



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL APLICADO NA
PROTEÇÃO BALÍSTICA**

André de Souza

**Belo Horizonte-MG
2014**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL APLICADO NA
PROTEÇÃO BALÍSTICA**

André de Souza

Monografia apresentada ao Curso de
Química Tecnológica do CEFET-MG como
parte das exigências da disciplina Trabalho
de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Dr. Patricia Patrício

Banca Examinadora:

**Belo Horizonte-MG
2014**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos deuses, todos.

Aos mamãe e papai.

Ao Filipe, o grande.

Ao Thales, o joe.

Ao VDS, cada um deles.

A Bruna, meu anjo da guarda.

A todos os professores, representados pelo prof. Alexandre de Oliveira Chaves de Química do primeiro ano do CSA, o responsável por tudo isso.

A minha orientadora Patrícia Santiago pelo apoio, paciência e árduo trabalho.

Aos setores de urologia e oncologia dos hospitais Mario Pena e do IPSEMG, por fazer meu tratamento menos doloroso que minha graduação.

Aos amigos, família, alunos e tantos outros

LISTA DE ABREVIATURAS

- NIJ – Instituto Nacional de Justiça
- PEUAPM – Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular
- UHMWPE - Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular
- EPI - Equipamento de Proteção Individual
- ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química
- PEAD - Polietileno de Alta Densidade
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
- HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- MET - Microscópio Eletrônico de Transmissão
- MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura
- TG - Termogravimetria
- TGA – Análise Termogravimétrica
- DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTA - Análise Térmica Diferencial
- DTG – Termogravimetria Diferencial

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 01: Esquema de colete balístico de Kevlar®

Figura 02: Aspecto de cada grupo de amostras

Figura 03: Espectro de FTIR de cada grupo de amostras

Figura 04: Espectro de FTIR de PEUAPM não oxidado e oxidado presentes nos trabalhos de **(13)** e **(14)**.

Figura 05: Curvas TG, DTG e DTA para todos os grupos de amostra,
A) Grupo 1, B) Grupo 2, C) Grupo 3, D) Grupo 4.

Figura 06: DTA e temperatura para amostra do Grupo 1
que sofreu aquecimento e reaquecimento a 200 °C

Figura 07: Imagens do microscópio eletrônico para todos os grupos de amostra,
A) Grupo 1, B) Grupo 2, C) Grupo 3, D) Grupo 4,
E) Sobreposição perpendicular de planos, F) Parte negra do material

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 01: Temperatura de cada grupo para diminuição na taxa de perda de massa

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL APLICADO NA PROTEÇÃO BALÍSTICA

André de Souza

Caracterizou-se uma amostra de material balístico polimérico enviada pelo Exército Brasileiro. Para a caracterização utilizou-se de FTIR, TG-DTA E MEV . Os espectros de FTIR do material apresentam bandas a 2921, 2845, 1690, 1460, 717 cm^{-1} . Um evento térmico do material foi detectada a 156 e 160 °C. As imagens do MEV apresentaram cadeias altamente organizadas, com sobreposição de planos perpendiculares e sem indícios de blendas ou compósitos.

Palavras-chave: MEV, balístico, FTIR

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO	v
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 MATERIAIS E PRODUTOS BALÍSTICOS	03
2.2 POLÍMEROS	05
2.2.1 POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR	06
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	07
2.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	08
2.3.2 ANÁLISES TÉRMICAS	08
2.3.2.1 TG-DTA	09
2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	09
3. MATERIAIS E MÉTODOS	10
3.1 AMOSTRAS	10
3.2 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	11
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	12
4.1 FTIR	12
4.2 TG-DTA	15
4.3 MEV	18
5. CONCLUSÃO	19
6. REFERÊNCIAS	20

1 INTRODUÇÃO

A história da humanidade se confunde com os conflitos armados, juntamente com os conflitos se percebe, cada vez mais e em maior nível de complexidade, armas e blindagens. A blindagem pessoal, de veículos ou edifícios torna-se necessária a fim de proteger vidas humanas nos mais variados contextos. Os produtos balísticos mais complexos são os de blindagem pessoal, já que devem ser leves, eficientes na proteção, ergonômicos, baratos e resistirem à intempérie. Materiais poliméricos, tais como poliéster, poliamida, aramida, polietileno e polipropileno, vem sendo comumente utilizados nas indústria bélicas. Tecidos poliméricos vem sendo empregados como blindagens balísticas desde a 2ª Guerra Mundial, desde então, a tendência seja a de maximizar a relação proteção/peso destas.

Os maiores esforço de pesquisa e desenvolvimento se encontra nos produtos balísticos pessoais, vide roupas, coletes, capacetes, entre outros. Atualmente, o mercado nacional de blindagem não fornece produtos que ofereçam a proteção necessária nas atividades das forças armadas brasileiras (níveis de proteção III e IV segundo a Norma National Institute of Justice STANDARD 0101.04), sendo assim todo o material de blindagem é importado, levando a uma dependência do mercado externo e a um maior custo desses produtos. Sendo assim, faz-se necessário o estudo de materiais que possam ser utilizados para blindagem nas atividades das forças armadas para se criar produtos balísticos em território nacional.

Vários materias são usados na pesquisa e produção de novos produtos balísticos, entre eles: o polietileno de ultra-alto peso molecular e materiais cerâmicos, como silicatos e óxidos. Ao se fazer uma busca por "uhmwpe", o polietileno de ultra-alto peso molecular - PEUAPM (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE), no portal de periódicos da capes (<http://www.periodicos.capes.gov.br/>) no dia 23/01/2014 se obteve 4197 resultados sendo 2509 após 2005, o que indica um crescimento de pesquisa com este tipo de material, que apresenta centenas de aplicações tecnológicas. A maior parte dos resultados são estudos da utilização, otimização e controle de PEUAPM como biomaterial, usado em próteses

humanas, para substituição de estruturas de sustentação e mobilidade. No Brasil já existem estudos sobre o PEUAPM em materiais balísticos: **(1)** que estuda a degradação deste material e as consequências da degradação em suas propriedades de proteção.

Amostras doadas pelo Exército Brasileiro tiveram suas propriedades químicas e físicas investigadas. As amostras enviadas foram separadas em quatro grupos e sem nome, origem, lote, apenas com a identificação do grupo. A identificação e caracterização de um material ou produto permeia o histórico de uma amostra, já que a forma de produção, lote, transporte, armazenagem, entre outros podem ser fundamentais para mudanças na estrutura e propriedades do material. Portanto, quanto mais destas características são desconhecidas mais complexo e delicado deve ser a abordagem de pesquisa.

Neste trabalho foram usadas técnicas termogravimétricas, espectroscópicas na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura para se caracterizar o material polimérico balístico.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Materiais e produtos balísticos

Os materiais balísticos são componentes de edifícios, veículos e equipamentos para pessoas que trabalham em situações de risco. O seu maior uso é na produção de coletes à prova de balas, equipamento fundamental para as forças armadas, polícia militar e civil, empresas de segurança privada e outros. Os materiais balísticos são os mais variados: metais, polímeros, materiais de construção civil, entre outros. Com o passar dos séculos, nota-se uma evolução e substituição gradativa de materiais balísticos, começando por seda e peles de animais, metais e atualmente, materiais poliméricos e cerâmicos. ^{1, 2, 3}

Os coletes à prova de balas são um equipamento imprescindível para qualquer agente de segurança, pública ou privada, de forma a protegê-los de vários tipos de ameaças: disparos de armas de fogo, outros projéteis, facadas e golpes com diversos tipos de objetos. A Lei 6514 do ano de 1977, em sua Seção IV do Capítulo V, composta pelos artigos 166 e 167, estabelece a obrigatoriedade de a empresa fornecer o equipamento de proteção individual, EPI, gratuitamente ao trabalhador. ²

O Ministério da Defesa – Exército Brasileiro - pela Portaria nº. 18, de 19 de dezembro de 2006 (Anexo B) regulamenta os padrões para os coletes balísticos, estabelecendo normas de avaliação técnica, fabricação, aquisição, importação e descarte do produto, e considera como colete à prova de balas qualquer vestimenta que utilize material balístico. Com a nova legislação trabalhista, até 2011 todos os trabalhadores de segurança que utilizarem arma de fogo deverão obrigatoriamente possuir e estar treinados para o uso de coletes à prova de balas. ^{2,4}

A proteção do colete balístico se baseia em não permitir que qualquer projétil penetre no corpo protegido. Sendo assim, é a resistência balística que deve ser o parâmetro para sua produção, controle e uso. A energia transferida pelo impacto de um projétil oriundo de um revólver, pistola ou rifle é diferente e por isso, são necessárias graduações diferentes para coletes com capacidade de proteger contra as respectivas ameaças. Projéteis oriundos de armas de fogo tem geralmente mais energia que um

fragmento explosivo e portanto são a fonte utilizada para testar e classificar os coletes balísticos. ^{1,2}

Vários materiais poliméricos: poliéster, poliamida, aramida, polietileno e polipropileno, vem sendo largamente utilizados na indústria de material bélico. A tendência atual nos projetos de blindagens está direcionada para uma melhor relação proteção/peso, já que o colete deve apresentar as mesmas características de um EPI, entre elas: proteção ao ambiente e facilidade de uso e manejo. Os materiais de compósitos de matriz polimérica por possuírem uma maior resistência específica, vêm substituindo, com sucesso, diversos materiais de blindagem tradicionais. ^{1,3}

Atualmente, nos sistemas de blindagens são empregados diversos materiais (polímeros, cerâmicos e metais). Os materiais cerâmicos estruturais mais empregados para esse fim são a alumina, os carbetos, os nitretos e boretos. ^{1,3}

Com a crescente demanda por melhores produtos de segurança e defesa, houve um grande avanço no desenvolvimento de pesquisas com materiais conjugados. Os coletes modernos, além do painel composto de fibra de polietileno de ultra-alto peso molecular, PEUAPM (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE), contêm em sua área frontal externa, uma superfície dura, fabricada em cerâmica especial. Esta cerâmica é projetada para que seu núcleo seja pulverizado durante o impacto, aumentando a área amortecedora e dissipando energia. O tecido de PEUAPM impede a passagem tanto da energia residual do projétil quanto dos fragmentos da cerâmica fraturada. ³

A figura 01 mostra o esquema de um colete a prova de balas feito apenas com o filme polimérico. ¹⁸



Figura 01: Esquema de colete balístico de Kevlar®. ¹⁸

2.2 Polímeros

Os polímeros hoje englobam vários grupos heterogêneos: copolímeros, blendas, polímeros biológicos, entre outros. Portanto, a definição de polímeros é generalista: um composto de grandes moléculas, de altíssima massa molecular, formadas pela repetição de uma ou mais unidade química, denominada unidade repetitiva, de modo que se perceba suas características macromoleculares em suas propriedades. ⁵

Os polímeros mais tradicionais apresentam boa resistência mecânica e baixo peso relativo, isso atraiu atenção para o grupo, que hoje é um produto abundantemente produzido. Segundo a ABIQUIM, foram consumidas 5,9 mil toneladas de produtos comumente chamados de plásticos no Brasil em 2010. ⁶

Assim como há pluralidade nos tipos de polímeros, existem milhares de materiais poliméricos, os tecidos poliméricos são empregados, desde a 2ª Guerra Mundial, como blindagens balísticas, sob várias formas de acordo com seu uso. Nos dias atuais, blindagens fabricadas com fibra de polietileno de PEUAPM são empregadas, face à sua baixa densidade e elevada tenacidade, em proteções pessoais (coletes e capacetes) e em blindagens de veículos de uso militar e civil. ^{1,3}

Os produtos feitos de polímeros apresentam uma estrutura macroscópica complexa e largas cadeias carbônicas que podem favorecer vários tipos de reações químicas diferentes. É sabido que vários tipos de polímeros sofrem degradação ao longo do tempo por muitos fatores. ⁷

Essa degradação recebe o nome de envelhecimento físico e químico. O envelhecimento químico são fenômenos variados que induzem a quebra de cadeias moleculares, a formação de macro-radicaís e mudança de funções orgânicas. A oxidação, por exemplo, corresponde ao aumento do número de oxidação dos carbonos pela reação com o oxigênio molecular presente na atmosfera ou em um líquido. A degradação térmica de um polímero também é um tipo de envelhecimento químico, se a energia térmica imposta ao polímero for superior a energia das ligações químicas, essas ligações podem se romper e levar, pouco a pouco, a uma redução da massa molar média das cadeias poliméricas. Da mesma forma a radiação ultra violeta pode causar a quebra da cadeia macromolecular. ⁷

O envelhecimento físico compreende mecanismos que induzem mudanças nas propriedades do polímero sem alterar a integridade das cadeias poliméricas, como por exemplo diminuição da cristalinidade o que causa mudanças nas propriedades do material. ^{1, 8, 9}

Portanto, sabe-se que os polímeros são susceptíveis à degradação devido ao intemperismo, onde há uma associação da oxidação pela ação do oxigênio atmosférico, com a fotodegradação envolvendo fótons de luz ultravioleta solar, variações de temperatura ao longo do dia e pela presença de tensões mecânicas decorrentes do uso do material ou produto polimérico. ⁸

2.2.1 Polietileno de Ultra-alto Peso Molecular

O PEUAPM é um polímero de aplicação em materiais balísticos, sua síntese tem início com o gás etileno, C_2H_4 , que se polimeriza formando o polietileno, $(-CH_2-CH_2-CH_2-)_n$. O PEUAPM é um tipo de polietileno que apresenta elevada massa molecular, cristalinidade e resistências mecânicas.

O processo de polimerização do PEUAPM emprega um catalisador Ziegler-Natta. O processo de polimerização é iniciado pela temperatura aplicada juntamente com os catalisadores. A maioria dos PEUAPM é produzida pelo processo em lama, porém, tanto a polimerização em solução quanto em massa são aplicáveis. O polímero é obtido como um pó fino que pode ser extrusado ou moldado por compressão. ^{3, 17}

A polimerização é efetuada em uma ou mais etapas, utilizando-se solventes inertes tipo hidrocarboneto, como isobutano, pentano ou hexano. A pressão utilizada fica entre a pressão atmosférica e 30 kgf/cm² e a temperatura de polimerização não ultrapassa 200 °C. O sistema catalítico empregado é um catalisador sólido, constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e utiliza como co-catalisador um triálquilalumínio. ¹⁷

Em relação à estrutura química, o PEUAPM e o polietileno de alta densidade, PEAD, são muito parecidos, sendo ambos polímeros de cadeia essencialmente linear. O peso molecular do PEAD raramente ultrapassa 500.000, enquanto que, o PEUAPM atinge valores de peso molecular viscosimétrico médio em torno de 3×10^6 (ASTMD 4020). ¹⁷

2.3 Técnicas de Caracterização

O estudo das propriedades físico-químicas dos polímeros permeia uma grande gama de técnicas: irradiação e difração com raios-x, transmissão e escaneamento com elétrons (MET e MEV), espectroscopias vibracionais (FTIR e RAMAN), ressonância magnética nuclear e eletrônica (RMN e RME), cromatografia (HPLC permeação em gel ou por exclusão), métodos termoanalíticos (TGA e DSC) e testes de propriedades físicas. As técnicas utilizadas nesse estudo foram explicadas brevemente no tópicos subsequentes. ^{5, 9, 10}

2.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia vibracional com absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier, FTIR, é uma ferramenta importantíssima na identificação de polímeros orgânicos. Na FTIR um feixe único de ondas eletromagnéticas é lançado para a amostra. A absorção da luz pela amostra gera um sinal. Este sinal é registrado e transcrito no espectro de FTIR. ^{5, 9, 10}

Muitos grupos funcionais podem ser identificados pela absorção de ondas eletromagnéticas que geram vibrações em ligações químicas específicas. As moléculas podem sofrer vibrações do tipo: estiramento, deformação angular e torção em suas ligações químicas. Devido ao elevado número de ligações em um polímero ele apresentaria um elevadíssimo número de vibrações, porém há a preponderância de frequências vibracionais dos monômeros, oligômeros ou das unidades de repetição. Portanto, utiliza-se o espectro de absorção na região do infravermelho para se identificar as ligações da cadeia e de grupos funcionais presentes em um polímero. ^{5, 9, 10}

Apenas com a caracterização dos grupos funcionais e de cadeia não é provável que se identifique totalmente um polímero, porém ela pode ser uma boa técnica para se confirmar ou excluir uma possível estrutura do polímero. É necessário frisar que o espectro de absorção no infravermelho traz muitas informações sobre o material analisado e, portanto, é muito improvável que dois materiais diferentes produzam espectros iguais. Desta maneira, muitos compostos químicos de vários segmentos são identificados através de comparação de espectros do material analisado com o espectro de padrões. ^{5, 9, 10}

2.3.2 Análises térmicas

As análises térmicas são importantes ferramentas na caracterização de polímeros e permitem uma avaliação sobre seus níveis de degradações e estabilidade térmicas, grau de cristalinidade, pureza do material - dentre

outros. As curvas termogravimétricas, TG's, são obtidas com ajuda de termobalanças que permitem registrar diretamente a alteração de massa em função da temperatura ou do tempo. Os equipamentos termogravimétricos são variados, porém podem ser resumidos a um cadinho integrado a um forno com controle fino de temperatura e a uma balança de altíssima sensibilidade.^{10, 11, 12}

2.3.2.1 TG-DTA

As análises de termogravimetria são registradas em experimentos que se mede a massa de uma amostra continuamente enquanto expõe-se a mesma a um programa de temperaturas controladas. Para facilitar a interpretação pode-se utilizar a termogravimetria diferencial, DTG, que é obtida através da derivação da TG. As variações de massa percebidas podem ser entendidas como uma sequencia de fenômenos fisico-químicos que ocorrem em temperaturas e a velocidades específicas, dessa forma a TG-DTG são uma importante ferramenta na elucidação de reações químicas, de eventos térmicos e cinéticos.^{5, 10, 12}

A análise térmica diferencial, DTA, consiste em medir a temperatura da amostra e de uma material de controle inerte à variação térmica, desta maneira os processos endo e exotérmicos podem ser percebidos e quantificados.^{5, 9, 10, 12}

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura é utilizado para o estudo topográfico de amostras com dimensões relativamente grandes, na ordem de micrômetros, realizando ampliações de 20 a 100.000 vezes. Em sua maioria possuem detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, com esta tecnica se pode focalizar vários tipos de relevo com apenas uma só imagem não real, sendo a imagem tridimensional, com altas resoluções, sem perda de foco ou nitidez e com uma fácil interpretação.^{5, 9, 10}

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, se consiste em produzir um sinal elétrico a cada ponto da amostra e ao mesmo tempo detectar este sinal através de um tubo de raios catódicos. O sinal detectado é modulado por um amplificador de corrente e portanto há uma correspondência entre os pontos da amostra com os pontos modulados da imagem. A ampliação é obtida pela relação entre pontos gerados na amostra e pontos gerados na imagem. Linearmente se há um milhão de vezes mais pontos na imagem que na amostra houve um aumento de um milhão de vezes. ^{5,9}

Como a técnica se baseia em um feixe de elétrons é necessário que materiais não condutores, como por exemplo polímeros, recebam uma camada finíssima de material condutor, camada fina o bastante para não modificar a topografia da amostra estudada. Esta camada tem como objetivo dissipar cargas negativas que se acumulariam na superfície do material facilitando a geração de elétrons secundários e retroespalhamentos. Os metais mais utilizados são ouro, liga ouro-paládio, platina, alumínio e carbono para aplicação de metais é mais comum a atomização do metal a baixas pressões seguida de metalização da amostra por *sputtering*. ^{9, 10}

3 Materiais e Métodos

3.1 Amostras

As amostras foram enviadas em 4 grupos diferentes. Os grupos apresentavam o mesmo aspecto: discos brancos formados por fibra entrelaçada e com camadas sobrepostas. Alguns destes discos apresentavam uma parte negra na extremidade. Foi feita a caracterização para os quatro grupos de amostras. A Figura 02 contém uma foto de cada grupo de amostras.



Figura 02: Aspecto de cada grupo de amostras

3.2 Equipamentos e Métodos

Para a realização do FTIR e do MEV retirou-se finas camadas do material dos discos com o auxílio de pinças. As amostras utilizadas na TG foram preparadas retirando-se alguns fios que formam o material com o auxílio de pinças.

Espectros de absorção no infravermelho (FTIR), 4000 a 400 cm^{-1} , foram obtidos de finas camadas de amostras usando um espectrofotômetro Shimadzu Corporation, modelo IRPrestige-21, equipado com Transformada de Fourier FTIR-8400S e acessório ATR. Foi feita a linha base e a normalização dos espectros.

Análise por termogravimetria (TG) foi realizada em Shimadzu DTG-60H. Aproximadamente 10 mg de amostra de cada grupo foi aquecida de 30 a 600 °C , a uma taxa de 10 °C min^{-1} , sob fluxo de nitrogênio a 50 mL min^{-1} . Em uma segunda programação de aquecimento se aqueceu uma

amostra do grupo 1 até 200 °C, depois se resfriou a amostra até 120 °C, depois se aqueceu novamente a amostra até 200 °C.

As imagens de MEV foram obtidas de finas camadas das amostras. Estas camadas receberam um revestimento de ouro, 10 nm, para facilitar a condutividade de elétrons secundários na superfície das amostras. A análise foi realizada em um aparelho Shimadzu SSX-550, com aumentos de 50, 100 e 200 vezes.

O tratamento dos espectros e curvas TG foi feito no software Origin® versão 8.0.

4 Resultados e Discussão

4.1 FTIR

Os resultados de FTIR realizados estão presentes na figura 03.

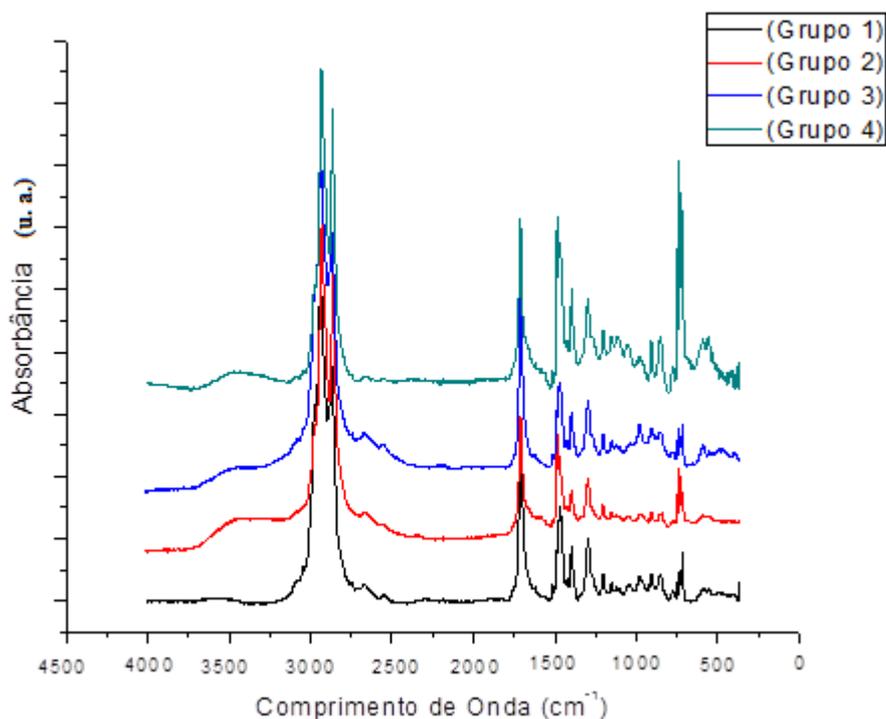


Figura 03: Espectro de FTIR de cada grupo de amostras

Nos espectros de FTIR das amostras analisadas pode-se identificar bandas em aproximadamente 3500, 2921, 2845, 2642, 1690, 1460, 1375, 1276 e 717 cm^{-1} .^{13,14}

A análise dos espectros permitiu verificar a presença de uma banda em torno de 3500cm^{-1} que provavelmente pode ser associada ao estiramento de ligações de hidroxilas. A banda encontrada em 2921 cm^{-1} é associada ao estiramento assimétrico da ligação C-H do grupo CH_2 .¹⁵ Em 2845 cm^{-1} tem-se uma banda acoplada a outra menor, em torno de 2642 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico da ligação C-H de grupos CH_2 .¹⁵ Observa-se uma banda em 1460 cm^{-1} correspondente a vibração de deformação angular da ligação C-H do grupo CH_2 .¹⁵

As bandas em 1690 , 1375 e 1276cm^{-1} podem indicar um composto de cadeia longa, com cristalinidade e alto grau de regularidade da cadeia carbônica linear. Esta possibilidade é reforçada pelas bandas a 1460 e as bandas à 720 cm^{-1} .¹⁵

A banda em torno de 717 cm^{-1} corresponde a vibração de deformação angular do tipo rocking de grupos $-(\text{CH}_2)_n$, $n > 3$.¹⁵

A Figura 05 apresenta espectros de FTIR realizados em outros trabalhos.

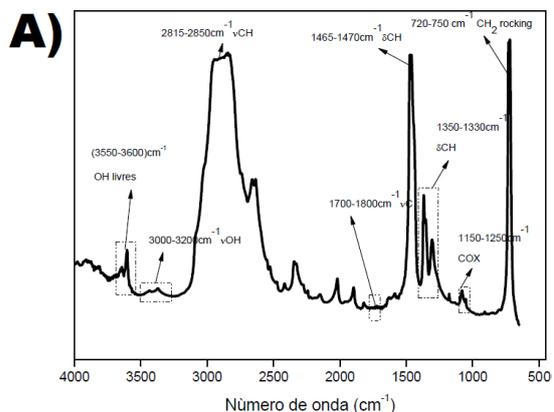


Figura 5.3: Espectro típico de FTIR do PEUAPM controle.

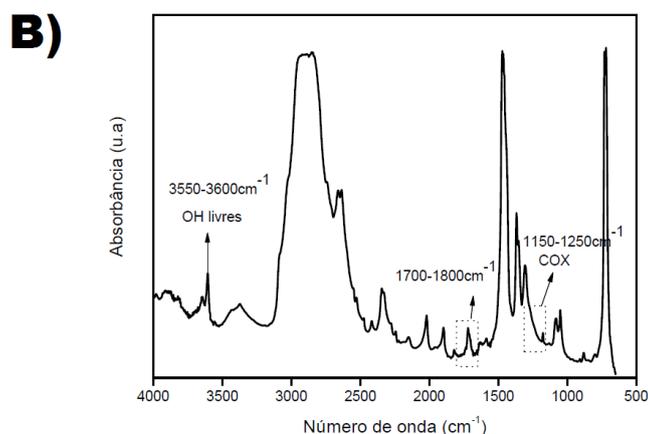


Figura 5.6: Espectro típico de FTIR do PEUAPM oxidado 21 dias em H₂O₂.

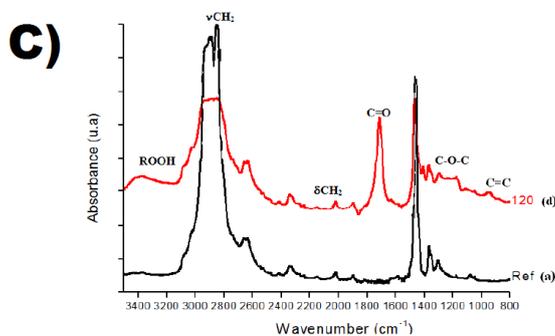


Figure 4. (a) FTIR spectra in the carbonyl (C=O) region of reference UHMWPE and UHMWPE submitted to peroxide accelerated ageing for different periods of time: (b) 7 days; (c) 14 days; (d) 21 days; (e) 28 days; (f) 60 days and (g) 120 days.

Percebe-se que PEUAPM de estudos diferentes de um mesmo autor não apresentam o mesmo espectro de FTIR, isso ocorre pela altíssima complexidade do material: a forma de preparo do material, sua idade, condições de armazenagens e outras variáveis influenciam na estrutura do polímero e consequentemente no espectro gerado.^{13,14}

Foi feito o FTIR da parte negra da amostra, porém ela apresentou um espectro com bandas muito largas e sobrepostas que não permite interpretação, mas, por apresentar um espectro muito diferente provavelmente se trata de um composto diferente do material branco dos discos.

4.2 TG-DTA

A Figura 05 apresenta as curvas de TG, DTG e DTA de cada grupo de amostras.

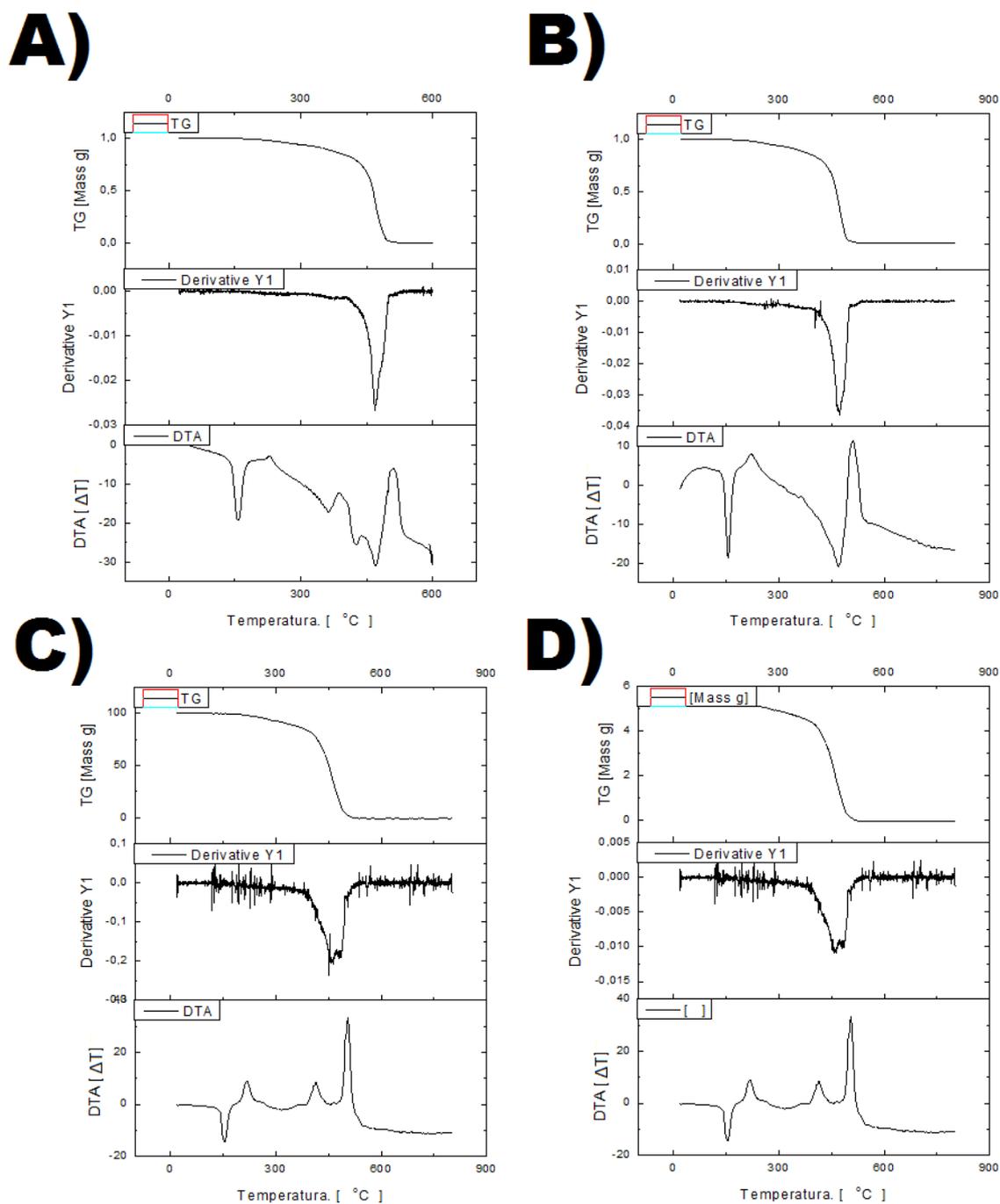


Figura 05: Curvas TG, DTG e DTA para todos os grupos de amostra, A) Grupo 1, B) Grupo 2, C) Grupo 3, D) Grupo 4.

A análise da curva permitiu concluir que a degradação ocorre em duas etapas para todas as amostras, sendo a primeira com uma pequena perda de massa e o restante na etapa de maior temperatura. Observa-se que todos os grupos tiveram uma degradação completa, ou seja, sem massa residual. Todos os grupos apresentaram o início da degradação térmica a 226 °C e o fim da degradação entre 530 e 585 °C.

A DTG facilita a identificação de inflexões e mudanças de comportamento na degradação de materiais. A Tabela 1 apresenta as temperaturas as quais os materiais apresentaram uma taxa de perda de massa máxima.

Tabela 01: Temperatura de degradação máxima das amostras analisadas

Grupo	°C
1	469
2	473
3	475
4	475

Nota-se no grupo 1 e nos outros grupos um evento a 156 e a 160 °C, respectivamente, nas curvas de DTA. Foi feita uma segunda programação de temperatura para se estudar melhor esse evento, mostrada na Figura 06 na qual o material é aquecido, resfriado e re-aquecido.¹⁶

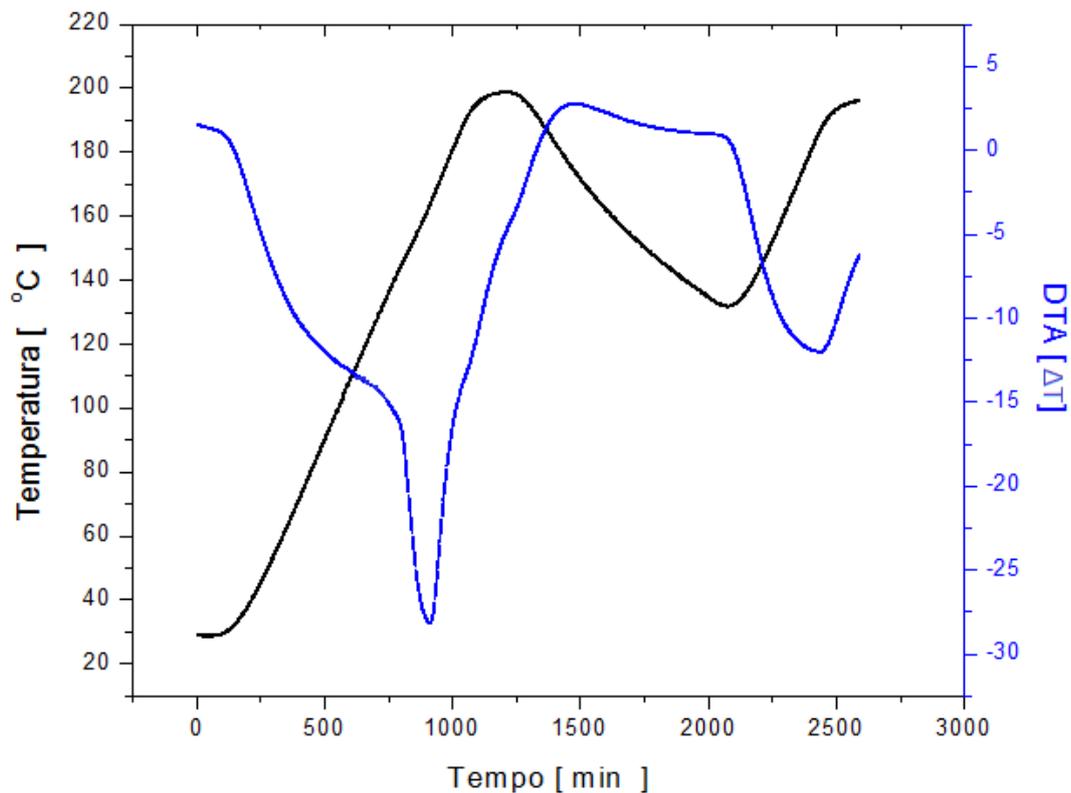


Figura 06: DTA e temperatura para amostra do Grupo 1 que sofreu aquecimento e reaquecimento a 200 °C

Observa-se que o evento que ocorre próximo a 160 °C volta a ocorrer em 183 °C. Mudança da temperatura de eventos térmicos são comuns em polímeros quando se aquece e em seguida se re-aquece o material. Mudanças nos pontos de fusão de PEUAPM no aquecimento e no reaquecimento são observadas no trabalho de **(16)**.

4.3 MEV

A Figura 07 apresenta as imagens obtidas usando o microscópio eletrônico de varredura.

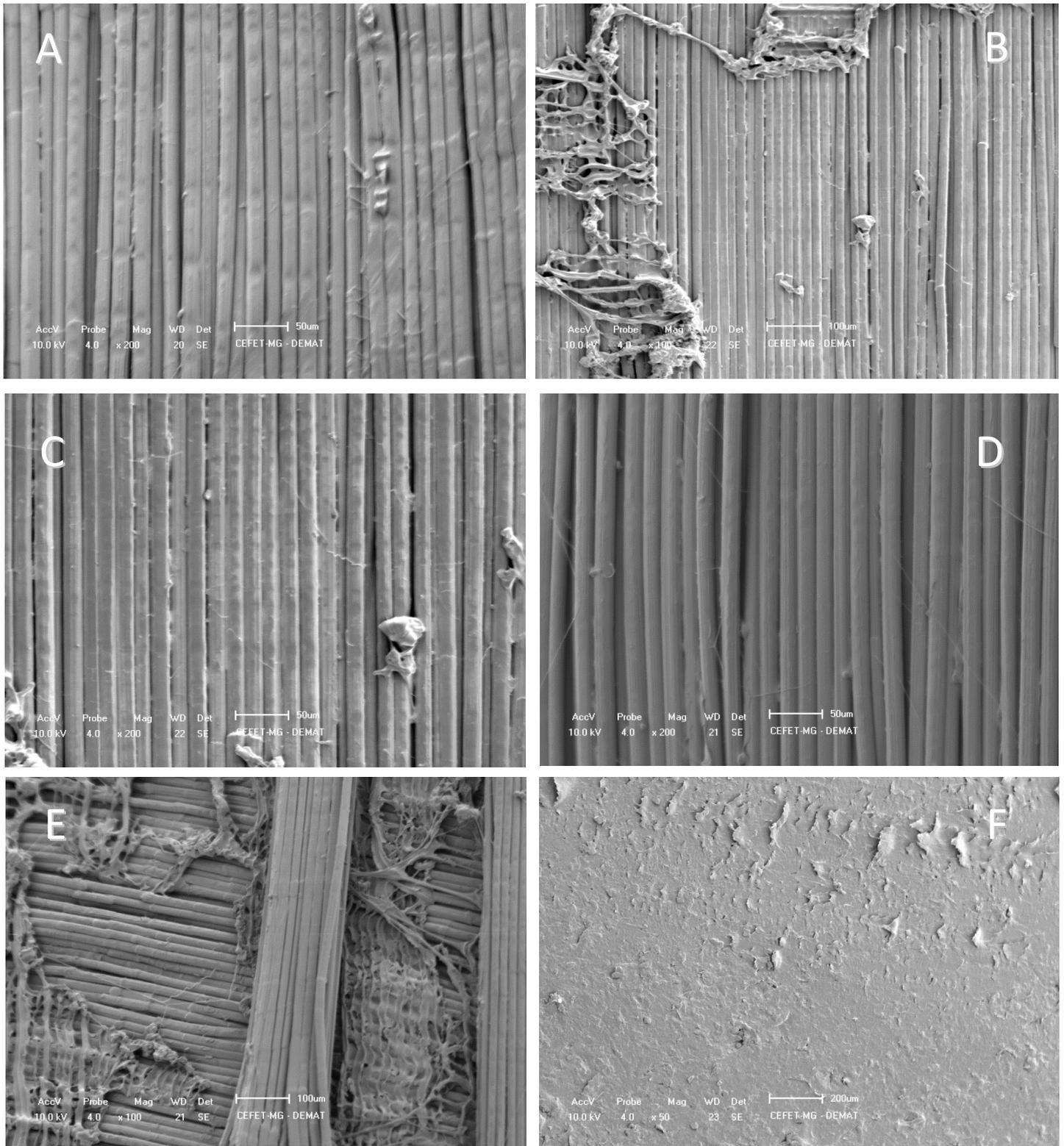


Figura 07: Imagens do microscópio eletrônico para todos os grupos de amostra, A) Grupo 1, B) Grupo 2, C) Grupo 3, D) Grupo 4, E) Sobreposição perpendicular de planos, F) Parte negra do material

Observa-se nas imagens que todos os grupos, A) a D), apresentam uma grande regularidade no tamanho dos fios que formam o material, o que comprova uma alta organização estrutural. Não há indícios de blenda com outros materiais ou compósitos depositados na estrutura, A) a E). Na imagem E) observa-se a sobreposição dos planos que é praticamente perpendicular, observa-se também que durante a retirada da camada se danificou a camada em primeiro plano, este evento está presente nas imagens de A) a D).

Não se observa nenhuma similaridade entre a imagem F) com as anteriores.

5 Conclusão

Conclui-se que as amostras foram caracterizadas. Os espectros de FTIR do material apresentam bandas a 2921, 2845, 1460, 717 cm^{-1} . O material apresentou degradação completa próximo a 600 °C e um evento térmico a aproximadamente 160 °C. As imagens do MEV apresentaram cadeias altamente organizadas, com sobreposição de planos perpendiculares e sem indícios de blendas ou compósitos.

Conclui-se também que a parte negra é provavelmente composta de outro material, por apresentar um espectro de FTIR e uma topografia no MEV totalmente diferente do material branco.

6 Referências Bibliográficas

- 1- ALVES, Andreia L. S.; NASCIMENTO, Lucio F. C.; SUAREZ, MIGUEZ, João C. Comportamento balístico de compósito de polietileno de altíssimo peso molecular: efeito da radiação gama. *Polímeros*, São Carlos, v. 14, n. 2, p.8-8, jun. 2004.
- 2- Módulo 08: Disciplina da Segurança Penitenciária. In: ESCOLA PENITENCIARIA DE PERNAMBUCO. Curso de Formação de Agentes Penitenciários. Recife: Escola Penitenciaria de Pernambuco, 200?. Disponível em: <<http://www.escolapenitenciaria.pe.gov.br/apostilas/08.1-Rotina,%20Proc.%20Operacionais%20e%20Apreens.%20Mat%20Proibidos.pdf>>. Acesso em: 23 set. 2013
- 3- SANTOS, Maria I. M. P. ESTUDOS DE PARÂMETROS ANTROPOMÉTRICOS NO PROJETO DE COLETES BALÍSTICOS. 2012. 176 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Biomédica, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2012
- 4- Lei nº 6.514, de 22 de Dezembro de 1977, Diário Oficial da União.
- 5- Billmeyer Jr., F.W. - "Textbook of Polymer Science", John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, (1984).
- 6- PAULA, Everton L.; MANO, Valdir. PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE BIODEGRADAÇÃO DE BLENDS À BASE DE PDLLA E PVP. *Quimica Nova*, Belo Horizonte - Mg, Brasil, v. 35, n. 6, p.1084-1089, 23 mar. 2012.
- 7- CASTELLÓ, Margarida Lourenço. ESTUDO DA GLICERINA POR ANÁLISES TÉRMICAS. 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- 8- *MARINS, Eleasar Martins. OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CERÂMICAS DE CARBETO DE SILÍCIO OBTIDAS COM MATERIA L NACIONAL PARA USO EM BLINDAGEM BALÍSTICA. 2008. 102 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2008.*
- 9- CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião V. (Org.). Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artiliber, 2007.

- 10-LENG, Yang. MATERIALS CHARACTERIZATION: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods. Hong Kong: John Wiley & Sons (asia) Pte Ltd, 2008.
- 11-Ó, Regina F.; ANDRADE, Cristina T.. NANOCOMPÓSITOS TERNÁRIOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E POLI(BUTADIENO MALEATADO). *Química Nova*, Rio de Janeiro - Rj, Brasil, v. 35, n. 6, p.1146-1150, 30 abr. 2012.
- 12-TORRES, Amélia A. U.; D'ALMEIDA, José Roberto M.; HABAS, Jean-pierre. AVALIAÇÃO DO EFEITO DE UM ÓLEO PARAFÍNICO SOBRE O COMPORTAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE TUBULAÇÕES DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE. *Polímeros*, São Carlos, v. 20, p.331-338, nov. 2010.
- 13-ROCHA, Magda F. G. ANÁLISES DO ENVELHECIMENTO ACELERADO E DA AÇÃO ESTABILIZADORA DO ÁCIDO ASCÓRBICO NA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA. 2009. 163 f. Tese (Doutorado) - Curso de Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- 14-Rocha, M; Mansur, A; Mansur, H. CHARACTERIZATION AND ACCELERATED AGEING OF UHMWPE USED IN ORTHOPEDIC PROSTHESIS BY PEROXIDE. *Materials* 2009, 2, 562-576.
- 15-COATES, John. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: MEYERS, Robert A. (Org.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester. John Wiley And Sons, 200.
- 16-JOG, J P; HAMBIR, Sangeeta. SINTERING OF ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE. *The Bulletin Of Materials Science*. Bangalore, p. 221-226. jun. 2000.
- 17-COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.; MARIA, Luiz C. de Santa. POLIETILENO: PRINCIPAIS TIPOS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES. *Polímeros*, São Carlos, v. 13, n. 1, p.1-13, 2003
- 18-BLINTEC. Coletes balísticos, 2007. Disponível em:
<http://www.blintec.com.br/tecnologia.html>. Acesso em: 20 jan. 2014.