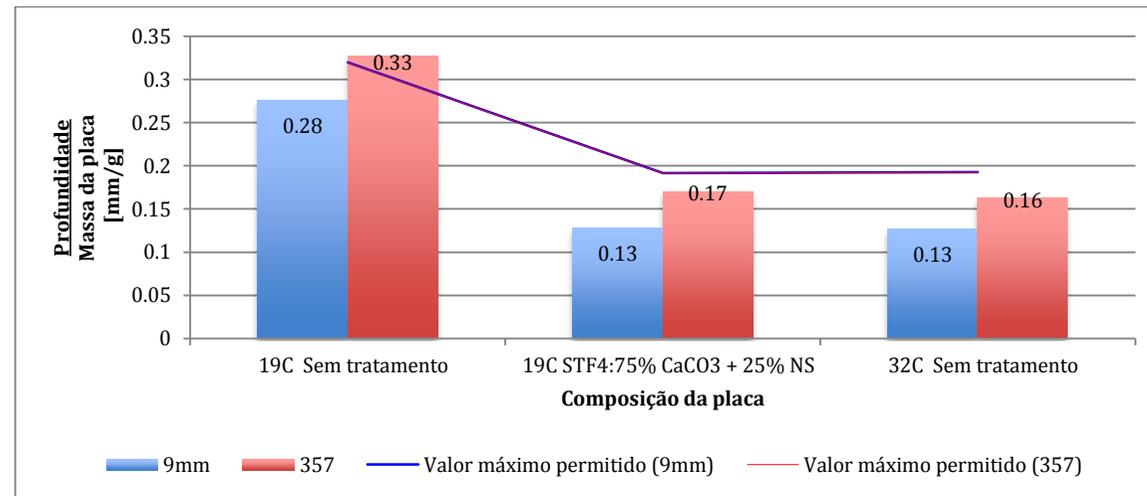


FIGURA 67 - Profundidade relativa dos impactos em placas de 19 e 32 camadas na segunda fase do estudo final.

Todas as seis placas confeccionadas nesta etapa foram capazes de reter o impacto dos projéteis de 9mm *FMJ* e .357 Magnum *JSP*. A profundidade do impacto do projétil .357 Magnum *JSP* na placa de 19 camadas sem tratamento foi superior ao valor máximo permitido pelas normas internacionais, que incluem a NIJ, o que a descartaria para proteção balística. Quando tratadas com *STF4*, as placas de 19 camadas apresentaram desempenho semelhante às aquelas não tratadas, compostas por 32 camadas de fibra de aramida, sendo os valores medidos para as profundidades concordantes com a norma NIJ. Observou-se que tais valores destoam daqueles encontrados para as placas de 18 camadas tratadas com *STF4* e de 32 camadas sem tratamento na primeira fase. Assume-se que na segunda fase os valores para as placas tratadas com *STF4* foram inferiores aos encontrados na primeira fase para as placas de 18 camadas tratadas com *STF4*, pois o método de dispersão e impregnação das partículas sólidas utilizando a combinação entre o ultrassom e o aerógrafo foi mais eficiente. Já para as placas de 32 camadas, os maiores valores encontrados na segunda fase independem do método de dispersão, uma vez que essas placas não foram tratadas. Contudo, na segunda fase, as fibras de aramida foram obtidas de coletes vencidos há cerca de 5 anos, enquanto na primeira fase as mesmas fibras estavam vencidas há cerca de 1 ano, como mostrado nas etiquetas de identificação dos coletes na FIG. 28. Dessa forma, como confirmado pela análise de FTIR na FIG. 41, há uma perda das propriedades mecânicas das fibras mais velhas, o que reduz o seu desempenho, quando comparadas a fibras mais novas.

É importante notar que, embora o desempenho das placas de 19 camadas tratadas com *STF4* tenha sido semelhante ao das placas de 32 camadas sem tratamento, o menor número de camadas permitiu a obtenção de um material muito mais fino, flexível considerando a mesma massa. Durante os testes, as placas de 19 camadas sofreram uma deformação visualmente maior do que aquelas com 32 camadas, o que está correlacionado ao mecanismo de dissipação de energia. A FIG. 68 e a FIG. 69 mostram as placas imediatamente após o impacto e ao serem retiradas do suporte de apoio, nas quais, mais uma vez, se observa uma área de dano em forma semi-lemniscata em função da propagação de danos mais ao longo da trama e menos ao longo das outras direções.

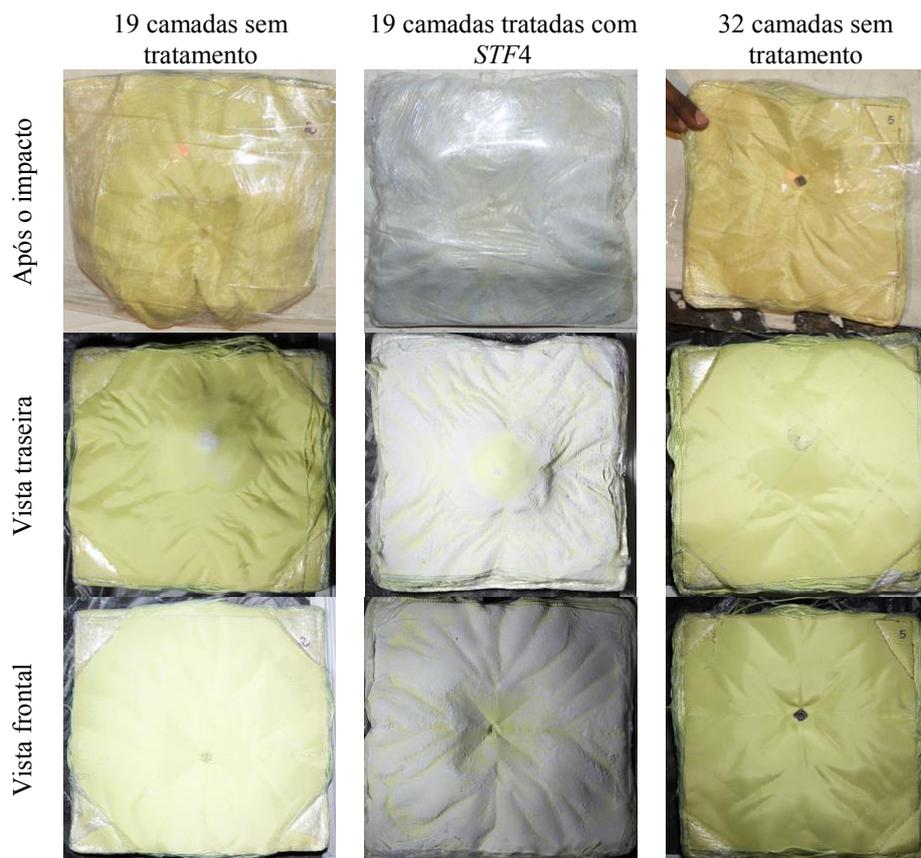


FIGURA 68 - Deformações nas placas impactadas com projéteis 9mm *FMJ*.

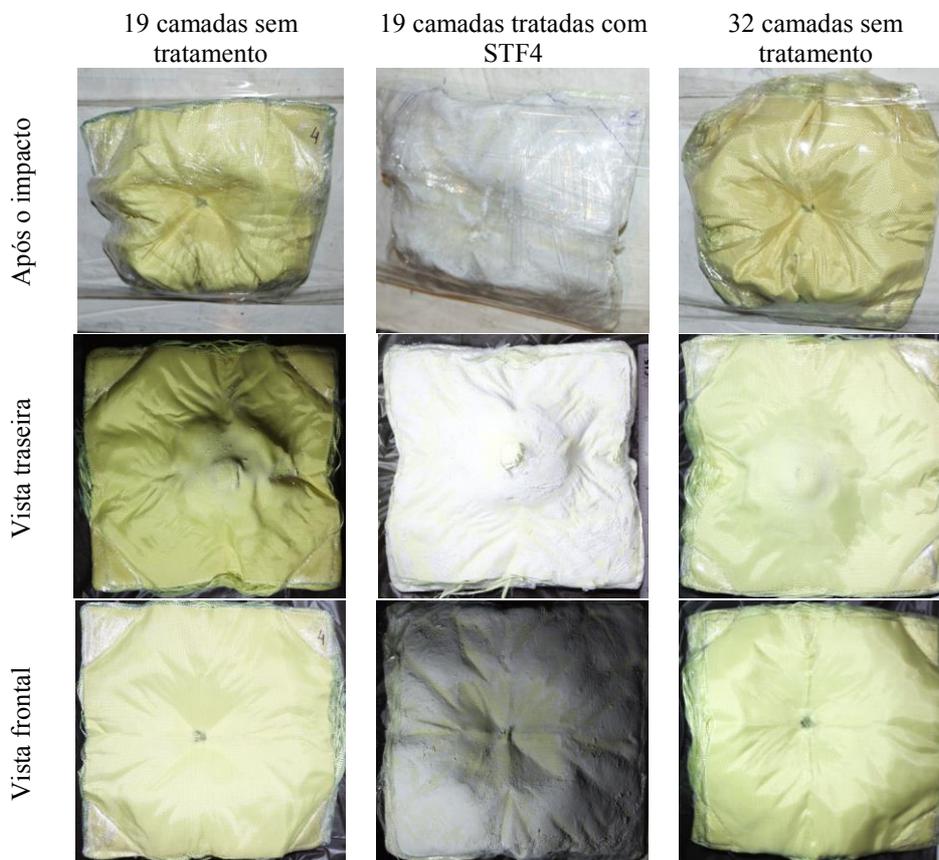


FIGURA 69 - Deformações nas placas impactadas com projéteis .357 Magnum *JSP*.

Construiu-se um gráfico de porcentagem de perfuração das placas (FIG. 70), considerando o número de camadas danificadas após os ensaios balísticos.

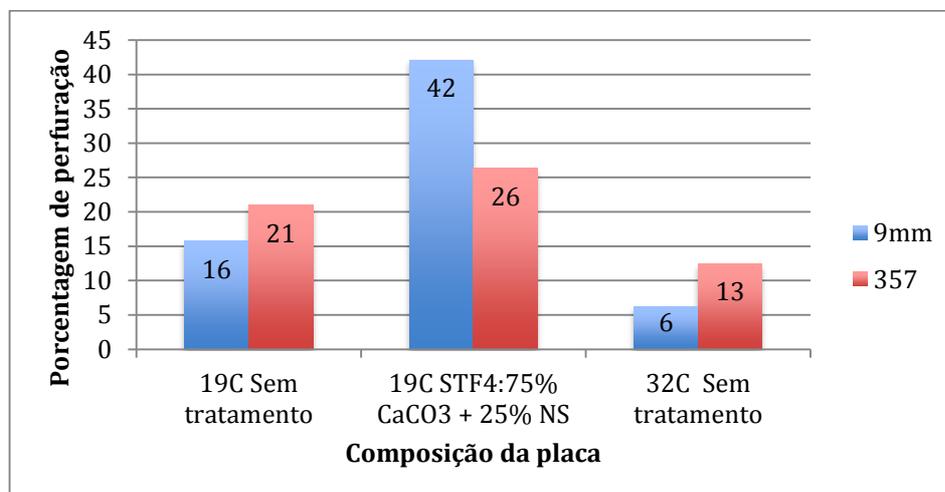


FIGURA 70 - Porcentagem de perfuração em placas com 19 e 32 camadas na segunda fase do estudo final.

Verifica-se que a porcentagem de camadas perfuradas⁶ nas placas de 19 camadas tratadas com *STF* foi expressivamente maior do que nas placas que não foram submetidas ao tratamento. Dessa forma, para confirmar seu melhor desempenho, considerando a hipótese da maior dissipação de energia por meio de um maior número de camadas danificadas, é preciso analisar o trabalho mecânico realizado sobre um corpo que esteja em contato com a proteção balística.

5.4 Propriedades reológicas dos *STFs*

A FIG. 71 mostra a variação na viscosidade e na tensão de cisalhamento para os fluidos espessantes produzidos, com o aumento da taxa de cisalhamento. Observa-se que o comportamento espessante para os *STFs* produzidos, com as diferentes combinações, têm início em taxas de cisalhamento distintas. Para o *STF7* (100% de Nanossílica), esse comportamento tem início em torno de $199,5 \text{ s}^{-1}$, para o *STF6* (75% de Nanossílica e 25% de CaCO_3), em torno de $50,12 \text{ s}^{-1}$, e para o *STF5* (50% de Nanossílica e 50% de CaCO_3), em torno de $125,9 \text{ s}^{-1}$. Já para o *STF4* e o *STF3* a faixa de medida do reômetro

⁶ A última camada perfurada e a deformação dos projéteis em cada placa submetida aos testes balísticos na segunda fase podem ser visualizadas no ANEXO B2.

utilizado não atingiu o início do comportamento espessante, que provavelmente ocorre em altas taxas de cisalhamento.

As taxas de ocorrência de comportamento espessante para os *STF* 5, 6 e 7 são muito menores do que aquelas reportadas para projéteis, maiores que 10^5 s^{-1} . Observa-se, ainda, para essas combinações, que houve uma tendência de queda do comportamento espessante, o que provavelmente reflete a razão da limitação da capacidade de absorção da energia do impacto das fibras impregnadas com esses fluidos. Tal fato não foi observado para os *STF*4 e *STF*3, cujas taxas de cisalhamento em que se inicia o comportamento espessante podem ter sido próximas àquelas dos projéteis utilizados, o que implicou maior tempo de contato com os projéteis, no caso das placas impregnadas com o *STF*4, e dissipação da energia do impacto sem perfuração.

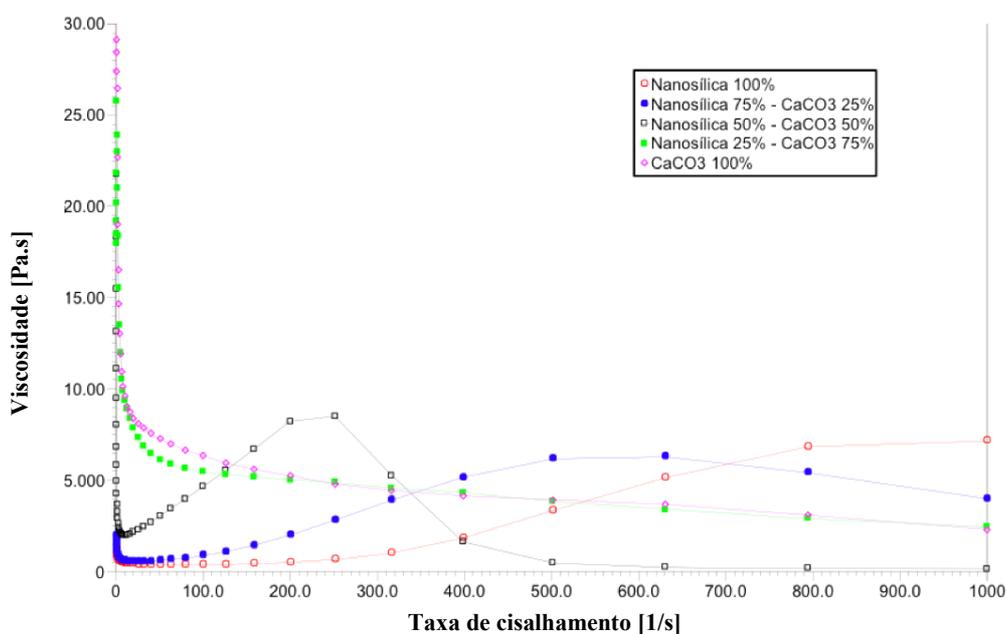


FIGURA 71 - Comportamento reológico dos fluidos espessantes impregnados nas fibras de aramida vencidas.

Além das taxas de deformação nos testes reológicos serem significativamente menores que a dos ensaios balísticos, a interação dos fluidos com o tecido e suas tramas não é demonstrada. Considerando, ainda, uma melhor dispersão das nanopartículas nas fibras de aramida na primeira fase, o melhor desempenho da combinação CaCO_3 :Nanossilica, na proporção 75:25, pode ser atribuído ao fator de empacotamento e sua melhor interação com os filamentos do tecido de Kevlar[®]. Isso pode fazer com que o coeficiente de atrito entre o projétil e o tecido, e também entre as fibras, aumente significativamente.

5.5 Trabalho mecânico atrás da proteção balística

A partir dos dados de deformação e da energia cinética dos projéteis utilizados na primeira e na segunda fase deste trabalho, obteve-se uma curva (FIG. 72) similar àquela proposta por ROBERTS et al. (2006), uma vez que correlaciona a deformação na plastilina com a energia cinética do impacto, embora por um método normalizado. Dessa forma, as unidades consideradas permitem sua aplicação independentemente do número de camadas e/ou da energia do projétil utilizado, para testes em proteções tipo II na norma NIJ.

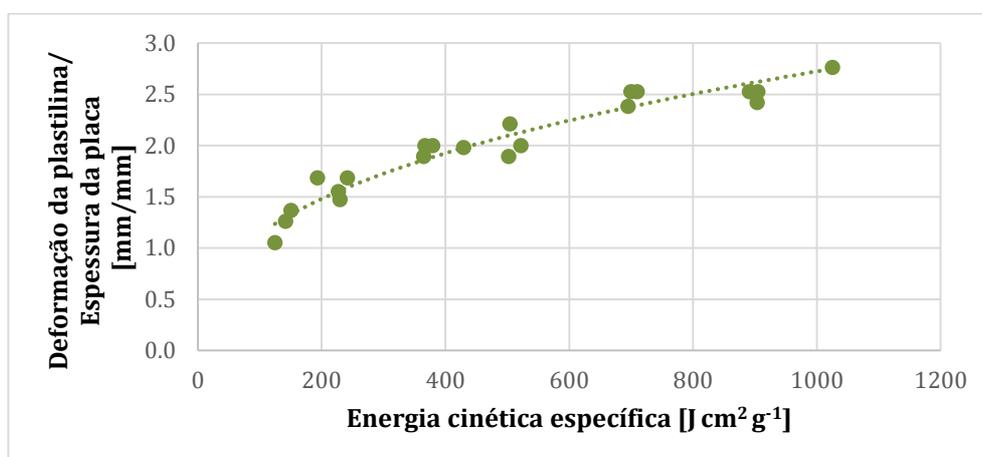


FIGURA 72 - Deformação da plastilina normalizada em função da energia cinética específica do projétil.

Por meio do ajuste da curva foi possível encontrar a seguinte equação, aproximada:

$$\delta = 0,199 E^{0,3788} \quad (3)$$

em que: δ representa a deformação da plastilina pela espessura da placa, em mm/mm, e E , a energia cinética específica do projétil, em J cm² g⁻¹.

A combinação da equação para o trabalho mecânico (2), proposta por COURTNEY e COURTNEY (2009) e da equação para a deformação normalizada da plastilina (3), baseada no modelo de elementos finitos proposto por ROBERTS et al. (2006), possibilitou a determinação do trabalho mecânico específico⁷ realizado atrás das proteções balísticas produzidas.

Os gráficos na FIG. 73 e na FIG. 74 ilustram o trabalho mecânico específico, obtido para as placas confeccionadas na primeira e na segunda fase deste estudo, após disparos com projéteis de 9mm *FMJ* e .357 Magnum *FSP*.

⁷ Os dados utilizados para o cálculo do trabalho mecânico específico encontram-se no ANEXO C1.

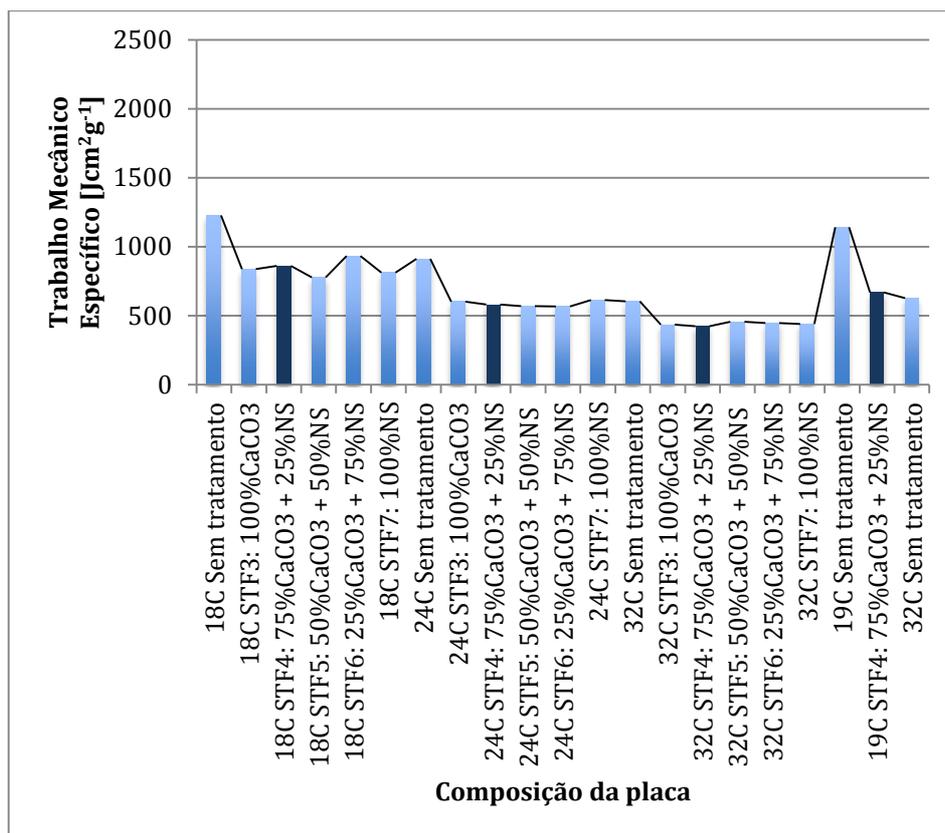


FIGURA 73 - Trabalho mecânico realizado através da proteção balística em placas submetidas a disparos com projéteis 9mm *FMJ*.

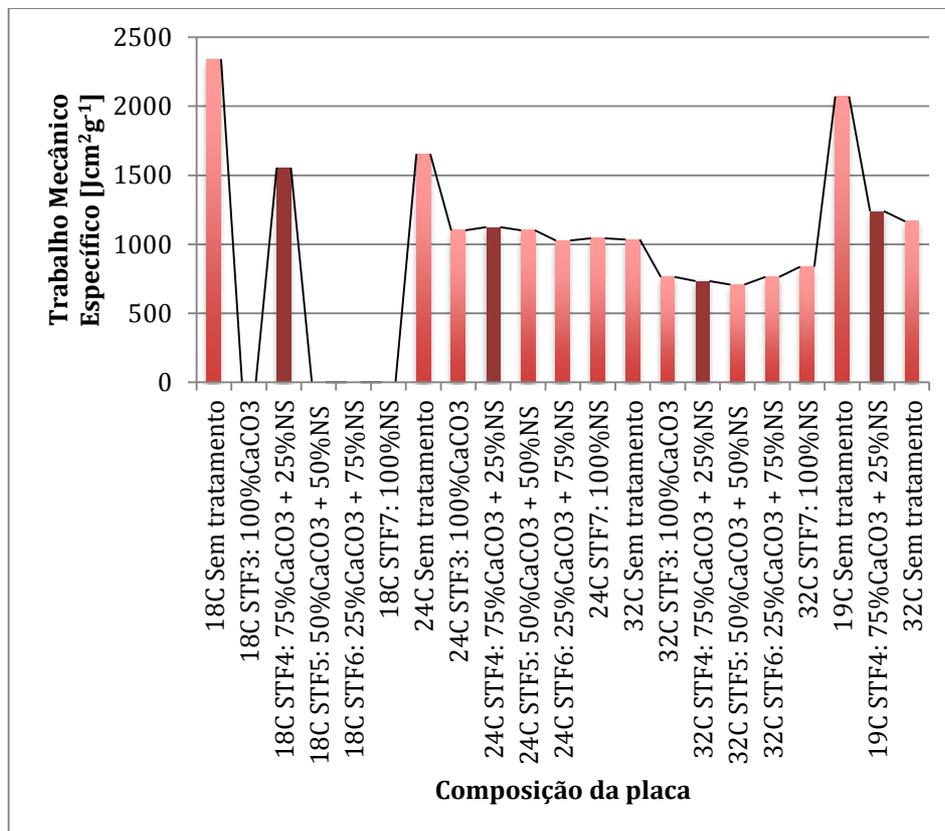


FIGURA 74 - Trabalho mecânico realizado através da proteção balística em placas submetidas a disparos com projéteis .357 Magnum *JSP*.

Ao analisar os gráficos apresentados, observa-se que o trabalho mecânico específico realizado atrás da proteção balística foi menor em todos os conjuntos de placas tratadas com *STF*, quando comparadas às placas sem tratamento. Esse resultado se repete nos testes com projéteis de 9mm *FMJ* e .357 Magnum *FSP*, sendo os valores para .357 maiores, como esperado, visto que esses projéteis possuem uma maior energia associada.

Em evidência, nos gráficos das FIG. 73 e 74, estão os resultados obtidos para as placas tratadas com *STF4*, composto por 75% de CaCO_3 e 25% de Nanossílica.

Observa-se que, à medida que se aumenta o número de camadas de aramida, o trabalho mecânico atrás da placa torna-se menor. Para os conjuntos de 18 camadas tratadas com *STF* 3, 5, 6 e 7, o trabalho mecânico não foi apresentado, já que houve perfuração das quatro placas consideradas.

Nota-se, ainda, uma grande diferença entre o trabalho mecânico obtido para as placas com 19 camadas sem tratamento e as placas de 19 camadas tratadas com *STF4*, sendo que nas placas tratadas, o trabalho realizado foi bastante próximo das placas com 32 camadas sem tratamento, utilizadas na segunda fase deste estudo, ilustrando a eficiência do tratamento com *STF* na absorção da energia do impacto. Novamente, observou-se que as placas de 32 camadas confeccionadas na segunda fase (último dado em ambos os gráficos) foram menos eficientes do que aquelas utilizadas na primeira fase, comprovando que as fibras de aramida vencidas há mais tempo possuem uma maior degradação, como evidenciado anteriormente pelas análises de FTIR, o que compromete seu desempenho mecânico e, conseqüentemente, sua eficiência de proteção balística.

Nesse contexto, o maior número de camadas perfuradas nas placas cujas fibras foram tratadas com *STF*, confirma que o mecanismo de absorção de energia ocorreu de forma significativa pelo alongamento e pela quebra dos fios em diferentes camadas, dissipando a energia cinética para outros fios por meio do encontro entre os tecidos tratados.

O trabalho mecânico realizado pelos projéteis que penetram as proteções balísticas sem sua completa perfuração é proporcional ao volume de tecido corporal deslocado no corpo humano. (COURTNEY e COURTNEY, 2009) Dessa forma, os dados obtidos, demonstram que, ao utilizar os materiais produzidos como reforços em proteções balísticas veiculares, escudos e outros, aqueles tratados com *STF4* são capazes de absorver mais energia e, ao mesmo tempo, possibilitar uma menor propagação de danos para o corpo que recebe o impacto, conduzindo a lesões do tipo *BABT* menos intensas.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolveram-se compósitos híbridos de fibras de aramida provenientes de coletes balísticos vencidos e analisou-se o desempenho balístico das fibras tratadas com nanopartículas, com e sem reforço de matriz epoxídica, por meio de diferentes técnicas de dispersão.

Nos testes preliminares, confirmou-se que o aumento da rigidez por meio da introdução de um sistema epóxi nas fibras de aramida vencidas produz compósitos com resistência mecânica reduzida, devido a um prejuízo na mobilidade das fibras, que não dissipam a energia de forma adequada. A introdução de um sistema epóxi nanomodificado melhorou a absorção de energia, porém não foi suficiente para reproduzir a resistência de um colete balístico novo, com 24 camadas.

Considerando o aspecto morfológico, as análises de MEV demonstraram que as partículas de nanocerâmica MMT e carbonato de cálcio dispersas nas fibras de aramida constituem nanoestruturas mais densas. Essas nanoestruturas, quando presentes, podem intensificar a resistência à penetração de munições do tipo 9mm *FMJ* e .357 Magnum *JSP*. Nos testes preliminares, observou-se que, embora placas de 12 camadas não tenham resistido aos impactos dos projéteis testados, a presença das partículas de nanocerâmica MMT nos compósitos, devido à sua maior densificação, gerou um dano maior (reflexo da dissipação de energia) do que naqueles cujas fibras foram tratadas com nanossílica coloidal. No entanto, placas com 18 camadas, cujas fibras foram tratadas com *STF* baseado em nanossílica coloidal apresentaram uma melhoria de cerca de 25% em relação ao número de camadas necessárias para absorção de energia, quando comparadas com placas de 24 camadas, demonstrando a eficiência da interação de um fluido não Newtoniano com as fibras de aramida na proteção balística.

As análises de FTIR constataram a degradação significativa da estrutura química das fibras de aramida por meio da quebra e da oxidação das ligações, sugerindo o comprometimento das propriedades balísticas em coletes com 1 e 5 anos de fabricação, sendo o efeito mais pronunciado nos coletes mais velhos. Como reflexo, as fibras provenientes de coletes com mais de 5 anos de idade apresentaram indentações mais profundas na plastilina, quando comparadas às fibras de coletes mais novos. Portanto, para que se atribua um novo uso aos coletes vencidos, possibilitando sua integridade

frente às ameaças as quais se destinam a proteger, é necessário um tratamento adequado das fibras que os compõem.

A dispersão das nanopartículas nas fibras de aramida vencidas, com o auxílio de uma técnica combinada de ultrassom e aerógrafo, se mostrou mais eficiente na melhoria do desempenho balístico dos compósitos produzidos, conduzindo a um aperfeiçoamento de cerca de 41% em relação ao número de fibras necessárias para proteção contra as mesmas ameaças que os coletes convencionais são submetidos. Atribuiu-se o melhor desempenho da combinação CaCO_3 :Nanossílica, na proporção 75:25 (*STF4*), ao fator de empacotamento e à sua melhor interação com os filamentos do tecido de Kevlar[®], que resultou em um aumento do coeficiente de atrito entre os projéteis e os tecidos e também entre as fibras. Observou-se, ainda, que, embora o desempenho das placas de 19 camadas tratadas com *STF4* tenha sido semelhante ao das placas de 32 camadas sem tratamento, o menor número de camadas permitiu a obtenção de um material muito mais fino, flexível e de mesma massa.

Foi possível estabelecer uma relação normalizada para o trabalho mecânico realizado atrás da proteção balística, independentemente do número de camadas (espessura das proteções) e/ou da energia do projétil utilizado. Esse resultado torna-se importante na medida em que possibilita estudar uma relação mais aprofundada da propagação de danos para o corpo que recebe o impacto, visto que o trabalho mecânico realizado atrás das proteções balísticas pode ser comparado, proporcionalmente, a lesões do tipo *BABT*, as quais podem levar à letalidade, mesmo quando se utiliza uma proteção balística. Esses dados são de grande utilidade na confecção de proteções balísticas mais eficientes.

Considerando-se a equação proposta para o trabalho mecânico específico, foi possível concluir que todas as fibras de aramida vencidas tratadas com *STF4* apresentaram um melhor desempenho balístico e sua aplicação em proteções balísticas conduz a lesões do tipo *BABT* menos intensas. Portanto, o maior número de camadas perfuradas nas placas cujas fibras foram tratadas com *STF* indicou um mecanismo de absorção de energia significativo pelo alongamento e pela quebra dos fios em diferentes camadas, dissipando a energia cinética para outros fios por meio do encontro entre os tecidos tratados.

No geral, tanto os ensaios balísticos quanto as análises em nanoescala, sugerem que o uso de *shear thickening fluids (STF)* constitui uma estratégia para melhorar a resistência balística das fibras de aramida provenientes de coletes vencidos, sendo essas uma boa opção para aplicação em escudos balísticos e sistemas veiculares.

Como sugestões para trabalhos futuros cabe destacar:

- Desenvolvimento de um modelo que possa relacionar a área de dano e a composição dos compósitos produzidos.
- Utilização de simulações numéricas para prever o número de camadas e a composição do *STF* ideal para a proteção balística desejada.
- Aplicação de luz UV para simulação controlada do envelhecimento das fibras sob ação da umidade.
- Emprego de equipamento adequado para determinação do limite balístico, representado como V_{50} , que é velocidade de um projétil na qual há 50% de probabilidade de um material resistir ao impacto desse projétil.
- Utilização de uma menor quantidade de fibras e um maior número de amostras.
- Variação dos testes balísticos dentro do próprio lote e em lotes distintos.
- Realização dos ensaios balísticos utilizando uma câmera de alta velocidade.
- Monitoramento do armazenamento dos coletes dentro da PMMG.
- Estudo da introdução de nanomembranas superhidrofóbicas nas fibras de aramida, a fim de reduzir a degradação pela absorção de umidade.
- Correlação entre o trabalho mecânico realizado atrás da proteção balística e o nível e a probabilidade de danos no corpo humano.
- Avaliação da proteção utilizando os padrões de trajes antifraturação (antibomba).
- Análise da nova durabilidade do material proposto para proteção, considerando diferentes ambientes de uso, bem como o custo de sua produção.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRATE, S. Impact engineering of composite structures. Springer: Illinois, 2011. 404 p.
2. ALATEYAH, A.I., DHAKAL, H.N., ZHANG, Z.Y. Processing, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites Based on Layer Silicates: A Review. **Advances in Polymer Technology**, Vol. 32, No. 4, pp 1-36, 2013.
3. AVILA, A.F., SOARES, M.I., SILVA NETO, A. A study on nanostructured laminated plates behavior under low-velocity impact loadings. **International Journal of Impact Engineering**, Vol. 34, p. 28-41, 2007.
4. BARRACUDA, 2015. Acessado em 24 mar. 2015. Disponível em: <<http://www.barracudacomposites.com.br/>>.
5. BCA TÊXTIL LTDA, 2013. Disponível em: <<http://www.bcatextil.com.br/>>. Acesso em 24 mar. 2015.
6. BIOKINETICS AND ASSOCIATES LTD. Development of an Aged Armour Replacement Protocol Phase One Report. Technical Report for the Canadian Police Research Centre. 2008.
7. BIRADAR, S. GOORNAVAR, V., PERIYAKARUPPAN, A., KOEHNE, J., JEFFERS, R., HALL, J.C., RAMESH,V., MEYYAPPAN, M., RAMESH, G.T. Optimization of process parameters of polymer solution mediated growth of calcium carbonate nanoparticles. **Nanotechnology**, Vol. 23, p. 1-6, 2012.
8. BROWN, E., JAEGER, H.M. The role of dilation and confining stresses in shear thickening of dense suspensions. **Journal of Rheology**, Vol. 56, N. 4, p. 875-923, 2012.

9. BROWN, E., JAEGER, H.M. Shear thickening in concentrated suspensions: phenomenology, mechanisms and relations to jamming. **Reports on Progress in Physics**, Vol. 77, p. 1-23, 2014.
10. BRUKER, 2015. Acessado em 17 de novembro de 2015. Disponível em: <www.bruker.com/pt/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-routine-spectrometers/alpha/overview.html>.
11. CARDOSO, A.L.V, MATTOS, J.M.M., RODRIGUES JR., J.C.J, PEREIRA, I.M. Envelhecimento das fibras de aramida utilizada em coletes balísticos nível – III. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**. V. 28, No. 4, p. 22-27, 2011.
12. CARR, D., KIESER, J., MABBOTT, A., MOTT, C., CHAMPION, S., GIRVAN, E. Damage to apparel layers and underlying tissue due to hand-gun bullets. **International Journal of Legal Medicine**, Vol. 128, No. 1, p. 83-93, 2014.
13. ÇELEN, Ö. Investigation of the rheological behaviour of nanosuspensions. 2011. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência). Instituto de Engenharia e Ciência de Esmirna, Turquia, 2011.
14. CHAURASIA, A., SUZHU, Y., HENRY, C.K.F., MOGAL, V.T., SAHA, S. Properties and Applications of Polymer Nanocomposites. **Handbook of Manufacturing Engineering and Technology**, Vol. 22, N. 1, pp 1-46, 2014.
15. CHAWLA, K.K. Composite Materials. Science and Engineering. 3rd edition. Springer. Birmingham, 2013.
16. CHEN, Y., XU, W., ZENG, G., LIU, W. Shear-Thickening Behavior of Precipitated Calcium Carbonate Particles Suspensions in Glycerine. **Applied Rheology**, Vol. 25, p. 1-8, 2015.
17. CHOW, Y.Y. Wound ballistics: Part I – Basic science. **Hong Kong Journal of Orthopedic Surgery**. Vol. 5, No 2, p. 142-147, 2001.

18. CHU, C-K., CHEN, Y-L. Ballistic-proof Effects of Various Woven Constructions. **Fibres & Textiles**, Vol. 18, No. 6, p. 63-67, 2010.
19. CHUNG, D.D.L. Composite Materials. Science and Applications. 2nd ed. Springer: New York, 2010.
20. CODYSON. Acessado em 04 de dezembro de 2015. Disponível em: <<http://www.codyson.net/en/2-2.asp?cls4=778>>.
21. COURTNEY, A., COURTNEY, M. A thoracic mechanism of mild traumatic brain injury due to blast pressure waves. **Medical Hypotheses**, Vol. 72, No. 1, p. 76-83, 2009.
22. CRONIN, D.S. Application of a detailed thorax model to investigate behind armour blunt trauma. In: IRCOBI Conference, 2012.
23. CWALINAA, C.D., DOMBROWSKI, R.D., MCCUTCHEON, C.J., CHRISTIANSEN, E.L., WAGNER, N.J. MMOD Puncture Resistance of EVA Suits with Shear Thickening Fluid (STF) – Armortm Absorber Layers. **Procedia Engineering**, Vol. 103, p. 97-104, 2015.
24. DANIEL, I. M; ISHAI, O. Engineerig mechanics of composites materials. New York: Oxford University, 1994. 395 p.
25. DECKER, M.J., HALBACH, C.J., NAM, C.H. WAGNER, N.J., WETZEL, E.D. Stab resistance of shear thickening fluid (STF)-treated fabrics. **Composites Science and Technology**, Vol. 67, p. 565-578, 2007.
26. DING, J., TRACEY, P., LI, W., PENG, G., WHITTEN, P.G., WALLACE, G.G. Review on Shear Thickening Fluids and Applications. **Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST)**, Vol. 2, No 4, p. 161-173, 2013.
27. DISCACCIATI, J.A.C. Síntese, evolução estrutural e propriedades de polímeros modificados por nanocomponentes de minerais para aplicação odontológica. Tese

- (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
28. DUPONT, 2015. Kevlar Aramid Fiber. Technical Guide. Disponível em: <<http://www.dupont.com>>. Acesso em 20 nov. de 2015
 29. EGRES, R.G., NETTESHEIM, F., WAGNER, N. J. Rheo-SANS investigation of acicular-precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition. **Journal of Rheology**, Vol. 50, No 5, p. 685-709, 2006.
 30. EGRES, R.G., WAGNER, N.J. The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition. **Journal of Rheology**, Vol. 49, p. 719-746, 2005.
 31. FEI, 2015. Acessado em 17 de novembro de 2015. Disponível em: <<http://www.fei.com/products/sem/quanta-sem/>>.
 32. FIBRE GLAST, 2015. Acessado em 04 de dezembro de 2015. Disponível em: <http://www.fibreglast.com/product/GINGHER_Serrated_Scissor_1731-A/Supplies_Tools_Scissors_Cutters_Fabric_Aids>.
 33. FORNOS MAGNU'S, 2015. Acessado em 04 de dezembro de 2015. Disponível em: <<http://www.fornosmagnus.com.br/?secao=produto&idproduto=90>>.
 34. GU, J., HUANG, X.C., LI, Y., WANG, X.L, SHI, M.W., ZHENG, Z. Improving the stab-resistance performance of ultra high molecular weight polyethylene fabric intercalated with nano-silica-fluid. **J. Shanghai Jiaotong Univ (Sci)**, Vol. 19, No. 1, p. 102-109, 2014.
 35. HANEMANN, T., SZABÓ, D. V. Polymer-nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications. **Materials**, Vol. 3, pp 3468-3517, 2010.
 36. HANLON, E., GILLICH, P. Origin of the 44-mm behind-armor blunt trauma standard. **Military Medicine**, Vol. 177, p. 333–339, 2012.

37. HARIS, A. LEE, H.P., TAY, T.E., TAN, V.B.C. Shear thickening fluid impregnated ballistic fabric composites for shock wave mitigation. **International Journal of Impact Engineering**, Vol. 80, p. 143-151, 2015.
38. HASSAN, T.A., RANGARI, V.K., JEELANI, S. Synthesis, processing and characterization of shear thickening fluid (STF) impregnated fabric composites. **Materials Science and Engineering A**, Vol. 527, p. 2892-2899, 2010.
39. HE, Q., GONG, X., XUAN, S., JIANG, W., CHEN, Q. Shear thickening of suspensions of porous silica nanoparticles. **Journal of Materials Science**. Vol. 50, p. 6041-6049, 2015.
40. HEDGE, R.R. Structure and Properties of Nanoclay Reinforced Polymer Films, Fibers and Nonwovens. Tese (Doutorado em Filosofia). Universidade do Tennessee, Knoxville, 2009.
41. HERAKOVICH, C. T. Mechanics of fibrous Composites. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1998. 460 p.
42. HOFFMAN, R.L. Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. I. Observation of a flow instability. **Transactions of the Society of Rheology**, Vol. 16, N.1, p. 155-174, 1972.
43. HOFFMAN, R.L. Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. II. Theory and experimental tests. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 46, N.3, p. 491-506, 1974.
44. HOFFMAN, R.L. Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions III. Necessary conditions for their occurrence in viscometric flows. **Advances in Colloid and Interface Science**, Vol. 17, N.1, p. 161-184, 1982.

45. IARC (Internacional Agency for Tesearch on Cancer). Silica Some Silicates Coal Dust and Para-Aramid Fibrils. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol.38, Lyon, France. 1997.
46. IHEA: International Hunter Education Asociacion. Ammunition, 2002. Disponível em: <<http://homestudy.ihea.com>>. Acesso em 09 dez. 2014.
47. IKA. Acessado em 04 de dezembro de 2015. Disponível em: <http://www.ika.com/owa/ika/catalog.product_detail?iProduct=3725000>.
48. JOSELIN, R., WILSON, W.J. Investigation on Impact Strength Properties of Kevlar Fabric using Different Shear Thickening Fluid Composition. **Defence Science Journal**, Vol. 64, No. 3, p. 236-243, 2014.
49. KANG, H-Y. A Review of the Emerging Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications. Department of Toxic Substances Control Pollution Prevention and Green Technology, California, 2010.
50. KANG, T.J., KIM, C.Y., HONG, K.H. Rheological Behavior of Concentrated Silica Suspension and Its Application to Soft Armor. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 124, p. 1534-1541, 2011.
51. KAW, A.K. Mechanics of Composite Materials. 2nd. ed. Florida: Taylor & Francis, 2006. 473 p.
52. KIM, P.K., HSU, S.L., ISHIDA H. Normal vibrational analysis of benzanilide. A model for poly(p-phenylene terephthalamide). **Macromolecules**. V. 18, p.1905-1914, 1985.
53. LEE, BW., KIM, CG. Computational analysis of shear thickening fluid impregnated fabrics subjected to ballistic impacts. **Advanced Composite Materials**. Vol. 21, No. 2, p. 177-192, 2012.

54. LEE, Y.S., WETZEL, E.D., WAGNER, N.J. The ballistic impact characteristics of Kevlar[®] woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid. **Journal of Materials Science**, Vol. 38, p. 2825-2833, 2003.
55. LOMAKIN, E.V., MOSSAKOVSKY, P.A., BRAGOV, A.M., LOMUNOV, A.K., KONSTANTINOV, A.Y., KOLOTNIKOV, M.E., ANTONOV, F.K., VAKSHTEIN, M. S. Investigation of impact resistance of multilayered woven composite barrier impregnated with the shear thickening fluid. **Archive of Applied Mechanics**, Vol. 81, N.12, p. 2007-2020, 2011.
56. LU, Z., WU, L., GU, B., SUN, B. Numerical simulation of the impact behaviors of shear thickening fluid impregnated warp-knitted spacer fabric. **Composites: Part B**, Vol. 69, p. 191-200, 2015.
57. MAJUMDAR, A., BUTOLA, B.S., SRIVASTAVA, A. Development of soft composite materials with improved impact resistance using Kevlar fabric and nano-silica based shear thickening fluid. *Materials and Design*, Vol. 54, p. 295-300, 2014.
58. MAJUMDAR, A., BUTOLA, B.S., SRIVASTAVA, A. Optimal designing of soft body armour materials using shear thickening fluid. **Materials and Design**, Vol. 46, p. 191-198, 2013.
59. MALLICK, P.K. *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*. Third edition: Taylor & Francis Group, 2007.
60. MENDONÇA, P.T.R. *Materiais Compostos e Estruturas-sanduiche – Projeto e Análise*. 1^a ed. Barueri: Editora Manole, 2005. 632 p.
61. NAIK, N.K., SHRIRAO, P. Composite structures under ballistic impact. **Composite Structures**. Vol. 66, p. 579-590, 2004.
62. NAIK, N.K., SHRIRAO, P., REDDY, B.C.K. Ballistic impact behaviour of woven fabric composites: Formulation. **International Journal of Impact Engineering**. Vol. 32, p. 1521-1552, 2006.

63. NICHOLAS, N.C., WELSCH, J.R. Ballistic gelatin. Institute of non-lethal defense technologies. 2004.
64. NIJ Standard 0101.04 “Ballistic resistance of personal body armour.” U.S. Department of Justice, National Institute of Justice, Washington DC, p. 1-45, 2001.
65. NIJ Guide 100–01. “Selection and Application Guide to Personal Body Armor.” U.S. Department of Justice, National Institute of Justice, Washington DC, 115 p. 2001.
66. OHAUS, 2015. Acessado em 17 de novembro de 2015. Disponível em: <<http://br.ohaus.com/brazil/pt/home/products/product-families/AR-BR.aspx>>.
67. PARK, J.L., YOON, B.I., PAIK, J.G., KANG, T.J. Ballistic performance of p-aramid fabrics impregnated with shear thickening fluid; Part I – Effect of laminating sequence. **Textile Research Journal**, Vol. 82, No. 6, p. 527-541, 2012.
68. PARK, J.L., YOON, B.I., PAIK, J.G., KANG, T.J. Ballistic performance of p-aramid fabrics impregnated with shear thickening fluid; Part II – Effect of fabric count and shot location. **Textile Research Journal**, Vol. 82, No. 6, p. 542-557, 2012.
69. PARK, Y., KIM, Y., BALUCH, A.H., Kim, CG. Empirical study of the high velocity impact energy absorption characteristics of shear thickening fluid (STF) impregnated Kevlar fabric. **International Journal of Impact Engineering**, Vol. 72, pp67-74, 2014.
70. PARK, Y., KIM, Y., BALUCH, A.H., KIM, C.G. Numerical simulation and empirical comparison of the high velocity impact of STF impregnated Kevlar fabric using friction effects. **Composite Structures**, Vol. 125, p. 520–529, 2015.
71. PETEL, O.E., OUELLET, S., LOISEAU, J., FROST, D.L., HIGGINS, A.J. A comparison of the ballistic performance of shear thickening fluids based on particle

- strength and volume fraction. **International Journal of Impact Engineering**, Vol. 85, p. 83-96, 2015.
72. PHOENIX, S.L., PORWAL, P.K. A new membrane model for the ballistic impact response and V_{50} performance of multi-ply fibrous systems. **International Journal of Solids and Structures**. Vol. 40, p. 6723–6765, 2003.
73. POLÍCIA MILITAR DE MINAS GERAIS (PMMG). Requisitos mínimos para avaliação do desempenho de coletes balísticos. Relatório Interno de Normas da PMMG, 2014.
74. PRADO, A.G.S., FARIA, E.A. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida da areia. **Química Nova**, Vol. 28, No. 3, -. 544-547, 2005.
75. PRAT, N., RONGIERAS, F., SARRON, J.C., MIRAS, A., VOIGLIO, E. Contemporary body armor: technical data, injuries, and limits. **European Journal of Trauma and Emergency Surgery**. Vol. 38, p. 95-105, 2012.
76. QSONICA. Acessado em 04 dezembro de 2015. Disponível em: <<http://www.sonicator.com/literature/discontinued-models.shtml>>.
77. RASBAND, W. Image J 1.64 2006. Disponível em: <<http://imagej.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 21 maio 2015.
78. REDDY, J.N., MIRAVETE, A. Practical Analysis of Composite Laminates. Flórida: CRC Press, 1995.
79. ROBERTS, J.C., WARD, E.E., MERKLE, A.C., O’CONNOR, J.V. Assessing behind armor blunt Trauma in accordance with the National Institute of Justice Standard for personal body armor protection using finite element modeling. **Journal of Trauma® Injury, Infection, and Critical Care**, Vol. 62, No. 5, p. 1127-1133, 2006.

80. SAMSUDIN, M.S.F., Mohd Ishak, Z. A., Jikan, S. S., Ariff, Z.M., Ariffin A. Effect of Filler Treatments on Rheological Behavior of Calcium Carbonate and Talc-Filled Polypropylene Hybrid Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 102, p. 5421–5426, 2006.
81. SAMSUDIN, M.S.F. Rheological behavior of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade da Malásia, 2008.
82. SHAW, D.J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry, **Butterworths-Heinemann Ltd**, 4th edition, chapter 9, p. 244-261, 1992.
83. SILVA JUNIOR, J.E.L., PACIORNIK, S., D'ALMEIDA, J.R.M. "Evaluation of effect of ballistic damaged area on the residual impact strength and tensile stiffness of glass- fabric composite materials." **Composite Structures**, Vol. 64, No. 1, p. 123-127, 2004.
84. SMITH, A. P., URQUHART, S. G., GARCIA, A., ADE, H. Quantitation of the lateral orientational order within various grades of Kevlar high strength fibers with X-ray linear dichroism microscopy. **North Carolina State University**, 1998.
85. SOUTRENON, M., MICHAUD, V. Impact properties of shear thickening fluid impregnated foams. **Smart Materials and Structures**, Vol. 23, p. 1-10, 2014.
86. SPERLING, L.H. Introduction to physical polymer science. 4th ed. Wiley Interscience. 2006. 845 p.
87. SPRENGER, S. Improving mechanical properties of fiber-reinforced composites based on epoxy resins containing industrial surface-modified silica nanoparticles: review and outlook. **Journal of composites materials**, Vol. 49, No. 1, p. 53-63, 2013.

88. SRIVASTAVA, A., MAJUMDAR, A., BUTOLA, B. S. Improving the impact resistance performance of Kevlar fabrics using silica based shear thickening fluid. **Materials Science and Engineering A**, Vol. 529, p. 224– 229, 2011.
89. STEFANOPOULOS, P.K., HADJIGEORGIOU, G.F., FILIPPAKIS, K., GYFTOKOSTAS, D. Gunshot wounds: A review of ballistics related to penetrating trauma. **Journal of Acute Disease**. Vol. 1, p. 178-185, 2014.
90. TA INSTRUMENTS. Acessado em 16 de dezembro de 2015. Disponível em: <<http://www.tainstruments.com/product.aspx?n=1&id=43>>.
91. TAN, V.B.C., TAY, T.E., TEO, W.K. Strengthening fabric armour with silica colloidal suspensions. **International Journal of Solids and Structures**. Vol. 42, p. 1561–1576, 2005.
92. THE FIRE ARMS GUIDE, 2014. Acessado em 9 dezembro de 2014. The bullet cartridge. Disponível em: <<http://www.thefirearms.guide>>.
93. THOSTENSON, E.T., LI, C., CHOU, T-W. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, Vol. 65, No. 3-4, p. 491-516, 2005.
94. ULTRACKI, L.A. Rigid ballistic composites (Review of literature). NRC Industrial Materials Institute. Canadá, 2010.
95. WITHNALL, C., GARLAND, L. Aged Armour Testing Study. Biokinetics and Associates LTD. Canada, 2010.
96. YAN, R., CHEN, X. Aramid/epoxy composites with angle-laid reinforcement constructions for ballistic protection. **Journal of Industrial Textiles**. Vol. 0, No 0, p. 1-15, 2014.
97. YANG, H. RUAN, J., ZHOU, Z., ZOU, J., WU, Q., XIE, Y. Shear-thickening rheological response of PCC/PEG suspensions. **Journal of Central South University of Technology**, Vol. 16, p. 926–930, 2009.

98. YU, K., CAO, H., QIAN, K., JIANG, L., LI, H. Synthesis and stab resistance of shear thickening fluid (STF) impregnated glass fabric composites. **Fibres & Textiles**, Vol. 20, p. 126-128, 2012.
99. ZHENG, S-B., XUAN, S-H., JIANG, W-Q., GONG, Z-L. High performance shear thickening fluid based on calcinated colloidal silica microspheres. **Smart Materials Structure**, Vol. 24, p. 1-8, 2015.
100. ZHU, B., LEE, M., QUIGLEY, E., FEDKIW, R. Codimensional Non-Newtonian Fluids. In: *ACM Transactions on Graphics (TOG)*, Vol. 34, N. 4, 2015.
101. ZIELINSKA, D., DELCZYK-OLEJNICZAK, B., WIERZBICKI, L. WILBIK-HALGAS, B., STRUSZCZYK, M.H., LEONOWICZ, M. Investigation of the effect of para-aramid fabric impregnation with shear thickening fluid on quasi-static stab resistance. **Textile Research Journal**, Vol. 84, No. 15, p. 1569-1577, 2014.

ANEXO A

A.1 Áreas de dano total calculadas para placas macias.

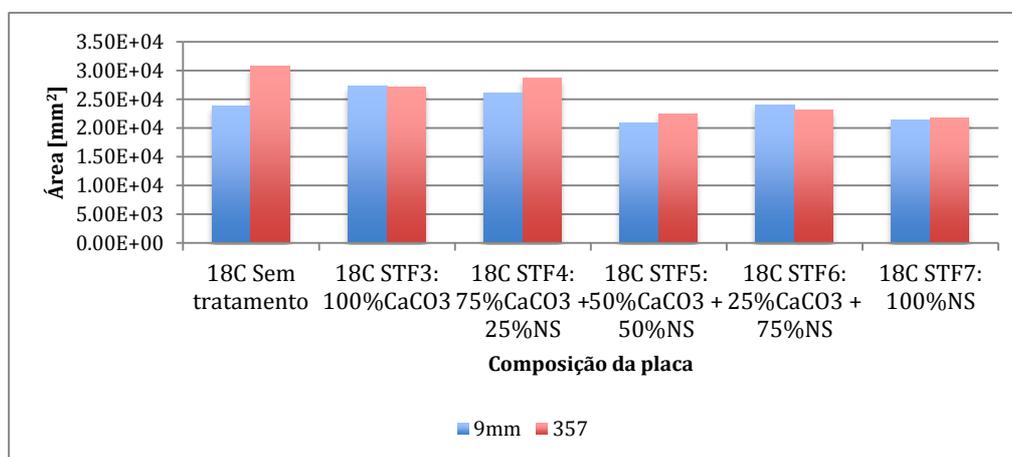


FIGURA 75 - Áreas de impacto em placas de 18 camadas.

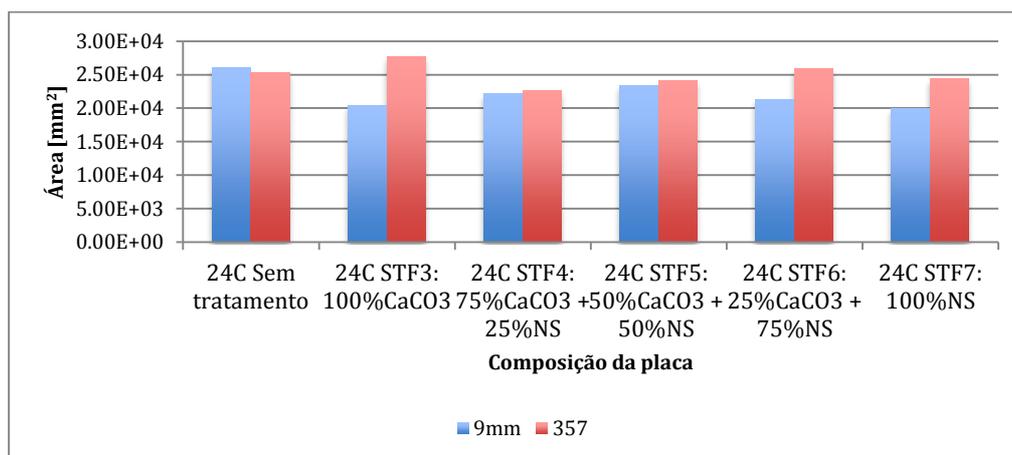


FIGURA 76 - Áreas de impacto em placas de 24 camadas.

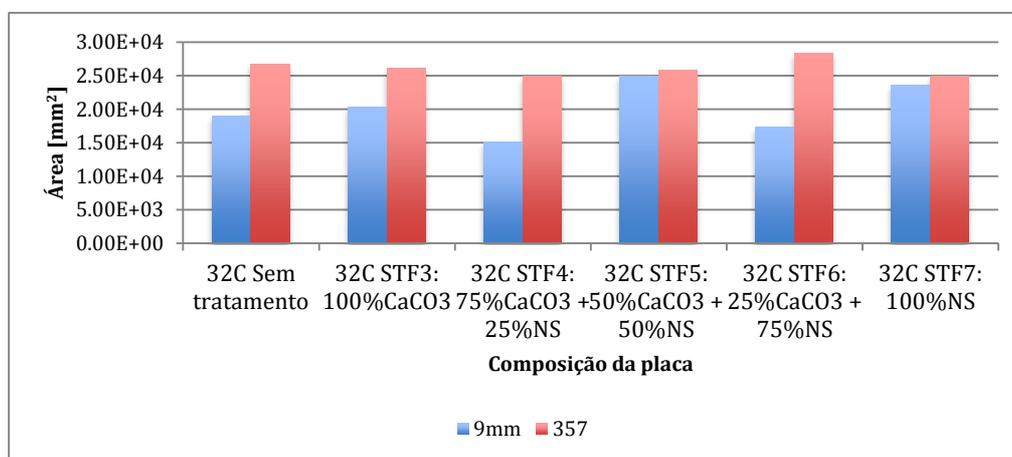


FIGURA 77 - Áreas de impacto em placas de 32 camadas.

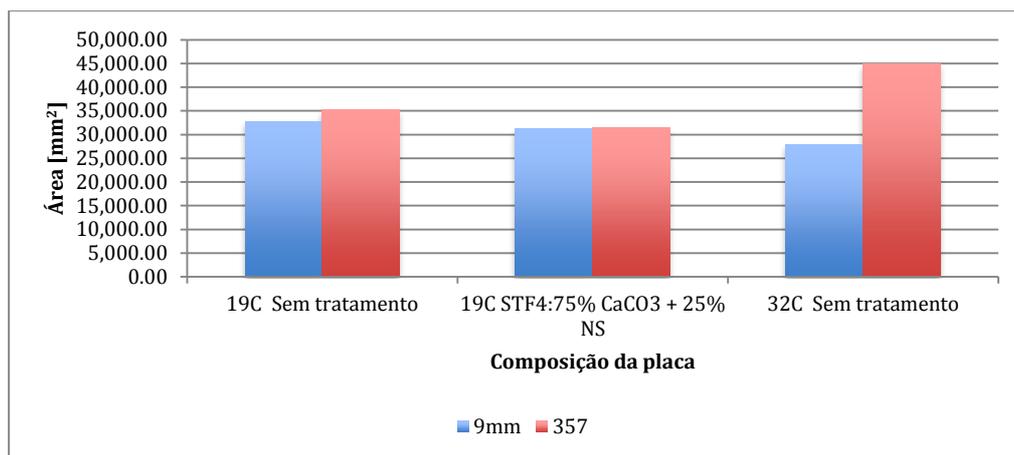


FIGURA 78 - Áreas de impacto em placas de 19 e 32 camadas.

ANEXO B

B.1 Fotografias das camadas perfuradas e das deformações dos projéteis após os ensaios balísticos da primeira fase.

FIGURA 79 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.FIGURA 80 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com *STF3* (100%CaCO₃) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.



Nenhuma camada perfurada

Última camada com o projétil

Deformação do projétil

FIGURA 81 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com *STF4* (75% CaCO_3 + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.

9 camadas perfuradas

Última camada com o projétil

Deformação do projétil

FIGURA 82 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com *STF5* (50% CaCO_3 + 50% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.

6 camadas perfuradas

Última camada com o projétil

Deformação do projétil

FIGURA 83 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com *STF6* (25% CaCO_3 + 75% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.



11 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 84 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com *STF7* (100% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.



5 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil

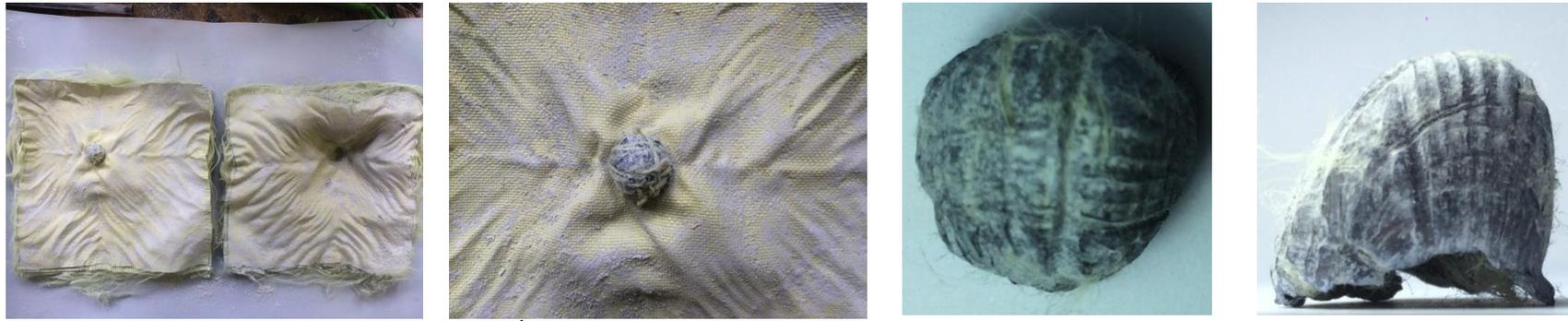


FIGURA 85 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum *FSP*.



Todas as camadas perfuradas

FIGURA 86 - Camadas perfuradas em placa de 18 camadas tratadas com *STF3* (100% CaCO_3) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum *FSP*.



6 camadas perfuradas

Última camada com o projétil

Deformação do projétil

FIGURA 87 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com *STF4* (75% CaCO_3 + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum *FSP*.



(a) Todas as camadas perfuradas

(b) Todas as camadas perfuradas

(c) Todas as camadas perfuradas

FIGURA 88 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 18 camadas tratadas com (a) *STF5* (50% CaCO_3 + 50% NS), (b) *STF6* (25% CaCO_3 + 75% NS) e (c) *STF7* (100% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum *FSP*.



2 camadas perfuradas

Última camada com o projétil

Deformação do projétil

FIGURA 89 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.



7 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 90 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com STF3 (100% CaCO₃) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm FMJ.



10 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 91 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com STF4 (75% CaCO₃ + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm FMJ.



11 camadas perfuradas



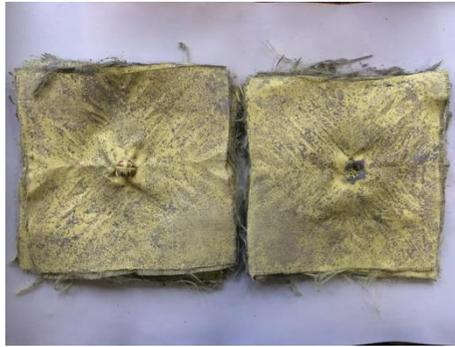
Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 92 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com STF5 (50% CaCO₃ + 50% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm FMJ.



14 camadas perfuradas



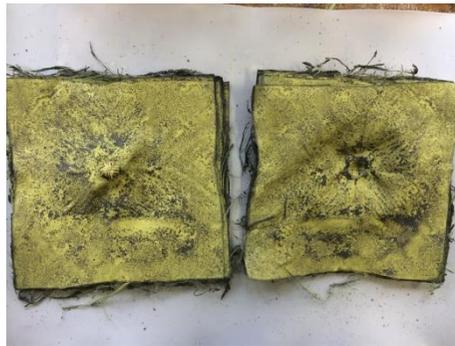
Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 93 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com *STF6* (25% CaCO_3 + 75% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.



13 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



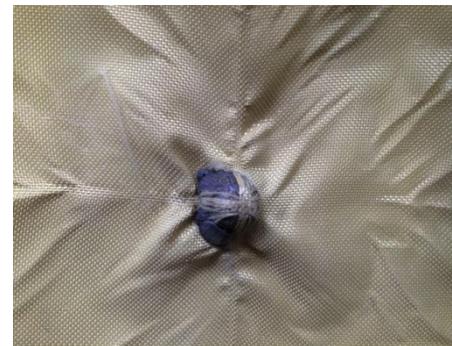
Deformação do projétil



FIGURA 94 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com *STF7* (100% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.



2 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 95 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum *FSP*.



FIGURA 96 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com STF3 (100% CaCO₃) após os ensaios balísticos com projéteis de .357 Magnum FSP.



FIGURA 97 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com STF4 (75% CaCO₃ + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum FSP.



FIGURA 98 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com STF5 (50% CaCO₃ + 50% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum FSP.



12 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil

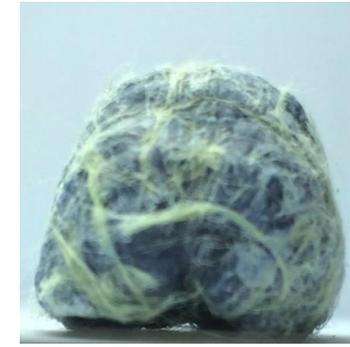


FIGURA 99 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com STF6 (25% CaCO₃ + 75% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum FSP.



9 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 100 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 24 camadas tratadas com STF7 (100% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum FSP.



2 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 101 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm FMJ.



5 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 102 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com *STF3* (100% CaCO_3) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.



12 camadas perfuradas



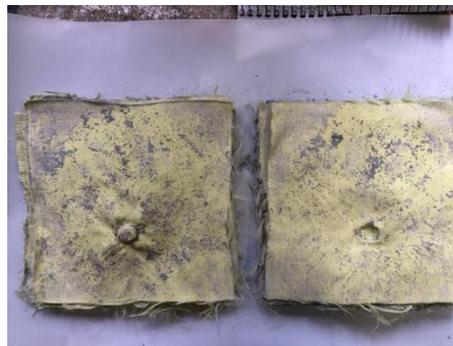
Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 103 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com *STF4* (75% CaCO_3 + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.



11 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 104 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com *STF5* (50% CaCO_3 + 50% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.



11 camadas perfuradas

Última camada com o projétil

Deformação do projétil

FIGURA 105 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com *STF6* (25% CaCO_3 + 75% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.



13 camadas perfuradas

Última camada com o projétil

Deformação do projétil

FIGURA 106 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com *STF7* (100% NS) após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.

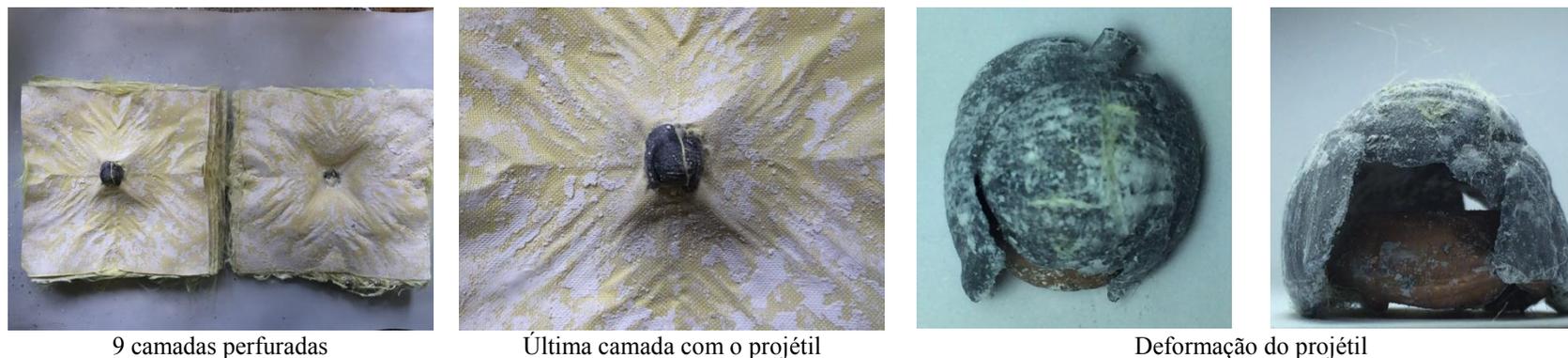


2 camadas perfuradas

Última camada com o projétil

Deformação do projétil

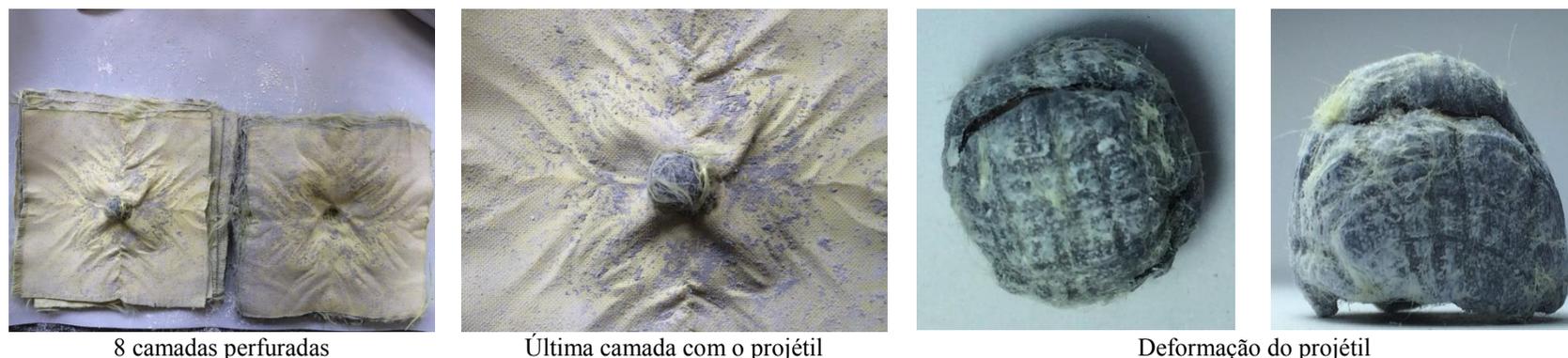
FIGURA 107 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum *FSP*.



9 camadas perfuradas

Última camada com o projétil

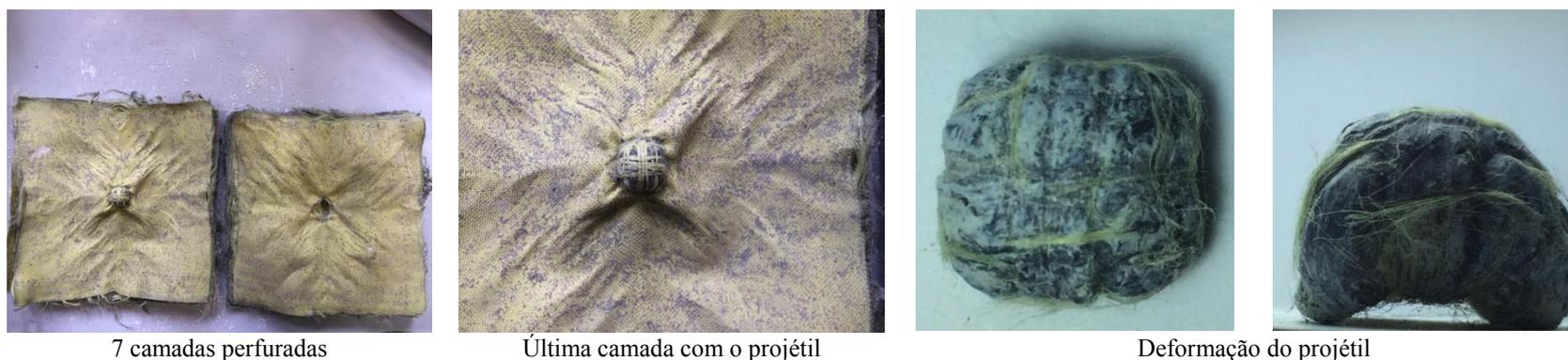
Deformação do projétil

FIGURA 108 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com STF3 (100% CaCO₃) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum FSP.

8 camadas perfuradas

Última camada com o projétil

Deformação do projétil

FIGURA 109 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com STF4 (75% CaCO₃ + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum FSP.

7 camadas perfuradas

Última camada com o projétil

Deformação do projétil

FIGURA 110 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com STF5 (50% CaCO₃ + 50% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum FSP.



FIGURA 111 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com *STF6* (25% CaCO_3 + 75% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum *FSP*.



FIGURA 112 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas tratadas com *STF7* (100% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum *FSP*.

B.2 Fotografias das camadas perfuradas e das deformações dos projéteis após os ensaios balísticos da segunda fase.



3 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 113 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 19 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.



8 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 114 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 19 camadas tratadas com *STF4* (75% CaCO_3 + 25% *NS*) após os ensaios balísticos com projéteis 9mm *FMJ*.



2 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



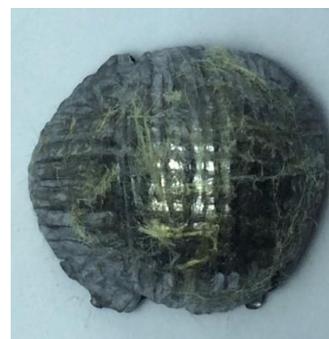
FIGURA 115 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis de 9mm *FMJ*.



4 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 116 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 19 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum FSP.



5 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil

FIGURA 117 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 19 camadas tratadas com STF4 (75% CaCO₃ + 25% NS) após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum FSP.

4 camadas perfuradas



Última camada com o projétil



Deformação do projétil



FIGURA 118 - Camadas perfuradas e deformação do projétil em placa de 32 camadas sem tratamento após os ensaios balísticos com projéteis .357 Magnum FSP.

ANEXO C

C.1 Tabela de dados utilizados para cálculo do trabalho mecânico atrás das proteções balísticas.

TABELA 14 - Dados utilizados para o cálculo do trabalho mecânico específico em placas produzidas no estudo final.

| Placa | Composição | Massa total [g] | Espessura [mm] | Energia do projétil [J] | Profundidade [mm] | Densidade de área/camada [g cm ⁻²] | Densidade de área total [g cm ⁻²] | Energia cinética específica [J cm ² g ⁻¹] | 50% da Energia específica [J cm ² g ⁻¹] | d ₀ [mm] | Razão d/d ₀ | Trabalho mecânico específico [J cm ² g ⁻¹] |
|-------|------------|-----------------|----------------|-------------------------|-------------------|--|---|--|--|---------------------|------------------------|---|
| P1 | 18 puras | 128,50 | 4,27 | 528,01 | 33,2 | 0,0233 | 0,4196 | 1258,39 | 629,20 | 9,76 | 3,40 | 1227,24 |
| P2 | 18 puras | 128,30 | 4,21 | 996,18 | 48,5 | 0,0233 | 0,4189 | 2377,86 | 1188,93 | 12,24 | 3,96 | 2340,23 |
| P3 | 18+STF3 | 184,05 | 5,39 | 513,93 | 39,0 | 0,0334 | 0,6010 | 855,15 | 427,58 | 10,64 | 3,67 | 838,14 |
| P4 | 18+STF3 | 203,00 | 5,47 | 1009,96 | 0,0 | 0,0368 | 0,6629 | 1523,65 | 761,83 | 13,44 | 0,00 | 0,00 |
| P5 | 18+STF4 | 179,40 | 5,52 | 517,43 | 37,0 | 0,0325 | 0,5858 | 883,30 | 441,65 | 11,03 | 3,35 | 860,50 |
| P6 | 18+STF4 | 190,19 | 5,57 | 1004,44 | 41,0 | 0,0345 | 0,6210 | 1617,38 | 808,69 | 14,00 | 2,93 | 1555,50 |
| P7 | 18+STF5 | 201,50 | 5,67 | 523,59 | 39,0 | 0,0366 | 0,6580 | 795,78 | 397,89 | 10,89 | 3,58 | 778,82 |
| P8 | 18+STF3 | 194,29 | 5,66 | 1000,30 | 0,0 | 0,0352 | 0,6344 | 1576,73 | 788,36 | 14,09 | 0,00 | 0,00 |
| P9 | 18+STF6 | 166,60 | 5,75 | 525,36 | 36,5 | 0,0302 | 0,5440 | 965,73 | 482,86 | 11,88 | 3,07 | 933,50 |
| P10 | 18+STF6 | 169,02 | 5,72 | 964,82 | 0,0 | 0,0307 | 0,5519 | 1748,18 | 874,09 | 14,80 | 0,00 | 0,00 |
| P11 | 18+STF7 | 194,34 | 5,81 | 522,71 | 48,0 | 0,0353 | 0,6346 | 823,71 | 411,85 | 11,31 | 4,25 | 813,08 |
| P12 | 18+STF7 | 197,50 | 5,85 | 1011,35 | 0,0 | 0,0358 | 0,6449 | 1568,23 | 784,11 | 14,53 | 0,00 | 0,00 |
| P13 | 24 puras | 168,20 | 5,87 | 532,45 | 30,5 | 0,0229 | 0,5492 | 969,46 | 484,73 | 12,15 | 2,51 | 911,81 |
| P14 | 24 puras | 168,80 | 5,53 | 987,95 | 33,0 | 0,0230 | 0,5512 | 1792,41 | 896,21 | 14,45 | 2,28 | 1653,66 |
| P15 | 24+STF3 | 265,83 | 7,11 | 545,88 | 35,1 | 0,0362 | 0,8680 | 628,88 | 314,44 | 12,49 | 2,81 | 601,75 |
| P16 | 24+STF3 | 259,45 | 7,09 | 1019,67 | 35,0 | 0,0353 | 0,8472 | 1203,60 | 601,80 | 15,93 | 2,20 | 1099,91 |
| P17 | 24+STF4 | 271,85 | 7,39 | 550,39 | 32,0 | 0,0370 | 0,8877 | 620,04 | 310,02 | 12,91 | 2,48 | 581,79 |
| P18 | 24+STF4 | 253,85 | 7,51 | 1023,85 | 37,0 | 0,0345 | 0,8289 | 1235,19 | 617,59 | 17,04 | 2,17 | 1125,29 |
| P19 | 24+STF5 | 262,50 | 7,86 | 517,43 | 34,5 | 0,0357 | 0,8571 | 603,67 | 301,84 | 13,60 | 2,54 | 568,85 |
| P20 | 24+STF5 | 256,70 | 7,63 | 1000,30 | 39,0 | 0,0349 | 0,8382 | 1193,39 | 596,69 | 17,09 | 2,28 | 1100,81 |
| P21 | 24+STF6 | 266,00 | 7,92 | 525,36 | 34,0 | 0,0362 | 0,8686 | 604,85 | 302,43 | 13,71 | 2,48 | 567,62 |
| P22 | 24+STF6 | 272,98 | 7,84 | 970,24 | 43,5 | 0,0371 | 0,8914 | 1088,49 | 544,25 | 16,96 | 2,57 | 1027,63 |
| P23 | 24+STF7 | 259,39 | 7,85 | 540,49 | 39,9 | 0,0353 | 0,8470 | 638,13 | 319,06 | 13,87 | 2,88 | 612,41 |
| P24 | 24+STF7 | 268,68 | 7,91 | 996,18 | 39,0 | 0,0366 | 0,8773 | 1135,47 | 567,74 | 17,38 | 2,24 | 1043,10 |
| P25 | 32 puras | 229,16 | 7,77 | 517,43 | 27,0 | 0,0234 | 0,7483 | 691,50 | 345,75 | 14,15 | 1,91 | 604,47 |
| P26 | 32 puras | 231,72 | 7,74 | 939,30 | 30,0 | 0,0236 | 0,7566 | 1241,42 | 620,71 | 17,59 | 1,71 | 1033,03 |
| P27 | 32+STF3 | 364,13 | 7,70 | 567,71 | 26,5 | 0,0372 | 1,1890 | 477,47 | 238,74 | 12,19 | 2,17 | 435,13 |
| P28 | 32+STF3 | 362,55 | 7,84 | 994,80 | 33,0 | 0,0370 | 1,1838 | 840,32 | 420,16 | 15,37 | 2,15 | 763,17 |

TABELA 14 - Dados utilizados para o cálculo do trabalho mecânico específico em placas produzidas no estudo final.

(continuação)

| Placa | Composição | Massa total [g] | Espessura [mm] | Energia do projétil [J] | Profundidade [mm] | Densidade de área/camada [g cm ⁻²] | Densidade de área total [g cm ⁻²] | Energia cinética específica [J cm ² g ⁻¹] | 50% da Energia específica [J cm ² g ⁻¹] | d ₀ [mm] | Razão d/d ₀ | Trabalho mecânico específico [J cm ² g ⁻¹] |
|-------|------------|-----------------|----------------|-------------------------|-------------------|--|---|--|--|---------------------|------------------------|---|
| P29 | 32+STF4 | 368,07 | 7,83 | 544,98 | 29,7 | 0,0376 | 1,2019 | 453,44 | 226,72 | 12,15 | 2,44 | 424,36 |
| P30 | 32+STF4 | 374,42 | 7,89 | 994,80 | 32,0 | 0,0382 | 1,2226 | 813,68 | 406,84 | 15,28 | 2,09 | 733,74 |
| P31 | 32+STF5 | 350,64 | 7,93 | 567,71 | 28,6 | 0,0358 | 1,1449 | 495,84 | 247,92 | 12,73 | 2,25 | 455,63 |
| P32 | 32+STF5 | 369,06 | 7,96 | 967,53 | 30,0 | 0,0377 | 1,2051 | 802,87 | 401,43 | 15,34 | 1,96 | 708,17 |
| P33 | 32+STF6 | 351,43 | 7,95 | 565,87 | 27,0 | 0,0359 | 1,1475 | 493,13 | 246,56 | 12,74 | 2,12 | 446,26 |
| P34 | 32+STF6 | 347,28 | 7,93 | 955,38 | 33,0 | 0,0354 | 1,1340 | 842,51 | 421,25 | 15,56 | 2,12 | 762,50 |
| P35 | 32+STF7 | 329,23 | 8,19 | 514,81 | 29,0 | 0,0336 | 1,0750 | 478,87 | 239,44 | 12,98 | 2,23 | 439,48 |
| P36 | 32+STF3 | 323,45 | 8,05 | 971,60 | 35,5 | 0,0330 | 1,0562 | 919,93 | 459,97 | 16,34 | 2,17 | 838,26 |
| P37 | 19 puras | 137,61 | 4,51 | 521,83 | 38,0 | 0,0236 | 0,4493 | 1161,33 | 580,66 | 10,00 | 3,80 | 1140,57 |
| P38 | 19 puras | 139,23 | 4,67 | 963,47 | 45,6 | 0,0239 | 0,4546 | 2119,25 | 1059,62 | 13,00 | 3,51 | 2071,26 |
| P39 | 19+STF4 | 229,74 | 5,73 | 525,36 | 29,4 | 0,0395 | 0,7502 | 700,32 | 350,16 | 10,49 | 2,80 | 669,92 |
| P40 | 19+STF4 | 226,21 | 5,52 | 948,67 | 38,5 | 0,0389 | 0,7386 | 1284,34 | 642,17 | 12,71 | 3,03 | 1239,73 |
| P41 | 32 puras | 228,41 | 7,74 | 522,71 | 29,0 | 0,0233 | 0,7458 | 700,84 | 350,42 | 14,17 | 2,05 | 627,65 |
| P42 | 32 puras | 227,03 | 7,64 | 958,07 | 37 | 0,0232 | 0,7413 | 1292,38 | 646,19 | 17,63 | 2,10 | 1166,14 |